

# *Entwicklung von graphitischen Kathodenmaterialien für die Al-Ionen Batterie*



## ***Dissertation***

*Zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doctor rerum naturalium“  
- Dr. rer. nat. -*

*Eingereicht am Fachbereich FB-08  
Biologie & Chemie  
der Justus-Liebig-Universität Gießen*

*von Martin-Michael Eckert*

*Januar 2025*



---

# ***Esse quam videri***

***„Besser Sein als Schein“***

***Marcus Tullius Cicero, 106 v. Chr. – 43 v. Chr.***



---

Die vorliegende Thesis und die ihr zu Grunde liegenden praktischen Arbeiten wurden in der Zeit von Januar 2018 – Oktober 2022 am DECHEMA-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main in der Arbeitsgruppe „Energiespeicher & -wandler“ bei Hr. Dr. Jean-Francois Drillet angefertigt. Die fachliche Begutachtung oblag Hr. Dr. Jean-François Drillet & Hr. Prof. Dr. Bernd M. Smarsly.

Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

The present thesis and all practical work on which it is based were prepared in the period of January 2018 – October 2022 at the DECHEMA Research Institute in Frankfurt am Main in the working group “Energy Storage & Conversion”. The expert support was given by Dr. Jean-Francois Drillet and Prof. Dr. Bernd M. Smarsly.

I declare:

The present thesis was prepared by myself and without illicit help from others. Any citations being included literally, by adaptation from literature or personal communications have been marked appropriately. The principles of best practice in academia, as documented in the respective charter of the Justus-Liebig-University have been applied in all investigations constituting this thesis.

Martin-Michael Eckert

---

---

# JUSTUS-LIEBIG-



---

# UNIVERSITÄT GIESSEN

Betreuer

Dr. Jean-François Drillet

Erstgutachter

Prof. Dr. Bernd M. Smarsly

Zweitgutachter

Prof. Dr. Jürgen Janek

Diese Dissertation wurde eingereicht am

05.07.2024

Termin der Disputation

16.01.2025

---

---

## Danksagung

Ich möchte mich in aller Form zunächst bei Herrn Dr. Jean-François Drillet für die Möglichkeit bedanken. Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung & Forschung geförderten Projekts „AlIBATT – Herstellung & Charakterisierung von Elektrodenmaterialien für die Al-Ionen Batterie, Förderkennzeichen: 03XP0128D“ angefertigt. Mein außerordentlicher Dank geht zudem an Herrn Dr. Prof. Bernd M. Smarsly, der die universitäre Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit übernommen hat.

Eine Danksagung in dieser Form reicht meiner bescheidenen Meinung nach nie aus um alle Personen, die ich in den Jahren kennen lernen durfte, zu würdigen und zu danken. Mein besonderer Dank geht an Herrn Willi Peters, bei dem ich meine Masterarbeit anfertigen durfte und der mich mit der Aluminium-Ionen Batterie zunächst vertraut gemacht hat. Zudem hat er mich während den Forschungsarbeiten zu dieser Arbeit immer mit konstruktiven Gesprächen auf gangbare Lösungswege hingewiesen. Einen großen Dank möchte ich auch Herrn Dr. Nicky Bogolowski übersenden, der mich, während all den Stunden im Labor, mit Rat und Tat unterstützt hat und durch den ich viele andere Fertigkeiten erlernen durfte. Zudem möchte ich mich bei Herrn Dr. Sakthivel Mariappan bedanken, der mich bei den Raman-Messungen unterstützt hat, sowie bei Herrn Dr. Gerald Schmidt für die Unterstützung bei den Röntgendiffraktometrie-Messungen. Ohne die tatkräftige Unterstützung und Betreuung durch ihn und Frau Melanie Thalheimer bei der Rasterelektronenmikroskopie wäre die Durchführung dieser Arbeit kaum möglich gewesen. Gleiches gilt zudem für das Werkstatt-Team um Heinrich Kopietz, Jano Bender und Yvonne Hohmann, die nahezu alle Anfragen meinerseits, seien sie auch noch so ungewöhnlich gewesen oder minimalistisch gezeichnet, immer genial umgesetzt haben. Chapeau!

Wie eingangs erwähnt ist die Vielzahl der Personen, denen man danken möchte, über die Jahre hinweg sehr groß geworden. Daher möchte ich auf diesem Wege dem gesamten Team der Abteilung Chemische Technik unter der Leitung von Herrn PD Dr. Jonathan Bloh für die gesamte Zeit danken.

Nicht unerwähnt möchte ich auf diesem Wege meine Masterandinnen & Masteranden lassen, deren Arbeiten ich betreuen durfte. Frau Bhawna Rana und Frau Heena Suthar für die Synthese der Kohlenstoffe und zuletzt Herrn Charan Mukundan, den ich mittlerweile als meinen Freund bezeichnen darf.

Neben all den Kollegen ist die Anfertigung einer Dissertation nie ohne den Rückhalt durch die Familie auch nur im Ansatz möglich. Auf diesem Wege gilt mein größter Dank meinen Eltern, die mich über die Jahre hinweg in jedem Belang unterstützt und, falls es nötig war, auch wieder aufgebaut haben. Dies bringt mich zu der wichtigsten Person in meinem Leben: Fr. Dr. Laura Wienands. Du bist mein Fels in der Brandung, mein Hafen, wenn es stürmisch war und ohne den ich dem immensen Druck, insbesondere während der Corona-Jahre, niemals standgehalten hätte. Danke für alles!

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Freunden Maximilian Grimm, Marco Kleppich, Oliver Holschier, Martin Walther, Johannes Walther, Christian Kreutz, Lorenz Rösler und Dr. Martin Brodrecht für all die lustigen Abende bedanken, die den Stress erträglich gemacht haben. Danke dafür!

---

---

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich zum einen mit der eingehenden Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoff-Xerogelen für die Aluminium-Ionen Batterie und zum anderen mit dem Mechanismus der elektrochemischen Aluminiumabscheidung und -auflösung aus ionischen Flüssigkeiten. Die Aluminium-Ionen Batterie stellt einen weiteren Vertreter von neuartigen sekundären Batterietypen dar, der notwendig ist, um die Energiewende erfolgreich zu bestreiten. Aufgrund ihrer Eigenschaften zählt die Aluminium-Ionen Batterie zum Typ der Hochleistungsbatterien, was eine breite Anwendungsmöglichkeit für bspw. stationäre Speichersysteme darstellen könnte.

Die Erforschung von Kohlenstoffen mit definierter Porenstruktur und hoher spezifischer Oberfläche ist von grundlegender Bedeutung, um langlebige Elektrodenmaterialien zu gewinnen. Hierzu wurden bei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen zunächst die Xerogele synthetisiert und daraufhin bei moderaten Temperaturen karbonisiert. Im Anschluss wurden die so hergestellten Kohlenstoffe eingehend mittels physikalischer Methoden wie Ramanspektroskopie und Röntgendiffraktometrie charakterisiert und mit natürlichen Graphiten verglichen. Hierbei zeigte sich, dass je nach eingestellter Katalysatorkonzentration, signifikante Unterschiede in der Porosität gemessen wurden. Dies zeigte sich insbesondere bei hohen Katalysatorkonzentrationen bei denen mehrheitlich mesoporöse Strukturen erhalten wurden. Die elektrochemische Charakterisierung dieser Kohlenstoffe in der Aluminium-Ionen Batterie ergab jedoch, dass aufgrund von zu geringer kristallographischer Ordnung der Kohlenstoffe eine im Vergleich zu kommerziellen Graphiten um den Faktor drei geringere Kapazität gemessen wurde. Dies konnte auf mehrheitliche Ladungsspeicherung in der Doppelschicht zurückgeführt werden. Aus diesem Grunde wurden alle weiteren Optimierungen mit natürlichem Graphit durchgeführt. Hierbei konnte der Mechanismus der Ladungsspeicherung und der Effekt der Aktivierung auf die Batterie untersucht und nachgewiesen werden.

Die Abscheidung von metallischem Aluminium aus ionischen Flüssigkeiten ist von entscheidender Bedeutung für den Betrieb der Aluminium-Ionen Batterie, da während des Lade- bzw. Entladevorgangs reversibel Aluminium abgeschieden bzw. aufgelöst wird. In der vorliegenden Arbeit wurden grundlegende Arbeiten zum Mechanismus dieser Reaktion auf hochreinem Aluminium und zwei kommerziellen Aluminium-Legierungen durchgeführt und die Kinetik der Reaktion untersucht. Da hochreines Aluminium durch zusätzliche Prozesse kostenintensiv aufgereinigt werden muss, wurden bewusst kostengünstige und weltweit eingesetzte Legierungen gewählt. Die eingehende elektrochemische Untersuchung dieser Legierungen ergab, dass mit der Wahl von geeigneten Legierungen eine signifikante Steigerung der Kinetik der Reaktion erreicht werden kann. Des Weiteren konnte in Langzeitmessungen nachgewiesen werden, dass die Batterien mit Legierungen höhere Kapazitäten zeigten. Außerdem konnten durch Tafel-Auftragungen die jeweiligen geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der elektrochemischen Reaktion bestimmt werden.

Diese Arbeit stellt einen grundlegenden Beitrag zum Verständnis der Aluminium-Ionen Batterie dar und ist für die Weiterentwicklung dieses Batterietyps von Bedeutung. Gleichzeitig konnten auch ansatzweise bereits beschriebene Fehlermechanismen beobachtet und quantifiziert werden.

---

---

## Abstract

The present work focused on the one hand on the detailed synthesis and characterization of carbon xerogels for the aluminum-ion battery and on the other hand on the mechanism of electrochemical aluminum deposition & dissolution from ionic liquids. The aluminum ion battery is another representative of novel secondary battery types which are necessary to successfully tackle the energy transition. Due to its properties, the aluminum ion battery belongs to the high-performance battery type, which could represent a broad application possibility, for example in stationary storage systems.

Research into carbons with a defined pore structure and high specific surface area is of fundamental importance in order to obtain long-lasting electrode materials. To this end, the xerogels were first synthesized at different catalyst concentrations and then carbonized at moderate temperatures. The carbons produced in this way were then characterized in detail using physical methods such as Raman spectroscopy and X-ray diffractometry and compared with natural graphites. This showed that significant differences in porosity were measured depending on the catalyst concentration set. This was particularly clear at high catalyst concentrations, where mesoporous structures were obtained in most cases. However, the electrochemical characterization of these carbons in the aluminum-ion battery revealed that the capacity was three times lower than that of commercial graphites due to the low crystallographic order of the carbons. Furthermore, the measured capacity could mainly be attributed to the charge storage in the double layer. For this reason, all further optimizations were performed with natural graphite. The mechanism of charge storage and the effect of activation on the battery could be investigated and proven.

The deposition of metallic aluminum from ionic liquids is of crucial importance for the operation of the aluminum-ion battery, as aluminum is reversibly deposited or dissolved during the charging or discharging process. In the present work, fundamental work on the mechanism of this reaction was carried out on high-purity aluminum and two commercial aluminum alloys and the kinetics of the reaction were investigated. Since high-purity aluminum has to be purified by additional cost-intensive processes, low-cost alloys that are used worldwide were deliberately chosen. The detailed electrochemical investigation of these alloys showed that a significant increase in the reaction kinetics can be achieved by selecting suitable alloys. Long-term measurements also showed that the batteries with alloys had higher capacities. In addition, the respective rate-determining steps of the electrochemical reaction could be determined using Tafel plots.

This work represents a fundamental contribution to the understanding of the aluminum-ion battery and is important for the further development of this type of battery. At the same time, it was also possible to observe and quantify some of the failure mechanisms already described.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Stand der Technik der Batteriespeicher und Herausforderungen .....	1
1.2	Funktionsprinzip von etablierten und neuen Batterien.....	4
1.2.1	Lithium-Ionen Batterien .....	4
1.2.2	Blei-Säure Akkumulator.....	4
1.2.3	Nickel-Metallhydrid Batterien.....	5
1.2.4	Neuere Batteriesysteme auf Natrium-, Magnesium- und Zink-Ionen Basis .....	5
1.3	Vorteile und Funktionsweise der Aluminium-Ionen Batterie .....	6
1.3.1	Herausforderungen bei der Entwicklung von geeigneten Kathodenmaterialien für die Aluminium-Ionen Batterie.....	8
1.3.2	Einfluss der Kinetik der elektrochemischen Al-Abscheidung & Auflösung aus ionischen Flüssigkeiten.....	9
2	Theoretischer Hintergrund.....	9
2.1	Nernst'sches Elektrodenpotential für Metallionenelektroden.....	9
2.2	Kinetik von elektrochemischen Reaktionen.....	10
2.2.1	Kinetik von gemischt durchtritts- und diffusionskontrollierten Reaktionen .....	11
2.2.2	Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in elektrochemischen Reaktionen.....	14
2.2.3	Mechanismus der elektrochemischen Metallauflösung & Abscheidung.....	16
2.3	Elektrochemische Untersuchungsmethoden.....	18
2.3.1	Zyklische Voltammetrie.....	18
2.3.2	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und kinetischer Parameter mittels gepulster Voltammetrie .....	20
2.3.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	22
2.4	Physikalische & optische Charakterisierungsmethoden .....	26
2.4.1	Ramanspektroskopie.....	26
2.4.2	Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	29
2.4.3	Thermogravimetrie .....	30
2.4.4	Physisorption - Oberflächenmessungen .....	30
2.4.5	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) .....	31
2.5	Theoretische Kapazität, Zellspannung & Energie von Batterien.....	33
3	Experimentelles.....	33
3.1.1	Kathodenpräparation .....	33
3.1.2	Zellaufbau.....	34
3.1.3	Messparameter für die Zyklisierung .....	35
3.1.4	Methode zur Bestimmung der elektrochemischen Kinetik der Al-Reaktionen .....	36

3.1.5	Synthese von Xerogelen .....	37
3.1.6	Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Kohlenstoffe.....	40
4	Entwicklung von Kathodenmaterial für die Al-Ionen Batterie .....	40
4.1	Physikalische & optische Charakterisierung von Carbon Xerogelen .....	41
4.1.1	Physisorption von synthetisierten Carbon Xerogelen .....	41
4.1.2	Thermische Beständigkeit der Xeroge.....	44
4.1.3	Röntgendiffraktometrie an CXG-Partikeln.....	46
4.1.4	Ramanspektroskopie von CXG.....	48
4.1.5	SEM von CXG-Partikeln.....	52
4.1.6	Transversale Leitfähigkeit von karbonisierten Xerogelen .....	53
4.1.7	Zusammenfassung Charakterisierung von Carbon Xerogelen .....	55
4.2	Physikalische & optische Charakterisierung von Graphit.....	55
4.2.1	Physisorption an Graphitmaterialien .....	55
4.2.2	Röntgendiffraktometrie an Graphiten.....	58
4.2.3	Ramanspektren von Graphiten .....	60
4.2.4	SEM von Graphiten.....	63
4.2.5	Transversale Leitfähigkeit von Graphiten.....	64
4.2.6	Zusammenfassung Charakterisierung Naturgraphite .....	65
4.3	Elektrochemische Charakterisierung von karbonisierten Xerogelen als Kathodenmaterial in der Aluminium-Ionen Batterie .....	66
4.3.1	Elektrochemische Charakterisierung von CXG-AIBs.....	66
4.3.2	Elektrochemische Charakterisierung in der Vollzelle .....	71
4.3.3	Zusammenfassung CXG-AIBs.....	74
4.4	Elektrochemische Charakterisierung ausgewählter Naturgraphite als Kathodenmaterial in der Aluminium-Ionen Batterie .....	75
4.4.1	Mechanismus der Graphit-Interkalation und Aktivierungsphase der Graphit-Kathode.....	80
4.4.2	Anodische Aktivierungsphase der Graphit-AIBs.....	85
4.4.3	Einfluss des Anodenmaterials auf die Performance der Graphit-AIB .....	90
4.4.4	Zyklen-Stabilität der Graphit-AIBs bei moderaten und hohen Stromdichten.....	94
4.4.5	Post-mortem-Analyse von Graphit-AIBs.....	97
4.4.6	Zusammenfassung zu Graphit-basierten AIBs.....	106
5	Bestimmung der Kinetik der Al-Abscheidung & Auflösung von Al aus ionischen Flüssigkeiten auf Basis von EmimCl & AlCl <sub>3</sub> auf unterschiedlichen Al-Substraten.....	107
5.1	Motivation .....	107
5.2	Kinetik der Al-Abscheidung & -Auflösung aus n(EmimCl) : n(AlCl <sub>3</sub> ) = 1:1,5 auf reinem Al, Al5083 und Al6082 .....	107
5.2.1	Charakterisierung von Elektroden mittels EIS am Ruhepotential .....	107

5.2.2	Charakterisierung von Elektroden mittels EIS unter galvanostatischen Bedingungen	111
5.2.3	Zyklovoltammetrie-Experimente	115
5.2.4	Bestimmung der kinetischen Parameter der Al-Abscheidung & -Auflösung mittels gepulster Voltammetrie in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$	117
5.3	Kinetik der Al-Abscheidung & -Auflösung aus $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$ auf Reinem Al, Al5083 und Al6082	122
5.3.1	Zyklovoltammetrie-Experimente	122
5.3.2	Bestimmung der kinetischen Parameter der Al-Abscheidung & -Auflösung mittels gepulster Voltammetrie in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$	124
5.4	Kinetik der Al-Abscheidung & -Auflösung aus $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$ auf reinem Al, Al5083 und Al6082	129
5.4.1	Zyklovoltammetrie-Experimente	129
5.4.2	Bestimmung der kinetischen Parameter der Al-Abscheidung & -Auflösung mittels gepulster Voltammetrie in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$	131
5.5	Zwischenfazit zur Kinetik der Al-Abscheidung & Auflösung	136
6	Ausblick & Zusammenfassung	136
7	Summary	139
8	Abbildungsverzeichnis	i
9	Tabellenverzeichnis	vi
10	Literaturverzeichnis	ix
11	Anhang	xxx
11.1	Modellierte Kristallstrukturen von Al & Al-Legierungen	xxx
11.1.1	Reines Al	xxx
11.1.2	Al5083 & Al6082-Legierung	xxxi
11.2	Reaktionsmechanismen der Al-Auflösung & -Abscheidung	xxxii
11.3	Theoretische Tafel-Neigungen für einen konsekutiven 3-Elektronen Übergang	xxxiii
11.4	WDX-Aufnahmen von Al & Al-Legierungen	xxxiv
11.5	EDX-Spektren & Mappings von pristinen Al-Anoden & Al-Legierungen	xxxv
11.6	EIS-Fitting Ergebnisse am Ruhepotential vor & nach den CV-Messungen	xxxvi
11.7	EIS-Fitting Ergebnisse unter galvanostatischen Bedingungen	xxxvii
11.8	Publikationsliste & Tagungsbeiträge	xxxix

## Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit (SI-Einheit)
$\alpha$	Chemische Aktivität	$\text{mol m}^{-3}$
A	Fläche	$\text{m}^2$
$b_a$	Anodische Tafelneigung	V Dekade <sup>-1</sup>
$b_c$	Kathodische Tafelneigung	V Dekade <sup>-1</sup>
$C_{DL}$	Doppelschichtkapazität	F
$c_j$	Konzentration	$\text{mol m}^{-3}$
d	Dicke	m
$D_j$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E	Potential	V
$E_0$	Gleichgewichtspotential	V
F	Faraday-Konstante	$\text{A s mol}^{-1}$
I	Strom	A
j	Stromdichte	$\text{A m}^{-2}$
$j_0$	Austauschstromdichte	$\text{A m}^{-2}$
$j_{\text{limit}}$	Grenzstromdichte	$\text{A m}^{-2}$
$k^{(+/-)}$	Heterogene Geschwindigkeitskonstante	$\text{s}^{-1}$
$k_{Ox}$	Anodische heterogene Geschwindigkeitskonstante	Abh. von Ordnung
$k_{Red}$	Kathodische heterogene Geschwindigkeitskonstante	Abh. von Ordnung
$L_A$	Laterale Kristallitausdehnung	m
$L_C$	Horizontale Kristallitausdehnung	m
M	Molare Masse	$\text{kg mol}^{-1}$
n	Molare Menge	mol
Q	Kapazität	Ah
R	Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r	Anzahl transferierter Elektronen während dem RDS	
$R_D$	Durchtrittswiderstand	$\Omega$
$R_E$	Elektrolytwiderstand	$\Omega$
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
U	Spannung	V
V	Volumen	$\text{m}^3$
W	Energie	Wh
X	Distanz	m
Z	Wertigkeit	
Z	Impedanz	$\Omega$
$Z_{\text{imag}}$	Imaginäranteil Impedanz	$\Omega$
$Z_{\text{real}}$	Realteil Impedanz	$\Omega$
$\alpha$	Ladungstransferkoeffizient	
$\Delta I$	Stromänderung	A
$\delta_N$	Nernst'sche Diffusionsschicht	m
$\Delta U$	Potentialamplitude	V
$\eta_c$	Diffusionsüberspannung	V
$\eta_D$	Durchtrittsüberspannung	V
$\eta_j$	Überspannung	V
$\eta_K$	Kristallisationsüberspannung	V
$\eta_R$	Reaktionsüberspannung	V

$\theta$	Braggwinkel	°
$\lambda$	Wellenlänge	m
$\mu$	Chemisches Potential	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\nu_F$	Anzahl transferierter Elektronen nach dem RDS	
$\nu_P$	Anzahl transferierter Elektronen vor dem RDS	
$\tau$	Zeitkonstante	s
$\phi$	Phasenwinkel	°
$\phi_0$	Galvanispannung	V
$\phi_{00}$	Standard- oder Normalpotential	V
$\phi_L$	Galvanipotential Lösung	V
$\phi_{Me}$	Galvanipotential Metall	V
$\omega$	Winkelfrequenz	$\text{s}^{-1}$

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
LIB	Lithium-Ionen Batterie
Ni-MH	Nickelmethallhydrid
NaIB	Natrium-Ionen Batterie
LFP	Lithium-Eisenphosphat
ZIB	Zink-Ionen Batterie
USD	US Dollar
RDS	Rate-determining-step, Geschwindigkeitsbestimmender Schritt
WE	Arbeitselektrode
CE	Gegenelektrode
RE	Referenzelektrode
CV	Zyklovoltammetrie
CP	Chronopotentiometrie
CA	Chronoamperometrie
PEIS	Potentiostatische Impedanzspektroskopie
GEIS	Galvanostatische Impedanzspektroskopie
CPE	Constant-Phase Element
W	Warburg-Element
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SoH	State-of-Health
SoC	State-of-Charge
FWHM	Halbwertsbreite
XRD	Röntgendiffraktometrie
TGA	Thermogravimetrie
DTA	Differential Thermal Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DR	Dubin-Radushkevich
DFT	Dichtefunktionaltheorie
NLDFT	Non-Local Density Function Theory
QSDFT	Quenched-Solid Density Function Theory
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie

---

REM	Rasterelektronenmikroskopie
CXG	Karbonisierte Xerogele
Hg-Porosimetrie	Quecksilberporosimetrie
BET	Brunauer-Emmett-Teller Messung
DOG	Graphitisierungsgrad
GIC	Graphit-Intercalation Compound, Graphit- Interkalationsverbindung
SEM	Scanning Electron Microscopy, siehe REM
PV	Gepulste Voltammetrie

# 1 Einleitung

Die vorliegende Dissertation entstand während der Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am DECHEMA-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main in der Arbeitsgruppe *Energiespeicher & Wandler* im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projektes „*AliBATT – Aluminium-Ionen-Batterie mit hoher volumetrischer Energiedichte für die Elektromobilität, Förderkennzeichen 03XP0128D*“ im Teilvorhaben „*Herstellung & Charakterisierung von Elektrodenmaterialien für die Aluminium-Ionen Batterie*“. Die Struktur dieser Arbeit gliedert sich in eine Einleitung zum Thema Batterietechnologien inkl. Vorstellungen der Aluminium-Ionen Batterie und deren Funktionsweise (Kapitel 1), die Vorstellung der theoretischen Grundlagen (Kapitel 2), dem Experimentellen Teil (Kapitel 3) und den Ergebnissen und Diskussion (Kapitel 4 und 5). Eine kurze Zusammenfassung der vorliegenden Dissertation findet sich in Kapitel 6 in deutscher und Kapitel 7 in englischer Sprache.

## 1.1 Stand der Technik der Batteriespeicher und Herausforderungen

In den letzten Jahren ist die Produktion von wiederaufladbaren Batterien stark angestiegen, was nicht nur ausschließlich mit der fortschreitenden Elektrifizierung der Automobilindustrie zusammenhängt. Weltweit gesehen lassen sich zudem weitere Trends erkennen, siehe Abbildung 1-1. Neben dem bereits erwähnten enormen Zuwachs in der Automobilindustrie (103 GWh in 2019 auf prognostiziert 2028 GWh in 2030) scheint es zudem eine steigende Nachfrage für Nutzfahrzeuge (31 GWh in 2019 auf bis zu 570 GWh in 2030) und insbesondere für Energiespeichersysteme (hierzu zählen Großspeicher, Photovoltaik, Hausspeicher etc.) von 29 GWh in 2023 auf über 175 GWh in 2030 zu geben.<sup>1</sup>

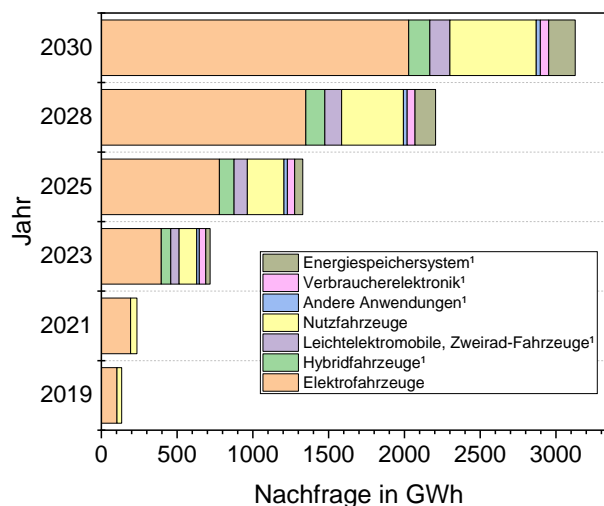



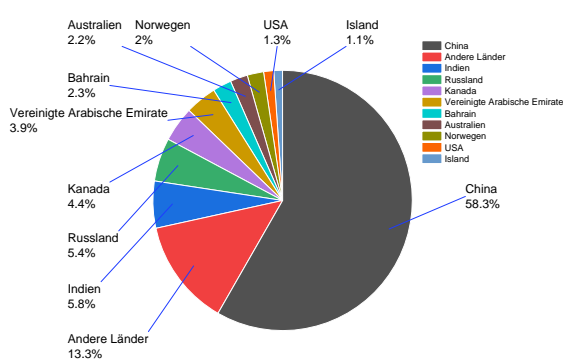
Abbildung 1-1 Aktuelle und prognostizierte Nachfrage von Lithium-Ionen Batterien nach Anwendergebiet.<sup>1</sup>

Nahezu alle Batteriesysteme, insbesondere jedoch die Batteriesysteme auf Lithium-Basis, nutzen Rohstoffe wie Kohlenstoff (C), Kobalt (Co), Nickel (Ni) und Lithium (Li), die geographisch nicht gleichmäßig verteilt und in teilweise politisch instabilen Regionen konzentriert sind oder nur durch den Einsatz von enormen Mengen an Ressourcen wie bspw. Wasser gewonnen werden können. Letzteres führt insbesondere in weiten Teilen der Atacama-Wüste sowohl zu wachsenden humanitären als auch umweltbeeinflussenden Problemen.<sup>2</sup> Dies bedeutet bspw. für Kobalt, das zu einem Großteil in afrikanischen Ländern (70 % aus der Demokratischen Republik Kongo) gefördert wird, dass der Preis pro Tonne sehr unbeständig und in den letzten Jahren sehr stark angestiegen ist. Eine Übersicht über

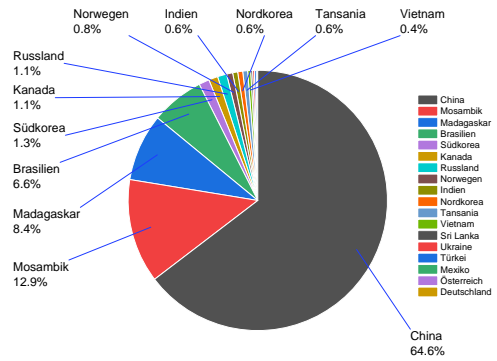


---

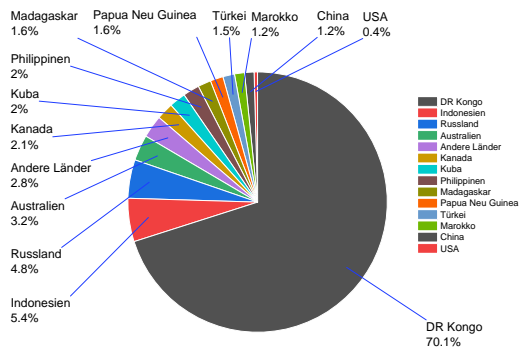
den Anteil an der globalen Fördermenge von einzelnen ausgesuchten Rohstoffen nach Förderland gibt anschaulich Abbildung 1-2.



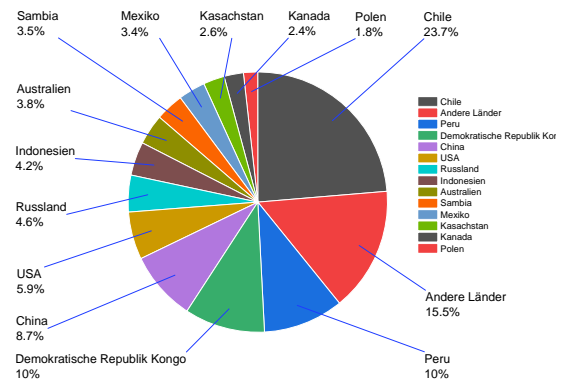
**Förderung von Aluminium nach Ländern**



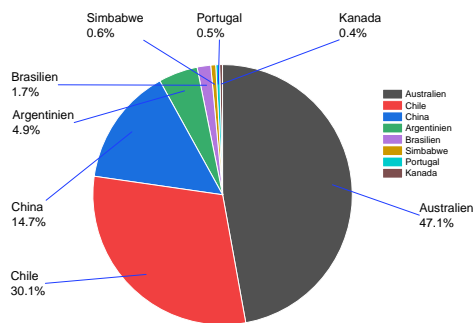
**Förderung von Graphit nach Ländern**



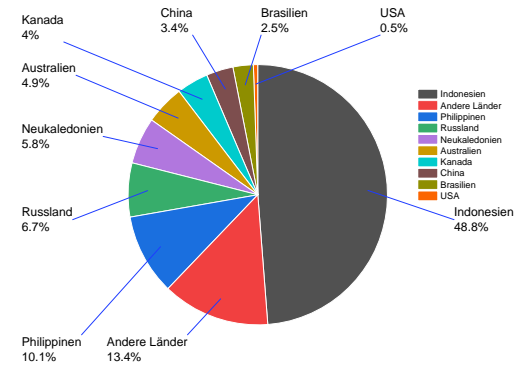
**Förderung von Kobalt nach Ländern**



**Förderung von Kupfer nach Ländern**



**Förderung von Lithium nach Ländern**



**Förderung von Nickel nach Ländern**

Abbildung 1-2 Verteilung der globalen Förderraten von ausgewählten Rohstoffen nach Produktionsländern. <sup>3-9</sup>

Neben der Primärproduktion von Rohstoffen steht auch die Gewinnung aus recyclebaren Produkten wie bspw. aus Aluminium und Batteriematerialien im Vordergrund. So besteht etwa die Hälfte (53 %) des in Deutschland im Jahr 2022 produzierten Aluminiums aus recyceltem Material.<sup>7</sup> Die Rückgewinnung von Batteriematerialien aus Li-Ionen Batterien (LIB) ist aufgrund des komplexen Aufbaus dieser Batteriezellen ein technologisch anspruchsvoller und in der weiteren Entwicklung befindlicher Prozess.<sup>10-12</sup>

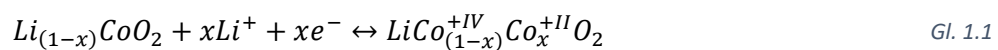
## 1.2 Funktionsprinzip von etablierten und neuen Batterien

### 1.2.1 Lithium-Ionen Batterien

Seit der Kommerzialisierung der LIB in den 1990ern hat diese Technologie einen Großteil des Weltmarktes für wiederaufladbare Batteriesysteme eingenommen. In diesem Batteriedesign interkalieren während des Entladevorganges reversibel Lithium-Kationen in ein Metalloxid auf der Kathodenseite und de-interkalieren auf der Anodenseite aus Materialien wie bspw. Graphit.<sup>13</sup>

Als Kathodenmaterialien eignen sich insbesondere Metalloxide mit der Allgemeinen Formel  $\text{LiMO}_2$  mit  $M = \text{Vanadium (V), Co, Chrom (Cr) und Ni}$ . Metalloxide auf dieser Basis kristallisieren in einer geschichteten Struktur aus, wobei die  $\text{Li}^+$ -Kationen und die  $\text{M}^{3+}$ -Kationen des Metalloxids alternierend die (111) Ebene besetzen und sich dadurch eine allgemeine Abfolge von Sauerstoff-Lithium-Sauerstoff-Metall-Sauerstoff (-O-Li-O-M-O) entlang der c-Achse ergibt.<sup>14</sup>

Diese Schichtstruktur bietet neben einer schnellen zweidimensionalen Diffusion von  $\text{Li}^+$ -Kationen in das Metalloxid-Gitter auch eine gute elektrische Leitfähigkeit. Detaillierte Informationen zum Aufbau dieser Schichtstrukturen kann der Literatur entnommen werden.<sup>14</sup> Die Entlade- bzw. Lade-Elektrodenreaktionen lassen sich am Beispiel von Lithium-Cobalt(III)-Oxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) wie folgt darstellen (Gl. 1.1 & Gl. 1.2):



Als Elektrolyte werden organische Lösungsmittel wie Ethylcarbonat und Propylcarbonat mit Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) als Leitsalz eingesetzt. Typische Zusammensetzungen und Leitfähigkeiten dieser Elektrolytmischungen können der Literatur entnommen werden.<sup>15</sup>

Entwicklungen, die die Energiedichte dieses Systems weiter steigern würden, sind Li-Metall-Batterien, bei denen auf der Anodenseite reversibel Li elektrolytisch aufgelöst und abgeschieden wird. Das ist insofern interessant, da Li sowohl eine hohe gravimetrische als auch eine hohe volumetrische Kapazität besitzt ( $3829 \text{ mAh g}^{-1}$  bzw.  $2079 \text{ mAh cm}^{-3}$ ). Der Grund, warum sich diese Technologie im Vergleich zu den Graphit-basierten Systemen bisher noch nicht durchgesetzt hat, liegt an der Bildung von sog. Dendriten, winzigen Li-Kristallen, die von der Anode aus durch den Separator wachsen können. An der Kathode kann so ein Kurzschluss der Zelle verursacht werden, der sogar bis zum Brand führen kann und die Zelle irreversibel zerstört. Da dieser Effekt zum heutigen Tage noch nicht zufriedenstellend minimiert werden konnte, befinden sich andere Materialien auf Basis von lithiiertem Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), C/Zinn (Sn)-Kompositen, verschiedenen Sn-Legierungen, C/Silizium (Si)-Kompositen und/oder Si-Legierungen in der Entwicklung. Genauere Angaben hierzu können der einschlägigen Literatur entnommen werden.<sup>16</sup>

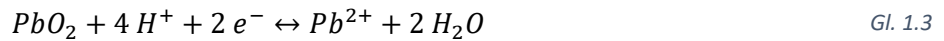
Aktuelle Systeme auf Li-Ionen-Basis nach o.g. Zellaufbau erreichen eine nominale Zellspannung von  $3,7 \text{ V}$  bei einer gravimetrischen Energiedichte von  $143\text{-}209 \text{ Wh kg}^{-1}$  bzw.  $344\text{-}581 \text{ Wh L}^{-1}$  je nach verwendetem Zelldesign (zylindrisch o. prismatisch) und -aufbau.<sup>17</sup>

### 1.2.2 Blei-Säure Akkumulator

Ein weiteres sehr bekanntes System, das seit über einhundert Jahren zur Anwendung kommt und bevorzugt als Starter-Batterie in PKW, zur Notstromversorgung oder als stationäres Speichersystem eingesetzt wird, ist der Blei-Säure Akkumulator. Als Kathodenmaterial wird ein Bleioxid ( $\alpha\text{-PbO}_2$ ) in

einer rhombischen Kristallstruktur oder  $\beta$ - $PbO_2$  mit einer tetragonalen Kristallstruktur) eingesetzt. Als Anode dient eine Bleielektrode und als Elektrolyt wird standardmäßig 37 %ige Schwefelsäure eingesetzt.

Die an der Kathode ablaufenden Reaktionen während des Entladevorganges lassen sich mit einer Reduktion des Blei(IV)oxids (Gl. 1.3) unter Bildung von Bleisulfat (Gl. 1.4) darstellen.



Zeitgleich findet auf der Anodenseite eine Oxidation der metallischen Bleielektrode (Gl. 1.5) ebenfalls unter Bildung von Bleisulfat (Gl. 1.6) statt:

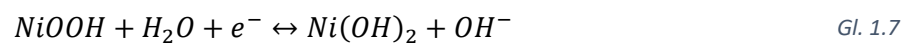


Die o.g. Reaktionsgleichungen kehren sich im Ladevorgang um. Da während der Vorgänge an beiden Elektroden Bleisulfat gebildet wird, wird dieser Prozess auch Doppel-Sulfat-Reaktion genannt.<sup>15</sup>

In der Praxis erreichen Blei-Säure-Akkumulatoren eine nominelle Zellspannung von 2,0 V, eine gravimetrische Energiedichte von  $35 Wh kg^{-1}$  sowie eine volumetrische Energiedichte von  $70 Wh L^{-1}$ . Diese Batterien können auch kurzzeitig sehr hohe Ströme liefern, was den Einsatz als Starter-Batterien in Automobilen erklärt.<sup>15</sup>

### 1.2.3 Nickel-Metallhydrid Batterien

Nickel-Metallhydrid Batterien (Ni-MH) zählen seit mehreren Jahrzehnten zu den etablierten und häufig genutzten Batterien. Als Kathodenmaterial dient Nickeloxidhydroxid (NiOOH), welches im Entladeprozess zu Nickelhydroxid (Ni(OH)<sub>2</sub>) reduziert wird. Als Anodenmaterial werden komplexe Metalllegierungen eingesetzt, die das eingelagerte Hydrid (MH) reversibel auf- und wieder abgeben können. Die Reaktionsgleichungen sind in Gl. 1.7 und Gl. 1.8 dargestellt. Typische Metalllegierungen können bspw.  $La_{5,7}Ce_{8,0}Pr_{0,8}Nd_{2,3}Ni_{59,2}Co_{12,2}Mn_{6,8}Al_{5,2}$  oder  $La_{10,5}Ce_{4,3}Pr_{0,5}Nd_{1,3}Ni_{60,1}Co_{12,7}Mn_{5,9}Al_{4,7}$  sein.<sup>15</sup>



Die Zellspannung von Ni-MH Batterien liegt bei 1,35 V, die gravimetrische und volumetrische Energiedichte bei  $63 - 75 Wh kg^{-1}$  bzw.  $220 Wh L^{-1}$  und die Leistungsdichte bei etwa  $850 W L^{-1}$ .

### 1.2.4 Neuere Batteriesysteme auf Natrium-, Magnesium- und Zink-Ionen Basis

Eine andere Speichertechnologie auf Basis von günstigen Rohstoffen ist die Natrium-Ionen Batterie (NaIB). Wie ihr Name schon verrät, wird hier anstatt Lithium Natrium eingesetzt, das ubiquitär vorliegt. Im Grundaufbau sind Na-Ionen Batterien mit den Li-Ionen Systemen artverwandt, da auch hier Na<sup>+</sup>-Kationen während des Entlade- bzw. Ladevorgangs zwischen beiden Elektroden hin- und herwandern. Weiterführende Informationen zu Kathoden<sup>18-22</sup> und Anodenmaterialien<sup>23-25</sup> können der Literatur entnommen werden. Aktuelle akademische Reviews von bspw. Hwang et al.<sup>26</sup> deuten darauf hin, dass die Entwicklung von Na-Ionen Batterien auf einem vergleichbaren Stand wie der von

Lithium-Eisenphosphat (LFP)-Batterien ist:  $3,6\text{ V}$ ,  $90\text{ Wh kg}^{-1}$  bzw.  $170 - 290\text{ Wh L}^{-1}$ . Typische LFP-Batterien haben eine Zellspannung von  $3,3\text{ V}$  und eine gravimetrische bzw. volumetrische Energiedichte von  $60-110\text{ Wh kg}^{-1}$  bzw.  $125 - 250\text{ Wh L}^{-1}$ .<sup>15</sup> Andere Systeme auf Basis von Magnesium befinden sich ebenfalls in der Entwicklung, haben aber noch keine Marktreife.<sup>27</sup>

Zu den Batteriesystem mit wässrigen Elektrolyten gehört bspw. die Zink-Ionen-Batterie (ZIB). Der Vorteil dieses Systems liegt darin, dass theoretisch Energiedichten und Kapazitäten wie mit Li-LFP erreicht werden können.<sup>28,29</sup> Für eine ZIB mit Mangandioxid ( $\text{MnO}_2$ )-Kathode ergibt sich bei einer mittleren Entladespannung von  $1,3\text{ V}$  und einer spezifischen Kapazität der Kathode von  $307\text{ mAh g}^{-1}$  eine theoretische, auf die Kathode bezogene Energiedichte von annähernd  $400\text{ Wh kg}^{-1}$ . Da diese Technologie noch nicht kommerzialisiert ist, stehen zum Zeitpunkt dieser Arbeit keine Daten für Energie- oder Leistungsdichten auf Zellebene zur Verfügung.

### 1.3 Vorteile und Funktionsweise der Aluminium-Ionen Batterie

Ein weiteres Batteriesystem, das sich in der Entwicklung befindet, ist die sog. Aluminium-Ionen Batterie (AIB). Diese Batterie bietet einige Vorteile gegenüber den etablierten Batteriesystemen, da sie aus kostengünstigen und weltweit anzutreffenden Materialien wie Aluminium und Kohlenstoff aufgebaut sind. Aluminium ist das am häufigsten vertretene Metall in der Erdkruste und steht an dritter Stelle der Elementhäufigkeit mit  $8,2\%$  nach Sauerstoff ( $46,1\%$ ) und Silizium ( $28,2\%$ ), gefolgt von Eisen, Kalzium, Natrium, Kalium und Magnesium (Mg) mit jeweiligen Häufigkeiten zwischen  $1-6\%$ .<sup>30</sup> Kohlenstoff in Form von Graphit hat einen Anteil von  $0,02\%$ . Zum Vergleich: Die wichtigsten Rohstoffe für LIBs (Li, Co, Ni, Mn) haben Häufigkeiten von  $2 \cdot 10^{-3}\%$   $_{\text{Li}}$ ,  $2,4 \cdot 10^{-3}\%$   $_{\text{Co}}$ ,  $7,2 \cdot 10^{-3}\%$   $_{\text{Ni}}$  und  $0,091\%$   $_{\text{Mn}}$ .<sup>30</sup>

Obwohl die Produktion von Aluminium ein energetisch aufwendiger Prozess ist (Schmelzflusselektrolyse), beträgt der Preis von Aluminium im Vergleich zu bspw. Nickel nur einen Bruchteil ( $1790\text{ USD t}^{-1}_{\text{Al}}$  vs.  $13900\text{ USD t}^{-1}_{\text{Ni}}$ ). Der Preis für Sekundäraluminium aus Recyclingprozessen liegt im Schnitt um etwa  $200\text{ USD t}^{-1}_{\text{Al}}$  unter dem von Primäraluminium.<sup>31</sup> Die Preise für Graphit lagen im Schnitt bei etwa  $1400\text{ USD t}^{-1}_{\text{Graphit}}$  im Jahr 2022.<sup>32</sup>

Neben den finanziellen Vorteilen bietet die AIB besonders in puncto Leistungsdichte & Zyklenstabilität eine vielversprechende Performance. So wurden Leistungsdichten von bis zu  $60\text{ kW kg}^{-1}_{\text{Kohlenstoff}}$  bei einer Zyklenstabilität von bis zu einer halben Million Zyklen berichtet.<sup>33</sup> Diese hohen Leistungsdichten prädestinieren dieses Zellsystem dort, wo bspw. kurzzeitig sehr hohe Ströme fließen und gespeichert werden sollen. Mögliche Einsatzpunkte können hierbei die Anwendung als Speicher für Photovoltaikanlagen und ergänzende Batteriespeicher in automobilen Anwendungen (sog. Hybridbatterien) sein.

Der Entladeprozess einer auf Kohlenstoff basierenden AIB ist in Abbildung 1-3 grafisch dargestellt. An der Aluminium-Anode wird metallisches Aluminium aufgelöst, während aus der Kohlenstoffmatrix zuvor interkaliertes Chloroaluminat ( $\text{AlCl}_4^-$ ) deinterkaliert wird.

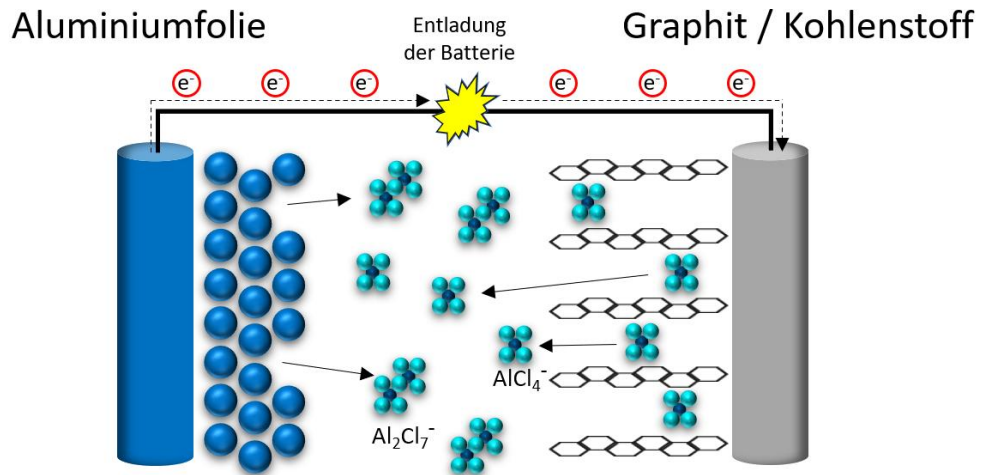


Abbildung 1-3 Beispielhafte Darstellung des Entladeprozesses einer kohlenstoff-basierten AIB.

Eine Besonderheit dieses Batteriesystems ist der bisher eingesetzte Elektrolyt auf Basis einer ionischen Flüssigkeit von 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazoliumchlorid (EmimCl) und  $AlCl_3$ . Beide Substanzen bilden ein Eutektikum, das bei Raumtemperatur flüssig ist und je nach molarer Zusammensetzung die dargestellte (siehe Abbildung 1-4) chemische Zusammensetzung aufweist. Die untere Grenze, entsprechend einem Mischungsverhältnis von etwa  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,1$ , ergibt sich aus der geringen Konzentration der Heptachloroaluminat ( $Al_2Cl_7^-$ )-Spezies und die obere Grenze aufgrund von Polymerisation der Chloroaluminatspezies bzw. Verfestigung der Elektrolyte.<sup>34</sup> Dieser Elektrolyt ist zugleich auch noch ein finanzieller Nachteil, da die Produktion im Vergleich zu denen für LIB um Größenordnungen teurer ist. Ein Vergleich von Fertigmischungen bei Sigma-Aldrich brachte jedoch überraschenderweise keine signifikanten Unterschiede: 492 € für 500 mL 1 M  $LiPF_6$  in 50:50 (v/v) Ethylcarbonat : Diethylcarbonat bzw. 468 € für 500 g EmimCl /  $AlCl_3$ . Großtechnische Preise dürften jedoch ein oder sogar zwei Größenordnungen darunter liegen. Diese lagen zum gegenwärtigen Zeitpunkt aber nicht vor.

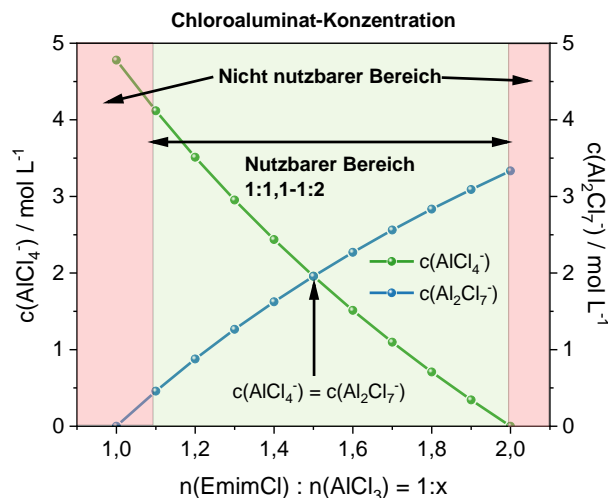


Abbildung 1-4 Berechnete theoretische Chloroaluminat-Konzentration von  $c(AlCl_4^-)$  und  $c(Al_2Cl_7^-)$  bei unterschiedlicher Elektrolytzusammensetzung.

---

Je nach eingesetztem Mischungsverhältnis von  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$  werden theoretisch Energiedichten von  $34\text{-}49 \text{ Wh kg}^{-1}$  bzw.  $50\text{-}74 \text{ Wh L}^{-1}$  bei einer mittleren Entladespannung von  $1,9 \text{ V}$  erreicht. Diese Werte machen die AIB vergleichbar zu den o.g. Blei-Akkumulatoren.<sup>35</sup>

### 1.3.1 Herausforderungen bei der Entwicklung von geeigneten Kathodenmaterialien für die Aluminium-Ionen Batterie

Wie aus Abbildung 1-3 ersichtlich ist, deinterkaliert zuvor interkaliertes Chloroaluminat wieder aus der Kohlenstoffmatrix während des Entladevorganges. Im Falle von Graphit (Natur, pyrolytisches oder Schaum) besitzen die einzelnen Graphitschichten eine definierte Stapelhöhe von etwa  $3,35 \text{ \AA}$ .<sup>36</sup> Durch die Interkalation von  $\text{AlCl}_4^-$  mit einem Durchmesser von etwa  $5,4 \text{ \AA}$ <sup>37</sup> werden die einzelnen Graphitschichten signifikant aufgeweitet und gedehnt. Diese Dehnung kann die schwachen Van-der-Waals-Bindungen zwischen den Graphitschichten übertreffen und so zum Delaminieren (engl. *exfoliation*) einzelner Graphitschichten führen.<sup>38,39,48,49,40-47</sup>

Durch den Einsatz von pyrolytischem Graphit kann dem entgegengewirkt werden, da die einzelnen Graphitschichten, wie von Lin et al. im Jahr 2015 gezeigt worden ist, durch zusätzliche kovalente Bindungen verknüpft sind.<sup>37</sup> Weiterführende Arbeiten u.a. von Elia et al.<sup>33</sup> zeigten zudem, dass aufgrund dieser zusätzlichen kovalenten Bindungen die intrinsische spezifische Kapazität von pyrolytischem Graphit deutlich unter dem von natürlichem Graphit zu liegen scheint ( $68 \text{ mAh g}^{-1}$  vs.  $110 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Da dies eine signifikante Verschlechterung der AIB bedeutet, sind in den neuesten Publikationen zu Kohlenstoff-basierten AIBs nahezu ausschließlich graphitische Kohlenstoffe verwendet worden. So zeigen Arbeiten mit expandiertem oder modifiziertem Graphit als Kathodenmaterial ebenfalls vielversprechende Ansätze, um den Effekt der Delaminierung zu minimieren.<sup>39,50-52</sup>

Neben expandierten bzw. allgemein modifizierten Graphiten scheinen auch gezielte Strukturen, wie Graphitschäume, dem Effekt der Expansion durch interkaliertes Chloroaluminat entgegenzuwirken, wie durch Lin et al.<sup>37</sup> und Wu et al.<sup>53</sup> gezeigt worden ist.

Neben den graphitischen Kohlenstoffen werden auch nichtgraphitische Kohlenstoffe als mögliches Kathodenmaterial untersucht. Diese Kohlenstoffe haben, ähnlich wie Schäume, ein dreidimensional vernetztes Kohlenstoffnetzwerk und sind dadurch in ihrer räumlichen Ausdehnung gehemmt. Aktuelle Arbeiten (Li et al.<sup>54</sup>) nutzen Kohlenstoffe als Kathodenmaterial, die mittels hard-template synthetisiert worden sind. Dies können bspw. aus Kokosnüssen gewonnene Kohlenstoffe<sup>55</sup>, kommerziell erhältliche amorphe Kohlenstoffe<sup>56</sup> oder durch Gas-Phasen abgeschiedene Kohlenstoffe<sup>57</sup> sein. Diese Methoden sind oft mehrstufige Prozesse; so muss bei hard-template Prozessen das Silikatgerüst durch Ätzen entfernt werden<sup>54</sup>, wodurch sie dementsprechend aufwendig und teuer sind.

Eine Alternative können Template-frei synthetisierte Kohlenstoffe auf Basis von Resorcinol & Formaldehyd sein, da die Porosität dieser amorphen Kohlenstoffe gezielt eingestellt werden kann und die eingesetzten Chemikalien weltweit in großen Mengen zur Verfügung stehen.<sup>58-63</sup> Einige dieser Kohlenstoffe könnten u.a. auch als mögliches Anoden-Material in der LIB Einsatz finden, wie von Kakunuri et al.<sup>64</sup>, Canal-Rodríguez et al.<sup>65</sup> oder Léonard et al.<sup>66</sup> gezeigt wurde.

In dieser Arbeit werden derartige Kohlenstoffe auf Basis von Resorcinol & Formaldehyd als mögliches alternatives Kathodenmaterial für die AIB synthetisiert, getestet und bewertet. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Untersuchung der synthetisierten Kohlenstoffe im Vergleich zu denen mit drei ausgewählten Naturgraphiten dargestellt und bewertet.

### 1.3.2 Einfluss der Kinetik der elektrochemischen Al-Abscheidung & Auflösung aus ionischen Flüssigkeiten

Wie bereits in Abschnitt 1.3 gezeigt wurde, wird während des Ladevorganges metallisches Aluminium aus dem Elektrolyten auf das verwendete Anodensubstrat abgeschieden und im Entladevorgang entweder substrateigenes oder zuvor aus dem Elektrolyten abgeschiedenes Aluminium wieder aufgelöst. Diese Reaktion ist bereits seit über 30 Jahren bekannt, jedoch sind Publikationen zu der Kinetik dieser elektrochemischen Reaktion kaum verfügbar. Erste Arbeiten zur elektrochemischen Reduktion von  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  aus ionischen Flüssigkeiten, bestehend aus n-Butyl-Pyridiniumchlorid und  $\text{AlCl}_3$ , stammen u.a. von Lai et al.<sup>67</sup> Hierbei wurden bereits grundlegende Arbeiten zu möglichen Reaktionsmechanismen und zur elektrochemischen Kinetik durchgeführt. Die erste Publikation zur Abscheidung von metallischem Aluminium aus 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumchlorid und  $\text{AlCl}_3$ , die sich insbesondere mit Reaktionsmechanismen und Gleichgewichtskonstanten beschäftigte, stammte ebenfalls von Lai et al.<sup>68</sup> aus dem Jahr 1988. Zusätzlich wurden einige Arbeiten zur Abscheidung von Metalllegierungen<sup>69–78</sup> oder von Reinelementen<sup>79–85</sup> aus diesen Elektrolyten publiziert.

Erste Arbeiten, die gezielt elektrochemische kinetische Parameter wie Austauschstromdichte der Al-Auflösung von Aluminiumsubstraten bei unterschiedlichen Elektrolytzusammensetzungen und Chloroaluminat-Konzentrationen untersucht haben, stammen von Wang et al.<sup>86</sup> Böttcher et al.<sup>87,88</sup> studierte gezielt die Kinetik der Al-Abscheidung & Auflösung von Aluminium aus 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumchlorid und  $\text{AlCl}_3$ -haltigen Elektrolyten. Diese Arbeiten dienen zugleich auch als Diskussionsgrundlage zu möglichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten während der Abscheidung und Auflösung in dieser vorliegenden Arbeit. Andere Arbeiten beschäftigten sich zudem mit der Modellierung der Abscheidung.<sup>89–91</sup>

Soweit bekannt, beschäftigte sich noch keine wissenschaftliche Arbeit gezielt mit der Kinetik der Abscheidung & Auflösung von Aluminium aus 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumchlorid und  $\text{AlCl}_3$ -haltigen Elektrolyten bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und zusätzlich unterschiedlichen Al-Substraten. In den meisten Fällen wurden nicht näher spezifizierte Al-Folien, Stäbe oder sogar Fremdmetalle bzw. Keramiken eingesetzt. Aus diesem Grund wird auf die Kinetik der Al-Abscheidung & -Auflösung gezielt in Kapitel 5 eingegangen und der Einfluss der Chloroaluminat-Konzentration und des Al-Substrats untersucht.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Nernst'sches Elektrodenpotential für Metallionenelektroden

Taucht ein Metallstab, beispielsweise aus Aluminium, in eine Elektrolytlösung, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Phasen ein (Gl. 2.1 und Gl. 2.2). Hierbei steht  $\mu_j^*(1)$  für das chemische Potential der festen Aluminiumphase und  $\mu_j^*(2)$  für das chemische Potential der gelösten Al-Ionen in der Elektrolytlösung.<sup>92</sup> Der Aluminiumstab ist somit eine Metallionenelektrode.

$$\mu_j^*(1) = \mu_j^*(2) \quad \text{Gl. 2.1}$$



Die Galvanispannung zwischen diesen Phasen kann durch die Gleichgewichtsbedingung aus Gl. 2.1 & Gl. 2.2 berechnet werden.

$$0 = \mu_{Me^{z+}}^0 + RT \cdot \ln a_{Me^{z+}} + zF\phi_L - (\mu_{Me^0}^0 + RT \cdot \ln a_{Me^0} + zF\phi_{Me^0}) \quad \text{Gl. 2.3}$$

$\phi_L$	Galvanipotential der betrachteten Lösung	$T$	Absolute Temperatur
$\phi_{Me}$	Galvanipotential des Metalls	$z$	Anzahl der übertragenen Elektronen
$\mu_{Me^{z+}}^0$	Chemisches Potential der gelösten Metallionen	$F$	Faraday-Konstante
$\mu_{Me^0}^0$	Chemisches Potential der festen Phase des Metalls	$a_{Me^{z+}}$	Chemische Aktivität der gelösten Metallionen
$R$	Universelle Gaskonstante	$a_{Me^0}$	Chemische Aktivität der festen Phasen des Metalls

Aus Gl. 2.3 lässt sich die Galvanispannung im Gleichgewicht herleiten:

$$\Delta\phi_0 = \phi_{Me} - \phi_L = \frac{\mu_{Me^{z+}}^0 - \mu_{Me^0}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me^0}} \quad \text{Gl. 2.4}$$

Im Allgemeinen wird die chemische Aktivität der reagierenden Kationen im Metall gleich eins gesetzt.

Mit der Vereinfachung von  $\frac{\mu_{Me^{z+}}^0 - \mu_{Me^0}^0}{zF} = \Delta\phi_{00}$  (Standard- oder Normalpotential) ergibt sich aus Gl. 2.3 das Potential in Abhängigkeit der chemischen Aktivität der Metallionen in der Lösung zu Gl. 2.5 (*Nernst'sche Gleichung*). Der Zusammenhang zwischen chemischer Aktivität und Konzentration lässt sich mit Hilfe von Gl. 2.6 ausdrücken. Der dimensionslose Faktor  $f_j$  beschreibt die Abweichung vom idealen Verhalten der chemischen Aktivität zur Konzentration einer beliebigen Komponente  $j$  ( $a_j \neq c_j$ ).

$$\Delta\phi_0 = \phi_{Me} - \phi_L = \Delta\phi_{00} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{Me^{z+}} \quad \text{Gl. 2.5}$$

$$a_j(Me^{z+}) = f_j \cdot c_j(Me^{z+}) \quad \text{Gl. 2.6}$$

## 2.2 Kinetik von elektrochemischen Reaktionen

Die Grundlagen der elektrochemischen Kinetik wurden u.a. von Vetter<sup>93</sup> beschrieben. Grundlegend gilt - wie in der Reaktionskinetik - dass die Reaktionsgeschwindigkeit immer vom langsamsten Teilschritt einer Elektrodenreaktion (engl. *rate-determining step, RDS*) bestimmt wird.

Die notwendige Energie, um eine elektrochemische Reaktion (Reduktion bzw. Oxidation) zu starten bzw. zu unterhalten, muss in Form von Überspannungen aufgewendet werden.<sup>94</sup> Die Überspannung  $\eta_j$  ist die Potentialdifferenz zwischen dem thermodynamisch berechneten Gleichgewichtspotential  $E_0$  und dem Potential  $E_j$ , bei dem eine elektrochemische Reaktion einsetzt, siehe Gl. 2.7.<sup>95</sup>

$$\eta_j = E_j - E_0 \quad \text{Gl. 2.7}$$

Unter dem Begriff Überspannung wird in der elektrochemischen Kinetik unter den vier folgenden Überspannungen unterschieden:<sup>93,96</sup>

1. **Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$** : Als Durchtrittsüberspannung wird diejenige Überspannung bezeichnet, die aufgewendet werden muss, um den Übergang des Ladungsträgers durch die elektrolytische Doppelschicht zu gewährleisten. Bei Redoxelektroden entspricht dies im einfachsten Fall dem Durchtritt des Elektrons durch die Doppelschicht. Bei Metallionenelektroden ist der Ladungsträger hingegen kein Elektron, sondern ein geladenes Metallion.

2. **Konzentrationsüberspannung  $\eta_C$** : Ursache für Konzentrationsüberspannungen sind Verarmung von Metallionen-Konzentrationen vor der Elektrodenoberfläche. Da bei Elektrodenprozessen der Transport hauptsächlich über Diffusion hin zur Elektrodenoberfläche erfolgt, wird die Konzentrationsüberspannung auch Diffusionsüberspannung genannt (oftmals werden die Diffusions- und Reaktionsüberspannung unter der Konzentrationsüberspannung zusammengefasst).
3. **Reaktionsüberspannung  $\eta_R$** : Bei elektrochemischen Reaktionen kann es auch zu einer Kombination von elektrochemischen und chemischen Reaktionen kommen. Ist eine chemische Reaktion, die dem elektrochemischen Schritt vor- oder nachgelagert ist, der langsamste Schritt, so tritt eine Reaktionsüberspannung auf. Diese Art der Überspannung kann sowohl homogen im Elektrolyten als auch heterogen an der Elektrodenoberfläche stattfinden.
4. **Kristallisationsüberspannung  $\eta_K$** : Ist der Einbau von abgeschiedenen und zunächst adsorbierten Atomen auf der Elektrodenoberfläche in das Metallgitter der Elektrode der langsamste Schritt, so liegt Kristallisationsüberspannung vor. Typischerweise erfolgt der Einbau des adsorbierten Atoms auf der Oberfläche an energetisch begünstigten Stellen wie Kanten, Stufen oder bereits vorhandenen Wachstumsstellen. Dies hat den Nebeneffekt, dass nach erfolgter Adsorption und Entladung das Atom über die Elektrodenoberfläche wandern muss, um eine begünstigte Stelle zu finden. Diese Art der Diffusionsüberspannung wird als Kristallisationsüberspannung bezeichnet.

Bei einer beliebigen elektrochemischen Reaktion setzt sich die Gesamtüberspannung dann additiv aus den jeweiligen Einzelbeiträgen aller auftretenden Überspannungen zusammen (Gl. 2.8).

$$\eta_{Gesamt} = \eta_D + \eta_C + \eta_R + \eta_K \quad \text{Gl. 2.8}$$

### 2.2.1 Kinetik von gemischt durchtritts- und diffusionskontrollierten Reaktionen

Typischerweise wird durch den Prozess der Diffusion durch die Doppelschicht der Nachschub an Spezies bereitgestellt. Der Prozess der Diffusion kann, wenn er sehr langsam erfolgt, den Gesamtprozess bestimmen. In diesem Fall spricht man von einer „diffusionskontrollierten Reaktion“.<sup>92</sup> Als Folge dessen bildet sich ein Gradient vor der Elektrodenoberfläche mit abnehmender Konzentration an elektroaktiver Spezies aus. Die Dicke dieser Diffusionsschicht wird als „Nernst'sche Diffusionsschicht“ bezeichnet. Der auftretende Gradient lässt sich durch das 1. Fick'sche Gesetz (Gl. 2.9) beschreiben.<sup>94</sup>

$$\delta_N = \frac{c_j^0 - c_j^s}{\left(\frac{\partial c_j}{\partial x}\right)_{x=0}} \quad \text{Gl. 2.9}$$

$\delta_N$	Dicke der Doppelschicht	$c_j^s$	Konzentration von Spezies j an Elektrodenoberfläche
$c_j^0$	Konzentration von Spezies j im Elektrolyten	$x$	Abstand von Elektrodenoberfläche

Abbildung 2-1a zeigt exemplarisch das lineare Nernst'sche Diffusionsprofil mit der zugehörigen Schichtdicke. In der Realität weicht das Konzentrationsprofil vom linearen Verhalten ab und nähert sich erst in größerem Abstand zur Oberfläche der Elektrolytkonzentration an. Das Konzentrationsprofil kann mit Hilfe von Gl. 2.10 berechnet werden.<sup>94</sup> Hierbei ist  $D_j$  der Diffusionskoeffizient der Spezies j und t die Zeit.

$$c^0(x, t) = c_j^0 \cdot \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2(D_j \cdot t)^{0,5}} \right] \quad \text{Gl. 2.10}$$

$D_j$  Diffusionskoeffizient der Spezies j  $t$  Zeit

Die typische Dicke der Diffusionsschicht lässt sich grob mit  $6(D_j \cdot t)^{0,5}$  abschätzen.<sup>94</sup>

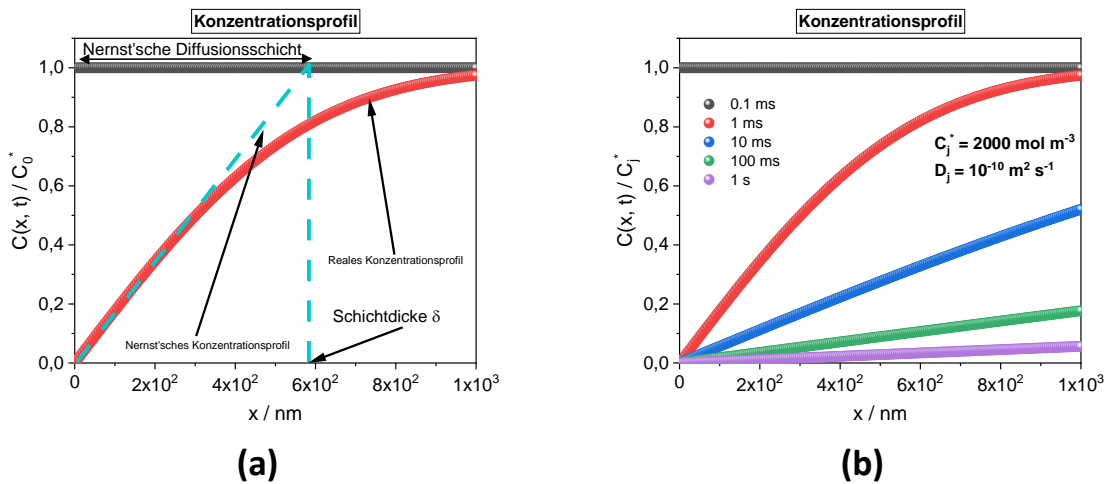


Abbildung 2-1 Schematische Darstellung der Nernst'schen Diffusionsschicht mit Konzentrationsprofil (a) und Einfluss der Polarisationsdauer auf das Konzentrationsprofil (b).

Aus Abbildung 2-1b ist ersichtlich, dass die Diffusionsschicht mit steigender Polarisationszeit ansteigt. In diesem Falle liegt bereits nach  $0,1 \text{ ms}$  die Schichtdicke im Bereich von  $1 \mu\text{m}$  und außerhalb des Graphen für Zeiten  $> 1 \text{ ms}$ .

Die Dicke der Diffusionsschicht wird als näherungsweise stationär angesehen, wenn eine externe Strömung angelegt wird, bspw. durch rotierende Scheibenelektroden. Die durch die Diffusionsschicht verursachte Verarmung an reaktiver Spezies  $c_j^0 - c_j^s$  verursacht eine Begrenzung der möglichen Stromdichte gemäß Gl. 2.11:<sup>94</sup>

$$j = zFD_j \left( \frac{\partial c_j}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{zFD_j(c_j^0 - c_j^s)}{\delta_N} \quad \text{Gl. 2.11}$$

Für sehr große Überspannungen wobei  $c_j^s$  dem Grenzwert  $c_j^s = 0$  entgegenläuft ergibt sich aus Gl. 2.11 die „Diffusionsgrenzstromdichte  $j_{\text{limit}}$ “ zu Gl. 2.12:<sup>94</sup>

$$j_{\text{limit}} = \frac{zFDc_j^0}{\delta_N} \quad \text{Gl. 2.12}$$

Diese Grenzstromdichte steigt linear mit der Konzentration  $c_j^0$  bzw. mit Verringerung der Nernst'schen Diffusionsschicht an. Im Grenzstrombereich ist der Elektronendurchtritt sehr schnell und die vorherrschende Überspannung wird, wie in Kapitel 2.2 aufgeführt, als „Diffusionsüberspannung  $\eta_D$ “ bezeichnet (Gl. 2.13).<sup>92</sup>

$$\eta_D = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_j^s}{c_j^0} \quad \text{Gl. 2.13}$$

Gl. 2.14 stellt die allgemeine Strom-Überspannungsbeziehung, auch „konzentrationsabhängige Butler-Volmer-Gleichung“ genannt, dar.<sup>94</sup> Für den Fall einer rein durchtrittskontrollierten Reaktion entspricht die Konzentration an der Elektrodenoberfläche der Konzentration im Elektrolyten, sodass die Terme  $\left(\frac{c_{j_{Ox}}^s}{c_{j_{Ox}}^0}\right)$  und  $\left(\frac{c_{j_{Red}}^s}{c_{j_{Red}}^0}\right)$  sich herauskürzen.<sup>92</sup>

$$j = j_0 \cdot \left[ \frac{c_{j_{Ox}}^s}{c_{j_{Ox}}^0} \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta_j\right) - \frac{c_{j_{Red}}^s}{c_{j_{Red}}^0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta_j\right) \right] \quad \text{Gl. 2.14}$$

$j_0$	Austauschstromdichte	$\alpha$	Transferkoeffizient
$c_{j_{Ox}}^s$	Konzentration der oxidierten Spezies j vor der Elektrodenoberfläche	$c_{j_{Ox}}^0$	Konzentration der oxidierten Spezies j im Elektrolyten
$c_{j_{Red}}^s$	Konzentration der reduzierten Spezies j vor der Elektrodenoberfläche	$c_{j_{Red}}^0$	Konzentration der reduzierten Spezies j im Elektrolyten

Die Austauschstromdichte  $j_0$  ergibt sich aus der Überlegung, dass am Gleichgewichtspotential  $E_0$  sich die anodische ( $j_a$ ) und kathodische ( $j_c$ ) Teilstromdichten aufheben müssen:  $j_a + j_c = 0$ . Ein hoher Wert von  $j_0$  deutet auf eine hohe elektrochemische Aktivität (hohe Reaktionsgeschwindigkeit) der beobachteten elektrochemischen Reaktion hin.

Da die Konzentration vor der Oberfläche nicht direkt zugänglich ist, kann durch Kombinieren von Gl. 2.12 und Gl. 2.13 das Stromverhältnis im Grenzstrombereich wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{j}{j_{limit}} = \frac{c_j^0 - c_j^s}{c_j^0} = 1 - \exp\left(\frac{zF}{RT} \cdot \eta_D\right) \quad \text{Gl. 2.15}$$

Durch Einsetzen von Gl. 2.15 in Gl. 2.14 kann die Strom-Spannung für gemischt durchtritt- und diffusionskontrollierten Reaktionen erhalten werden (Gl. 2.16). Hierbei wird zur Berechnung des anodischen und kathodischen Grenzstroms  $j_{limit, anodisch}$  bzw.  $j_{limit, kathodisch}$  Gl. 2.12 verwendet.<sup>92</sup>

$$j = j_0 \cdot \left[ \frac{\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta_j\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \cdot \eta_j\right)}{1 + \frac{j_0}{j_{limit, anodisch}} + \frac{j_0}{j_{limit, kathodisch}}} \right] \quad \text{Gl. 2.16}$$

Zur Verdeutlichung wurden einzelne Grenzfälle der Strom-Spannungsbeziehung berechnet und in Abbildung 2-2 dargestellt. Abbildung 2-2a zeigt die Strom-Spannungskurve und die dazugehörige Tafelauftragung (Abbildung 2-2b) für eine reine durchtrittskontrollierte Reaktion (schwarze Kurve) und eine gemischte durchtritt- und diffusionskontrollierte Reaktion (rot & blau). Der Unterschied zwischen der roten und der blauen Kurve liegt im Diffusionskoeffizienten. Es wird ersichtlich, dass bereits bei moderaten Überspannungen von etwa  $\sim 50 \text{ mV}$  die Diffusionskontrolle einsetzt. Dies verstärkt sich insbesondere, wenn die Diffusionsschicht zunimmt. Die blaue Kurve geht bei Überspannungen von etwa  $\pm 250 \text{ mV}$  in den Grenzstrom über.

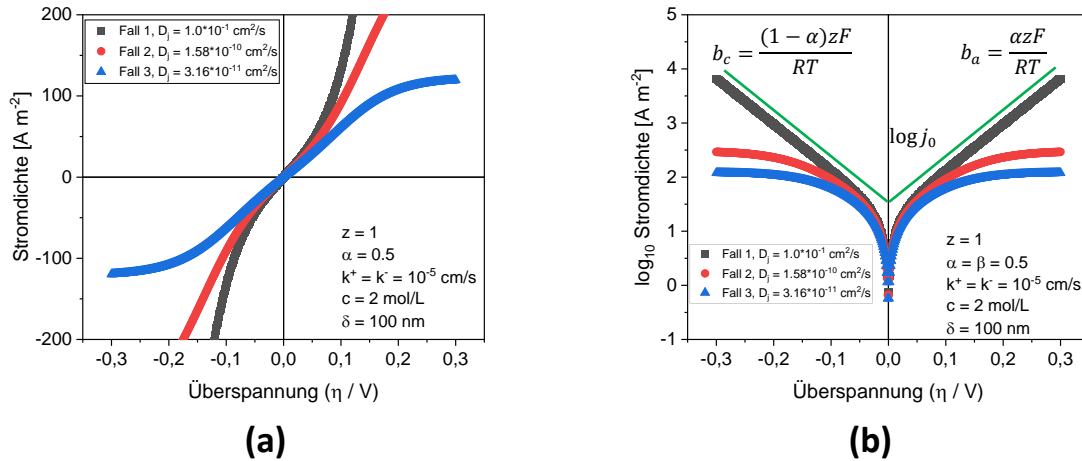


Abbildung 2-2 Berechnete Strom-Spannungskurven für gemischt diffusions- und durchtrittskontrollierte Reaktionen (a) und in der halblogarithmischen Darstellung (b). Die schwarzen Kurven zeigen eine reine durchtrittskontrollierte Reaktion.

In Gl. 2.17 ist die sog. „Tafel-Gleichung“ (nach ihrem Entdecker Julius Tafel) gezeigt.<sup>94</sup> Aus den Tafelauftragungen kann anhand der anodischen ( $b_a$ ) und kathodischen ( $b_c$ ) Tafelsteigung der Transferkoeffizient  $\alpha$  und aus dem Achsenabschnitt die Austauschstromdichte  $j_0$  berechnet werden; siehe hierzu auch die idealisierten grünen Linien in Abbildung 2-2b. Zur Auswertung von Tafelauftragungen bei hohen anodischen Überspannungen bietet sich Gl. 2.18 an. Für hohe kathodische Überspannungen muss  $\alpha$  durch  $(1-\alpha)$  ersetzt werden.

Für geringe Überspannungen ( $< 25 \text{ mV}$  um das Ruhepotential) kann die Tafel-Gleichung linearisiert werden, siehe Gl. 2.19. Dieser Ausdruck hat die Einheit eines Widerstandes und entspricht beim Gleichgewichtspotential  $E_0$  dem Durchtrittswiderstand ( $R_D$ ) von  $z$  Elektronen.<sup>94</sup>

$$\eta_j = a + b \cdot \log j = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \cdot \log j_0 + \frac{2.303RT}{\alpha z F} \cdot \log j \quad \text{Gl. 2.17}$$

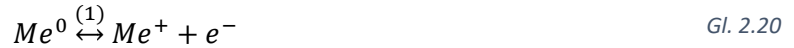
$$\log j = \log j_0 + \frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta_j \quad \text{Gl. 2.18}$$

$$R_D = \frac{RT}{z F j_0} \quad \text{Gl. 2.19}$$

## 2.2.2 Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in elektrochemischen Reaktionen

Die meisten Reaktionen, bei denen Metalle oxidiert bzw. reduziert werden, zeichnen sich durch den Transfer von mehr als nur einem Elektron aus.<sup>97–99</sup> Beispiele sind hier  $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$  oder  $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2e^-$ . Derartige Reaktionen bedingen teilweise enorme Energiemengen in der Größenordnung von einigen hundert  $\text{kJ/mol}$ .<sup>99</sup> Daher ist es anzunehmen, dass Reaktionen, die den Übergang von  $z$  Elektronen ( $z > 1$ ) erfordern, bevorzugt einen konsekutiven Übergang von je einem Elektron durchlaufen.<sup>99–101</sup>

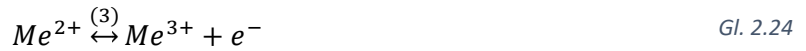
Die Oxidation eines Metalls - beispielsweise Aluminium - zu seiner dreiwertigen Spezies lässt sich in folgende Einzelschritte aufteilen (Gl. 2.20-Gl. 2.25). Zusätzlich ist für jeden Einzelschritt die jeweilige Geschwindigkeitsgleichung angegeben. Zur Vereinfachung wird ausschließlich der Elektronentransfer betrachtet. Vor- und/oder nachgelagerte chemische Schritte werden vernachlässigt.



$$j_1 = k_1^+ \cdot F \cdot c_{Me^0} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \cdot \eta_j\right) = k_1^- \cdot F \cdot c_{Me^+} \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_1)F}{RT} \cdot \eta_j\right) \quad \text{Gl. 2.21}$$



$$j_2 = k_2^+ \cdot F \cdot c_{Me^+} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \cdot \eta_j\right) = k_2^- \cdot F \cdot c_{Me^{2+}} \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_2)F}{RT} \cdot \eta_j\right) \quad \text{Gl. 2.23}$$



$$j_3 = k_3^+ \cdot F \cdot c_{Me^{2+}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_3 F}{RT} \cdot \eta_j\right) = k_3^- \cdot F \cdot c_{Me^{3+}} \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_3)F}{RT} \cdot \eta_j\right) \quad \text{Gl. 2.25}$$

$k$	Geschwindigkeitskonstante	$\eta_j$	Überspannung
$c_{Me}$	Konzentration des Metalls bzw. der Metallspezies	$j$	Teilstromdichten der jeweiligen Reaktionen

In o.g. Beispiel können nun drei mögliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte auftreten: die Oxidation/Auflösung von ursprünglichem Metall zur Intermediatspezies  $Me^+$  (1), die Weiterreaktion von der einwertigen Spezies zur zweiwertigen Spezies  $Me^{2+}$  (2) oder die Oxidation zur dreiwertigen Spezies  $Me^{3+}$  (3). Die gleichen RDS können auch für die Reduktion von dreiwertigen Metall-Kationen auftreten.

Um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in einer elektrochemischen Reaktion zu identifizieren, bietet sich der Vergleich von theoretisch berechneten Tafel-Steigungen mit experimentell bestimmten an. Nach Bockris<sup>102</sup> kann für den konsekutiven Übergang eines Elektrons die Definition der Tafel-Neigungen (in  $mV \text{ Dekade}^{-1}$ ) für den anodischen ( $b_a$ , Gl. 2.26) und kathodischen Ast ( $b_c$ , Gl. 2.27) wie folgt erweitert werden:

$$b_a = \frac{RT}{\left(\frac{\gamma_P}{\nu} + \alpha \cdot r\right) \cdot F} \cdot 1000 \quad \text{Gl. 2.26}$$

$$b_c = \frac{RT}{\left(\frac{\gamma_F}{\nu} + (1 - \alpha) \cdot r\right) \cdot F} \cdot 1000 \quad \text{Gl. 2.27}$$

$b_a$	Anodischer Ast der Tafel-Neigung	$b_c$	Kathodischer Ast der Tafel-Neigung
$\gamma_P$	Elektronenanzahl vor RDS	$\gamma_F$	Elektronenanzahl nach RDS
$r$	Elektronenanzahl während des RDS	$\nu$	Stöchiometrische Nummer
$\alpha$	Symmetriefaktor		

Hierbei bezeichnen  $\gamma_P$ ,  $\gamma_F$  und  $r$  die Anzahl an Elektronen, die vor, nach und während dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt übertragen werden. Da es sich um einen konsekutiven Ein-Elektron-Übergang handelt, wird  $r$  standardmäßig gleich eins gesetzt. Der Nenner  $\nu$  ist eine stöchiometrische Nummer, die angibt, wie oft dieser Schritt durchlaufen werden muss, damit die Gesamtreaktion einmal ablaufen kann. Die Größe  $\alpha$  bezeichnet den Symmetriefaktor (nicht mehr Transferkoeffizient, da in Summe mehr als ein Elektron übertragen wird). Wie bereits durch Böttcher et al.<sup>87</sup> gezeigt wurde, konnten durch Annahme von  $\alpha = 0,5$  theoretische Steigungen für die Al-Abscheidung & -Auflösung berechnet werden. Eine Auflistung aller möglichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritte und deren theoretischen Tafelsteigungen ist in Abbildung A 11-3 und Tabelle A 11-1 im Anhang aufgelistet.

### 2.2.3 Mechanismus der elektrochemischen Metallauflösung & Abscheidung

Bei Metallionen-Elektroden wird reversibel Metall von einer Elektrodenoberfläche ( $S$ ) aufgelöst und/oder aus dem Elektrolyten abgeschieden. Die ablaufenden Reaktionen an Metallionen-Elektroden lassen sich verallgemeinert wie folgt beschreiben (Gl. 2.28):



Der Ladungsüberträger ist in diesem Fall ein geladenes Metall-Ion. Grundlegend lässt sich die Metallauflösung und -abscheidung in folgende Reaktionsschritte unterteilen (Gl. 2.29-Gl. 2.31):<sup>103</sup>



Zunächst wird das Metallatom aus dem Gitter herausgelöst und befindet sich im Anschluss als adsorbierte Spezies ( $Me_{Ad}$ ) auf der Oberfläche (1). Anschließend erfolgt die elektrochemische Oxidation, wobei das Metallion als geladene Spezies der allgemeinen Formel  $Me_{Ad}^{z+}$  auf der Oberfläche verbleibt (2). Im Anschluss erfolgt die Solvatation ( $Me_{Solv}^{z+}$ ) mit einem Komplexbildner ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $Cl^-$  etc.) und der Abtransport in die Bulk-Lösung (3).

Während der Abscheidung wird das solvatisierte Metallion zunächst auf der Elektrodenoberfläche angelagert, elektrochemisch reduziert und anschließend in das bestehende Metallgitter eingebaut. Schematisch ist dies in Abbildung 2-3 gezeigt. Sobald ein Atom abgeschieden worden ist, dient es als Nukleationspunkt, an dem sich weitere Atome abscheiden können. Dieser Prozess kann sowohl in 2D- als auch in 3D-Richtung erfolgen.<sup>104</sup>

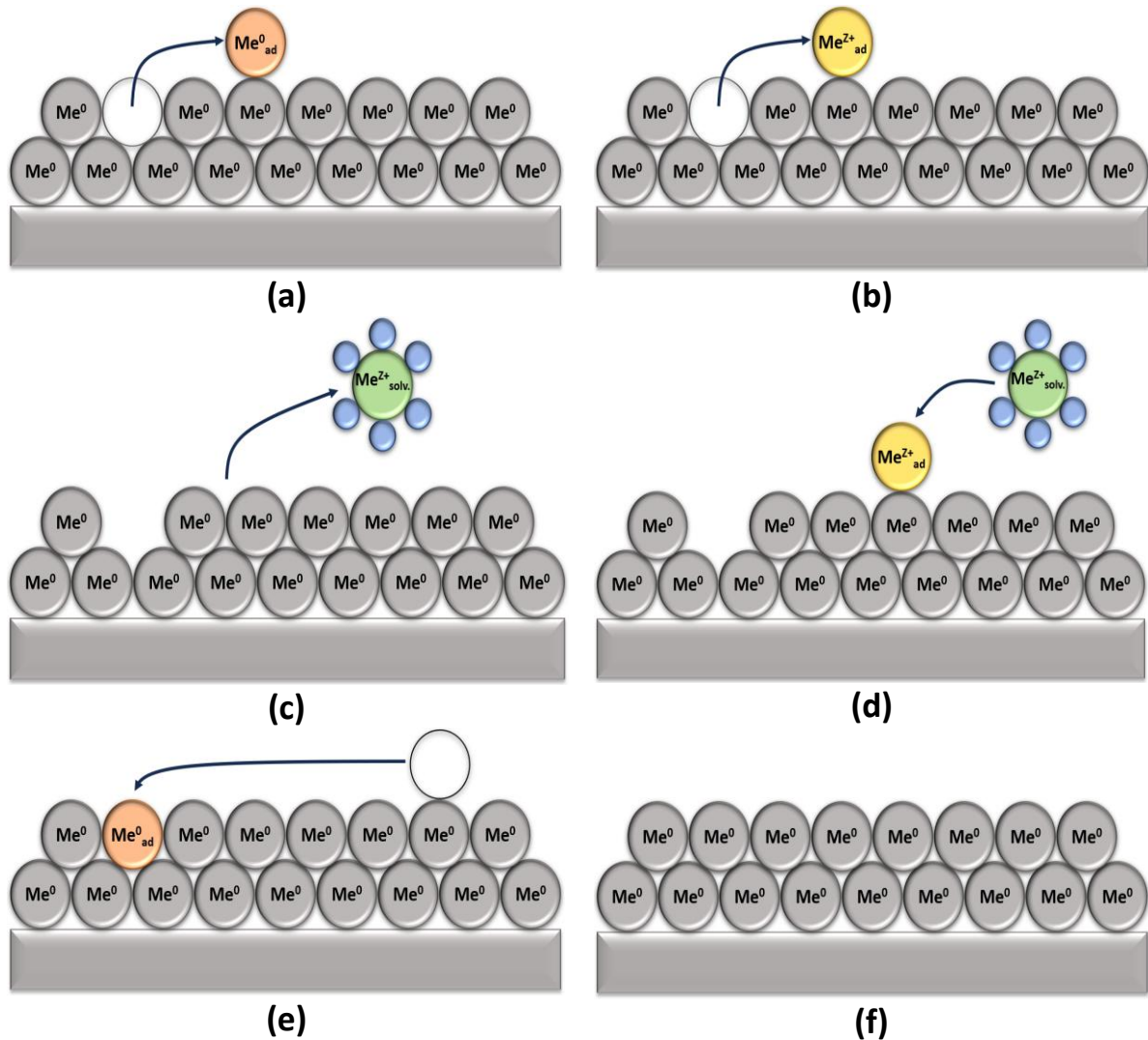


Abbildung 2-3 Schematischer Ablauf der Metallauflösung (a-c) und -abscheidung (d-f) von/auf einer Elektrodenoberfläche.

Die anodische Teilstromdichte  $j_a$ , die der Metallauflösung entspricht, lässt sich formal ausdrücken als Gl. 2.32:<sup>93,96</sup>

$$j_a = k_{Ox} \cdot c_M \cdot c_{Komplex} \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta_{j,a}\right) \quad \text{Gl. 2.32}$$

$j_a$	Anodische Teilstromdichte	$k_{Ox}$	Heterogene anodische Geschwindigkeitskonstante
$c_M$	Konzentration an adsorbierten Metallionen	$c_{Komplex}$	Komplexbildner
$z$	Wertigkeit der durchtretenden Elektronen	$\eta_{j,a}$	Anodische Überspannung

Die kathodische Teilstromdichte  $j_c$ , die der Metallabscheidung entspricht, lässt sich in gleicher Art und Weise ausdrücken (Gl. 2.33):

$$j_c = -k_{Red} \cdot c_{Ox} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \cdot \eta_{j,c}\right) \quad \text{Gl. 2.33}$$

$j_c$	Kathodische Teilstromdichte	$k_{Red}$	Kathodische Geschwindigkeitskonstante
$c_{Ox}$	Konzentration der im Komplex gebundenen Metallionen $Me^{z+}$	$\eta_{j,c}$	Kathodische Überspannung

## 2.3 Elektrochemische Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Al-Batterien bzw. zur Bestimmung der Kinetikparameter der Al-Reaktionen vorgestellt und erläutert.

### 2.3.1 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie erlaubt es, eine Elektrode abwechselnd anodisch bzw. kathodisch zu polarisieren. Der typische Aufbau für die Aufnahme von Zyklovoltammogrammen (engl. "cyclic voltammogram", CVs) besteht aus einer Arbeitselektrode (engl. „working electrode“, WE), einer Referenzelektrode (engl. „reference electrode“, RE) und einer Gegenelektrode (engl. „counter electrode“, CE). Ein exemplarischer Aufbau ist in Abbildung 2-4 gezeigt.

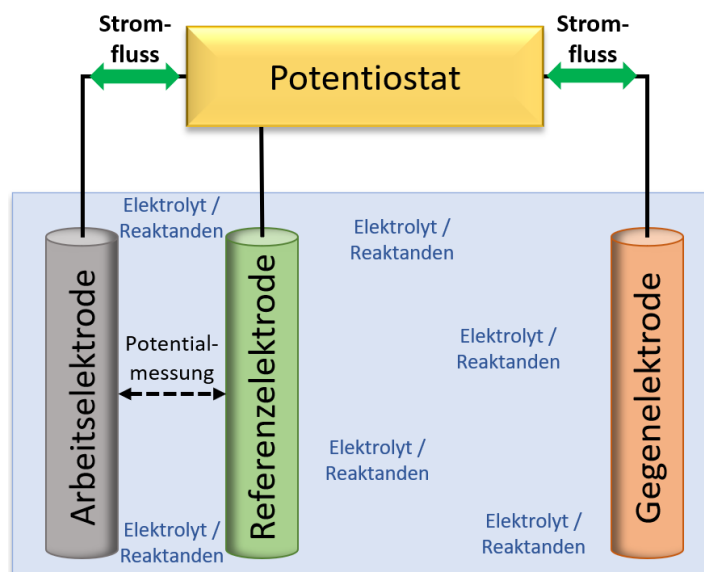
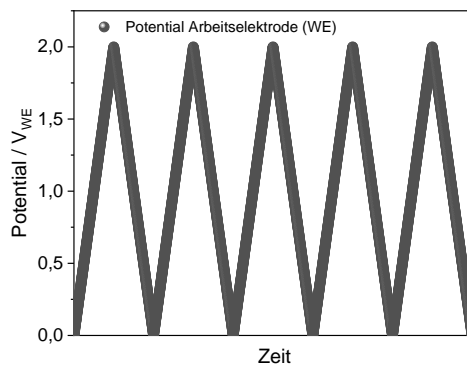
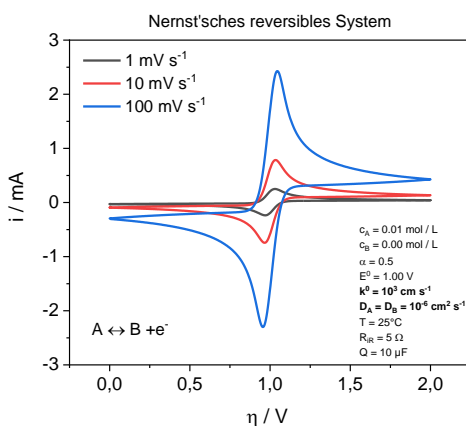


Abbildung 2-4 Schematischer Aufbau für die Zyklovoltammetrie. Die (elektro)chemischen Reaktionen finden jeweils an der Arbeits- und Gegenelektrode statt. Die Referenzelektrode ist stets stromlos und dient zur Einstellung oder Messung des Potentials der Arbeitselektrode.

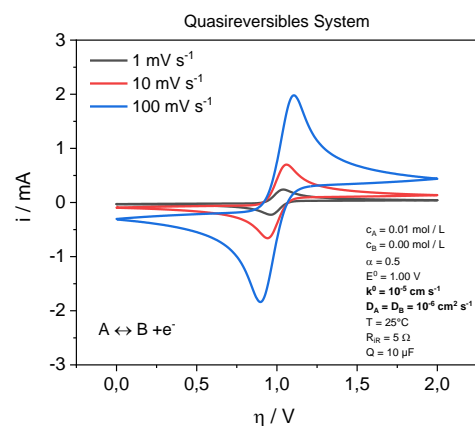
In einem CV-Experiment wird der Arbeitselektrode eine konstante Potentialänderung (Vorschubgeschwindigkeit) auferlegt ( $V s^{-1}$ ). Diese Potentialänderung wird bis zu einem definierten Umkehrpotential  $\phi$  gefahren. Als Umkehrpotential kann sowohl ein kathodisches oder anodisches Potential angefahren werden. Ein exemplarisches Beispiel eines solchen Potentialdurchlaufs ist in Abbildung 2-5a gezeigt. Hierbei wurde die Arbeitselektrode beginnend bei  $0 V$  anodisch bis zu einem Umkehrpotential von  $+2 V$  angefahren, um im kathodischen Rücklauf wieder beim zweiten Umkehrpotential von  $0 V$  zu enden. Typischerweise wird der zu untersuchende Potentialbereich so gewählt, dass irreversible oder zerstörende Prozesse (Elektrolytzersetzung, Oxidation von Elektroden etc.) außerhalb des Potentialbereiches liegen.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 2-5 Angelegte Potentialänderung über der Zeit einer Arbeitselektrode während eines Zyklovoltammetrie-Experiments (a), simuliertes Zyklovoltammogramm einer Nernst'schen reversiblen Reaktion (b) und einer quasireversiblen Reaktion (c). Die Simulation wurde mittels der Software EC-Lab (CV-SIM) der Firma Biologic durchgeführt.

Die Zyklovoltammetrie wird in nahezu jeder Veröffentlichung,<sup>39,47,50–52,105</sup> die sich mit dem Studium von Elektrodenprozessen beschäftigt, angewandt, da mit Hilfe dieser Methode qualitative Aussagen zur Reversibilität und auch zur Kinetik der beobachteten Elektrodenreaktion gemacht werden können.

Als Beispiel sind in Abbildung 2-5b & c CVs einer einfachen Redoxreaktion berechnet. Die heterogene Geschwindigkeitskonstante  $k^0$  wurde hier mit Werten zwischen  $10^3$  und  $10^{-5} \text{ cm/s}$  gewählt<sup>\*1</sup>. Die genauen Parameter sind in den jeweiligen Graphen gezeigt. Abbildung 2-5b zeigt ein sog. reversibles Zyklovoltammogramm mit Nernst'schem Verhalten.<sup>92</sup> Dieses CV zeichnet sich u.a. dadurch aus, dass das Verhältnis der anodischen und kathodischen Peakmaxima ( $i_{p,a}$  bzw.  $i_{p,c}$ ) gleich 1 ist, die Differenz der anodischen bzw. kathodischen Potentialmaxima ( $E_{p,a}$  und  $E_{p,c}$ )  $\sim 59,1 \text{ mV}/z$  entspricht ( $z$  = Anzahl an involvierten Elektronen) und dass die Strommaxima sich proportional zu dem Quadrat der Vorschubgeschwindigkeit verhalten.<sup>94</sup>

\*1 Die heterogene Geschwindigkeitskonstante  $k^0$  ergibt sich aus der Beziehung  $j_0 = Fk^0 c_{ox}^{(1-\alpha)} c_{red}^\alpha$ . Für den Fall, dass äquimolare Konzentrationen vorliegen ( $c_{ox} = c_{red} = c^*$ ) vereinfacht sich die Gleichung zu:  $j_0 = Fk^0 c^*$  mit  $j_0$  = Austauschstromdichte und  $F$  = Faraday-Konstante.

Der andere Fall sind sog. „*quasireversible*“ Reaktionen, die eine gehemmte Kinetik (ausgedrückt hier in kleinerem  $k^0$  von  $10^{-5}$  vs.  $10^3$  cm/s) aufweisen. Quasireversible Reaktionen lassen sich zum einen bei gegebener Vorschubgeschwindigkeit an einer Verbreiterung der Peakmaxima ( $E_{p,a}$  zu  $E_{p,c} \neq 59,1$  mV/z) und zum anderen an einer unproportionalen Skalierung der Strommaxima ( $i_{p,a}$  bzw.  $i_{p,c}$ ) mit dem Quadrat der Vorschubgeschwindigkeit erkennen.<sup>94</sup>

### 2.3.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und kinetischer Parameter mittels gepulster Voltammetrie

Zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und anderen wichtigen kinetischen Parametern wie der Tafelneigung und Austauschstromdichte aus gemischt diffusions- und durchtrittskontrollierten Reaktionen - wie bspw. die Abscheidung und Auflösung von Aluminium - eignet sich die gepulste Voltammetrie. Hierbei wird unterschieden zwischen galvanostatischen (Chronopotentiometrie, CP) und potentiostatischen (Chronoamperometrie, CA) Einschaltvorgängen. Bei der CP wird ein definierter Strom der Arbeitselektrode auferlegt und die resultierende Potentialantwort gemessen. Bei der CA hingegen wird ein definierter Potentialsprung auferlegt und die vor der Elektrode befindlichen elektroaktiven Spezies gemäß der angelegten Spannung (anodisch oder kathodisch) oxidiert bzw. reduziert. Obwohl der instrumentelle Aufwand für CP-Experimente geringer und die mathematische Beschreibung der Diffusionsgleichungen aufgrund eines konstanten Stroms einfacher ist, siehe hierzu Fachliteratur<sup>94</sup>, gibt es zumindest zwei große Nachteile der CP:

1. Der Einfluss der Doppelschichtkapazität während der gesamten Pulsdauer ist präsent und eine Korrektur wesentlich schwieriger
2. Die Potentialantworten können im Vergleich zu den Stromantworten bei der CA-Methode weniger definiert ausfallen.<sup>94</sup>

Um den Einfluss der Doppelschicht auf CP-Experimente zu begrenzen, wird häufig die galvanostatische Doppelpulsmethode angewandt. Hierbei erfolgt die Aufladung der Doppelschicht mit einem zunächst höheren Strom, gefolgt von einem Puls mit niedriger Stromamplitude, bei der die Potentialantwort nicht mehr von der Aufladung der Doppelschicht beeinflusst wird.<sup>94</sup> Die exakte Abstimmung der einzelnen Strompulse zueinander macht die CP zu einer sehr komplexen Methode, weswegen in dieser Arbeit ausschließlich die CA-Methode angewandt wurde. Der Einfluss der Doppelschicht begrenzt sich auf sehr kurze Zeiträume (im Bereich von einigen hundert  $\mu$ s) und die Auswertung der Stromantwort ist im Vergleich zur CP relativ einfach. Nachteilig von CA-Experimenten kann die anfänglich sehr hohe Stromantwort sein, die gesonderte Anforderung an das Equipment stellt. Bei langen Pulszeiten ( $> 20$  s) besteht zudem der Einfluss durch Konvektion.<sup>94</sup>

Der Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit vom Abstand zur Arbeitselektrode und der Zeit in CA-Experimenten lässt sich allgemein wie folgt definieren (Gl. 2.34):

$$c(x, t) = (c_j^0 - c_j^s) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_j t}}\right) \quad \text{Gl. 2.34}$$

Unter der Annahme für kleine  $x$  und der Relation:  $\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_j^0 - c_j^s}{\delta_N}$  kann der Stromverlauf bei konstant angelegtem Potential wie folgt angegeben werden (Gl. 2.35):

$$j = \frac{zF \sqrt{\frac{D_j}{\pi}} \cdot (c_j^0 - c_j^s)}{\sqrt{t}} \quad \text{Gl. 2.35}$$

Gl. 2.35 geht im Grenzstrombereich bei rein diffusionskontrollierten Reaktionen für  $c_j^s = 0$  in die bekanntere *Cottrell-Gleichung* über:

$$j(t) = \frac{zFD_j^{0,5}c_j}{\pi^{0,5}t^{0,5}} \quad \text{Gl. 2.36}$$

In Abbildung 2-6a ist der simulierte Stromdichte-Zeit-Verlauf gezeigt. Es wird deutlich, dass bei sehr kurzen Einschaltzeiten sehr hohe Ströme erreicht werden, die nach wenigen Millisekunden asymptotisch gegen Null streben. Diese anfangs sehr hohen Ströme sind nicht nur auf faradaysche Stromanteile durch die einsetzende Reaktion (Durchtrittskontrolle) verursacht, sondern insbesondere bei sehr geringen Zeiten ( $< 1 \text{ ms}$ ) auf die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht zurückzuführen.<sup>92,94</sup> Gl. 2.36 besagt zudem, dass die Stromdichte sich linear zu  $t^{-0,5}$  verhält. Mit einer solchen Auftragung (auch *Cottrell-Steigung* genannt) können zum einen diffusionskontrollierte Reaktionen erkannt und aus der Steigung der Diffusionskoeffizient  $D_j$  der Spezies  $c_j$  berechnet werden. Eine solche beispielhafte Auftragung ist in Abbildung 2-6b gezeigt.

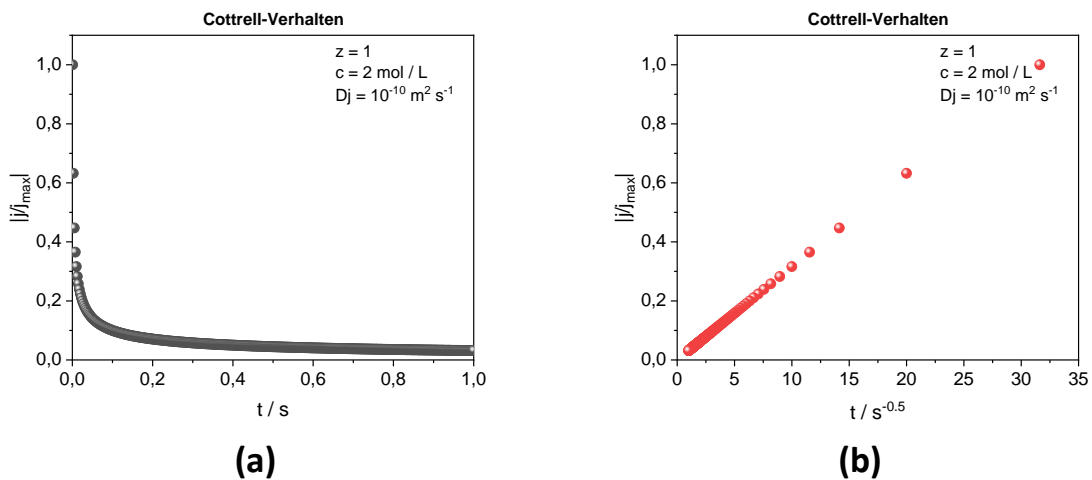


Abbildung 2-6 Stromdichte-Zeit-Verlauf in Abhängigkeit der Zeit  $t$  (a) und Cottrell-Auftragung der relativen Stromdichte gegen  $t^{-0,5}$  (b).

Für quasireversible Reaktionen kann die CA genutzt werden, um aus den erhaltenen Stromantworten den durchtrittskontrollierten Teil des Stromes vom diffusionskontrollierten zu trennen. Die Herleitung kann der gängigen Fachliteratur entnommen werden.<sup>94</sup> Unter der Annahme, dass die beobachtete Reaktion dem Butler-Volmer-Modell genügt, lässt sich die Stromantwort bei einer beliebigen Überspannung in Abhängigkeit der Zeit ( $t$ ) wie folgt ausdrücken (Gl. 2.37):<sup>94</sup>

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} \cdot \eta_j\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \cdot \eta_j\right) \right] \cdot \exp(H^2 t) \cdot \operatorname{erfc}(Ht^{0,5}) \quad \text{Gl. 2.37}$$

Hierbei entspricht der Substituent  $H$  dem diffusionskontrollierten Stromanteil (Gl. 2.38):

$$H = \frac{j_0}{F} \left[ \frac{\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta_j\right)}{c_{Ox}^0 D_{Ox}^{0,5}} - \frac{\exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \cdot \eta_j\right)}{c_{Red}^0 D_{Red}^{0,5}} \right] \quad \text{Gl. 2.38}$$

Gl. 2.37 enthält somit den durchtrittskontrollierten Teil der Stromantwort und den diffusionskontrollierten Teil. Durch Linearisieren des diffusionskontrollierten Anteils mit Gl. 2.38 lässt sich Gl. 2.37 vereinfachen zu Gl. 2.39:<sup>94</sup>

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta_j\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \cdot \eta_j\right) \right] \cdot \left(1 - \frac{2Ht^{0,5}}{\pi^{0,5}}\right) \quad \text{Gl. 2.39}$$

Aus Gl. 2.39 ist ersichtlich, dass der diffusionsbereinigte, rein durchtrittskontrollierte Stromanteil aus dem Achsenabschnitt von  $j$  vs.  $t^{0,5}$  erhalten werden kann. Führt man diese Versuchsreihe für eine Serie von anodischen & kathodischen Potentialsprüngen durch (siehe hierzu Abbildung 2-7a), so kann die Auswertung der Tafelsteigung und Austauschstromdichte in der halblogarithmischen Darstellung von  $\log j$  vs.  $\eta$  (Abbildung 2-7b) erfolgen. Wie in Abbildung 2-7a gezeigt, unterteilt sich die gemessene Stromantwort für die hier exemplarisch dargestellten anodischen Potentiale in drei Bereiche:

- (I). Einstellung des gewünschten Potentials  $t^{0,5} \sim < 0.2 \text{ s}^{0,5}$
- (II). Durchtrittskontrollierter Strombereich  $t^{0,5} \sim < 0.6 > 0.2 \text{ s}^{0,5}$
- (III). Diffusionskontrollierter Strombereich  $t^{0,5} \sim > 0.6 \text{ s}^{0,5}$

Die Einstellung des gewünschten Potentials dauerte immer annähernd  $\sim 40 \text{ ms}$ , was durch den eingesetzten Potentiostaten geräteseitig bedingt war. Aufgrund der langen Einstellzeiten konnte der Einfluss der Doppelschicht vernachlässigt werden.

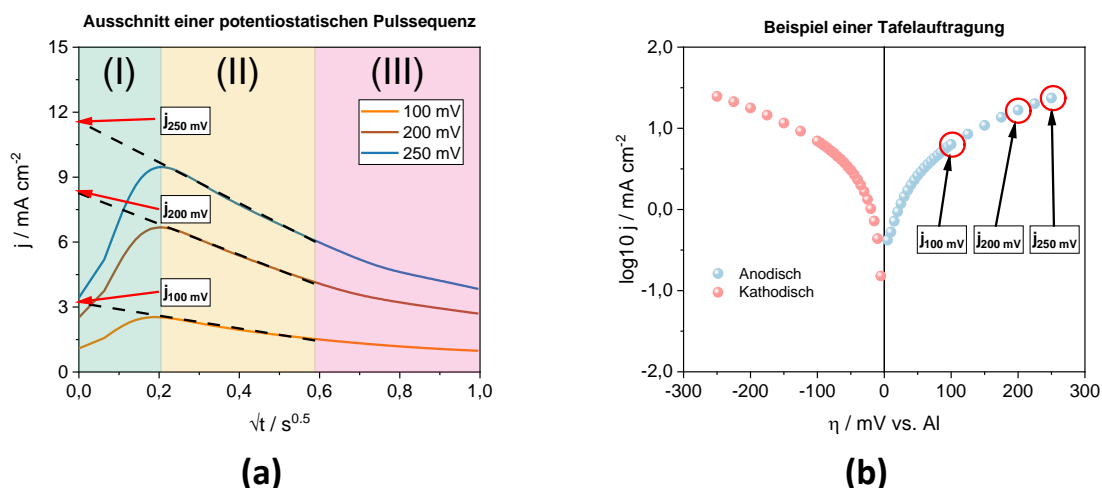


Abbildung 2-7 Beispielhafte Darstellung zur Auswertung von einer gepulsten Voltammetrie-Sequenz und Ermittlung des durchtrittskontrollierten Stroms (a) und aus diesen Werten ermittelte Tafelauftragung (b).

### 2.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eignet sich insbesondere, um den Ladungsdurchtritts- bzw. Transportwiderstand an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zu studieren.<sup>106</sup>

Hierbei kann mittels einer frequenzabhängigen Modulation die Scheingröße des Wechselstromwiderstands, genannt Impedanz, bestimmt werden.

Bei potentiostatischen Impedanzmessungen (meist PEIS genannt) wird dem zu untersuchenden System (Messzelle, Batterie, etc.) eine sinusförmige Störung (Wechselspannung) von wenigen  $mV$  aufgeprägt, entsprechend Gl. 2.40. Hierbei entspricht  $U$  dem zeitunabhängigen Potential (beispielsweise ein angelegtes Potential an der Arbeitselektrode) und  $\Delta U$  der aufgelegten sinusoidalen Potentialamplitude.<sup>106</sup>

$$U = U + |\Delta U| \cos(\omega t) \quad \text{Gl. 2.40}$$

Diese Wechselspannung führt im System zu einer Stromanregung gemäß Gl. 2.41. Hierbei entspricht  $I$  wieder dem zeitunabhängigen Strom,  $\Delta I$  der Stromantwort durch die aufgelegte Wechselspannung und dem Phasenwinkel  $\phi$ .<sup>106</sup>

$$I = I + |\Delta I| \cos(\omega t + \phi) \quad \text{Gl. 2.41}$$

Aus dieser Stromantwort lässt sich nun die Impedanz ( $Z$ ) bestimmen. Allgemein lässt sich die Impedanz als Summenwert aus einem Realteil ( $Z_{Real}$ ) und einem imaginären Anteil ( $Z_{Imag}$ ) der Wechselstromwiderstände mit folgender Gleichung (Gl. 2.42) beschreiben. Hierbei ist  $j = \sqrt{-1}$ .<sup>106</sup>

$$Z = Z_{Real} + jZ_{Imag} \quad \text{Gl. 2.42}$$

Impedanzspektren können entweder durch grafische Methoden oder Anfitzen von Reihen- und Parallelschaltungen von Schaltkreiskomponenten wie Widerständen, Kondensatoren, Konstant-Phasen-Elementen (CPE, engl. „constant-phase elements“) und speziellen für die EIS entwickelten Modellkomponenten zur Beschreibung von Diffusionswiderständen (Warburg-Impedanzen) quantitativ ausgewertet werden.

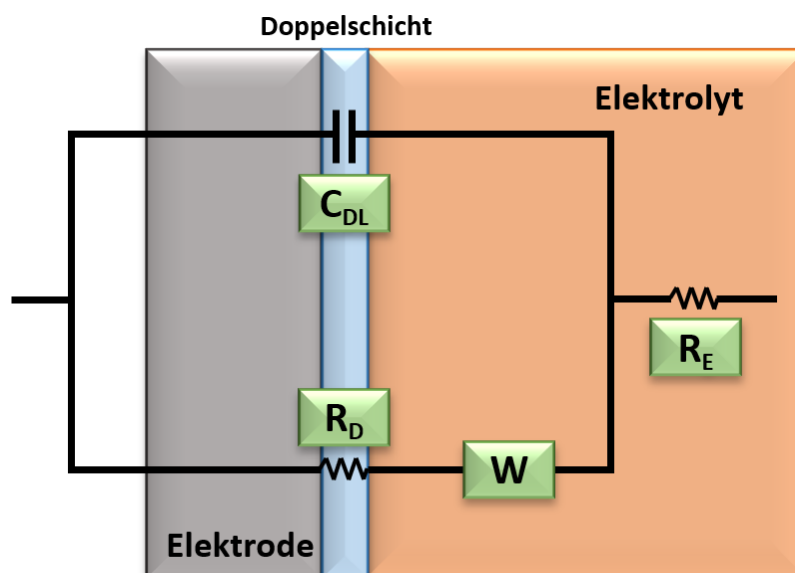


Abbildung 2-8 Schematische Darstellung eines Ersatzschaltbildes einer beliebigen Elektrode in einem beliebigen Elektrolyten und zugehöriger Elektrodenprozesse.

Abbildung 2-8 zeigt schematisch eine Elektrode in einem Elektrolyten. Der Elektrolytwiderstand ( $R_E$ ) wird als rein Ohm'scher Widerstand angesehen. Mögliche Diffusionsprozesse aus dem Elektrolyten hin zur Elektrodenoberfläche lassen sich mit Warburg-Modellen beschreiben ( $W$ ). Vor der

Elektrodenoberfläche befindet sich die Doppelschicht ( $C_{DL}$ ) mit zugehörigem Ladungstransferwiderstand ( $R_D$ ). Die Parallelschaltung eines Kondensators mit einem Widerstand wird üblicherweise als RC-Glied bezeichnet. Oben gezeigte Abbildung stellt den typischen *Randles-Circuit* dar. Mit Hilfe dieses Schaltbildes lassen sich einfachste elektrochemische Prozesse darstellen und quantitativ auswerten. Die Gesamtimpedanz  $Z$  aus Abbildung 2-8 lässt sich, unter der Annahme eines ungehinderten Stofftransports, wie folgt beschreiben (Gl. 2.43):<sup>106</sup>

$$Z = R_E + \frac{R_D}{1 + j\omega R_D C_{DL}} \quad \text{Gl. 2.43}$$

Hierbei lassen sich folgende Grenzwerte festhalten:

$$Z_{\lim \omega \rightarrow \infty} = R_E$$

$$Z_{\lim \omega \rightarrow 0} = R_D + R_E$$

Bei sehr hohen Frequenzen ( $\omega \rightarrow \infty$ ) geht der Wert des RC-Gliedes gegen Null und die gemessene Impedanz entspricht im Wesentlichen dem Elektrolytwiderstand und den Kontaktierungswiderständen. Bei niedrigen Frequenzen ( $\omega \rightarrow 0$ ) entspricht die gemessene Impedanz der Summe aus dem Elektrolyt- und Ladungstransferwiderstand. Impedanzspektren lassen sich entweder in der sog. Nyquist-Darstellung abbilden (Abbildung 2-9a) oder in der Bode-Form (Abbildung 2-9b).

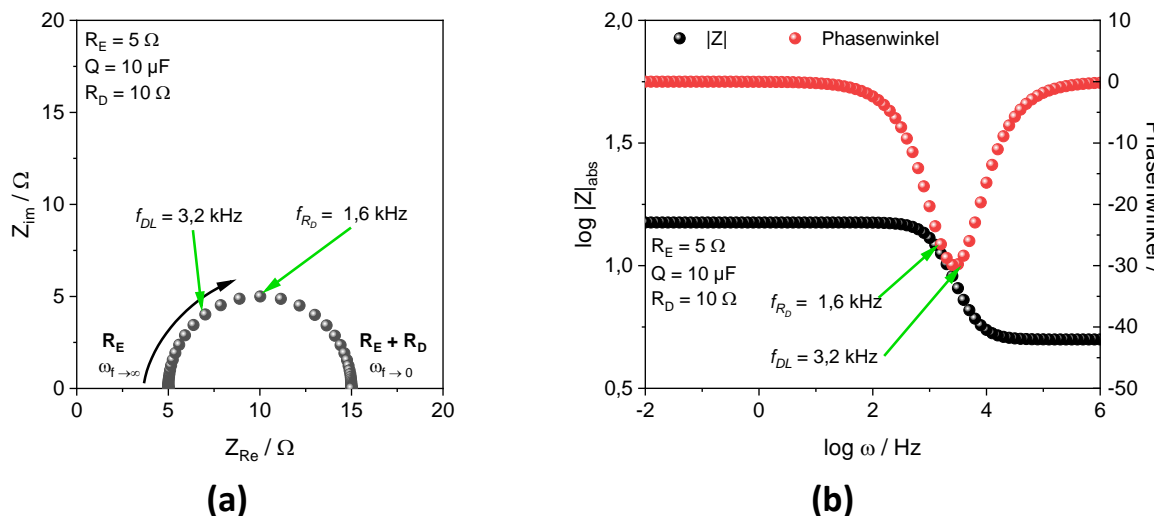


Abbildung 2-9 Darstellungsformen von Impedanzspektren einer durchtrittskontrollierten Reaktion in der Nyquist- (a) und Bode-Darstellung (b).

Im Nyquist-Graph ist auf der Abszisse der Realteil der gemessenen Impedanz aufgetragen und auf der Ordinate der Imaginärteil. Die charakteristische Frequenz der Doppelschicht ( $f_{DL}$ ) ist hier mit  $3,2 \text{ kHz}$  markiert und die des Ladungstransferwiderstands ( $f_{RD}$ ) mit  $1,6 \text{ kHz}$ , was dem Maximalwert des Halbkreises entspricht, siehe Gl. 2.44. Hierbei ist  $\tau_{DL}$  die Zeitkonstante der Doppelschicht. Um ( $f_{RD}$ ) zu erhalten, ist  $R_E$  durch  $R_D$  in Gl. 2.44 zu ersetzen.

$$f_{DL} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \tau_{DL}} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot C_{DL} \cdot R_E} \quad \text{Gl. 2.44}$$

$f_{DL}$  Frequenz der Doppelschicht =  $3,2 \text{ kHz}$   
 $\tau_{DL}$  Zeitkonstante der Doppelschicht

$f_{RD}$  Frequenz des Ladungstransferwiderstands =  $1,6 \text{ kHz}$   
 $R_E$  Elektrolytwiderstand

In der Bode-Auftragung wird auf der Abszisse die Frequenz und auf den Ordinaten der Betrag der Impedanz  $|Z|_{abs}$  bzw. die Phasenverschiebung aufgetragen. Wie bereits erwähnt, wird bei hohen Frequenzen (MHz bis 10 kHz) der Elektrolytwiderstand und Kontaktierungswiderstand gemessen (Phase  $\approx 0^\circ$ ). Darauf folgt der Einfluss der Doppelschicht und des Kondensators; siehe die Frequenzabhängigkeit des Kondensators aus Gl. 2.43. Dies ist mit einer Phasenverschiebung verbunden (einigen kHz bis hundert Hz). Im Bereich kleiner Frequenzen von  $< 100$  Hz dominiert der Widerstand aus dem Ladungstransferwiderstand  $R_D$ . Auch hier ist die Phase wieder bei null Grad.

Ist der Massentransport der elektroaktiven Spezies bestimmend, so kann das Impedanzspektrum durch das Hinzufügen eines Warburg-Elements angepasst werden.

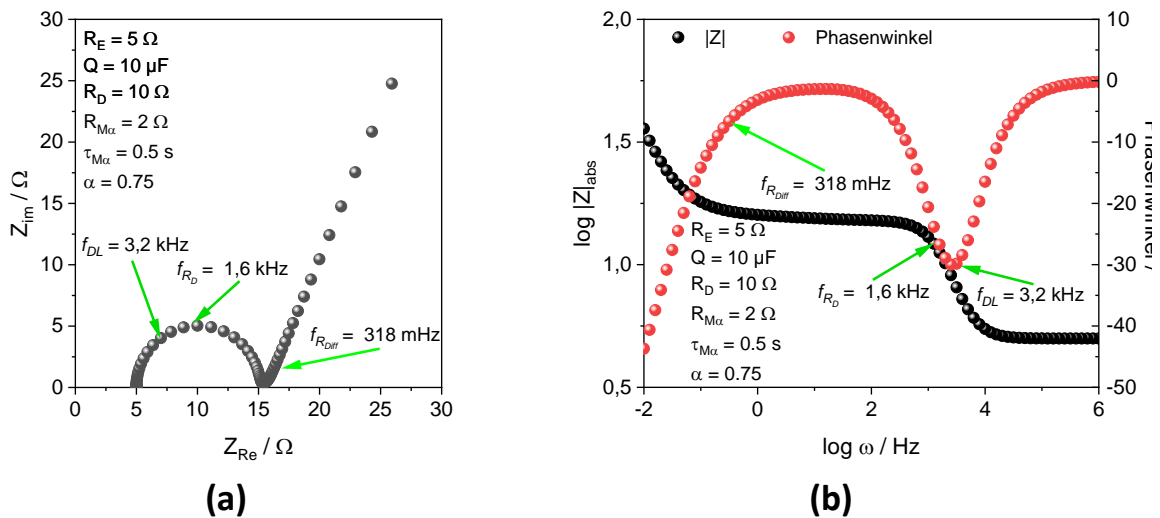


Abbildung 2-10 Schematische Darstellung einer diffusionskontrollierten Reaktion mit einem Warburg-Element für lineare Diffusion bestimmter Länge ( $M_\alpha$ ) in der Nyquist-Darstellung (a) und Bode-Darstellung (b).

Ein Beispiel sei die Nyquist-Darstellung in Abbildung 2-10a und die Bode-Darstellung Abbildung 2-10b für eine derartige diffusionskontrollierte Reaktion. Im Nyquist-Diagramm schließt sich nach dem Halbkreis, der nahezu identisch mit dem aus Abbildung 2-10a ist, ein linear ansteigender Bereich an, der dem Diffusionspart zuzurechnen ist. Hierbei sei erwähnt, dass es sich um ein spezielles Element handelt, das insbesondere zur Modellierung von Interkalationsprozessen (engl. „finite-space Warburg“) verwendet wird.<sup>39,107,108</sup>

Dieses modifizierte Warburg-Element ( $M_\alpha$ ) lässt sich wie folgt beschreiben (Gl. 2.45):

$$Z_{M_\alpha}(f) = R_{M_\alpha} \left( \frac{\coth(\tau_{M_\alpha} \cdot j \cdot \omega)^{\frac{\alpha}{2}}}{(\tau_{M_\alpha} \cdot j \cdot \omega)^{\frac{\alpha}{2}}} \right) \quad \text{Gl. 2.45}$$

$Z_{M_\alpha}$	Impedanz des Warburg-Elements	$R_{M_\alpha}$	Diffusionswiderstand
$\tau_{M_\alpha}$	Charakteristische Diffusions-Zeitkonstante	$\alpha$	Faktor der Steigung der Geraden

Bei einer klassischen Warburg-Impedanz steigt der Ast mit  $45^\circ$  an. In der Realität wird dieses Verhalten jedoch selten beobachtet und der Ast beschreibt Werte zwischen  $30 - 70^\circ$ .<sup>39</sup>

Durch das Bestimmen der Zeitkonstante  $\tau_d$  kann, bei bekannter oder abgeschätzter Elektrodendicke  $d$ , der Diffusionskoeffizient  $D_j$  der interkalierenden Spezies  $x_j$  in das Gitter bestimmt werden (Gl. 2.46):

$$\tau_d = \frac{d^2}{D_j}$$

Gl. 2.46

Die charakteristische Frequenz dieses Elements ( $f_{R, Diff}$ ) beträgt 318 mHz und ist in der Abbildung 2-10 eingetragen.

In der Bode-Auftragung (Abbildung 2-10b) wird bei hohen Frequenzen der Elektrolytwiderstand gemessen. Darauf folgt der Bereich der Doppelschichtkapazität (bis etwa 100 Hz). Hier schließt sich nun ein Plateau an, welches dem Elektronendurchtritt zugeordnet werden kann (100 Hz bis etwa 1 Hz). Bei geringeren Frequenzen (< 1 Hz) dominiert nun das Diffusionselement, was mit einem Abfall der Phase verbunden ist. Somit lassen sich allgemein folgende Abschnitte definieren (Tabelle 2-1):

Tabelle 2-1 Übersicht von Elektrodenprozessen & Eigenschaften und zugehöriger Frequenzbereich.

Frequenzbereich	Elektrodenprozesse / Eigenschaften
MHz bis kHz	Kontaktierung, Elektrolytwiderstand
kHz bis Hz	Ladungstransfer, Doppelschichtkapazität
Hz bis μHz	Diffusion im Elektrolyten / Diffusion in Festkörpern

Die Impedanzspektroskopie ist eine der mittlerweile am häufigsten genutzten Charakterisierungsmethoden in der Elektrochemie. Hierzu zählen u.a. Studien zur „solid-electrolyte interface, SEI“<sup>109-111</sup>, zur Grenzfläche zwischen Elektrode und Festkörper-Elektrolyt,<sup>112,113</sup> zum Ladungstransfer in Li-Ionen Batterien,<sup>114,115</sup> sowie Aussagen zum „state-of-health, SoH“ und „state-of-charge, SoC“ von Li-Ionen Batterien.<sup>116-118</sup> In dieser Arbeit wurde die Impedanzspektroskopie zur Beurteilung der Kinetik von Elektrodenprozessen an der Al-Anode eingesetzt.

## 2.4 Physikalische & optische Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten physikalischen sowie die optischen Methoden dargestellt.

### 2.4.1 Ramanspektroskopie

Im Folgenden werden die Grundlagen und Anwendungsbereiche der Ramanspektroskopie erläutert.

#### 2.4.1.1 Allgemeine Beschreibung des Raman-Effekts

Der Raman-Effekt, benannt nach dem späteren Nobelpreisträger *Chandrasekhara Venkata Raman*, ist eine quantenmechanische Beschreibung der unelastischen Streuung von monochromatischem Licht an Molekülen, wobei die Energie des einfallenden und des gestreuten Lichts sich unterscheiden.<sup>119</sup> Bei der Ramanspektroskopie können durch Interaktion des einfallenden monochromatischen Lichts mit der Probe drei Effekte beobachtet werden: Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung.<sup>119,120</sup> Abbildung 2-11 zeigt die Energieniveaus, wie sie für die einzelnen Effekte auftreten. Bei der elastischen Rayleigh-Streuung wird ein Photon auf ein angeregtes Niveau angehoben und das gestreute Photon fällt auf das gleiche Energieniveau ab. Somit sind der Anfangs- und Endzustand identisch. Im Falle der

Stokes-Streuung wird ein Photon angeregt und fällt anschließend auf ein um den Energiebetrag  $\hbar\omega_i$  erhöhtes, angeregtes Energieniveau ab. Bei der Anti-Stokes-Streuung wird ein bereits um den Energiebetrag  $\hbar\omega_i$  angeregtes Photon auf ein virtuelles Energieniveau angehoben und fällt dann auf das Grundenergieniveau ab.

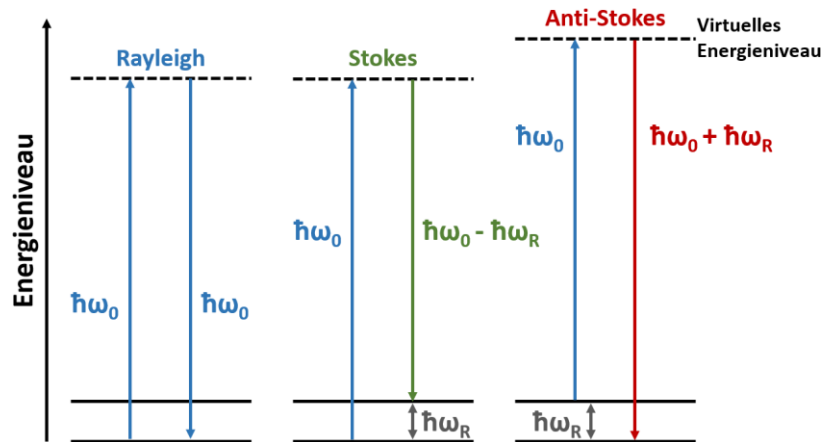


Abbildung 2-11 Schematische Darstellung der Energiediagramme für Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung.<sup>120</sup>

Da der Boltzmann-Verteilung nach der Grundzustand deutlich häufiger anzutreffen ist (Stokes) als energetisch angeregte Zustände (Anti-Stokes), wird üblicherweise in Ramanspektren die Stokes-Streuung beobachtet. Statistisch gesehen wird eines von 100 Millionen Photonen unelastisch angeregt, sodass besondere Anforderungen an die Aufzeichnung von Ramanspektren gestellt werden.<sup>120</sup>

#### 2.4.1.2 Anwendungen der Ramanspektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine unverzichtbare Untersuchungsmethode zur Bestimmung von Defekten in Kristallgittern<sup>121-124</sup> und zur Bestimmung der Kristallitgröße<sup>125-128</sup> von Kohlenstoffen (Graphene, Graphite, nichtgraphitische Kohlenstoffe etc.). Ramanspektren von Graphiten und Graphenen weisen drei charakteristische Hauptpeaks auf. Bei etwa  $1580\text{ cm}^{-1}$  wird der sog. G-Peak beobachtet. Dieser Peak entsteht durch die  $E_{2g}$  Phonon-Mode im Zentrum der Brillouin-Zone.<sup>129</sup> Im Bereich von etwa  $1350\text{ cm}^{-1}$  kann ein weiterer Peak ausgemacht werden (D-Peak). Dieser Peak wird häufig mit Defekten im Kristallgitter in Verbindung gebracht und entspricht einer Raman-Aktivität der  $A_1$ -Mode am K-Punkt der Brillouin-Zone aufgrund des Verlustes der translationalen Symmetrie.<sup>119,129,130</sup> Im Bereich von etwa  $2700\text{ cm}^{-1}$  wiesen graphitische Systeme einen weiteren Peak auf. In der Literatur kommt es hierbei häufig zur Verwechslung, da dieser entweder mit (G') oder (2D) bezeichnet wird.<sup>119</sup> Dieser Peak kann als Peak zweiter Ordnung des D-Peaks angesehen werden und ist auf eine nicht-entartete  $A_1$ -Mode am K-Punkt der Brillouin-Zone zurückzuführen.<sup>129</sup> Im Gegensatz zum D-Peak erfordert er keine Defekte, um aktiviert zu werden und ist dementsprechend auch in hochkristallinen, defektfreien Graphiten bzw. monolagigen Graphenen sichtbar.<sup>129</sup> Ein Beispiel für ein typisches Ramanspektrum von einem natürlichen Graphit kann Abbildung 2-12 entnommen werden.

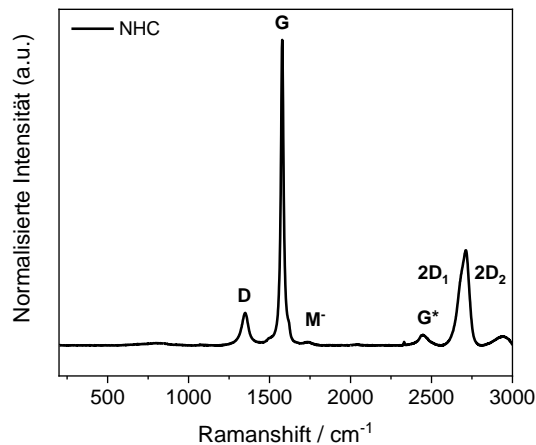


Abbildung 2-12 Beispielhaftes Ramanspektrum von natürlichem Graphit (NHC = Natural High-Conductive Graphite) mit einem 532 nm Laser aufgenommen.

Da die D-Bande mit Defekten an Kanten bzw. Korngrenzen verknüpft ist, besteht die Möglichkeit, aus dem Verhältnis der Intensitätswerte der G- und D-Bande die mittlere laterale Ausdehnung der Kristallite  $L_A$  zu berechnen. Hierbei gilt es zwischen zwei Randbedingungen zu unterscheiden. Die erste besitzt Gültigkeit für kleine Kristallite ( $< 2 \text{ nm}$ ). Diese wurde erstmals von Ferrari & Robertson<sup>131</sup> aufgestellt und verknüpft das Verhältnis der D- und G-Bande mit dem Quadrat der lateralen Ausdehnung:

$$\frac{I_D}{I_G} \approx L_A^2 \quad \text{Gl. 2.47}$$

$I_D$  Intensitätswert der D-Bande  
 $I_G$  Intensitätswert der G-Bande

$L_A$  Laterale Ausdehnung der Kristallite

Für größere Kristallite bietet sich die Approximation nach Tuinstra & König<sup>130</sup> an, nach deren Approximation sich die laterale Ausdehnung invers zu dem Intensitätsverhältnis verhält:

$$\frac{I_D}{I_G} \approx \frac{1}{L_A} \quad \text{Gl. 2.48}$$

Für graphitische Systeme wie Naturgraphit bietet sich aufgrund der größeren Partikel- und Kristallitgrößen die Auswertung nach Gl. 2.48 an, während für nichtgraphitische & amorphe Kohlenstoffe die Auswertung nach Gl. 2.47 zu bevorzugen ist. Neuere Untersuchungen legen nahe, dass für große Defektanteile auch eine Deconvolution des gemessenen Ramanspektrums notwendig sein kann und die rechnerisch bestimmte Halbwertsbreite der Peaks (FWHM) mit Literaturdaten verglichen werden sollte.<sup>121,127,128</sup> Hintergrund hierfür ist die Tatsache, dass punktuelle Defekte innerhalb der Kristallite bei kleiner werdenden  $L_A$  verhältnismäßig größeren Einfluss auf das erhaltene Spektrum haben. Bei kleinen Kristalliten ist der Abstand zwischen punktuellen Defekten kleiner als die laterale Kristallitgröße  $L_A$  und somit wird das Spektrum mehrheitlich von den Punkt-Defekten bestimmt, anstelle der Defekte an der Kristallitgrenze. Dies lässt sich beispielhaft an Abbildung 2-13 zeigen. Hierbei handelt es sich um einen Kristallit aus Graphit, erkennbar an der hexagonalen Kristallstruktur. Die laterale Ausdehnung ( $L_A$ ) ist durch den orangefarbenen Pfeil gekennzeichnet. Mögliche Defekte können nun an der Kristallitgrenze oder innerhalb des Kristallits auftreten (blaue Kreise). Die grüne Linie beschreibt den Abstand zwischen den Punktdefekten ( $L_D$ ).

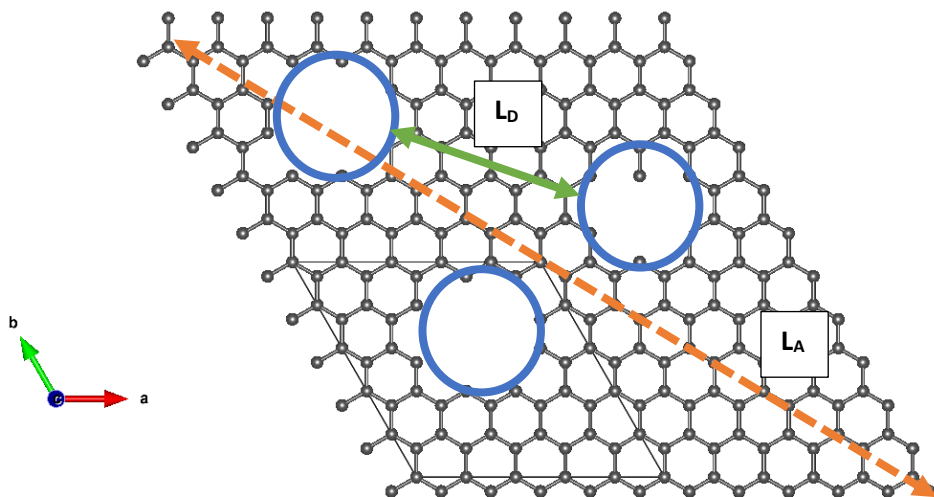


Abbildung 2-13 Exemplarische Darstellung eines Graphit-Kristallits mit lateraler Ausdehnung ( $L_A$ , orange gestrichelte Linie) und punktuellen Defekten innerhalb (blaue Kreise). Der Abstand zwischen den Punktdefekten ist mit ( $L_D$ , grüne Linie) gekennzeichnet.

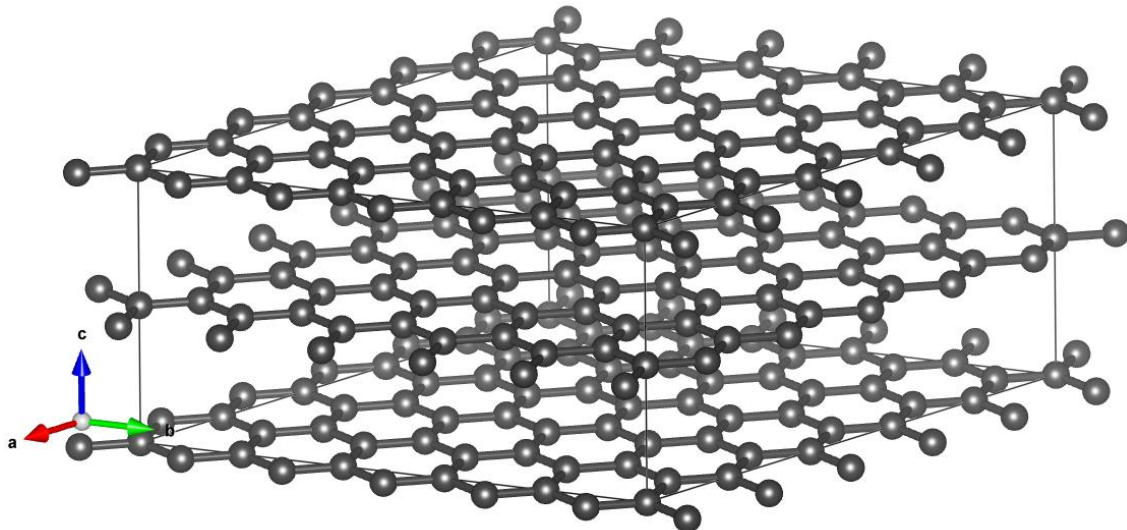
## 2.4.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Bei der Röntgenbeugung (engl. „X-Ray Diffraction“, XRD) wird ein Röntgenstrahl an einem Kristallgitter reflektiert. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wird häufig eine Cu-Kathode verwendet. Diese Kupfer- $K_\alpha$ -Strahlung hat eine charakteristische Wellenlänge von  $1,54 \text{ \AA}$  und hat somit Wellenlängen, die wenigstens in den Bereich typischer Atomabstände hinein reichen. In dieser Arbeit wurde die Röntgenbeugung mittels der sog. Bragg-Brentano-Anordnung gemessen. Hierbei bewegen sich die Röntgenquelle und der Detektor mit definierten Schrittweiten im Halbkreis über eine fixierte Pulverprobe. Interferiert die eingestrahelte Wellenlänge (oder das ganzzahlige  $n$ -Vielfache der Wellenlänge) mit den Netzebenen im Kristallgitter gemäß dem *Bragg'schen* Gesetz aus Gl. 2.49, so können, je nach Orientierung der Probe, die charakteristischen Reflexwinkel beobachtet werden. Hier beschreibt  $\lambda$  die Wellenlänge des eingestrahlichten Lichts,  $\sin \theta$  den Reflexionswinkel und  $d$  ist der charakteristische Abstand zwischen zwei Netzebenen der beispielsweise für die senkrechte  $c$ -Achse des hexagonalen Graphits  $3,35 \text{ \AA}$  (entsprechend  $c/2$  der Einheitszelle) beträgt, siehe Abbildung 2-14.

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Gl. 2.49

Die Intensität eines Reflexes kann durch weitere Faktoren wie Extinktion, Absorption von Röntgenstrahlung und dem Flächenhäufigkeitsfaktor beeinflusst werden. Der Flächenhäufigkeitsfaktor beschreibt die Anzahl an symmetriegleichen Netzebenen, die ein gemeinsames Signal im Detektor erzeugen. Ein weiterer entscheidender Faktor ist der Strukturfaktor. Er beinhaltet sämtliche Informationen aus der Elementarzelle. Um Informationen wie Ausdehnung von Kristallen zu bestimmen, kann die Breite des korrespondierenden Reflexes herangezogen werden. Dies wurde u.a. durch Patterson<sup>132</sup> und Scherrer<sup>133</sup> gezeigt.



(a)

Abbildung 2-14 Kristallstruktur von hexagonalem Graphit mit den Zellparametern  $a = 2,456 \text{ \AA}$  und  $c = 6,696 \text{ \AA}$ . Die Darstellung erfolgte mittels VESTA®.

### 2.4.3 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie (TGA) ist eine Technik, bei der die Massenzunahme oder -abnahme ( $\Delta m$ ) der Probe in Abhängigkeit eines zeitlichen Temperaturgradienten  $dT/dt$  aufgezeichnet wird. Hierbei wird grundsätzlich zwischen zwei Betriebsmodi unterschieden:

1. Die „*Differential Thermal Analysis*“ (DTA)
2. Die „*Differential Scanning Calorimetry*“ (DSC).

Die Bezeichnung „*Differential*“ bedeutet, dass die Probe gegen eine Referenzprobe vermessen wird. Dies hat den Vorteil, dass mögliche thermische Effekte, die aus der Temperaturerhöhung resultieren, eliminiert werden können. Typischerweise wird die Probe bis Temperaturen über  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Da in dieser Arbeit hauptsächlich die DTA-Methode zur Charakterisierung von Kohlenstoffen angewandt wurde, wird im Folgenden nur auf diese im Detail eingegangen. Mit Hilfe der DTA lassen sich beispielsweise Zersetzungen von Kohlenstoffen oder Polymeren und relevante Parameter wie den Trockenverlust, den Anteil an flüchtigen Komponenten und Umwandlungsprozesse untersuchen. Insbesondere bei der Synthese von porösen Kohlenstoffen für diverse Anwendungen wie Superkondensatoren,<sup>134–142</sup> Batterien<sup>65,143–151</sup> und Katalysatoren<sup>62</sup> etc. wird die TGA standardmäßig angewendet.

### 2.4.4 Physisorption - Oberflächenmessungen

Grundsätzlich wird zwischen zwei Arten der Adsorption an ein Substrat unterschieden. Bei der sog. *Physisorption* adsorbiert das Molekül durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen an der Oberfläche oder durch Dipol- oder Dispersionswechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen sind relativ schwach. Diese Adsorptionenthalpien liegen meist in den Größenordnungen von Kondensationsenthalpien. Bei der *Chemisorption* hingegen geht das Adsorbat eine starke Bindung durch Knüpfen von kovalenten Bindungen ein. Aufgrund der deutlich höheren Bindungsenthalpie an das Substrat kann das adsorbierte Molekül dabei zerstört werden.<sup>152,153</sup> In dieser Arbeit wurden karbonisierte Kohlenstoffe mittels Argon-Physisorption untersucht, um charakteristische Größen wie die spezifische Oberfläche

---

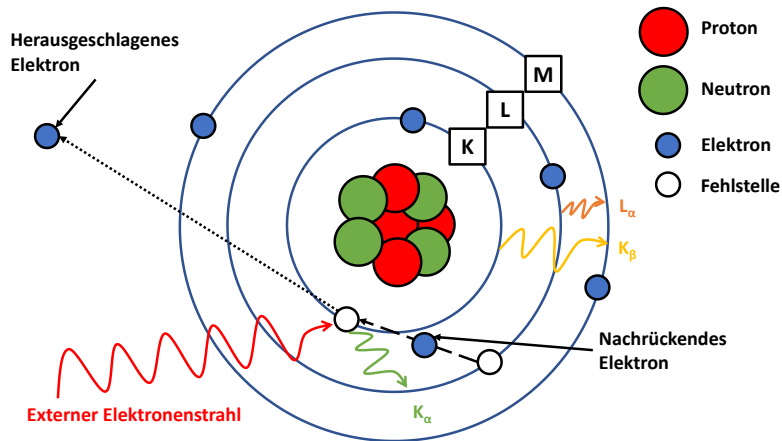
und Porengrößenverteilungen zu bestimmen. Da die synthetisierten Kohlenstoffe zumeist gemischt mikro-mesoporös waren, mussten unterschiedliche Ansätze zur Interpretation der erhaltenen Adsorptionsisothermen gewählt werden. Hierbei sei insbesondere auf die Beschreibung von Mikroporen nach Dubinin-Radushkevich (DR) hingewiesen.<sup>150,154–160</sup> Aktuelle Analysesoftware bietet mittlerweile die Auswertung auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierenden Methoden an. Nennenswert sind dabei die *Non-Local Density Function Theory* (NLDFT)<sup>63,151,166,158–165</sup> und die *Quenched-Solid Density Function Theory* (QSDFT)<sup>159,164,167–171</sup>, da diese in der Arbeit Anwendung fanden. Unverzichtbar ist die Auswahl des korrekten Kernels, der zur Beschreibung der Isothermen verwendet wird. Mittlerweile werden standardmäßig Kernels zur Beschreibung von sphärischen, schlitzförmigen und zylindrischen Poren bereitgestellt.

#### 2.4.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

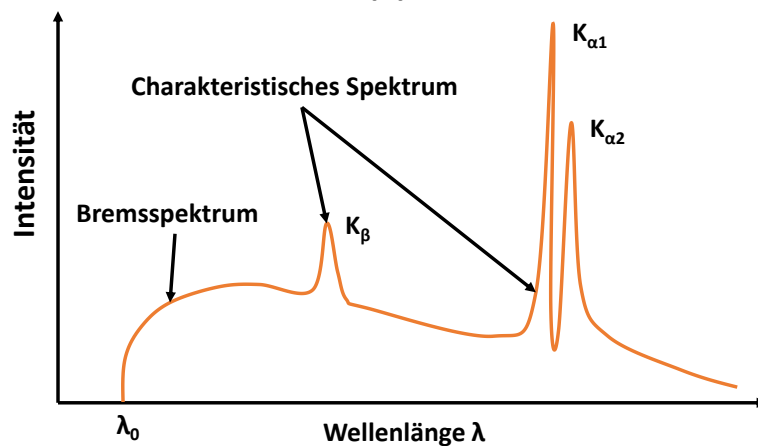
Die energiedispersive Röntgenspektroskopie erlaubt die atomare Zusammensetzung eines Werkstoffs zerstörungsfrei zu bestimmen, indem Röntgenstrahlung auf das Substrat eingestrahlt wird. Das erhaltene Spektrum kann nun zur Identifizierung der einzelnen Elemente genutzt werden. Hier werden nun die Grundlagen dieser Technik kurz erläutert.

An einer gleichstromdurchflossenen Kathode (zumeist ein Wolframdraht) wird ein Gleichspannungsfeld angelegt. Die Elektronen im Material werden nun zur positiven Anode hin beschleunigt. Dem Elektron im elektrischen Feld ist eine charakteristische Wellenlänge  $\lambda_E$  zugehörig, die sog. deBroglie-Wellenlänge, die bei einer bestimmten Spannung einen charakteristischen Wert aufweist. Beim Auftreffen der Elektronen auf die Anode wird nun nahezu die gesamte Energie (98 - 99 %) in Wärme umgewandelt. Die restliche Energie wird durch Wechselwirkungen in der Anode in hochfrequente Strahlung umgewandelt.<sup>172</sup> Den Anteil am Röntgenspektrum, der durch das Abbremsen der Elektronen verursacht wird, nennt man Bremsstrahlung.

Das Röntgenspektrum enthält zwei Hauptbestandteile: den bereits erwähnten Anteil der Bremsstrahlung und das Eigenstrahlungsspektrum. Dieses Spektrum entsteht, wenn durch das Eintreten der Elektronen in den Atomkern eine Ionisation auf der innersten Schale hervorgerufen wird. Durch diese Ionisation springen nun Elektronen von höher liegenden Schalen auf die entstandene Fehlstelle. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Schalenniveaus wird anschließend als Strahlungsquant abgegeben. Diese Strahlungsquanten ihrerseits sind für jedes Atom charakteristisch und einmalig.



(a)



(b)

Abbildung 2-15 Entstehung von Röntgenstrahlung im Bohr'schen Atommodell (a) und schematische Darstellung eines Röntgenspektrums (b).<sup>172</sup>

In Abbildung 2-15a ist die Entstehung eines solchen Röntgenquants exemplarisch dargestellt. Durch externe Anregung wird ein Elektron aus der M-Schale herausgeschlagen. Sofort rückt ein Elektron aus der K-Schale nach. Die entstehende charakteristische Strahlung wird  $K_{\alpha}$ -Strahlung genannt. Würde ein Elektron aus der L-Schale die Fehlstelle besetzen, würde die entstehende Strahlung  $K_{\beta}$ -Strahlung genannt werden. Diese Nomenklatur setzt sich mit fortschreitender Schalenbesetzung fort. Ein beispielhaftes Röntgenspektrum ist in Abbildung 2-15b gezeigt. Das Röntgenspektrum enthält das kontinuierliche Bremspektrum und die charakteristischen Peaks der  $K_{\alpha}$ - und  $K_{\beta}$ -Strahlung. Die  $K_{\beta}$ -Linie ist zu geringeren Wellenlängen verschoben, was mit der höheren Austrittsenergie verbunden ist. Die Aufspaltung der  $K_{\alpha}$ -Linie in ein Dublett ist durch die dreifache Aufspaltung der Energieniveaus der L-Schale verursacht. Detailliertere Erklärungen zur Aufspaltung der Energieniveaus können der Literatur entnommen werden.<sup>172,173</sup>

Häufig sind EDX-Sensoren an ein Rasterelektronenmikroskop (REM) gekoppelt. Der Vorteil darin liegt, dass die Probe bereits mit hochenergetischer Elektronenstrahlung beschossen wird, die bereits die Grundvoraussetzung zur Aufnahme von Röntgenspektren ist. Für REM-Aufnahmen wird die Probe linienförmig abgetastet und die aus der Probe austretenden Sekundärelektronen mittels eines Sensors aufgezeichnet. Aus dem erhaltenen elektrischen Signal kann nun ein Bild berechnet werden. Die primär gestreuten Elektronen an der Oberfläche können durch Hilfsmittel, wie angelegte Potentiale, vor dem Sensor abgefangen werden. Die Auflösungsgrenze heutiger REM-Instrumente liegt im Bereich weniger Nanometer.<sup>173</sup>

## 2.5 Theoretische Kapazität, Zellspannung & Energie von Batterien

Die theoretische spezifische Kapazität  $Q_{spez}$  einer Batterie setzt sich formal wie folgt zusammen:<sup>95</sup>

$$Q_{spez} = \frac{z \cdot F}{M_{Kathode} + M_{Anode}} \quad \text{Gl. 2.50}$$

$Q_{spez}$  Spezifische Kapazität  
 $M_{Kathode}$  Molare Masse der Kathode  
 $z$  Anzahl an übertragenen Elektronen  
 $M_{Anode}$  Molare Masse der Anode

Die theoretische Zellspannung einer Batterie errechnet sich aus den Standardpotentialen beider Elektroden zu:

$$U_{Zelle} = E_{Kathode} - E_{Anode} \quad \text{Gl. 2.51}$$

$U_{Zelle}$  Theoretische Zellspannung  
 $E_{Anode}$  Standardpotential der Anode  
 $E_{Kathode}$  Standardpotential der Kathode

Sind unterschiedliche Konzentrationen der jeweiligen Reaktionspartner zu beachten, so ist die Nernst'sche Gleichung zur Berechnung der jeweiligen Standardpotentiale hinzuzuziehen (vgl. Gl. 2.51).

Die theoretisch abrufbare bzw. speicherbare Energie ( $W$ ) wird aus der theoretischen Kapazität ( $Q$ ) und der Zellspannung gemäß Gl. 2.52 berechnet.

$$W = Q \cdot U_{Zelle} \quad \text{Gl. 2.52}$$

Die Coulombeffizienz (CE) einer Batterie berechnet sich aus dem Quotienten der entnommenen Ladungsmenge zu der eingespeisten Ladungsmenge  $I(t)$  gemäß Gl. 2.53:

$$CE (\%) = \frac{\int_0^{\Delta t} I(t)_{Entladen} dt}{\int_0^{\Delta t} I(t)_{Laden} dt} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 2.53}$$

Die Energieausbeute (EE) berechnet sich demnach mittels Gl. 2.54:

$$EE (\%) = \frac{\int_0^{\Delta t} U(t) \cdot I(t)_{Entladen} dt = W_{Entladen}}{\int_0^{\Delta t} U(t) \cdot I(t)_{Laden} dt = W_{Laden}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 2.54}$$

Weitere Parameter zum Ladungszustand oder zur „Gesundheit“ der Batterie können einschlägiger Literatur entnommen werden.<sup>95</sup>

## 3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden bzw. Protokolle aufgezeigt.

### 3.1.1 Kathodenpräparation

Die Präparation von Kathoden unterteilte sich in zwei Schritte. Zunächst wurde eine Tinte wie folgt angesetzt: Die verwendete Beschichtung hatte immer die identische Zusammensetzung von 90 % Aktivmaterial (Graphite, karbonisierte Xerogele (CXG)-Pulver) und 10 % Binder

(Polytetrafluorethylen-Suspension). Die entsprechenden Massen wurden anschließend in einer Isopropanol-Wasser-Lösung im Verhältnis 70:30 *Vol%* zunächst durch Schütteln suspendiert und anschließend mittels eines Ultraschallfingers für 5 Minuten homogenisiert. Die hergestellte Tinte wurde im Anschluss auf das Trägersubstrat, eine Glasfasermembran vom Typ GF/A, aufgesprüht. Ein Beispiel einer solch hergestellten Kathode ist in Abbildung 3-1 gezeigt.

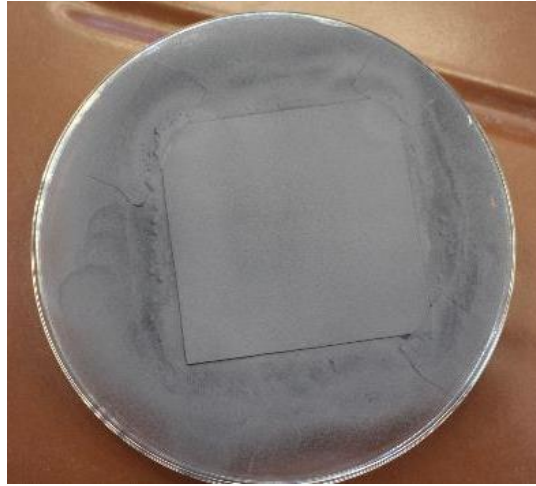
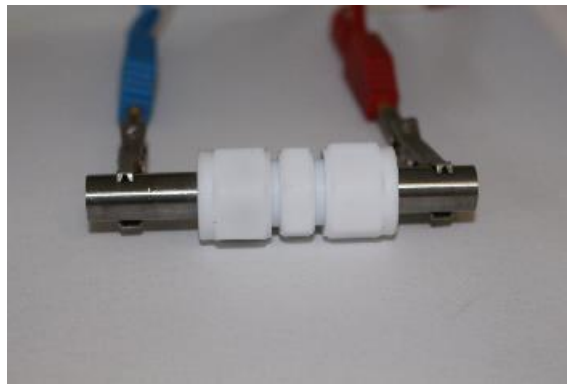


Abbildung 3-1 Beispiel einer sprühbeschichteten Kathode.

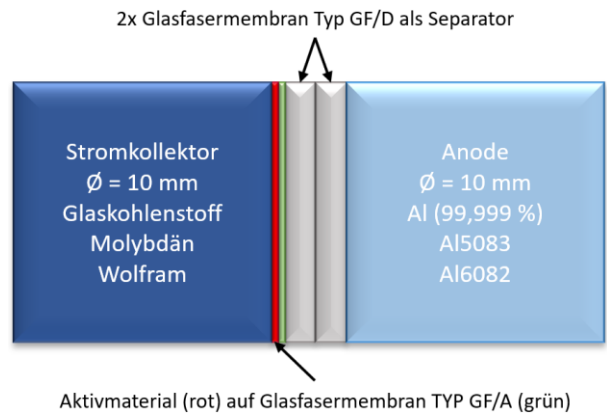
Im Anschluss an die Sprühbeschichtung wurde die aufgesprühte Graphitmasse durch leichtes Anpressen mit einer hydraulischen Presse bei einem konstanten Druck von  $157 \text{ N cm}^{-2}$  mit dem Trägersubstrat mechanisch verbunden. Die so erhaltene Beschichtung war relativ stabil gegen mechanischen Abrieb. Da der verwendete Zellaufbau einen Durchmesser von  $\varnothing = 10 \text{ mm}$  aufwies, wurden mittels eines Locheisens Kathoden mit  $9 \text{ mm}$  Durchmesser ausgestanzt, um Abrieb beim Einbringen in den Zellaufbau zu vermeiden. Im Anschluss wurden die präparierten Kathoden für mindestens  $12 \text{ h}$  bei  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  und unter Vakuum ( $p = < 0.1 \text{ mbar}$ ) getrocknet.

### 3.1.2 Zellaufbau

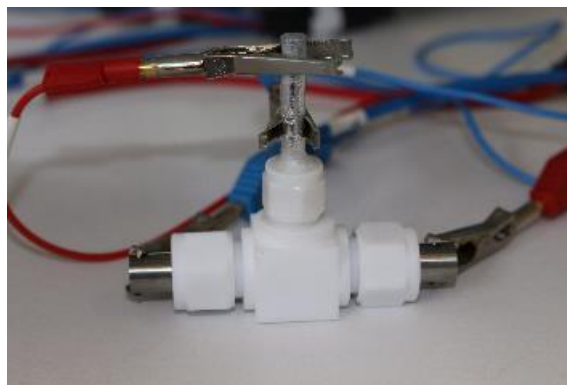
Zum Einsatz kamen im Wesentlichen zwei Zellsysteme, die je nach Experiment und Fragestellung angewendet wurden. Für einfache Zyklisierungen von Batteriezellen wurden gerade Zellsysteme verwendet (siehe Abbildung 3-2a+b), für Halbzellen-Messungen oder bei Messungen von Überspannungen wurde auf ein T-Zellen-Design mit im  $90^\circ$ -Winkel angeordneter Referenzelektrode zurückgegriffen (Abbildung 3-2c+d). Als kathodischer Stromkollektor wurde entweder ein Molybdän-(Mo) oder Wolfram-(W)-Stab mit  $\varnothing = 10 \text{ mm}$  eingesetzt, als Anode ein Aluminium, oder Al-Legierungsstab mit ebenfalls  $\varnothing = 10 \text{ mm}$ . Die Elektrolytmenge betrug  $450 \text{ } \mu\text{L}$ . Die Kontaktierung wurde durch manuelles Anpressen des Stromkollektors und der Anode realisiert. Als Kathodenmaterial wurden die in Abschnitt 3.1.1 präparierten Elektroden eingesetzt.



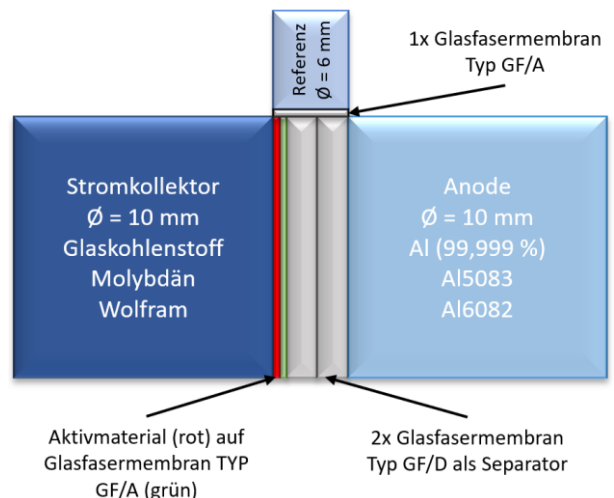
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 3-2 Beispiel einer Messzelle vom Typ "Gerade", wie sie in Zyklisierversuchen angewandt wurde (a). Der schematische Aufbau (b) sowie eine Messzelle vom Typ "T-Zelle", welche für Halbzellen-Messungen genutzt wurde (c) und dem schematischen Aufbau (d).

### 3.1.3 Messparameter für die Zyklisierung

Die Zyklisierung von getesteten Al-Batterien erfolgte stets mit nachfolgendem Schema, um eine Vergleichbarkeit der Messdaten zu gewährleisten. Die Stromdichte wurde dabei sukzessive von 0,1 bis  $5,0 \text{ A g}^{-1}_{\text{Kohlenstoff}}$  erhöht. Eine genaue Übersicht ist in Abbildung 3-3 gezeigt.

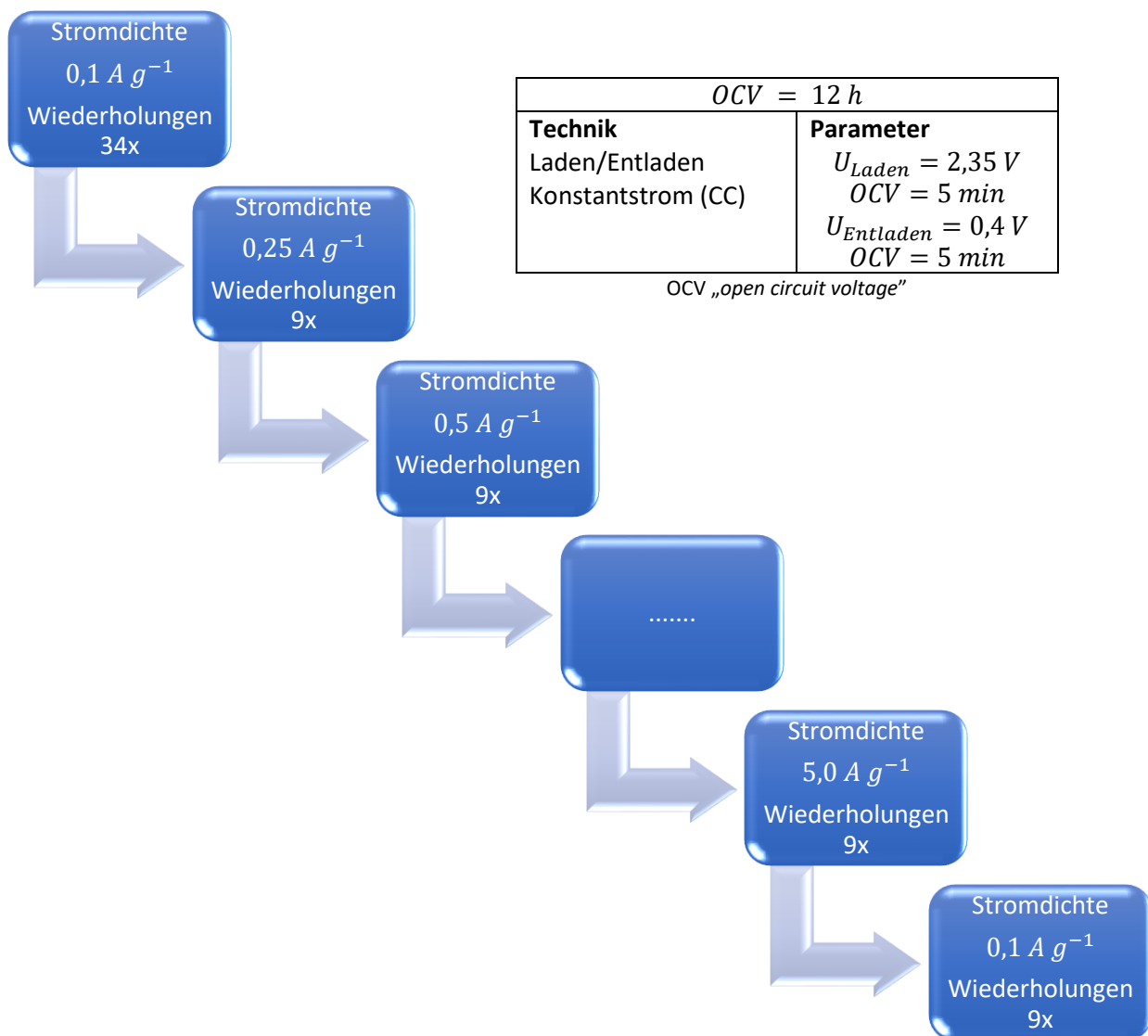


Abbildung 3-3 Schematische Darstellung der Zyklisierung von getesteten Al-Batterien.

### 3.1.4 Methode zur Bestimmung der elektrochemischen Kinetik der Al-Reaktionen

Der Messaufbau entspricht im Großen und Ganzen Abbildung 3-2d mit dem Unterschied, dass sowohl Arbeits- als auch Gegenelektrode Al-Stäbe mit  $\varnothing = 10 \text{ mm}$  waren. Zur Bestimmung der Kinetik wurden der Arbeitselektrode potentiostatische Pulse von 1 s Dauer auferlegt und die Stromantwort gemessen. Die Pulse wurden immer alternierend anodisch/kathodisch appliziert, beginnend bei  $\pm 5 \text{ mV}$  bis  $\pm 100 \text{ mV}$  in  $5 \text{ mV}$ -Schritten und anschließend in  $25 \text{ mV}$ -Schritten bis  $\pm 250 \text{ mV}$ . Zwischen den jeweiligen Pulsen wurde eine Ruhephase von 1-5 Minuten aufgenommen, damit das System wieder in den Gleichgewichtszustand zurückkehren kann. Diese Abfolge von potentiostatischen Pulsen ist exemplarisch in Abbildung 3-4 gezeigt.

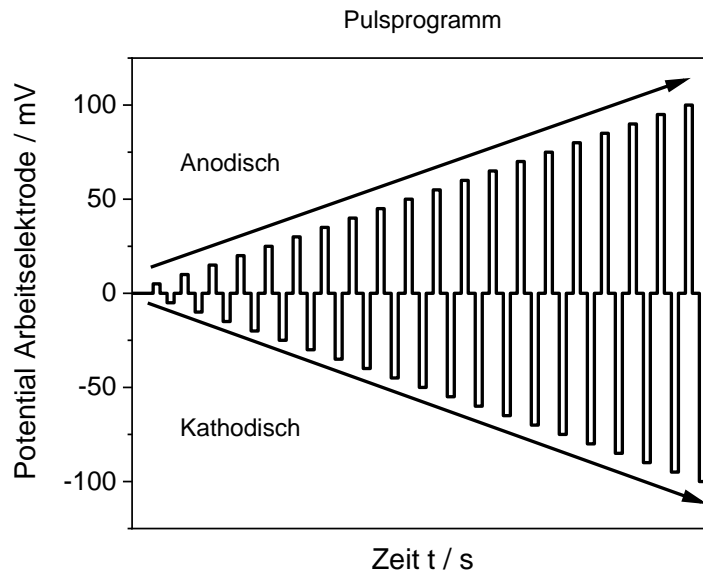


Abbildung 3-4 Exemplarische Darstellung des verwendeten Pulsprogramms, das die applizierten potentiostatischen Pulse darstellt.

### 3.1.5 Synthese von Xerogelen

Die Herstellung der Resorcinol-Formaldehyd Xerogele erfolgte durch eine alkalisch katalysierte Kondensationsreaktion nach Job et al.<sup>58</sup> Das molare Verhältnis von Resorcinol ( $R$ ) zu Formaldehyd ( $F$ ) wurde hierbei mit  $(R/F) = 0,5$  konstant gehalten, während das molare Verhältnis von ( $R$ ) zu Natriumcarbonat ( $C$ ) in einem Bereich von  $(R/C) = 50 - 20000$  variiert wurde um den Einfluss der Natriumcarbonat-Konzentration auf die Porosität zu untersuchen. Das Natriumcarbonat dient hierbei zur Einstellung des pH-Wertes und somit als Katalysator. Der Verdünnungsfaktor ( $Vf$ ) wurde ebenfalls mit 5,7 konstant gehalten. Dieser Faktor dient dazu, dass das gesamte Probenvolumen konstant gehalten wird und kann als Resorcinol/Solvent-Verhältnis angesehen werden.

Das Probenvolumen, in dem die entsprechende Resorcinol-Menge gelöst werden soll, errechnet sich aus der Stoffmenge ( $n$ ) der eingesetzten Edukte, der Stoffmenge des Lösungsmittels der Formaldehyd-Lösung und dem Verdünnungsfaktor nach Gl. 3.1. Ausgehend von 1,0 g Resorcinol ergibt sich das wässrige Probenvolumen, in dem das Resorcinol aufgelöst werden soll, zu 1,95 mL. Diese 1,95 mL enthalten die berechnete Menge an Katalysator für das gewünschte ( $R/C$ )-Verhältnis.

$$\begin{aligned}
 V_{Probe} &= \sum \text{Edukte} \cdot Vf - \sum \text{Solvent (Formaldehyd)} \\
 &= \sum n(\text{Edukte}) \cdot Vf - (n(\text{H}_2\text{O})_{\text{Formaldehyd}} + n(\text{MeOH})_{\text{Formaldehyd}})
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 3.1}$$

Zur Herstellung des Katalysators wurde zunächst eine Natriumcarbonat Stammlösung mit 0,1 mol/L hergestellt. Hierzu wurden 1,061 g Natriumcarbonat in 100 mL Reinstwasser aufgelöst. Aus dieser Stammlösung wurden nun Aliquote (abhängig von R/C-Verhältnis) entnommen die, auf 50 mL aufgefüllt, die entsprechende Natriumcarbonat-Konzentration ergaben. Von den so hergestellten Lösungen wurden 1,95 mL entnommen und mit 1,0 g Resorcinol versetzt. Anschließend, nachdem das Resorcinol sich gelöst hat, wurden 1,355 mL 37 %iger Formaldehyd-Lösung zugegeben. Dies setzt die Kondensations- und Polymerisationsreaktion in Gang.<sup>174-176</sup>

Bereits beim Lösen des Resorcinols in der wässrigen Natriumcarbonat-Lösung machte sich der Einfluss der Hydroxidionen bemerkbar. In den Lösungen mit einem hohen Anteil an Hydroxid löste sich das Resorcinol schnell auf (2 – 5 min). In den Lösungen mit geringem Hydroxidanteil (bspw. ab  $R/C > 2000$ ) dauerte das Lösen bereits  $> 30 \text{ min}$ . Bei  $R/C$ -Verhältnissen  $> 5000$  musste zum Lösen das Ultraschallbad genutzt werden, da nach über 2 h kein merklicher Lösungseffekt aufgetreten war.



Abbildung 3-5 Synthetisierte Resorcinol-Formaldehyd-Xerogele mit unterschiedlichen  $R/C$ -Verhältnissen

Die Proben wurden anschließend für 72 h bei 65 °C im Wasserbad temperiert, um gleichmäßige Kondensationsbedingungen zu schaffen. Die daraus resultierenden farbigen Polymere unterschieden sich aufgrund der eingestellten  $R/C$  Verhältnisse in ihrer Farbe. Bräunliche Farben wurden mit  $R/C$  Verhältnissen von 50 – 500 erhalten.  $R/C$  Verhältnisse von 1000 – 2000 waren dagegen eher gelblich, während die Polymere mit  $R/C$  Verhältnissen  $> 3000$  mehrheitlich eine rötliche Farbe aufwiesen (Abbildung 3-5). Auch in ihren mechanischen Eigenschaften unterschieden sie sich.  $R/C$  50 beispielsweise war ein fester Block, während  $R/C$  2000 eher spröde war. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die Geschwindigkeit der Polymerisation. Bei geringen  $R/C$  Verhältnissen wie bspw. 50 verläuft die Geschwindigkeit im Vergleich zu höheren  $R/C$  Verhältnissen sehr schnell. Die Ausbildung von Polymerketten erfolgt dementsprechend ebenfalls sehr schnell, was zu einem soliden Block führt. Bei höheren  $R/C$  Verhältnissen wie  $R/C$  2000 oder 5000 ist die Reaktionsgeschwindigkeit derart verlangsamt, sodass möglicherweise mehrere einzelne und verschieden lange Polymerstränge vorliegen, die die Sprödigkeit erklären würden.

Im Anschluss an die Synthese wurden die Xerogele bei 120 °C unter Vakuum ( $p \leq 0,1 \text{ mbar}$ ) getrocknet. Aufgrund der Reaktionsbedingungen beinhalten die Xerogele noch einen hohen Anteil an Wasser bzw. Lösungsmitteln. Das Wasser entstammt aus den eingesetzten Lösungsmitteln bzw. der Reaktionslösung. Dieses Wasser bzw. diese Lösungsmittelanteile müssen, bevor es zur Karbonisierung kommt, entfernt werden. Hierbei haben sich drei Varianten bewährt, nach deren Trocknungsweise auch unterschieden wird zwischen Aerogelen, Cryogelen und Xerogelen (siehe Tabelle 3-1). Bei Aerogelen sowie Cryogelen ist ein mehrstufiger Trocknungsprozess notwendig. Dieser beinhaltet zunächst einen Solventaustausch durch leicht verdampfbare Lösungsmittel wie Aceton, Ethanol oder Butanol, gefolgt von einer komplexen Trocknung wie Gefriertrocknung oder durch flüssigen Stickstoff. Vorteile dieser Methoden bestehen u.a. in der Erhaltung der Porenstruktur. Diese kann jedoch bei beiden durch ungenügende Vortrocknung bzw. Solventaustausch aufgrund von Eiswachstum in den Poren zerstört werden. Nachteilig ist zudem der signifikant erhöhte technische Aufwand, der insbesondere beim Trocknen mit superkritischem  $\text{CO}_2$  ( $p = \geq 20 \text{ MPa}$  &  $T = 50 \text{ °C}$ ) anfällt.<sup>58</sup>

Tabelle 3-1 Unterscheidungsmerkmale von Aerogelen, Cryogelen und Xerogelen anhand ihrer Trocknungsweise.

Bezeichnung	Trocknungsweise	Referenzen
<b>Aerogele</b>	1) Mehrfacher Solventaustausch durch organische Lösungsmittel wie bspw. Ethanol oder Aceton über ~3 Tage 2) Trocknung durch superkritisches CO <sub>2</sub>	58,140,177–179
<b>Cryogele</b>	1) Analog zu Aerogelen erfolgt ein mehrfacher Solventaustausch mit organischen Lösungsmitteln wie 1-Butanol oder tert-Butanol über vergleichbare Zeiträume 2) Gefriertrocknung bei Temperaturen von –40 °C bis –196 °C unter Vakuum für Stunden bis zu einer Woche	58,157,180–182
<b>Xerogele</b> <sup>*2</sup>	Die Trocknung erfolgt bei Temperaturen von > 100 °C unter Vakuum zumeist ohne vorherigen Austausch durch organische Lösungsmittel	58,66,148,150,183

Bei Xerogelen erfolgt die Trocknung ausschließlich durch das Zusammenwirken von Temperatur und Unterdruck. Dieser kann mehrstufig ausgelegt werden, entsprechend einer stufenweisen Reduzierung des Drucks und Erhöhung der Temperatur. Die einfachste, und in dieser Arbeit eingesetzt Variante, ist die, bei der die Temperatur und der Umgebungsdruck von Anfang an vorgegeben sind. Mögliche Nachteile können sein, dass durch Verdampfen von gespeichertem Wasser eine lokale Zerstörung der Polymerstruktur eintritt. Diese könnte im nachfolgenden Karbonisierungsprozess zum Kollaps der lokalen Struktur führen. Im besten Fall erhöht die lokale Zerstörung der Polymerstruktur die Porosität des Polymers, was im Nachhinein von Vorteil in der Anwendung ist.

Die Karbonisierung der getrockneten Xerogele erfolgte in einem Rohrofen unter Argon. Hierbei wurde das getrocknete Xerogel zunächst von Raumtemperatur auf 400 °C mit einem Gradienten von 5 °C/min erhitzt. Die Temperatur von 400 °C wurde für 2 h gehalten und anschließend mit einem zweiten Gradienten von 5 °C/min auf 800 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde ebenfalls für 2 h gehalten. Anschließend erfolgte die Abkühlung auf Raumtemperatur. Die nun erhaltenen Proben werden „Carbon-Xerogele, CXG“ genannt. Eine anschließende Aufreinigung um restliche Na-Verunreinigungen zu entfernen wurde nicht durchgeführt.

<sup>\*2</sup> In der Literatur hat sich bisher keine durchgängige Beschreibung des Terminus „Xerogel“ durchgesetzt. Einige Literaturstellen wie bspw. Yoo et al.<sup>161</sup> nutzten einen klassischen Solventaustausch mit Aceton, wie er bei der Herstellung von Aerogelen eingesetzt wird. Ein ähnliches Vorgehen wurde auch von Awadallah-F. et al.<sup>283</sup> berichtet. Bei beiden erfolgte die finale Trocknung bei moderaten Temperaturen von 50 °C.

### 3.1.6 Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Kohlenstoffe

Die Messung der Leitfähigkeit wurde mittels einem vom Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) entwickelten Instruments zur Messung von bipolaren Platten durchgeführt. Hierbei wurde eine definierte Menge an Kohlenstoff zwischen zwei Messingplatten gebracht und mittels Druckluft verpresst. Anhand der Geometrie der Messzelle und der Volumenkontraktion kann die mittlere Dichte ermittelt werden. Zur Messung der Leitfähigkeit wurde ein konstantes Potential von  $20\text{ mV}$  angelegt und der Strom als Funktion des angelegten Drucks, gemessen mittels eines sensitiven Drucksensors, gemessen. Bei einem Wert von  $100\text{ N cm}^{-2}$  wird die Leitfähigkeit anhand der Regressionsgeraden abgelesen. Genauere Informationen können bei ZBT eingeholt werden.\*<sup>3</sup>

## 4 Entwicklung von Kathodenmaterial für die Al-Ionen Batterie

Die erste wissenschaftliche Publikation, die sich mit der Machbarkeit und den ersten detaillierten grundlegenden Teilreaktionen (Interkalation von Chloroaluminat in Graphit, Abscheidung von metallischem Aluminium aus ionischen Flüssigkeiten) auseinandersetzt, stammt von Lin et al.<sup>37</sup> aus dem Jahr 2015. In dieser Publikation wurde u.a. eindrucksvoll gezeigt, wie zwei unterschiedliche Graphite (Natur & pyrolytisches sowie pyrolytischer Graphitschaum) sich im geladenen Zustand in puncto Volumenexpansion unterscheiden. Während pyrolytisches Graphit aufgrund von kovalenten Bindungen zwischen Graphenschichten zu keiner sichtbaren Volumenexpansion neigt, so wurde eine beeindruckende Expansion in Naturgraphit beobachtet, da hier die Graphenschichten nur durch Van-der-Waals-Kräfte gebunden sind. Der offensichtliche Nachteil durch diese Expansion können Delaminierungen dieser Graphenschichten sein, was sich wiederum in einer Abnahme der Kapazität einer solchen Batterie äußern würde. Der Vorteil von pyrolytischem Graphit durch minimierte Delaminierung aufgrund von kovalenten Bindungen ist zugleich auch sein größter Nachteil. Aufgrund dieser Bindungen kann das Graphit sich nur bis zur maximalen „Dehnbarkeit“ dieser Bindungen aufweiten, ehe auch diese kovalenten Bindungen aufgebrochen werden. Da in der AIB Chloroaluminat-Anionen von  $5,4\text{ \AA}$  in die Graphen-Graphenschichten interkalieren, die wiederum einen mittleren Abstand von etwa  $3,35\text{ \AA}$  aufweisen, geht die Interkalation unweigerlich mit einer Aufweitung der Zwischenebenen einher bzw. einer Stauchung von darüberliegenden Schichten. Dies hat zur Folge, dass nur ein Teil der zur Verfügung stehenden Schichten der Interkalation zugänglich ist und somit im Schnitt Kapazitäten von  $60\text{-}70\text{ mAh g}^{-1}$  erreicht wurden<sup>33,37,184</sup>, während Naturgraphite Kapazitäten bis über  $100\text{ mAh g}^{-1}$  gezeigt haben.<sup>33,40,185,186</sup>

Eine Möglichkeit, um eine Volumenexpansion, wie sie in 2D-Materialien wie Naturgraphit auftritt, zu minimieren, kann durch Verwendung von 3D-Strukturen realisiert werden. Aufgrund der 3D-Struktur erfolgt eine Expansion im dreidimensionalen Raum und nicht nur in vertikaler Richtung. Dreidimensionale Kohlenstoffe finden als hochporöse Kohlenstoffe vor allem Anwendung als Partikelfilter oder als Substrat für Katalysatoren. Ein experimentell einfach zugänglicher Kohlenstoff aus dieser Gruppe kann durch die Karbonisation von sog. Resorcinol-Formaldehyd-Harzen gewonnen werden. Die resultierende Porosität des Kohlenstoffes hängt maßgeblich von der Trocknungsmethode ab (siehe Abschnitt vorher). Da diese Arbeit auch spätere Anwendungen in der Großtechnik berücksichtigt, wurden Xerogele synthetisiert, da die Aufbereitung durch Vakuum und Temperatur als weniger kritisch im Vergleich zu Aerogelen bzw. Cryogelen angesehen wurde. Als einfachster Vertreter

\*<sup>3</sup><https://www.zbt.de/nc/en/news/news-anzeige-eng/detail/News/measurement-specification-and-measuring-device-for-electrical-conductance-developed-beppel-project/>

---

dieser Xerogele wurden Resorcinol-Formaldehyd-Harze mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen synthetisiert und anschließend karbonisiert.

Die nachfolgenden Kapitel beschreiben die Synthese, die Charakterisierung dieser Kohlenstoff-Xerogele mit gängigen Untersuchungsmethoden sowie deren elektrochemischen Eigenschaften. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden auch drei unterschiedliche kommerzielle Naturgraphite untersucht.

## 4.1 Physikalische & optische Charakterisierung von Carbon Xerogelen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung von synthetisierten und karbonisierten Xerogelen mittels optischer und physikalischer Methoden vorgestellt.

### 4.1.1 Physisorption von synthetisierten Carbon Xerogelen

Die Bestimmung der Oberflächen und Porengrößenverteilung der Carbon Xerogele, im folgenden CXG genannt, wurde mit Argon (Ar) als Sorptionsgas bei 87 K durchgeführt (Ar-BET, nach den Entwicklern Brunauer, Emmett und Teller benannt). Die erhaltenen Isothermen sind in Abbildung 4-1a gezeigt. Hierbei zeigt sich insbesondere für CXG350-1000 (a-d) eine Typ-IV-Isotherme, die auf das Vorhandensein von Mesoporen schließen lässt. Die Isothermen von CXG1500-20000 (e-n) entsprechen mehr einer Typ-Ia-Isotherme, die auf das Vorhandensein von reinen Mikroporen schließen lässt. Das Porenvolumen sank mit höheren CXG-Verhältnissen von 500-700  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  bei CXG350-500 (a+b) auf ein nahezu konstantes Porenvolumen von  $\sim 200 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  bei CXG-Verhältnissen  $> \text{CXG}2000$  (f-n) ab. Der große Unterschied der Isothermen im Bereich von CXG350-750 (a-c) könnte auf die Polymerisierungsgeschwindigkeit von Resorcinol mit Formaldehyd zurückzuführen sein. Bezogen auf die Konzentration an Natriumcarbonat von CXG350 enthält die Syntheselösung von CXG500 nur noch 70 % an Natriumcarbonat bzw. CXG750 nur noch 47 % (siehe Tabelle 4-1). Dies bedeutet, dass die Polymerisierungsgeschwindigkeit ebenfalls proportional absinkt. Dieser Effekt könnte nun bei hohen CXG-Verhältnissen dazu führen, dass die Polymerisierung von Resorcinol mit Formaldehyd eng zusammenhängende Polymerstränge bildet, die wiederum nach der Trocknung & Karbonisierung zur Ausbildung von mikroporösen Strukturen führen. Dieser Effekt tritt insbesondere ab CXG1000 ein. Hier enthält die Reaktionslösung nur noch etwa ein Drittel der Natriumcarbonat-Konzentration als in CXG350 vorliegt. Umgekehrt verhält es sich bei der Polymerisierung mit hohen Konzentrationen an Natriumcarbonat (bspw. CXG500). Die Deprotonierung der OH-Gruppe von Resorcinol erfolgt derart schnell, dass die einsetzende Polymerisierungsreaktion ebenfalls schnell ablaufen kann. Eine schnelle Polymerisierung könnte nun zur Ausbildung von locker aneinander gereihten Polymersträngen führen, die wiederum nach der Karbonisierung zur Ausbildung von Mesoporen führt. Zusätzlich könnte es sein, dass beide OH-Gruppen des Resorcinols deprotoniert werden, was zusätzlich die Polymerisierungsgeschwindigkeit signifikant erhöht, da der nucleophile Angriff nun von zwei Seiten ausgeführt werden kann.

Tabelle 4-1 Einfluss des RC-Verhältnisses auf den relativen Anteil an Natriumcarbonat.

CXG	$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) / \text{mmol}$	Rel. Anteil an $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \%$
350	$2,60 * 10^{-2}$	100 %
500	$1,82 * 10^{-2}$	70 %
750	$1,21 * 10^{-2}$	47 %
1000	$9,10 * 10^{-3}$	35 %
1500	$6,05 * 10^{-3}$	23 %
2000	$4,53 * 10^{-3}$	17 %
2500	$3,63 * 10^{-3}$	14 %
3000	$3,05 * 10^{-3}$	12 %
3500	$2,58 * 10^{-3}$	10 %
4000	$2,26 * 10^{-3}$	9 %
4500	$2,03 * 10^{-3}$	8 %
5000	$1,83 * 10^{-3}$	7 %
10000	$8,98 * 10^{-4}$	3 %
20000	$4,68 * 10^{-4}$	2 %

Die Porengrößenverteilung in Abbildung 4-1b bestätigt den ersten Eindruck. Zur Auswertung wurde ein QSDFT-Fit angewendet, welches einen Kernel für zylindrische und sphärische Poren besitzt. Anhand dieses Fits wurden das Gesamtporenvolumen ( $V_{\text{DFT}}$ ) und -oberfläche ( $A_{\text{DFT}}$ ) bestimmt. Für CXG350 (a) zeigte sich, dass das kumulative Porenvolumen bis zu einer Größe von 10 nm konstant bei etwa  $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  lag. Dies ist auf das Vorhandensein von Mikroporen zurückzuführen. Im Bereich von Porengrößen 10-20 nm nahm das kumulative Porenvolumen auf etwa  $0,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  zu, um dann einem konstanten Wert entgegenzustreben, was auf die Anwesenheit von mesoporösen Strukturen hindeutet. CXG500 zeigte ein nahezu konstant ansteigendes Profil des Porenvolumens und auch das größte gemessene ( $1,00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Mit größeren CXG-Verhältnissen entsprach die Porengrößenverteilung einer Horizontalen, die auf die Anwesenheit einer reinen Mikroporenstruktur bei Porenvolumen  $\sim 0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  hindeutet. Ein detaillierter Blick auf das kumulative & differentielle Porenvolumen von ausgewählten CXG-Verhältnissen im Bereich der Mikroporen (bis 2,5 nm) und Mesoporen (2,5 – 50 nm) gibt Aufschluss auf die Porenstruktur (Abbildung 4-1c+d). Wie aus der Porengrößenverteilung aus Abbildung 4-1b zu erwarten war, besitzen die CXG mit Verhältnissen > 1000 hauptsächlich eine mikroporöse Textur. Das Maximum der differentiellen Porengrößenverteilung liegt hierbei bei etwa 1 nm (Abbildung 4-1c). Das Porenvolumen entspricht im beobachteten Fenster dem Gesamtporenvolumen, sodass für CXG-Verhältnisse > 1000 die Bildung von Mesoporen nahezu ausgeschlossen werden kann. Die differentielle Porengrößenverteilung nimmt für CXG5000 im Bereich von 1 nm nochmals zu (erkennbar am schwarzen Pfeil), das die mikroporöse Struktur dieses Materials verdeutlicht. Interessanterweise zeigen CXG350 & CXG500 einen nahezu identischen Anteil an Mikroporen. Das Mikroporenvolumen entspricht etwa  $0,18 - 0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Im Bereich der Mesoporen von 2,5 – 50 nm zeigt sich deutlich die mesoporöse Struktur von CXG350 & CXG500 (Abbildung 4-1d). Der Modellwert der differentiellen Porengrößenverteilung von CXG350 liegt bei etwa 12 – 15 nm. Da das Porenvolumen mit größeren Porengrößen unverändert war, deutet dies auf die Abwesenheit von Poren > 20 nm hin. Bemerkenswert ist die Beobachtung für CXG500, was eine gemischte Porengrößenverteilung im Bereich von 10 – 50 nm aufweist. Dies erklärt auch das größte gemessene Porenvolumen. Das leicht ansteigende Porenvolumen von CXG1000 ist auf die Anwesenheit kleinster mesoporöser Anteile im Bereich von 20 – 50 nm zurückzuführen.

Um eine Differenzierung von mikro- und mesoporösen Anteilen zu ermöglichen, ist es zunächst notwendig, die einzelnen Beiträge zu ermitteln. Die Berechnung der mikroporösen Anteile nach

Dubinin-Radushkevich erfolgte im Bereich von  $0,05 - 0,15 P/P_0$ . Die hierdurch erhaltenen Porenvolumina und -oberflächen wurden von denen aus dem QSDFT-Fit abgezogen, wodurch rechnerisch die mesoporösen Anteile bestimmt wurden.

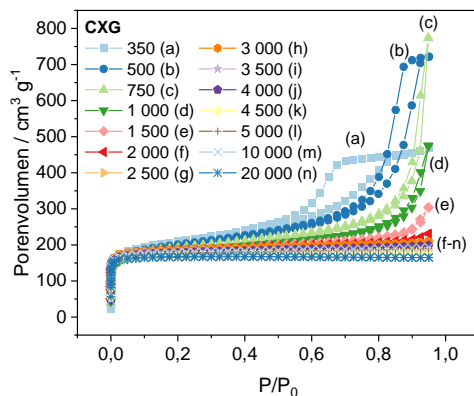
$$V_{Meso} = V_{DFT} - V_{Mikro} \quad \text{Gl. 4.1}$$

$$A_{Meso} = A_{DFT} - A_{Mikro} \quad \text{Gl. 4.2}$$

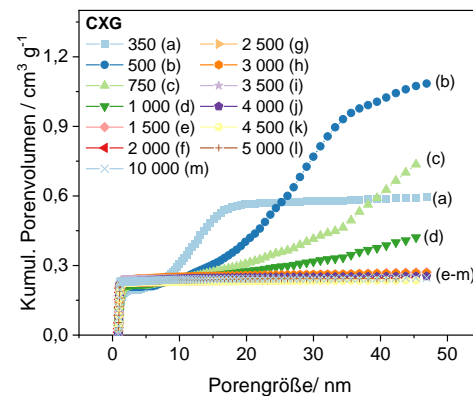
In Abbildung 4-1e ist die Auftragung der einzelnen Beiträge von CXG350-5000 gezeigt. Die berechneten mikroporösen Porenvolumina und -oberflächen waren im Schnitt identisch und lagen bei  $0,24 \pm 0,01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bzw.  $724 \pm 25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Ähnliche Werte für Resorcinol-Formaldehyd-Xerogele, die ebenfalls mittels Dubinin-Radushkevich ermittelt wurden, lagen bei  $0,24 - 0,27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und Oberflächen von  $560-680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , wie Job et al.<sup>58,59</sup> und Léonard et al.<sup>66</sup> berichteten.

Dies ist insofern erstaunlich, da die Ausbildung von mikroporösen Strukturen nach unserem bisherigen Verständnis direkt von der eingesetzten Natriumcarbonat-Konzentration abhängen sollte. Dies lässt den Schluss zu, dass es einen weiteren unbekanntem Faktor gibt, der die Bildung von Mikroporen begünstigt. Ursachen könnten im Trocknungsprozess liegen, da dieser für alle Proben identisch war. Auch die in Abschnitt 3.1.5 diskutierte Möglichkeit des Porenkollapses könnte eine Möglichkeit sein.

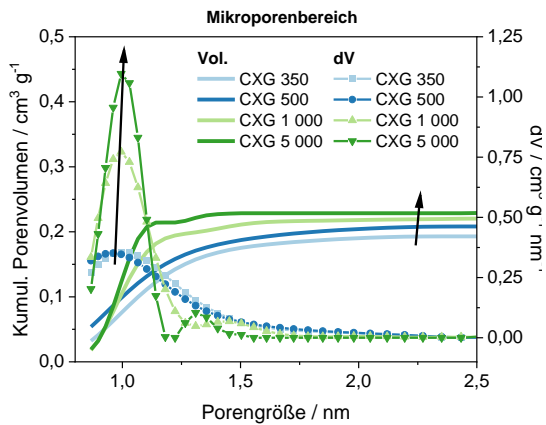
Der Anteil an mesoporösen Strukturen ist hingegen, wie vermutet, ausschließlich an die Konzentration von Natriumcarbonat gebunden. CXG350 & CXG500 hatten bei weitem den größten Anteil an mesoporösen Volumina und Flächen mit einem Maximum von annähernd 80 % für CXG500. Dass CXG350 einen etwas geringeren Anteil (~60 %) aufweist, liegt an der Abwesenheit von Poren  $> 20 \text{ nm}$ . Allgemein gilt, dass der Anteil an mesoporösen Strukturen mit größeren CXG-Verhältnissen gegen Null tendiert (Abbildung 4-1f), wobei der Bereich von CXG350-1000 als mehrheitlich mesoporös definiert wurde (Anteil Mesoporen  $> 50 \%$ ).



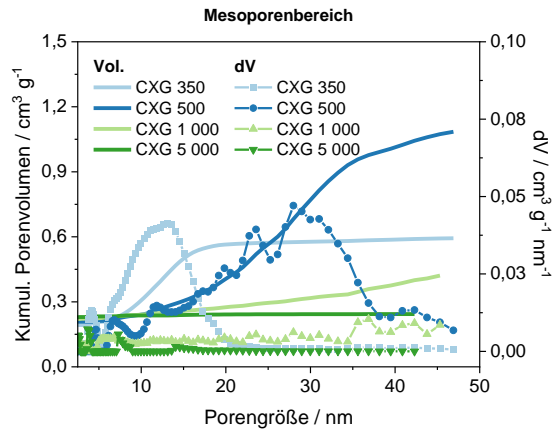
(a)



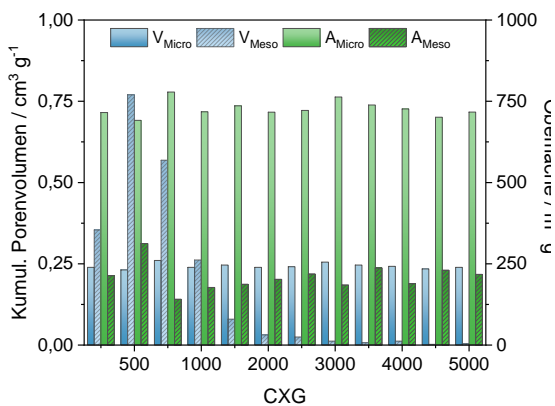
(b)



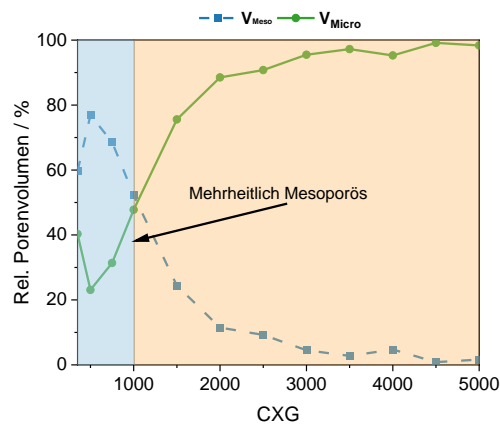
(c)



(d)



(e)



(f)

Abbildung 4-1 Isothermen von synthetisierten CXG (a), Porengrößenverteilung in Bezug auf das kumulative Porenvolumen (b), differentielle Porengrößenverteilung von ausgewählten CXG-Verhältnissen im mikroporösen (c) und mesoporösen Bereich (d), Vergleich der mikro- und mesoporösen Porenvolumina und -oberflächen (e) und relativer Anteil an mikro- und mesoporösen Porenvolumina in Bezug auf ausgewählte CXG-Verhältnisse (f).

#### 4.1.2 Thermische Beständigkeit der Xerogele

Die Thermogravimetrie der Xerogele wurde unter Argon als Inertgas durchgeführt. Hierzu wurde die Probe mit  $10\text{ K/min}$  von Raumtemperatur bis auf  $1200\text{ °C}$  erhitzt. Eine beispielhafte DTA-Kurve ist in Abbildung 4-2 gezeigt. In diesem Graphen sind drei Parameter gezeigt. Die schwarze Kurve zeigt die absolute Massenabnahme als Funktion der Temperatur und Zeit an. Die rote Kurve ist die DTA-Kurve und zeigt an, ob der Prozess der Massenabnahme von exothermer (positive Werte) oder von endothermer (negative Werte) Natur ist. Die blaue Kurve entspricht dem Heizgradient bzw. Abkühlgradient.

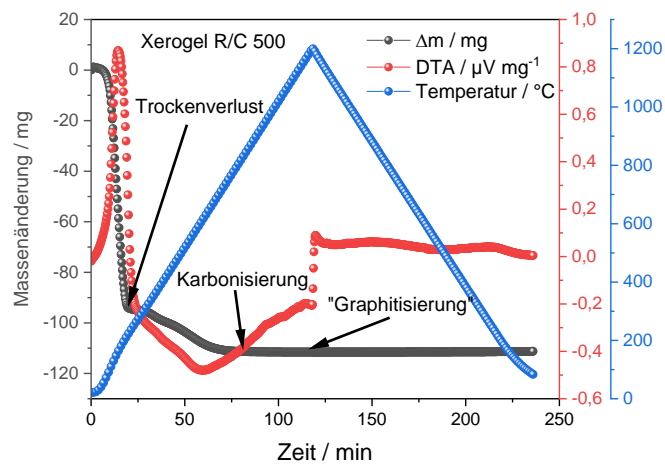


Abbildung 4-2 DTA-Aufnahme von R/C 500 in Ar bei 10 K/min Heizgradient von Raumtemperatur bis 1200 °C.

Nach 25 min ist ein massiver Abfall der Masse zu beobachten. Das entspricht einem Temperaturunterschied von 250 °C und bedeutet einen Trockenverlust durch Ausgasen von Solvent bzw. Lösungsmitteln und durch die Reaktion gebildetes Kondensationswasser. Zur Berechnung des relativen Trockenverlustes wurde für jede TGA-Kurve die Massenabnahme am gleichen Punkt genommen (im Graphen mit Trockenverlust gekennzeichnet). Die Trocknung lässt sich sehr gut an dem exothermen Kurvenverlauf der DTA-Kurve in diesem Bereich erkennen. Direkt im Anschluss an die Trocknung geht die DTA-Kurve linear bis etwa  $t = 60 \text{ min}$  einem Minimum entgegen. Dieser Bereich fällt mit der Karbonisierung der Kohlenstoffe zusammen. Die Temperatur am Minimum beträgt etwa 620 °C. Bei diesen Temperaturen beginnt der Kohlenstoff, funktionelle Gruppen wie Hydroxylgruppen (R-OH), Carbonylgruppen (C=O) und andere Gruppen abzuspalten. Dieser Prozess ist endotherm und erfordert Energie. Der lineare Verlauf der DTA-Kurve deutet auf einen gleichmäßig verlaufenden Prozess hin. Da die Xerogele bei 800 °C karbonisiert wurden, wurde bei dieser Temperatur ebenfalls die relative Massenabnahme bestimmt (Punkt Karbonisierung). Dieser Punkt fällt bereits in einen Bereich, in dem die DTA-Kurve wieder beginnt, linear anzusteigen. Molekulare Änderungen der Kohlenstoffe erklären diesen Prozess. Es setzt eine Art der „Graphitisierung“ ein, bei der die Kohlenstoffe beginnen sich aneinander auszurichten und der Kohlenstoff hauptsächlich durch  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Orbitale charakterisiert werden kann. Kohlenstoffe auf Resorcinol-Formaldehyd Basis zählen zu den Hard-Carbons und können streng genommen nicht graphitisiert werden.<sup>54,64</sup> Von Graphitisierung wird gesprochen, wenn der Kohlenstoff eine definierte Kristallinität ähnlich wie Graphit besitzt.<sup>126</sup> In Tabelle 4-2 ist eine Übersicht gegeben, bei welcher Temperatur der Kohlenstoff welche Erscheinungsform bzw. Hybridisierung aufweist. Hierbei ist anzumerken, dass dies nur als grobe Richtlinie dient. Durch Katalysatoren wie Eisenchlorid kann eine gewisse Graphitisierung bereits bei geringeren Temperaturen < 1700 °C erreicht werden<sup>187–189</sup>. Nach Tabelle 4-2 würden die untersuchten Kohlenstoffe in den Bereich zwischen amorph und nicht-graphitisch fallen.

Tabelle 4-2 Einteilung der Erscheinungsform von Kohlenstoff in Abhängigkeit der Karbonisierungs- bzw. Graphitisierungstemperatur nach Schuepfer et al.<sup>126</sup>

Temperatur / °C	Erscheinungsform & Hybridisierung des Kohlenstoffs
25 – 700	Amorph (sp <sup>1</sup> , sp <sup>2</sup> & sp <sup>3</sup> )
700 – 1200	Amorph (sp <sup>2</sup> & sp <sup>3</sup> )
1200 – 1700	Nicht-graphitisch (sp <sup>2</sup> )
>1700	Graphitisch (sp <sup>2</sup> )

Der Endpunkt der TGA-Untersuchung wurde bei der Maximaltemperatur von 1200 °C gesetzt. Hier wurde die finale Massenabnahme bestimmt. In Tabelle 4-3 sind die Ergebnisse der TGA-Untersuchung für alle Xerogele gezeigt. Im Mittel wurde der Trocknungsverlust zu 67,5 % bestimmt. Die Werte schwanken zwischen minimal 60,2 und maximal 74,1 %. Diese Unterschiede können mehrere Gründe haben. Zum einen die Probenvorbereitung und -bedingung (Probenmenge, Luftfeuchtigkeit etc.), zum anderen aus der Synthese. Da die eingesetzten Probenmengen und Synthesebedingungen für alle Proben nahezu gleich waren, wird dieser Schwankungsbreite keine weitere Bedeutung zugemessen. Die relative Massenabnahme bei  $T = 800\text{ °C}$  lag bei 81,0 %. Dies bedeutet einen Massenverlust von im Schnitt 13,5 % durch Abspaltung von funktionellen Gruppen während der Karbonisierungsphase. Da die Resorcinol-Formaldehyd-Polymere einen hohen Anteil an Carbonyl- bzw. Hydroxylgruppen aufweisen, kann dieser Verlust sehr gut nachvollzogen werden. Die minimal hohe Massenänderung bei  $T = 1200\text{ °C}$  kann durch weitere Umlagerungen der amorphen Bestandteile erklärt werden. Somit bleibt nach Abschluss der Karbonisierungsphase ein relativer Rückstand von 19,1 %.

Tabelle 4-3 Ergebnisse der TGA-Untersuchung. Gezeigt sind die relativen Massenänderungen nach der Trocknung, der Karbonisierung & Graphitisierung.

R/C Verhältnis	$\Delta m_{\text{Trocken}} / \%$	$\Delta m_{\text{Karbon.}} / \%$	$\Delta m_{\text{Graphit.}} / \%$	Rückstand / %
500	69,1%	82,0%	82,2%	18,1%
750	67,2%	82,2%	82,4%	17,9%
1000	69,7%	81,9%	82,2%	17,9%
1500	74,1%	86,8%	87,0%	13,3%
2000	63,2%	77,4%	77,6%	22,6%
2500	60,2%	75,9%	76,1%	24,2%
3000	67,1%	83,8%	84,0%	16,2%
3500	64,9%	78,6%	78,8%	21,4%
4000	69,1%	81,3%	81,4%	18,9%
4500	68,0%	80,4%	80,6%	19,7%
5000	67,9%	80,9%	81,0%	19,3%
10000	71,0%	82,7%	82,9%	17,4%
20000	65,9%	79,2%	79,4%	20,9%
<b>Mittelwert</b>	<b>67,5%</b>	<b>81,0%</b>	<b>81,2%</b>	<b>19,1%</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>3,5%</b>	<b>2,8%</b>	<b>2,8%</b>	<b>2,8%</b>

#### 4.1.3 Röntgendiffraktometrie an CXG-Partikeln

In Abbildung 4-3 sind XRDS von ausgewählten CXG-Partikeln gezeigt. Die XRD-Daten zeigen drei deutliche, für CXG1500 vier (ein zusätzlicher Peak bei 59,0 °2theta), identifizierbare sehr breite Reflexe bei 22,3, 43,6 und 80,5 °2theta. Die sehr breiten Banden sprechen für einen amorphen Charakter der

Proben. Die XRD-Daten wurden normalisiert dargestellt, d.h. die Daten wurden auf den (002)-Reflex normalisiert. Es ist anzumerken, dass die Positionen untereinander nahezu identisch sind, ebenso wie Form und annähernd auch die Fläche. Beim zweiten Reflex bei 43,6° sind kleinste Unterschiede zu finden. In der Literatur wie bspw. von Maldonado-Hódar et al.<sup>187</sup> oder Canal-Rodríguez et al.<sup>149</sup> beschrieben, wurden diese Reflexe jeweils der (002), (101) und (110) Spiegelsymmetrie zugeordnet\*<sup>4</sup>. Da es sich hierbei um ein nicht-graphitisches System handelt wurde die Bezeichnung nach Osswald et al.<sup>190</sup> verwendet.

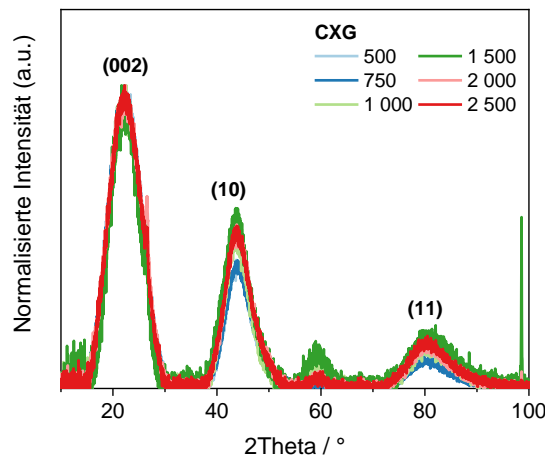


Abbildung 4-3 Röntgendiffraktogramm von ausgewählten CXG-Partikeln.

Der (002)-Reflex beschreibt in diesem Falle die Ausdehnung von Kristalliten in c-Richtung ( $L_c$ , auch Stapelhöhe genannt), während der (10)-Reflex die laterale Ausdehnung ( $L_A$ ) der Kristallite beschreibt. Durch Anwendung der Scherrer-Gleichung auf die Halbwertsbreite der jeweiligen Reflexe (engl. „Full width at half maximum“, *FWHM*) lässt sich die Ausdehnung der Kristallite mit Gleichung Gl. 4.3 berechnen:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta_0} \quad \text{Gl. 4.3}$$

$L$	Ausdehnung des Kristalls	$K$	Scherrer-Formfaktor ( $K = 0,94$ )
$\lambda$	Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung (Cu-K $\alpha$ mit 1,542 Å)	$\Delta(2\theta)$	Halbwertsbreite der Peaks
$\theta_0$	Bragg-Winkel des gemessenen Reflexes		

Ein weiterer, für Graphite wichtiger Parameter, ist der Abstand zwischen 2 Ebenen, auch d-Abstand genannt. Dieser lässt sich direkt aus der Lage des (002)-Reflexes mit Hilfe der Bragg-Gleichung (Gl. 4.4) bestimmen und ist ein Indikator zum einen dafür, wie graphitisch das untersuchte System ist und zum anderen gibt er Aufschluss über die Interkalationsfähigkeit des Materials. So wurde beispielsweise durch Chung et al.<sup>191</sup> und Zaghbi et al.<sup>192</sup> gezeigt, dass die Stapelhöhe etwa 7x soviel zur elektrochemischen Aktivität beiträgt wie die laterale Ausdehnung der Kristalle.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Gl. 4.4}$$

$n$	Natürliche Zahl, entspricht der Ordnung der Beugung	$d$	Abstand zwischen zwei Ebenen
-----	---	-----	------------------------------

\*<sup>4</sup> Dies ist für amorphe Kohlenstoffe, wie die hier gezeigten, nur bedingt richtig, da amorphe Kohlenstoffe keine wiederkehrende Symmetrieachsen wie Kristalle aufweisen. Zur Interpretation und zum Verständnis ist diese Zuordnung jedoch ausreichend. Eine genauere Methode bietet das Anfitten durch das Ruland-Smorsly-Modell.<sup>284</sup>

Die berechneten Stapelhöhen, lateraler Ausdehnungen und d-Abstände sind in Tabelle 4-4 dargestellt. Die Stapelhöhen und laterale Ausdehnungen liegen in der Größenordnung von 1-1,5 nm bei einem mittleren d-Abstand von 4,02 Å. Diese Dimensionen sind typisch für Harz-basierte, nichtgraphitische Kohlenstoffe, wie Pfaff et al. zeigten.<sup>193</sup> Die Ausdehnungen der Kristallite entsprechen in guter Näherung denen aus der Literatur. Hierbei wurden Stapelhöhen von 0,8-6,3 nm erzielt.<sup>149,194,195</sup> Die lateralen Ausdehnungen lagen zwischen 2,9-4,2 nm.<sup>194,195</sup> Im direkten Vergleich liegen die synthetisierten CXG-Partikel im unteren Feld im Vergleich zur Literatur. Der d-Abstand lag mit 4,02 Å im oberen Drittel der berichteten Werte von 3,4-4,2 Å.

Tabelle 4-4 Berechnete Kristallit-Ausdehnung in  $L_c$  und  $L_a$  und der zugehörige d-Abstand von ausgewählten CXG-Partikeln.

CXG	$L_c$ / nm	$L_a$ / nm	d-Abstand / Å
500	0,96	1,57	3,99
750	0,99	1,45	4,02
1000	1,04	1,45	4,02
1500	1,06	1,39	4,04
2000	0,90	1,45	4,02
2500	0,94	1,45	4,00
Mittelwert	0,98	1,46	4,02
Standardabweichung	0,06	0,06	0,02

#### 4.1.4 Ramanspektroskopie von CXG

Die Ramanspektroskopie ist eine der meistgenutzten Techniken zur Charakterisierung von Kohlenstoffen aufgrund der charakteristischen Schwingungen (D- & G-Bande) der Kohlenstoffringe. Als Modell zur Erklärung der Schwingungen dient i.d.R. Graphit bzw. Graphen. Die markanteste Bande in Ramanspektren von Kohlenstoffen ist die sog. G-Bande bei etwa  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande ist mit der  $E_{2g}$  Symmetrieschwingung in der Brillouin-Zone verknüpft.<sup>196</sup> Hierbei schwingen zwei benachbarte  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffe im hexagonalen Gitter relativ zueinander (Abbildung 4-4a). Aufgrund dieser charakteristischen Schwingung des hexagonalen Gitters wird diese Bande nicht nur in geordneten kristallinen Strukturen wie Graphen oder Graphit beobachtet, sondern auch in amorphen Strukturen wie bspw. Harz-basierten Kohlenstoffen.<sup>126,131</sup> Die D-Bande wird häufig Defekten im hexagonalen Kristallgitter zugeschrieben und besitzt typischerweise Wellenzahlen von  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Diese Defekte können durch Lücken in der Graphenebene entstehen oder durch Kohlenstoffe mit einer anderen Hybridisierung ( $sp^3$  oder  $sp^1$ ) hervorgerufen werden.<sup>126,197</sup> Bildlich veranschaulichen lässt sich die Schwingung als „Atmen“ der Graphenschicht (Abbildung 4-4b) durch Schwingung der  $A_{1g}$  Moden.<sup>130</sup> Zusätzlich wird bei Graphit / Graphen ein dritter Peak beobachtet, der häufig als 2D-Peak bezeichnet wird. Dies rührt von der Beobachtung her, dass dieser Peak bei etwa  $2700\text{ cm}^{-1}$  auftritt, was in etwa dem Doppelten der D-Bande entspricht ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ). Hierbei sei explizit darauf hingewiesen, dass das Auftreten der 2D-Bande keinesfalls als Peak zweiter Ordnung der D-Bande zu interpretieren ist. Vielmehr handelt es sich um Phononenwechselwirkungen zweiter Ordnung ohne Beteiligung eines Defekts im Kristallgitter. Aus diesem Grunde besitzt bspw. HOPG (engl. „Highly-ordered pyrolytic graphite“) kein oder nur ein verschwindend geringes D-Band, dafür aber sehr wohl ein markantes 2D-Band.<sup>198,199</sup> Um Verwechslungen & falsche Schlussfolgerungen zu vermeiden, wird der 2D-Peak daher auch häufig als G'-Peak bezeichnet.<sup>119,196</sup>

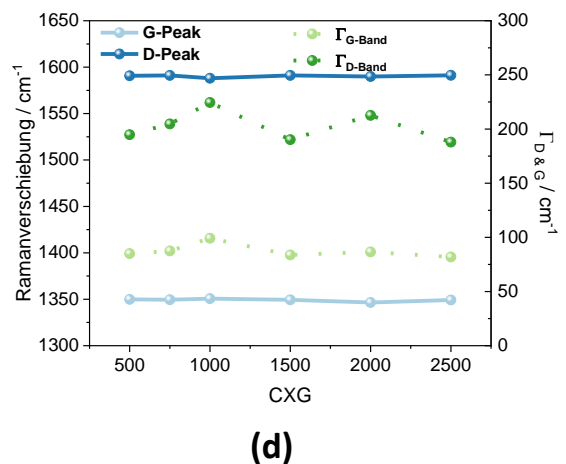
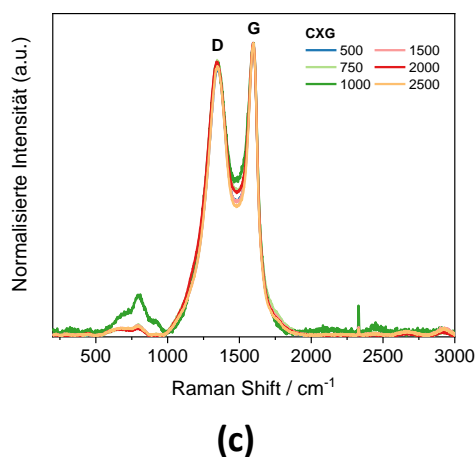
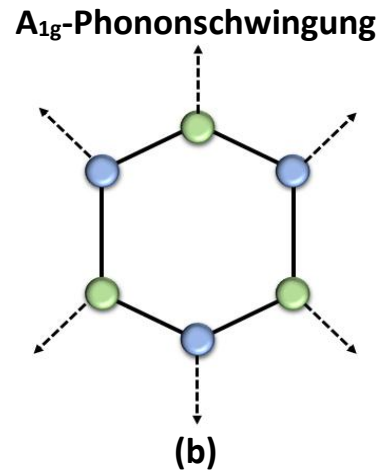
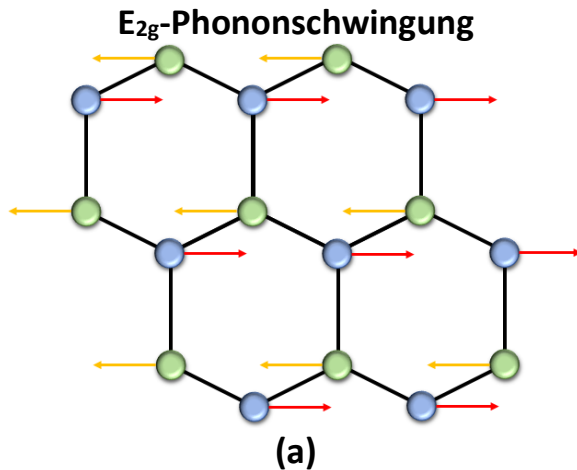


Abbildung 4-4 Schematische Darstellung der E<sub>2g</sub>-Symmetrieschwingung der G-Bande in Ramanspektren (a), der defekt-induzierten A<sub>1g</sub>-Schwingung (b), normalisierte Ramanspektren von CXG500-2500 bei 532 nm Anregungswellenlänge (c), sowie Peaklagen und Halbwertsbreiten der G- und D-Peaks als Funktion vom CXG-Verhältnis (d).

In Abbildung 4-4c sind normalisierte Ramanspektren von ausgewählten CXG zu sehen. Die Spektren stimmen nahezu perfekt überein, was auf eine vergleichbare Kohlenstoffstruktur zurückzuführen ist. Es wurden kleinste Unterschiede in der Intensität der D-Bande beobachtet, wobei CXG500 die geringste und CXG750 die höchste Intensität der D-Bande aufwiesen. Zusätzlich wurde für CXG1000 ein breiter Peak bei etwa 800 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Dieser könnte durch funktionalisierte Gruppen an der Oberfläche verursacht sein oder durch sog. Intravalley-Streuprozesse durch defekt-induzierte einfach- oder doppelt-resonante Phononen-Wechselwirkungen (750 – 860 cm<sup>-1</sup>).<sup>119</sup>

Das Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande kann, wie bereits Tuinstra & König<sup>130</sup> gezeigt haben, genutzt werden, um die laterale Ausdehnung (L<sub>A</sub>) der Graphenschicht zu bestimmen. Der proportionale Zusammenhang ergibt sich formal aus der folgenden Beziehung (Gl. 4.5):

$$\frac{I_D}{I_G} \propto \frac{1}{L_A} ; \quad \frac{I_D}{I_G} = \frac{A}{L_A} \quad \text{Gl. 4.5}$$

In dieser Gleichung ist das Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande invers proportional zur lateralen Ausdehnung. Der Faktor (A) ist ein konstanter Wert, der sich aus der Anregungswellenlänge des genutzten Lasers ergibt.<sup>119,126</sup> Gl. 4.5 besitzt allerdings nur Gültigkeit für hinreichend große Kristallite > 4 nm. Dies ist typischerweise für geordnete Kristalle wie in Graphen oder Graphit der Fall. Für amorphe Kohlenstoffe mit lateralen Ausdehnungen ≤ 2 nm, wie es für die synthetisierten CXG nach

Auswertung der XRD-Daten aus Abschnitt 4.1.3 der Fall ist, gilt die Näherung von Ferrari-Robertson<sup>131</sup> gemäß Gl. 4.6:

$$\frac{I_D}{I_G} = C' \cdot (L_A)^2 ; L_A(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{I_D}{I_G \cdot C'}} \quad \text{Gl. 4.6}$$

Auch in dieser Gleichung gibt es einen Faktor ( $C'$ ), der spezifisch für die jeweilige Anregungswellenlänge ist. Ferrari und Robertson haben diesen Faktor bei einer Anregungswellenlänge von  $514 \text{ nm}$  zu  $0,0055$  bestimmt. In Tabelle 4-5 sind die berechneten, lateralen Kristallitgrößen für CXG500-2500 gezeigt, die mittels der Ferrari-Robertson-Näherung (Gl. 4.6) und aus den gewonnenen XRD-Daten aus Abschnitt 4.1.3 berechnet wurden. So konnte eine mittlere laterale Ausdehnung von  $1,3 \text{ nm}$  bestimmt werden. Die berechneten  $L_A$ -Werte aus den XRD-Daten ergaben eine mittlere laterale Ausdehnung von etwa  $1,5 \text{ nm}$ . Die Differenz von  $1,5 \text{ \AA}$  kann getrost vernachlässigt werden, zumal der benutzte Faktor von  $0,0055$  nur für eine Wellenlänge von  $514 \text{ nm}$  gilt, während der verwendete Laser eine Wellenlänge von  $532 \text{ nm}$  besaß. Grundsätzlich liegt die Abweichung von  $1,5 \text{ \AA}$  im Bereich der Auflösungsgrenze der jeweiligen Instrumente und kann demzufolge als Messunsicherheit deklariert werden.

Tabelle 4-5 Berechnete  $L_A$ -Werte, die nach Ferrari-Robertson<sup>131</sup>, und  $L_A$ -Werte, die aus XRD-Daten gewonnen wurden.

CXG	$I_D/I_G$	$L_A$ nach Ferrari-Robertson / nm	$L_A$ mittels XRD / nm
500	0,91	1,29	1,57
750	0,94	1,31	1,45
1000	0,93	1,30	1,45
1500	0,92	1,30	1,39
2000	0,94	1,30	1,45
2500	0,92	1,29	1,45
<b>Mittelwert</b>	0,93	1,30	1,46
<b>Standardabweichung</b>	0,01	0,01	0,06

Die Auswertung nach Ferrari-Robertson setzt voraus, dass die Mehrheit der Defekte an den Kantenrändern der jeweiligen Kristallite auftreten. Neben diesen Defekten können auch Defekte innerhalb eines Kristalls auftreten. Der Abstand von diesen Punktdefekten ( $L_D$ ) kann, wenn der durchschnittliche Abstand signifikant kleiner ist als  $L_A$ , das Ramanspektrum dominieren und somit die Auswertung verfälschen. Ferrari und Basko fanden im Jahr 2013 eine Beziehung, die die Berechnung der Abstände aus den Intensitätsverhältnissen ermöglicht.<sup>200</sup> Die Berechnung erfolgt nach Gl. 4.7:

$$L_D = \sqrt{\left(5,4 \cdot 10^{-2} \cdot E_L^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)\right)} \quad \text{Gl. 4.7}$$

Hierbei ist  $E_L$  die Anregungswellenlänge in eV. Die berechneten Werte sind in Tabelle 4-6 aufgeführt. Der mittlere Abstand der Punktdefekte fällt in den Bereich der  $L_A$ -Werte ( $1,22$  vs.  $1,30 \text{ nm}$ ). Dies deckt sich aus den Messungen der Röntgendiffraktometrie; da es sich um nicht-graphitische Strukturen mit geringer Ordnung in 2D-Richtung (entlang der  $L_A$ -Achse) handelt und dementsprechend kleine Graphene vorliegen kann davon ausgegangen werden, dass die Mehrheit der Defekte nicht von

Punktdefekten innerhalb der Kristallite als vielmehr durch Defekte an den Kantenrändern verursacht werden.

Tabelle 4-6 Berechnete Punktdefekt-Abstände ( $L_D$ ) nach Ferrari-Basko-Näherung.<sup>200</sup>

CXG	$L_D$ -Wert nach Ferrari-Basko / nm
500	1,21
750	1,23
1000	1,22
1500	1,21
2000	1,22
2500	1,21
Mittelwert	1,22
Standardabweichung	0,01

Ein weiterer Wert zur Beurteilung der Art der Defekte kann durch die Halbwertsbreite der Peaks erfolgen. So berichteten Cancado et al.<sup>128</sup> und Ferreira et al.,<sup>127</sup> dass die Halbwertsbreite der D- und G-Bande proportional sowohl zur Kristallitgröße als auch zum Punktdefektabstand skaliert. So konnte Cancado durch Variation der Anregungswellenlänge ein lineares Verhalten zwischen der Halbwertsbreite und der Kristallitgröße von Graphitkristallen beobachten. Grundsätzlich gilt, dass je breiter die Bande ist, desto kleiner sind die Partikel. Die in Abbildung 4-4d aufgetragenen Halbwertsbreiten für die D- und G-Bande lag im Mittel bei 202 bzw. 87  $cm^{-1}$ . Die berechneten lateralen Ausdehnungen nach der Methode von Cancado weichen signifikant von denen ab, die durch die Beziehung von Ferrari-Robertson und durch XRD-Daten ermittelt wurden.<sup>\*5</sup> Cancado nutzte für sein Modell Graphite mit  $L_A$ -Werten bis zu 65 nm, wodurch die Gültigkeit der Ferrari-Robertson-Näherung (Gl. 4.6) verletzt wurde und die Gleichung nach Tuinstra-König wieder gültig wird (Gl. 4.5). Daher ist eine Auswertung von amorphen Kohlenstoffen nach der Methode von Cancado nicht erlaubt.

Tabelle 4-7 Berechnete laterale Ausdehnungen aus ermittelten Halbwertsbreiten nach Cancado et al.<sup>128</sup>

CXG	$\Gamma_{D\text{-Band}} / cm^{-1}$	$\Gamma_{G\text{-Band}} / cm^{-1}$	$L_A (\Gamma_{D\text{-Band}}) / nm$	$L_A (\Gamma_{G\text{-Band}}) / nm$
500	195	85	2,84	7,57
750	205	88	2,69	7,32
1000	224	99	2,43	6,35
1500	190	84	2,92	7,70
2000	213	87	2,58	7,41
2500	188	82	2,96	7,90
Mittelwert	202	87	2,74	7,37
Standardabweichung	14	6	0,21	0,54

\*5 Die Berechnung erfolgte durch eine lineare Regression nach Gleichung  $\Gamma = A + B \cdot L_A^{-1}$ . Die Werte für A lagen für das  $\Gamma_{D\text{-Band}}$  und  $\Gamma_{G\text{-Band}}$  bei 19 bzw. 11  $cm^{-1}$  und die Werte für B bei 500 bzw. 560  $cm^{-1}nm$ .

---

Ein Vergleich der Halbwertsbreite der G-Bande mit der von Schüpfer et al.<sup>126</sup> und Ferreira et al.<sup>127</sup> bestätigt die Beobachtung, dass die laterale Kristallitausdehnung Werte von  $< 2\text{ nm}$  aufweisen sollte. Ein weiterer Indikator für Kristallitgrößen  $< 2\text{ nm}$  bietet die Lage der Peaks. Wie aus Abbildung 4-4d hervorgeht, liegt die G-Bande bei etwa  $1590\text{ cm}^{-1}$  und die der D-Bande bei  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Dies korreliert ebenfalls nach Schüpfer et al.<sup>126</sup> mit Kristalliten, deren laterale Ausdehnung  $< 2\text{ nm}$  ist.

#### 4.1.5 SEM von CXG-Partikeln

In Abbildung 4-5a-f sind hochaufgelöste SEM-Bilder von ausgewählten CXG-Partikeln gezeigt. Die beobachtbare Oberfläche wird mit größerem CXG-Verhältnis poröser und bildet Poren mit Durchmessern von bis zu  $0,3\text{ }\mu\text{m}$ . Zudem nimmt die Größe der Partikel von etwa  $80\text{ nm}$  bei CXG500 auf bis zu  $0,8\text{ }\mu\text{m}$  in CXG2500 zu. Dies untermauert die Hypothese aus Abschnitt 3.1.5, dass eine hohe Katalysatorkonzentration zur Bildung von vielen kleinsten Polymerkeimen führt, während hohe Konzentrationen die Ausbildung von eng zusammenhängenden, großen Polymeren begünstigen. Ähnliche Texturen für CXG500 wurden bereits von Oyedoh et al.<sup>201</sup> und Kraiwattanawong et al.<sup>182</sup> berichtet. Eine Untersuchung mittels Quecksilberporosimetrie könnte weiterführende Informationen zum Gesamtporenvolumen liefern, da hierbei auch Makroporen inkludiert werden können. Diese Methode stand zum Zeitpunkt der Durchführung nicht zur Verfügung und sollte für weitergehende Untersuchungen angestrebt werden.

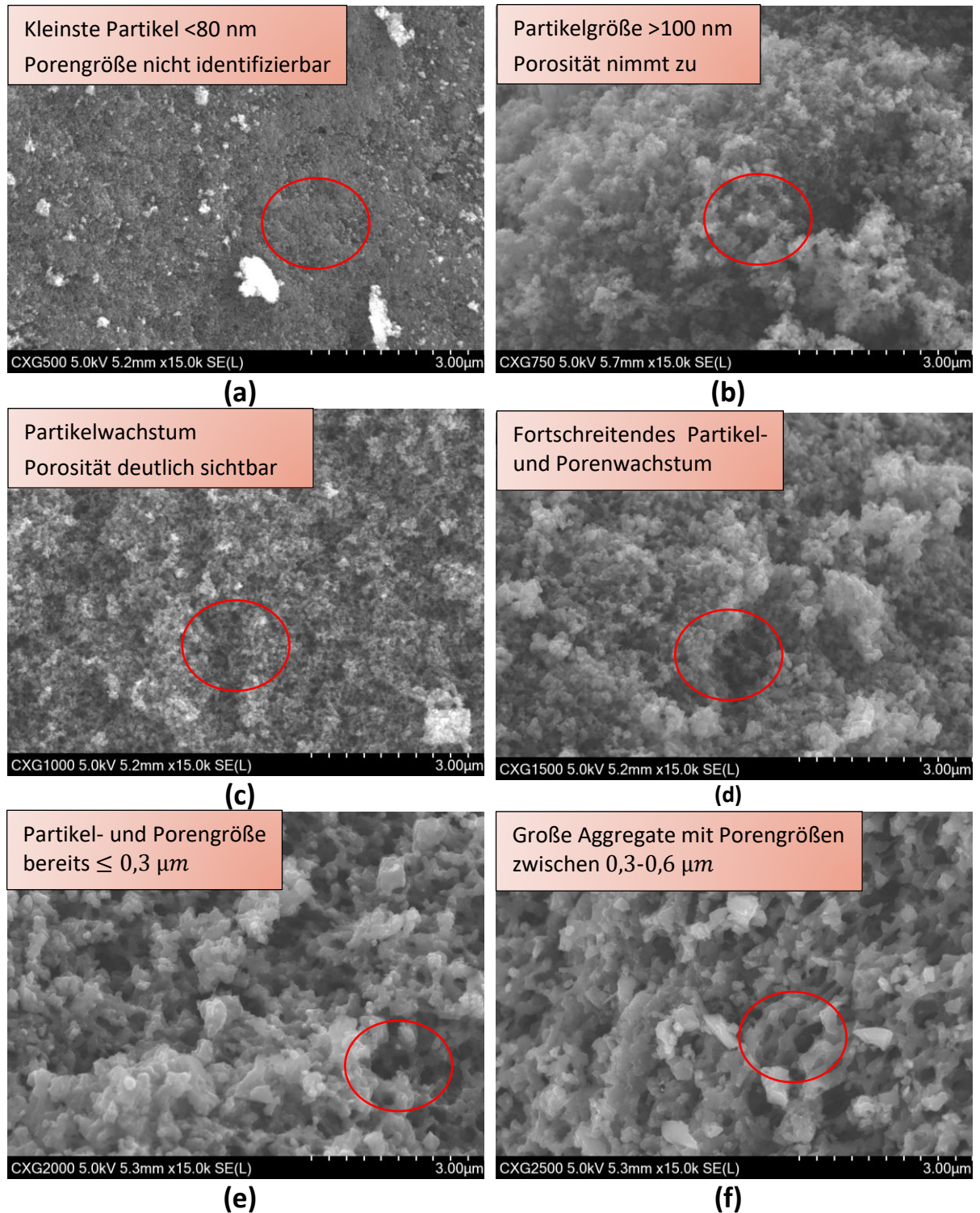


Abbildung 4-5 Hochaufgelöste HR-SEM-Bilder von CXG500-2500 (a-f) bei 15k Vergrößerung.

#### 4.1.6 Transversale Leitfähigkeit von karbonisierten Xerogelen

Die Leitfähigkeit von Kohlenstoffen lässt sich mit der Hybridisierung der Elektronen im Atomkern erklären. Die Aufteilung der Elektronen in Kohlenstoff wird folgend beschrieben:  $1s^2$ ,  $3x sp^2$  und  $1x 2p$ . Die drei  $sp^2$ -hybridisierten Elektronen bilden starke  $\sigma$ -Bindungen aus, die in einem  $120^\circ$ -Winkel zueinander angeordnet sind. Das  $2p$ -Elektron befindet sich senkrecht zu den  $\sigma$ -Elektronen angeordnet in einer delokalisierten  $\pi$ -Elektronenwolke und bildet  $\pi$ -Bindungen mit den Nachbarelektronen

(Abbildung 4-6a) aus. Die  $\sigma$ -Bindung und der Bindungswinkel führt zur Ausbildung einer Honigwabenstruktur, wie sie Abbildung 4-6b zeigt.<sup>202,203</sup>

Die  $\pi$ -Elektronen bedingen die hohe Leitfähigkeit innerhalb einer Graphenschicht von bis zu  $2,6 \cdot 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ . Senkrecht zu den Schichten beträgt die Leitfähigkeit einen etwa um den Faktor  $10^4$  geringeren Wert.<sup>30</sup>

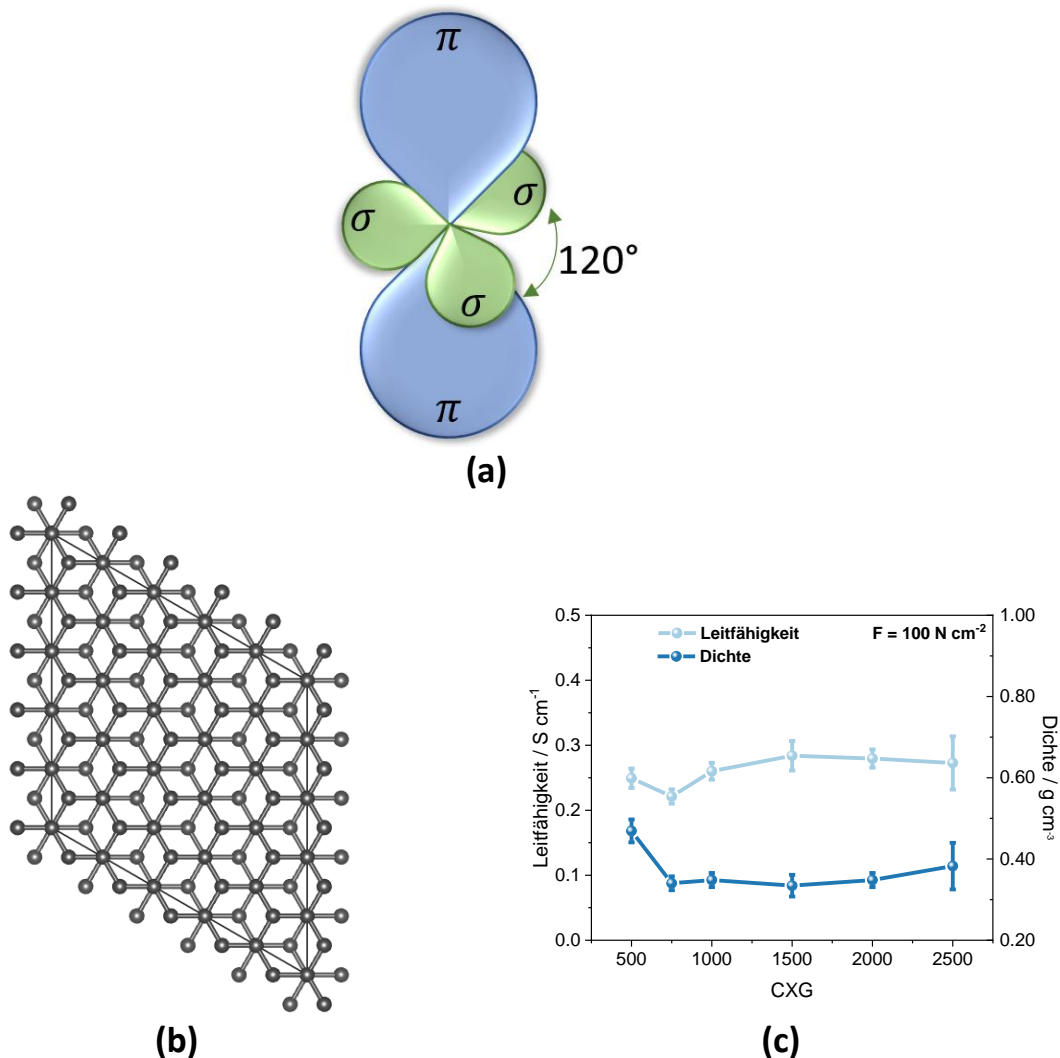


Abbildung 4-6 Exemplarische Darstellung der Orbitalverteilung von Kohlenstoff (a), schematische Darstellung von hexagonalem Graphit mittels Vesta und den Gitterparametern  $a = b = 2,465 \text{ \AA}$  und  $c = 6,721 \text{ \AA}$  (b) und gemessene Leitfähigkeit und Dichten von ausgewählten CXG (c).

Die gemessene Leitfähigkeit der CXG lag im Mittel bei  $0,263 \text{ S cm}^{-1}$  (Abbildung 4-6c). Job et al.<sup>59</sup> fand für vergleichbare CXG eine Leitfähigkeit von  $2,6 - 14,2 \text{ S cm}^{-1}$ , was einem Unterscheid von bis zu 2 Größenordnungen entspricht. Die gemessene Dichte der CXG-Partikel lag bei  $0,37 \text{ g cm}^{-3}$ , was in guter Näherung mit den Werten von Job übereinstimmt ( $0,3-0,8 \text{ g cm}^{-3}$ ).

Die wahrscheinlichste Erklärung, warum die Leitfähigkeit der Proben von Job derart viel größer war, als die selbst synthetisierten, obwohl die Karbonisierungstemperatur identisch bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  lag, könnte in der Verwendung von Stickstoff als Inertgas liegen. Die hier untersuchten CXG wurden unter Argon karbonisiert. Der Effekt der Leitfähigkeitserhöhung durch Inkorporation von Stickstoff tritt bereits ein, wenn während der Synthese Stickstoffquellen wie Melamin oder Aminophenole zugesetzt

werden.<sup>204,205</sup> So konnte Javed et al.<sup>204</sup> elektrische Leitfähigkeiten von Stickstoff-modifizierten Kohlenstoffen von  $0,5 \text{ S cm}^{-1}$  erreichen.

Die im Vergleich zu natürlichem Graphit bis zu 4-5 Größenordnungen geringere Leitfähigkeit lässt sich mit der amorphen Struktur der CXG-Partikel erklären. Wie bereits in Abschnitt 4.1.3 und 4.1.4 detailliert diskutiert, weisen die CXG-Partikel Größen von  $\sim 1,3 - 1,5 \text{ nm}$  auf. Zudem konnte mittels Raman gezeigt werden, dass es sich um keine graphitische Struktur handelt, sodass die Leitfähigkeit intrinsisch gehemmt ist.

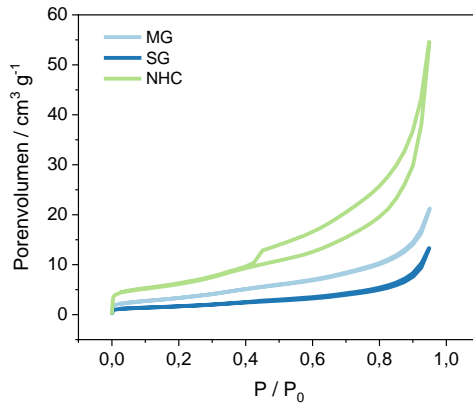
#### 4.1.7 Zusammenfassung Charakterisierung von Carbon Xerogelen

Im Kapitel 4.1 wurden die gesammelten Ergebnisse der CXG-Charakterisierung ausführlich diskutiert. Die Physisorption mittels Ar-BET ergab, dass für CXG350-1000 mehrheitlich mesoporöse Strukturen, während für Kohlenstoffe mit geringerer Katalysatorkonzentration ausschließlich mikroporöse Strukturen erhalten wurden. Hierbei zeigte sich für CXG500, dass es den größten Anteil an Mesoporen besaß (80%) und den größten Porendurchmesser ( $\approx 25 \text{ nm}$ ). Die thermogravimetrischen Untersuchungen der Polymere zeigte, dass ein Großteil des beobachteten Massenverlustes auf das Ausgasen & Verdampfen von Wasser zurückzuführen ist (67,5 %). Die Karbonisierung & Graphitisierung reduzierte die Ausgangsmasse um weitere  $\sim 15 \%$ , sodass für alle synthetisierten Kohlenstoffe ein Trocken- & Karbonisierungsrückstand von im Schnitt 19,1 % erhalten wurde. Die Röntgendiffraktometrie der erhaltenen Kohlenstoffe ergab im Mittel eine Stapelhöhe von  $L_C = 1,0 \text{ nm}$  und eine laterale Ausdehnung von  $L_A = 1,5 \text{ nm}$ , was auf einen nicht-graphitischen Kohlenstoff schließen lässt. Zudem zeigte sich, dass die Variation der Katalysatorkonzentration keinen Einfluss auf die erhaltene Kohlenstoff-Morphologie hatte. Die Raman-Spektroskopie bestätigte die amorphe Natur der synthetisierten Kohlenstoffe und die Auswertung der Ramanspektren ergab, dass es sich um nicht-graphitischen Kohlenstoff handelt. Zudem konnte die laterale Ausdehnung der Kohlenstoffe durch Auswertung der Intensitätsverhältnisse nach Ferrari-Robertson bestätigt und  $L_A$ -Werte von  $1,3 \text{ nm}$  berechnet werden. SEM-Bilder von ausgewählten CXG bestätigten den hochporösen Charakter. Die gemessene transversale Leitfähigkeit von CXG500-2500 lag im Schnitt bei  $0,26 \text{ S cm}^{-1}$ .

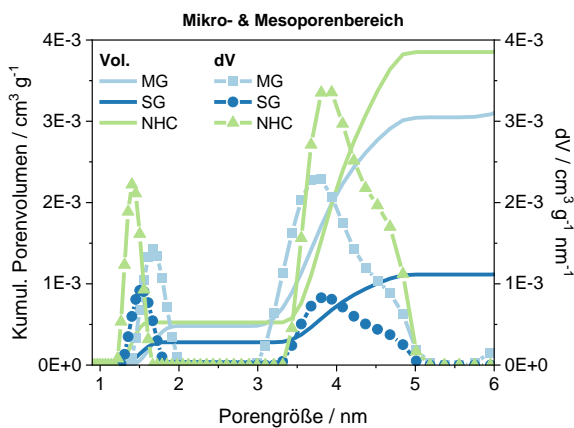
## 4.2 Physikalische & optische Charakterisierung von Graphit

### 4.2.1 Physisorption an Graphitmaterialien

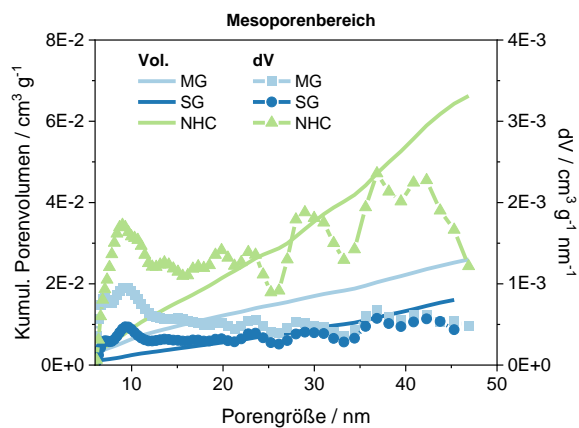
Es wurden drei unterschiedliche Graphite untersucht: Mikrographit mit einer mittleren Partikelgröße von  $4 \mu\text{m}$  (MG), sphärischer Graphit mit einer mittleren Partikelgröße von  $17 \mu\text{m}$  (SG) und hochleitender Naturgraphit (NHC) mit einer mittleren Partikelgröße von ca.  $45 \mu\text{m}$ . In Abbildung 4-7a sind die Isothermen mit Argon als Adsorptionsgas gezeigt. Die Isothermen entsprechen denen einer Typ IV Isotherme, was auf die Anwesenheit von Mesoporen schließen lässt. Das Gesamtporenvolumen nimmt in der Reihenfolge von  $\text{NHC} > \text{MG} > \text{SG}$  hin ab.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4-7 Isothermen von Mikrographit, sphärischem Graphit und hochleitendem Naturgraphit mit Argon bei 87 K (a), Porengrößenverteilung im Mikro- & Mesoporenbereich (b) und Porengrößenverteilung im rein mesoporösen Bereich (c).

Die differentielle Porengrößenverteilung im Bereich der Mikroporen bis 2,5 nm zeigte geringfügige Unterschiede. Der Modalwert der differentielle Porengrößenverteilung, wie er in Abbildung 4-7b gezeigt ist, ergab für MG eine Porengröße von 1,66 nm, für SG 1,51 nm und 1,40 nm für NHC. In Tabelle 4-8 sind die Modalwerte der differentielle Porengrößenverteilung im Bereich der Mikroporen bis 2,5 nm angegeben. So weist MG die breiteste Verteilung von 0,69 nm auf, was gleichbedeutend mit dem größten Mikroporendurchmesser ist. Das kumulative Porenvolumen liegt im Bereich von  $4,8 * 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

SG hat ein vergleichbares Fenster der differentielle Porengrößenverteilung von 0,61 nm mit einem kumulativen Porenvolumen von  $2,8 * 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , was annähernd 50 % dem von MG entspricht. NHC hat von allen drei untersuchten Graphiten die schmalste Verteilung an Mikroporen mit 0,48 nm und einem vergleichbaren kumulativen Porenvolumen wie MG von  $5,2 * 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Dies bedeutet, dass trotz des kleineren Mikroporendurchmessers die Poren von NHC das größte Volumen aufweisen. Allgemein lässt sich feststellen, dass die Unterschiede der Mikroporenvolumen in nur einem sehr geringen Ausmaß differenziert werden können und eine valide Aussage ausschließlich auf Grundlage dieser Methode nicht getroffen werden kann. Weitere Untersuchungen mittels z.B.  $\text{N}_2$  könnten die gemessenen Daten verifizieren.

Tabelle 4-8 Detaillierte Auswertung der Porengrößenverteilung im Bereich der Mikroporen bis max. 2,5 nm.

Graphit	Mikropore <sub>Modal</sub> / nm	V <sub>Kumul.</sub> / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
MG	1,66	4,8 * 10 <sup>-4</sup>
SG	1,51	2,8 * 10 <sup>-4</sup>
NHC	1,40	5,2 * 10 <sup>-4</sup>

Eine ähnliche Tendenz lässt sich auch im Bereich kleiner Mesoporen bis max. 6 nm feststellen. Hier zeigt die differentielle Porengrößenverteilung aus Abbildung 4-7b einen markanten Peak im Bereich von etwa 3-5 nm sowie einen Schulterpeak bei etwa 4,5 nm. Dies lässt den Schluss zu, dass die gemessenen Poren unabhängig von der Graphitmorphologie sind und als spezifisch für Graphit anzusehen sind. Die Modalwerte sowie die Breite der differentiellem Porenverteilung, sind in Tabelle 4-9 aufgeführt. Das größte Mesoporenvolumen wurde in NHC gemessen.

Tabelle 4-9 Detaillierte Auswertung der Porengrößenverteilung im Bereich der Mesoporen von 2,5-6 nm.

Graphit	Mesopore <sub>Modal</sub> / nm	V <sub>Kumul.</sub> / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
MG	3,80	3,1 * 10 <sup>-3</sup>
SG	3,81	1,1 * 10 <sup>-3</sup>
NHC	3,93	3,9 * 10 <sup>-3</sup>

In Abbildung 4-7c ist die Porengrößenverteilung für Mesoporen bis 50 nm gezeigt. Hierbei wurde für alle untersuchten Kohlenstoffe ein ähnlicher Kurvenverlauf beobachtet, was die Vermutung unterstützt, dass die Porenverteilung auch weiterhin unabhängig von der Graphitmorphologie zu sein scheinen. Hervorzuheben ist die Beobachtung, dass NHC das größte Porenvolumen aufwies, während für die differentielle Porengrößenverteilung von MG und SG bei Poren > 25 nm nahezu kein Unterschied festzustellen war. Die Ergebnisse der Auswertung mittels DFT-Fit sind in Tabelle 4-10 aufgeführt. Die Qualität des DFT-Fits ist mit über > 99,9 % sehr gut. Lediglich im Bereich von geringeren  $\frac{P}{P_0} < 0,1$  Werten weicht der Fit im Vergleich stärker von den gemessenen Werten ab.

Tabelle 4-10 Ergebnisse des DFT-Fits für die untersuchten Graphite.

Graphit	V <sub>DFT</sub> / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	A <sub>DFT</sub> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Mittlere Porengröße / nm	Fit Error / %
MG	0,026	11,2	9,25	1,079
SG	0,016	5,7	12,06	1,121
NHC	0,066	21,6	13,05	1,298

Das berechnete Porenvolumen lag im Bereich zwischen 0,03-0,07 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Für MG und SG wird somit der Bereich für exfolierte bzw. natürliche Graphite bestätigt (0,02 – 0,025 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>).<sup>39</sup> NHC wies ein etwa 3x so großes Porenvolumen auf, sowie mit 13,05 nm die größte mittlere Porengröße. Dies macht NHC interessant für elektrochemischen Anwendungen aufgrund der zu erwartenden schnelleren Diffusion hin zu aktiven Zentren. Die gemessene Oberfläche lag im Bereich von 5,7-21,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Vergleichbare Werte wurden von Wang et al.<sup>40</sup> für Kish Graphit (2,9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), natürliches sphärisches Graphit (8,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) und Acetylschwarz (58,9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) berichtet. Andere Gruppen berichteten für

unterschiedliche Graphite (expandiert und/oder natürlich) Werte von  $4,5\text{-}5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  bzw. bis zu  $46\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  für stark expandierte Graphite.<sup>39,45,50</sup>

#### 4.2.2 Röntgendiffraktometrie an Graphiten

Die Röntgendiffraktometrie an Graphiten bietet die Möglichkeit, detaillierte Studien zum Aufbau der Kristalle durchzuführen. So kann durch Auswertung mittels Bragg- und Scherrer-Gleichung (siehe Gleichung Gl. 4.3) der Abstand zwischen zwei Graphenebenen (d-Abstand) und die Ausdehnung der Kristalle ( $L_c$  und  $L_A$ ) ermittelt werden. Aus dem d-Abstand kann zudem mit Hilfe von Gl. 4.8 der Graphitisierungsgrad (DOG) des Graphits ermittelt werden.<sup>206</sup>

$$DOG (\%) = \frac{(3,44 - d_{002})\text{\AA}}{(3,44 - 3,354)\text{\AA}} * 100\% \quad \text{Gl. 4.8}$$

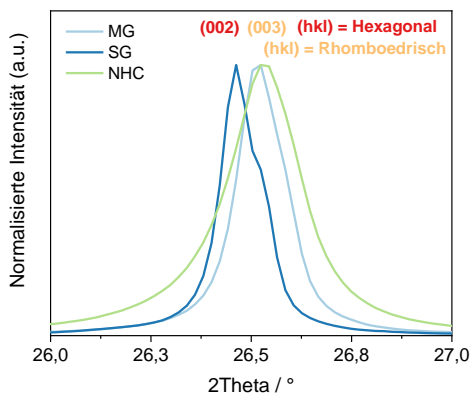
Hierbei entsprechen die Werte  $3,44\text{ \AA}$  bzw.  $3,354\text{ \AA}$  dem von nicht-graphitischen bzw. ideal-graphitischen Kohlenstoff. Diese Gleichung ist eine numerische Näherung um abzuschätzen wie geordnet in 3D-Richtung der untersuchte Graphit vorliegt. Der markanteste Reflex in Graphit aufgrund der Schichtanordnung ist der (002)-Reflex bei etwa  $26,5^\circ$ . Durch Anwenden der Scherrer-Gleichung (Gl. 4.3) kann die Stapelhöhe in  $nm$  aus der Halbwertsbreite dieses Peaks ermittelt werden. Gleiches gilt für die Ausdehnung in lateraler Richtung. Hierbei wird bevorzugt der Reflex bei  $77,5^\circ$ , der zum (110)-Reflex gehört, genutzt, da dieser nicht durch benachbarte Reflexe wie aus der (100) bzw. (101) Ebene gestört wird.

In Abbildung 4-8a ist der (002)-Reflex für die untersuchten natürlichen Graphite MG, SG und NHC gezeigt. Die Lage stimmt für MG und NHC nahezu überein ( $\approx 26,52^\circ$ ), während SG zu etwas geringeren Winkeln verschoben ist ( $26,46^\circ$ ). Dies hat gemäß Bragg-Gleichung direkten Einfluss auf den d-Abstand, der somit im Vergleich zu MG und NHC einen größeren Wert aufweist.

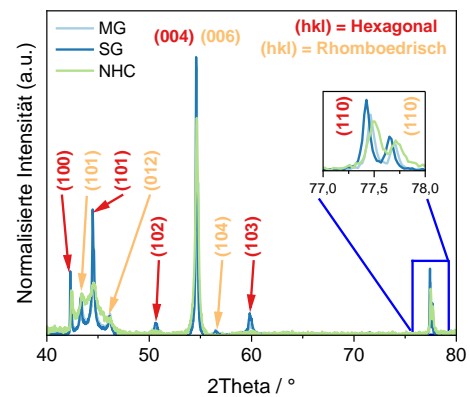
Die Form der Peaks zeigte insbesondere für SG und MG einen Schulterpeak bei  $26,53$  bzw.  $26,58^\circ$ , das auf die Anwesenheit einer rhombohedralen Kristallstruktur hindeutet. Dieser In rein hexagonalem Graphit, wie in Abbildung 4-8c gezeigt, besteht Graphit aus der symmetrischen Anordnung von zwei untereinander versetzten Graphenschichten (sog. ABAB-Schichtfolge). Bei rhomboedrischem Graphit verläuft die Schichtfolge nach dem Schema ABCABC usw., wobei erst nach 4 Schichten wieder eine Überlappung auftritt (Abbildung 4-8d).

Hexagonales und rhomboedrisches Graphit werden auch  $\alpha$ -Graphit bzw.  $\beta$ -Graphit genannt. Rhomboedrisches Graphit kann zum Beispiel durch Mahlen oder durch sonstige mechanische Beanspruchung der Graphenschichten entstehen und durch thermische Behandlung wieder verschwinden, da es sich bei höheren Temperaturen wieder in der hexagonalen Kristallphase anordnet.<sup>30,207,208</sup> Aufgrund der Anwesenheit von zwei Kristallphasen ist die Auswertung zur Bestimmung der Stapelhöhe bzw. der lateralen Ausdehnung erschwert. Durch Anfitzen mittels einer Lorentzfunktion konnten die einzelnen Reflexe der hexagonalen und rhombohedralen Phase, wie bereits durch Seehra et al.<sup>209</sup> demonstriert wurde, extrahiert werden (Abbildung 4-8b). Für NHC erwies sich dieses Verfahren als bedingt durchführbar aufgrund von überlappenden Reflexlagen, wodurch die Werte von NHC stärker fehlerbehaftet sind.

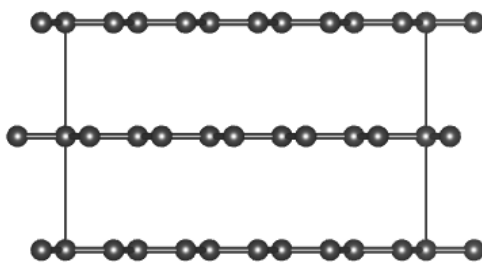
Um eine Quantifizierung des Anteils an rhomboedrischer Phase im Graphit analog zu Seehra et al.<sup>209</sup> durchzuführen, wurde das Verhältnis der Peakflächen der (110)-Reflexe bei  $77,5$  bzw.  $77,7^\circ$  genutzt. Eine genauere Strukturzusammensetzung könnte eine Rietveld-Verfeinerung bieten.



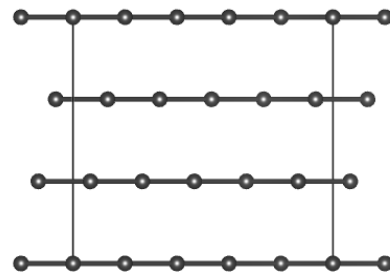
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 4-8 Röntgendiffraktogramm des (002)-Reflex von MG, SG und NHC (a) und vom Fingerprintbereich zwischen 40-80° (b), Hexagonales Graphit mit ABAB-Schichtfolge (c) und Rhomboedrisches Graphit mit ABCABC-Schichtfolge (d).

Die größten Kristallite wurden in SG gefunden. Hier lag die Stapelhöhe bzw. die laterale Ausdehnung bei 101,2 bzw. 152,1 nm. Der d-Abstand wurde zu 3,368 Å bestimmt, entsprechend einem DOG von 83,1 %. MG und NHC wiesen eine nahezu 1: 2-Verteilung von Stapelhöhe zu lateraler Ausdehnung auf. Der geringste d-Abstand und somit höchste Graphitisierungsgrad wurde mit NHC bestimmt. Betrachtet man ausschließlich die rhomboedrische Phase, so würde diese den höchsten DOG in MG aufweisen. Eine Übersicht der Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie ist in Tabelle 4-11 gegeben. Die Auswertung erfolgte sowohl für die hexagonale als auch für die rhomboedrische Phase. Für NHC konnte durch das Anfitzen mittels einer Lorentz ein zweiter untergeordneter Reflex gefunden werden der um etwa 0,1° zu niedrigeren Winkeln (26,43 vs. 26,54°) verschoben war. Dieser wurde ebenfalls einer rhomboedrischen Phase zugeordnet.

Tabelle 4-11 Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie für die einzelnen Graphite. Die Werte in Klammern entsprechen denen der rhomboedrischen Phase.

Graphit	L <sub>c</sub> / nm	L <sub>A</sub> / nm	d-Abstand / Å	DOG / %	Rhom. Phase / %
MG	79,4 (107,7)	145,0 (138,6)	3,362 (3,354)	90,4 (100,1)	34,2
SG	101,2 (143,6)	152,1 (139,6)	3,368 (3,360)	83,1 (93,1)	34,2
NHC	41,3 (31,8)	88,5 (74,2)	3,360 (3,372)	93,4 (79,2)	37,7

Der berechnete Anteil an rhomboedrischer Phase liegt zwischen 34-37 %. Dies entspricht typischen Werten wie es bspw. Seehra et al.<sup>209</sup> für Nanographite ermittelt hat (30-42 %).

Da die untersuchten Graphite aus zwei unterschiedlichen Kristallphasen bestehen und bisher publizierte Werte für Graphit aufgrund der Vielzahl an Erscheinungsformen und möglichen Gewinnungsarten relativ stark schwanken, ist ein Vergleich schwierig. Zumal oftmals nicht explizit darauf hingewiesen wird, welche Kristallform in der untersuchten Probe vorliegt.

Einen Überblick über Literaturwerte zu  $L_A$ ,  $L_C$ , d-Abstand und DOG kann der Tabelle 4-12 entnommen werden. Falls explizit kein DOG, dafür aber ein  $d_{002}$ -Wert angegeben wurde, wurde der DOG anhand der  $d_{002}$ -Werte und Gl. 4.8 rechnerisch ermittelt.

Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die ermittelten Werte für  $L_A$  in dem Bereich liegen, der für synthetische, aber auch für Naturgraphite, ermittelt wurde. Tendenziell sind die Werte aber im oberen Bereich anzusehen. Extreme Beispiele von  $L_A$ -Werten bis zu einigen hundert Mikrometern wurden in Einzelkristallen aus Madagaskar gefunden, siehe Tabelle 4-12. Der gemessene d-Abstand entspricht dem für hochgeordnete Graphite mit Graphitisierungsgraden  $\geq 80\%$ . Anzumerken ist die Beobachtung, dass die Werte für  $L_C$  von MG und SG deutlich über den publizierten Werten liegen. Eine mögliche Erklärung ist, dass die XRD-Analyse größere Kristallite stärker gewichtet als kleinere. Dies bedeutet im Falle einer nicht gesiebten Probe, dass der  $L_C$  &  $L_A$ -Wert zu größeren Werten hin verschoben ist.<sup>124</sup> Eine detailliertere Untersuchung einzelner Fraktionen könnte die reale Verteilung dementsprechend besser darstellen.

Tabelle 4-12 Übersicht von kristallographischen Daten zu Graphiten aus der Literatur.

Graphittyp	$L_A$ / nm	$L_C$ / nm	d-Abstand / Å	DOG / %	Referenz
Nanographite (synthetisch)	20-490	–	–	–	125
Natur- & Synthetische Graphite	5,3-69	9,1-39,9	3,351-3,370	81,4-103,5	210
Naturgraphite	20 – 100 <sup>3</sup>	–	3,350-3,430	11,6-104,6	211
Kryptokristalliner Graphit	10,35-18,15	22,54-40,07	3,360-3,400	46,5-93,0	212
Nukleargraphit (synthetisch)	20,9-24,5	25,1-41,6	3,358-3,375	75,6-95,3	213
Kohle-basierter Graphit	12,1-54,5	29,0-39,7	3,356-3,378	72,1-97,7	214

### 4.2.3 Ramanspektren von Graphiten

Die Ramanspektren von MG, SG und NHC zeigen ein für Graphite typisches Spektrum mit charakteristischen D-, G- und 2D-Banden. Das Ramanspektrum von MG (Abbildung 4-9a) zeigt, dass die Intensität der D-Bande relativ klein im Vergleich zur G-Bande ist. Dies deutet auf einen geringen Anteil an Defekten und eine hohe Ordnung hin. Interessant sind hier zwei zusätzliche Peaks, die mit ( $M^*$ ) und ( $G^*$ ) gekennzeichnet wurden. Der Peak für ( $M^*$ ) erscheint bei einem Ramanshift von  $1729\text{ cm}^{-1}$  und ist auf den doppelt-resonanten Intravalley-Prozess zurückzuführen. Der Peak ( $G^*$ ) bei  $2442\text{ cm}^{-1}$  entspricht ebenfalls einem doppelt-resonanten Inter- und Intravalley-Prozess. Diese Peaks wurden auch für SG und NHC gefunden (Abbildung 4-9b+c). Genauere Informationen können der Literatur entnommen werden.<sup>119</sup>

Die Aufspaltung der 2D-Bande in  $2D_1$  und  $2D_2$  ist in sehr guter Übereinstimmung für hochgeordnete Graphite. Dieser Peak bzw. die Aufspaltung kann als Maß für die Anzahl an Graphenschichten bzw. für Stapelhöhe  $L_C$  in Graphiten genutzt werden, wie bereits durch einige Gruppen gezeigt wurde.<sup>124,199,200,211</sup>

SG und NHC zeigen vergleichbare Intensitäten der D-Bande, die etwas ausgeprägter ist als für MG. Dies deutet auf einen größeren Anteil an Defekten hin.

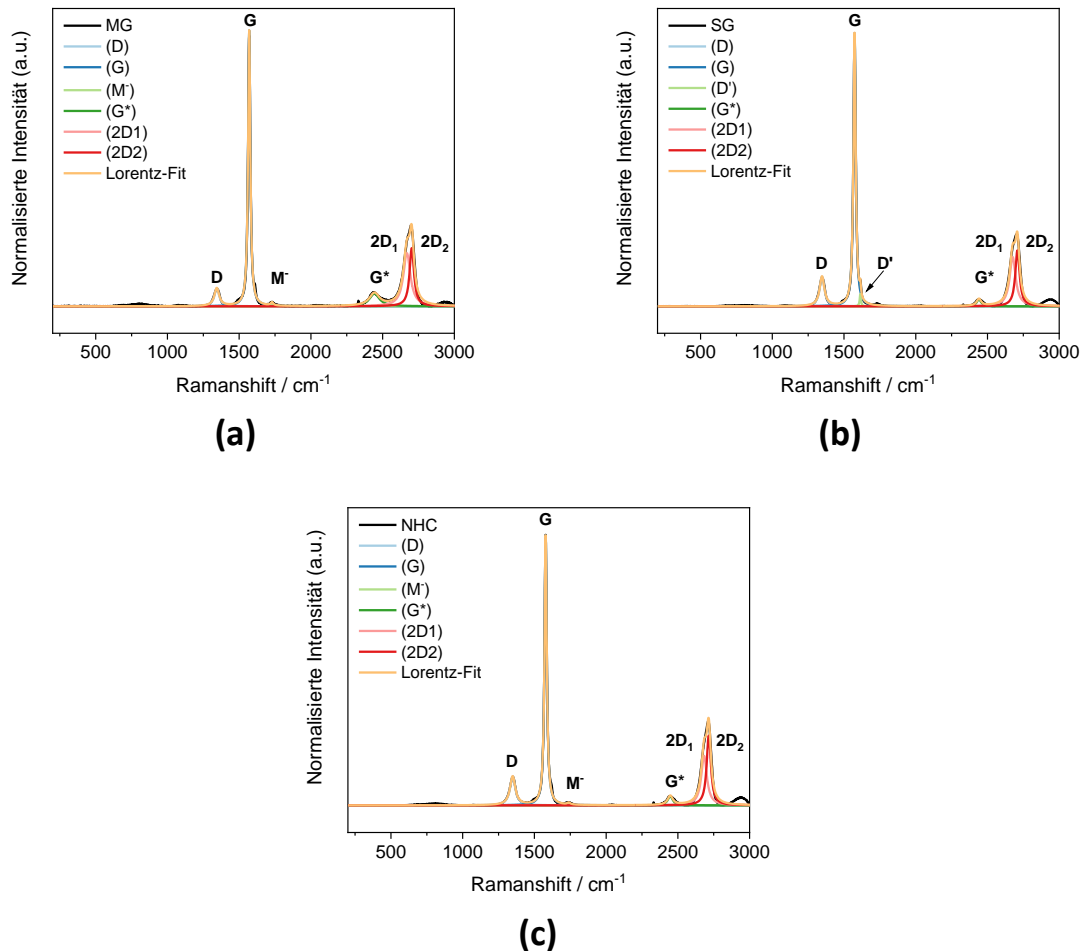


Abbildung 4-9 Ramanspektren aufgenommen bei 532 nm und angefitet mittels Lorentz-Funktion von MG (a), SG (b) und NHC (c).

Durch Anfiten der Kurven mittels einer geeigneten Funktion (Pseudo-Voigt bzw. Lorentz) ist es möglich, die exakte Peaklage der D- und G-Bande zu bestimmen. Aus dem Flächenverhältnis dieser Peaks kann mit Hilfe der Gleichung (Gl. 4.9) von Cancado et al.<sup>125</sup> der  $L_A$ -Wert dieser Graphite bestimmt werden. Diese Gleichung ermöglicht die Bestimmung von  $L_A$  bei einer beliebigen Anregungswellenlänge des verwendeten Lasers ( $\lambda$ ). Die berechneten  $L_A$ -Werte sind in Tabelle 4-13 aufgeführt. Zum Vergleich sind die  $L_A$ -Werte, die mittels XRD aus Abschnitt 4.2.2 bestimmt wurden, mit aufgeführt. Die berechneten  $L_A$ -Werte von MG und NHC aus den Ramanspektren stimmen in guter Näherung mit denen aus den XRD-Daten überein. Die Differenz beträgt für MG 8,6 nm bzw. 12 nm für NHC. Für SG variieren die Werte relativ stark. Ein Grund für die Abweichung ist, dass die XRD-Analyse größere Partikel mehr gewichtet, während die Ramanspektroskopie mehrheitlich durch kleinere Partikel beeinflusst wird.<sup>124,210,211</sup>

$$L_A(\text{nm}) = (2,4 \cdot 10^{-10}) \cdot \lambda_l^4 \cdot \left(\frac{A_D}{A_G}\right)^{-1} \quad \text{Gl. 4.9}$$

$A_D$  Integrale Fläche der D-Bande

$A_G$  Integrale Fläche der G-Bande

Hochkristalline Graphite besitzen eine dominante G-Bande bei  $\sim 1570 - 1575 \text{ cm}^{-1}$ . Verschiebungen zu größeren Wellenzahlen ( $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ ) können nach Tuinstra et al.<sup>130</sup> direkt mit kleineren Kristalliten in Verbindung gebracht werden. Die G-Bande ist zudem unabhängig von der Anordnung der Graphitebenen in 3D-Richtung, da sie bei annähernd der gleichen Frequenz ebenfalls in nicht-graphitischen Proben mit nur 2-dimensionaler Anordnung auftritt. Die D- und G-Bande mit dem geringsten Wert wies die größte laterale Ausdehnung auf. Umgekehrt proportional verhielt es sich mit dem Flächenverhältnis, was in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur ist.<sup>121,215</sup>

Tabelle 4-13 Aus den Ramanspektren extrahierte Werte der Peaklagen der D- und G-Bande sowie aus dem Flächenverhältnis berechnete  $L_A$ -Werte. Die Peaks der D- und G-Bande wurden einmal mittels einer Pseudo-Voigt-Funktion (PsV) und einer Lorentz-Funktion (Lor) angefitet. Die  $L_A$ -Werte in Klammern aus den XRD-Daten entsprechen den Werten aus der rhomboedrischen Phase.

Graphit	D-Band $\text{cm}^{-1}$		G-Band $\text{cm}^{-1}$		$A_D/A_G$ Verhältnis		$L_A$ nach Cancado / nm		$L_A$ aus XRD / nm
	PsV	Lor	PsV	Lor	PsV	Lor	PsV	Lor	
<b>MG</b>	1344	1344	1570	1570	0,15	0,14	128,2	136,4	145,0 (138,6)
<b>SG</b>	1347	1347	1574	1574	0,23	0,22	84,0	85,3	152,1 (139,6)
<b>NHC</b>	1348	1348	1578	1578	0,27	0,25	70,0	76,5	88,5 (74,2)

Neben den lateralen Ausdehnungen der Kristallite trägt auch der Abstand der Defekte ( $L_D$ ) zueinander zum Verhältnis von  $A_D/A_G$  bei. Cancado et al.<sup>121</sup> fanden eine numerische Gleichung, die die Berechnung der  $L_D$ -Abstände nach Gl. 4.10 ermöglicht. Die berechneten  $L_D$ -Werte sind in Tabelle 4-14 aufgeführt.

$$L_D(\text{nm}) = \sqrt{\left(1,8 \cdot 10^{-9} \cdot \lambda_l^4 \cdot \left(\frac{A_D}{A_G}\right)^{-1}\right)} \quad \text{Gl. 4.10}$$

Die  $L_D$ -Werte wurden analog zu den  $L_A$ -Werten anhand der  $A_D/A_G$  Verhältnisse aus dem Pseudo-Voigt-Fit bzw. dem Lorentz-Fit berechnet und gemittelt. Für MG ergibt sich somit ein mittlerer Abstand der Defekte von  $31,7 \text{ nm}$ . Der Abstand der Defekte für SG und NHC unterscheiden sich nur minimal um  $1,7 \text{ nm}$ .

Tabelle 4-14 Berechnete  $L_D$ -Werte für MG, SG und NHC.

Graphit	$L_D$ / nm		Mittelwert
	PsV	Lor	
<b>MG</b>	31,2	32,2	31,7
<b>SG</b>	25,3	25,4	25,3
<b>NHC</b>	23,0	24,1	23,6

#### 4.2.4 SEM von Graphiten

SEM-Aufnahmen von den untersuchten Graphiten sind in Abbildung 4-10 gezeigt. MG besteht aus einer Vielzahl kleiner Partikel im Bereich von  $2 - 10 \mu\text{m}$  (Abbildung 4-10a, grün markiert). Hochvergrößerte Aufnahmen von MG lassen zudem die hexagonale Kristallstruktur und die Stapelung erkennen (Abbildung 4-10b, grün markiert). Die gezeigten Partikel in Abbildung 4-10b sind relativ kompakt, sodass sich keine sichtbaren Poren erkennen lassen. Die Oberfläche des Partikels besitzt aber eine gewisse Rauigkeit. Die kleinsten Partikel liegen im Bereich von etwa  $400 \text{ nm}$ .

SG besteht aus kartoffelförmigen Partikeln, die im Schnitt Größen von  $15 - 30 \mu\text{m}$  aufweisen (Abbildung 4-10c). Die Aufnahme zeigt, dass diese sphärischen Partikel aus einer Vielzahl kleiner Partikel aufgebaut sind (gelb markiert). So zeigen hochaufgelöste Aufnahmen, wie in Abbildung 4-10d, die Anwesenheit von kleineren Flocken im Bereich von  $200 - 1000 \text{ nm}$ . Die Struktur selbst ist dadurch sehr rau. Die Poren bzw. Hohlräume haben Durchmesser im Bereich von  $50 - 200 \text{ nm}$ . Auch hier kann die Stapelung der Graphenschichten ansatzweise erkannt werden (gelb markiert).

NHC besitzt eine ähnliche Oberflächenstruktur wie SG. Die Form ähnelt, der von SG jedoch sind die Partikel deutlich größer  $> 70 \mu\text{m}$  (Abbildung 4-10e). Auf der Oberfläche sind kleinere Graphitpartikel adsorbiert, deren Größe im Mittel bei etwa  $200-600 \text{ nm}$  liegt (rot markiert). Auch hier scheint es ähnlich wie bei SG zu sein, dass die Partikel aus mehreren kleineren Untereinheiten aufgebaut sind. Hochaufgelöste Aufnahmen wie in Abbildung 4-10f scheinen dies zu bestätigen. Es lassen sich kleinere Plättchen von Graphit erkennen, die in die Oberfläche hineingepresst zu sein scheinen (rot markiert). Dennoch besitzt NHC eine im Vergleich zu SG deutlich größere Porosität. Die Poren bzw. Hohlräume auf der Oberfläche liegen im Bereich von  $200-600 \text{ nm}$ . Auch hier lassen sich auf der Oberfläche kleinste Graphitpartikel im unteren Nanometerbereich erkennen.

Allgemein jedoch können die SEM-Aufnahmen keine optische Bestätigung der Porendurchmesser bzw. Porenverteilung, wie in der Physisorption aus Abschnitt 4.2.1, liefern.

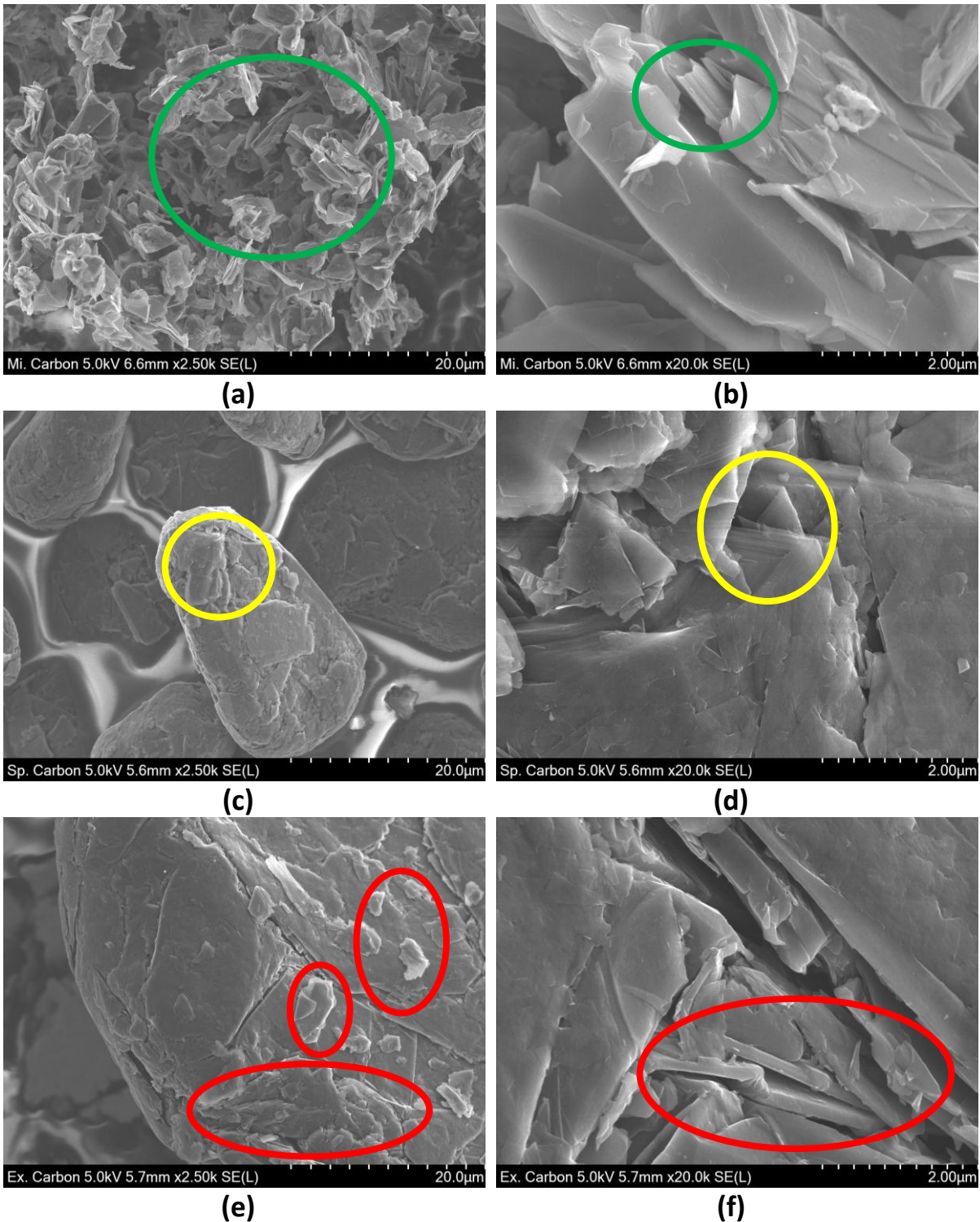


Abbildung 4-10 Hochaufgelöste HR-SEM-Aufnahmen von Mikrographit MG (a+b), sphärischem Graphit SG (c+d) und natürlich hochleitendem Naturgraphit NHC (e+f).

#### 4.2.5 Transversale Leitfähigkeit von Graphiten

Die elektrische Leitfähigkeit von Graphiten ergibt sich wie in Abschnitt 4.1.6 aus dem  $\pi$ -Elektron und der strukturellen Anordnung der Kohlenstoffatome im hexagonalen Gitter. Die untersuchten Graphite MG, SG und NHC zeigen leicht unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten. So wurde für MG die im Vergleich geringste elektrische Leitfähigkeit von  $13,5 \text{ S cm}^{-1}$  ermittelt. NHC zeigte eine im Vergleich

um 43 % höhere Leitfähigkeit von  $19,3 \text{ S cm}^{-1}$ . Die Dichte beider Materialien war mit etwa  $0,76\text{-}0,78 \text{ g cm}^{-3}$  nahezu identisch. Dies ist insofern erstaunlich, da die Morphologie, die wie aus den SEM-Bildern hervorging (siehe Abschnitt 4.2.4), doch deutlich unterschiedlich war. SG besaß eine im Vergleich zu NHC um 25 % geringere Leitfähigkeit, jedoch eine deutlich höhere Dichte. Diese wiederum entspricht in groben Zügen den Beobachtungen aus den SEM-Daten. Eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse ist in Tabelle 4-15 gezeigt.

Tabelle 4-15 Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchung von Graphitpulvern bei  $100 \text{ N cm}^{-2}$ .

Graphit	R (Widerstand) / $\Omega$	$\rho$ (Resistivität) / $\Omega \cdot \text{cm}$	$\sigma$ (Leitfähigkeit) / $\text{S cm}^{-1}$	$\rho$ (Dichte) / $\text{g cm}^{-3}$
MG	0,025	0,074	13,5	0,764
SG	0,018	0,065	15,4	1,206
NHC	0,017	0,052	19,3	0,782

Ein Vergleich mit der Literatur gestaltet sich schwierig, da sich bisher keine genormte Methode durchgesetzt hat. Die hier eingesetzte Methode ist in 3.1.6 erläutert. Aus diesem Grunde schwanken die Werte für die transversale Leitfähigkeit sehr stark. Literaturwerte für die basale Leitfähigkeit hingegen stimmen hingegen in guter Näherung überein. Einen Überblick über publizierte Leitfähigkeiten von Graphiten kann Tabelle 4-16 entnommen werden. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die gemessenen transversalen Leitfähigkeiten im Bereich von üblichen Naturgraphiten liegen. Die teilweise um den Faktor 10 höheren Werte sollten daher mit Vorsicht zu interpretieren sein. Ursachen für die starken Abweichungen könnten die Messmethode und die Art des verwendeten Graphits sein.

Tabelle 4-16 Literaturwerte zu Leitfähigkeiten von Graphiten.

Graphittyp	$\sigma$ (Transversal) / $\text{S cm}^{-1}$	$\sigma$ (Basal) / $10^4 \text{ S cm}^{-1}$	Referenz
Kohle-basierte Graphite	97-222	–	214
Naturgraphite	156-229	2,16-2,8	216
Graphit (theoretische Berechnung)	–	130	217
Naturgraphite	3-25	0,05-0,17	218
Naturgraphite (bei 300 K)	5,9	2,26	219,220
Graphit	21,2	–	221
Graphit	2,6	2,6	30

#### 4.2.6 Zusammenfassung Charakterisierung Naturgraphite

Die Physisorption der untersuchten Naturgraphite (MG, SG und NHC) ergab eine Oberfläche zwischen  $5,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für SG und  $21,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für NHC. Zudem wurde eine Zunahme des mittleren Porendurchmessers beobachtet, wobei der größte Porendurchmesser bei NHC mit  $13,05 \text{ nm}$  gemessen wurde. Die Röntgendiffraktometrie der Graphite ergab, dass sämtliche untersuchten Kohlenstoffe zu 34-37 % aus einer rhombohedralen Phase und entsprechend 66 bzw. 63 % aus einer hexagonalen Phase aufgebaut sind. Der Graphitisierungsgrad, der sich direkt aus den d-Abständen errechnete, ergab, dass NHC mit 93 % den höchsten Graphitisierungsgrad aufwies, gefolgt von MG

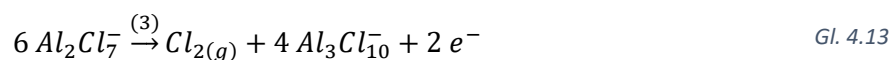
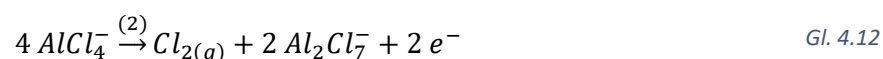
(90 %) und SG (83 %). Die Berechnung der Stapelhöhe  $L_c$  und der lateralen Ausdehnung  $L_A$  ergab zudem, dass es sich bei allen Kohlenstoffen um hoch kristalline Strukturen handelt, wobei die größte hexagonale Stapelhöhe und laterale Ausdehnung in SG (101,2 bzw. 152,1 nm) gemessen wurde. Die hohe Kristallinität und Ordnung der Graphite konnte auch mittels Ramanspektroskopie bestätigt werden: Die Auswertung der Flächenverhältnisse der D- und G-Bande in den Spektren deutete auf eine geringe Defektdichte hin. Die berechneten lateralen Ausdehnungen deckten sich zudem in guter bis sehr guter Näherung mit denen, die mittels Röntgendiffraktometrie gemessen wurden. SEM-Bilder von MG zeigten eine flockenartige Textur, während sowohl für SG als auch NHC eher sphärische bzw. kartoffelähnliche (engl. „potato-shaped“) Graphitpartikel gefunden wurden. Offenbar besitzt NHC zudem im Vergleich zu SG einen deutlich größeren mittleren Partikeldurchmesser. Die gemessene Leitfähigkeit ergab, dass NHC im Vergleich zu MG und SG die höchste Leitfähigkeit aller Naturgraphite aufwies (19,3 vs. 13,5 bzw. 15,4 S cm<sup>-1</sup>). Aus diesem Grund wurde für alle weiteren elektrochemischen Untersuchungen ausschließlich NHC als Graphitmaterial verwendet.

### 4.3 Elektrochemische Charakterisierung von karbonisierten Xerogelen als Kathodenmaterial in der Aluminium-Ionen Batterie

In diesem Kapitel werden die vielversprechendsten karbonisierten Xerogele aus Kapitel 4.1 hinsichtlich ihrer Eignung als Kathodenmaterial in der Aluminium-Ionen Batterie untersucht.

#### 4.3.1 Elektrochemische Charakterisierung von CXG-AIBs

Ein Zyklovoltammogramm von ausgewählten CXG-Elektroden ist in Abbildung 4-11 gezeigt. Deutlich ist für alle gezeigten Kurvenverläufe ein exponentieller Kurvenanstieg bei Potentialen von 2,25-2,4 V zu sehen. Dies deutet auf eine rein durchtrittskontrollierte Reaktion hin. Das Fehlen eines entsprechenden Rücklaufpeaks deutet zudem auf eine irreversibel ablaufende Reaktion hin. Die hier einsetzende Reaktion konnte der anodischen Zersetzung des Elektrolyten, gemäß den möglichen Reaktionsgleichungen, zugeschrieben werden.<sup>222,223</sup>



Alle untersuchten CXG-Elektroden wiesen keine ausgeprägten Redox-Peaks auf, was auf eine gehinderte Interkalationsreaktion hindeutet. Wie in Abschnitt 4.2.2 und 4.2.3 diskutiert, weisen die untersuchten CXG einen amorphen Charakter mit Kristallitgrößen von ~1,5 nm auf. Aufgrund der geringen Ordnung der Kristallite scheint die Interkalation nahezu vollständig gehemmt zu sein. CXG500 scheint dennoch eine gewisse elektrochemische Aktivität zu besitzen, da im Bereich von 1,8-2,2 V im anodischen und im kathodischen Scan geringfügig höhere Ströme gemessen wurden, die im kathodischen Scan zu einem sehr breiten Peak führen. Die Stromdichten von CXG750-2500 nehmen sukzessive ab, was sehr gut mit dem größer werdenden Anteil an Mikroporen korreliert, siehe Abschnitt 4.1.1. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass ausschließlich mesoporöse Systeme wie CXG500-1000 eine gewisse elektrochemische Aktivität aufweisen, da diese Poren vom Elektrolyten zugänglich sind. Rein mikroporöse Systeme wie CXG2500 zeigten bspw. nahezu keine elektrochemische Aktivität.

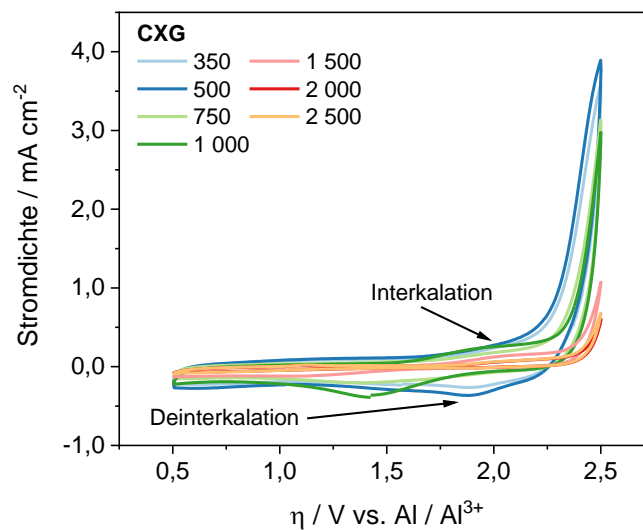


Abbildung 4-11 Zyklovoltammogramm von CXG350-2500 in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,5$  bei  $1 \text{ mV s}^{-1}$  mit Glaskohlenstoff als kathodischem Stromkollektor und Al-Stab als Gegenelektrode

Um herauszufinden um welche Art von gemessenen Strömen es sich handelt, bietet sich die Aufteilung nach Art der physikalischen Ladungsspeicherung und die Art des Massentransfers nach Tabelle 4-17 als Entscheidungshilfe an. Diese ist in zwei Reihen angeordnet, in kapazitive und faradaysche Ladungsspeicherung.

Die kapazitive Speicherung erfolgt durch Ladungsseparierung an einer Oberfläche. Typ 1a sind sog. elektrische Kondensatoren, bei denen zwei Elektroden durch ein Dielektrikum getrennt sind. Dieses Dielektrikum muss polarisierbar, aber elektrisch isolierend sein. Wird nun ein Potential oder Strom angelegt, richten sich die Ladungen des Dielektrikums zu den gegenüber liegenden Elektroden aus und generieren zur Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität einen Stromfluss über den äußeren Stromkreis.<sup>94,224,225</sup>

Superkondensatoren oder allgemein Doppelschicht-Kondensatoren bestehen aus 2 Elektroden, die voneinander durch einen Separator getrennt sind. Zwischen diesen Elektroden befindet sich im Separator ein Elektrolyt mit solvatisierten Anionen und Kationen. Wird hier ein Potential angelegt, so wandern die Anionen bzw. Kationen jeweils zur entgegengesetzt geladenen Elektrode und bilden an der Oberfläche eine elektrochemische Doppelschicht (EDLC) aus. Als Dielektrikum fungiert in diesem Fall die Solvathülle der Ionen. Typischerweise dienen hochporöse Kohlenstoffe als Elektrodenmaterial. Als Elektrolyt werden wässrige Lösungen von Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Kaliumhydroxid (KOH), Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) oder organische Lösungen von Triethylammoniumtetrafluoroborat in Propylencarbonat eingesetzt.<sup>61,156,226,227</sup>

Tabelle 4-17 Unterscheidungsmerkmale von kapazitiver und faradayscher Ladungsspeicherung und Einteilung nach Art des Massentransfers.<sup>228</sup>

Physikalische Ladungsspeicherung	Physikalischer Hintergrund	Art des Massentransfers
Kapazitiv	Ladungsseparierung an einer Oberfläche	<b>Typ 1a</b> Kein Massentransfer (Elektrische Kondensatoren)
		<b>Typ 1b</b> Kapazitiv nicht diffusionslimitiert (Superkondensatoren)
Faradaysch	Elektronentransfer an einer Oberfläche	<b>Typ 2a</b> Faradaysch diffusionslimitiert
		<b>Typ 2b</b> Faradaysch nicht diffusionslimitiert (Pseudokapazitiv)

Faraday'sche Ladungsspeicherung ist durch die Aufnahme oder Abgabe eines Elektrons aus einer elektrochemischen Redox-Reaktion gekennzeichnet. Die aufgenommene oder abgegebene Menge an Elektronen kann durch das erste faradaysche Gesetz beschrieben werden:

$$Q_{farad} = \int I_{farad} dt = nzF \quad \text{Gl. 4.14}$$

$Q_{farad}$     Gespeicherte Ladung  
 $z$             Stöchiometrische Anzahl an Elektronenübertrag per Reaktion  
 $I_{farad}$       Faraday'scher Strom  
 $n$             Molare Menge an Reaktand  
 $F$             Faraday-Konstante

Faraday'sche Reaktionen lassen sich in zwei Typen aufteilen: Typ 2a sind diffusionslimitierte Reaktionen, bei denen die elektrochemische Reaktion schneller als der Massentransport ist und Typ 2b, pseudokapazitive Reaktionen, bei denen der Massentransport schneller als die elektrochemische Reaktion ist.<sup>228</sup>

Pseudokapazität kann sich in vielen Reaktionen zeigen, bspw. durch monolagige Adsorption von Wasserstoff an Pt-Oberflächen<sup>229</sup>, durch Redox-Pseudokapazität von Wasserstoff an Rutheniumoxiden in schwefelsaurer Lösung<sup>230-232</sup> oder durch Interkalation-Pseudokapazität.<sup>232-237</sup> Aufgrund der Vielzahl an möglichen Erscheinungsformen ist es notwendig, eine quantitative und qualitative Aussage darüber zu treffen, welcher Art und zu welchen Anteilen eine beobachtete elektrochemische Reaktion aufgebaut ist.

Eine erste qualitative Aussage erlaubt die Auswertung nach Lindströms Potenzgesetz, siehe Gl. 4.15.<sup>234</sup>

$$i = a \cdot v^b \quad \text{Gl. 4.15}$$

Dieses Gesetz beschreibt, dass der gemessene Strom in Zyklovoltammetrie-Experimenten einem Potenzgesetz mit zwei unbekanntem Parametern (a & b) und der jeweiligen Vorschubgeschwindigkeit (v) folgt. Der Parameter (a) hat keine besondere Bedeutung, während der b-Wert Auskunft darüber gibt, ob der Strom bei einem definierten Potential (pseudo)kapazitiv oder faradayscher Natur ist. Ein b-Wert von 1 sagt aus, dass der Strom linear mit der Vorschubgeschwindigkeit skaliert, wie es für (pseudo)kapazitive Ströme der Fall ist (Gl. 4.16).<sup>95,234</sup>

$$i_{\text{kapazitiv}} = A \cdot C_{DL} \cdot v$$

Gl. 4.16

$i_{\text{kapazitiv}}$  (Pseudo)kapazitive Ströme  
 $C_{DL}$  Elektrochemische Doppelschicht  
 $A$  Elektrodenfläche  
 $v$  Vorschubgeschwindigkeit

Rein diffusionskontrollierte Reaktionen skalieren mit der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit, entsprechend müsste für derartige Reaktionen der b-Wert einen Wert von 0.5 annehmen. Werte zwischen 0.5 und 1 sprechen für ein gemischtes Auftreten von diffusions- und durchtrittskontrollierter Reaktion.<sup>54,234,238</sup>

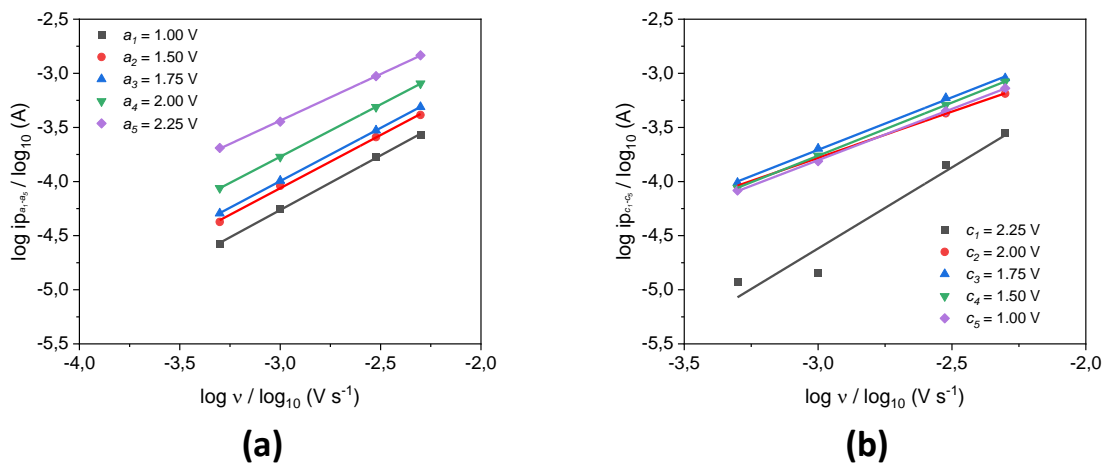


Abbildung 4-12 Auftragungen zur Berechnung des b-Wertes nach der Methode von Lindström für den anodischen Durchlauf (a) und kathodischen Rücklauf (b).

In Abbildung 4-12 sind die Auftragungen nach Lindström gezeigt. Die Auswertung wurde an 5 ausgewählten Potentialen ( $a_1 - a_5 = \text{anodischer Scan}$  &  $c_1 - c_5 = \text{kathodischer Scan}$ ) zwischen 1,0-2,25 V durchgeführt, um eine qualitative Aussage über das gesamte CV geben zu können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-18 aufgeführt. Der berechnete b-Wert lag für den anodischen Scan bis 2,0 V bei 0,97-1,01. Dies deutet auf einen (pseudo)kapazitiven Strom hin. Bei größeren Potentialen von 2,25 V nimmt der Wert ab, was für eine gemischte diffusions- und durchtrittskontrollierte Reaktion spricht. Im kathodischen Scan liegt der b-Wert bei 2,25 V bei etwa 1,5. Dieser hohe Wert könnte durch die bei diesen Potentialen einsetzende Elektrolytzersetzung verfälscht sein. Bei Potentialen von 2,0 V lag der b-Wert bei 0,85, was wieder für eine gemischt diffusions- und durchtrittskontrollierte Reaktion spricht. Dieses Potential fällt zudem mit dem gering ausgeprägtem Reduktionspeak, wie oben diskutiert, zusammen. Bei Potentialen zwischen 1,75 und 1,0 V liegt der b-Wert bei annähernd 1, was einem (pseudo)kapazitiven Strom zugeordnet werden kann.

Tabelle 4-18 Ergebnisse der Auswertung von CXG500 nach Lindströms Potenzgesetz.

Potential <sub>anodisch</sub> / V		b-Wert	Potential <sub>kathodisch</sub> / V		b-Wert
$a_1$	1,0	1,01	$c_1$	2,25	1,50
$a_2$	1,5	0,98	$c_2$	2,0	0,85
$a_3$	1,75	0,98	$c_3$	1,75	0,97
$a_4$	2,0	0,97	$c_4$	1,5	0,98
$a_5$	2,25	0,86	$c_5$	1,0	0,95

Eine quantitative Auswertung, zu welchen Anteilen der gemessene Strom aus pseudokapazitiven und diffusionskontrollierten faradayschen Strömen besteht, bietet die Auswertung nach Dunn, siehe Gl. 4.17.<sup>235</sup>

$$i(v) = k_1 \cdot v + k_2 \cdot \sqrt{v} \quad \text{Gl. 4.17}$$

$i(v)$	Strom in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit	$k_1$	Anteil an (pseudo)kapazitiven Strömen
$v$	Vorschubgeschwindigkeit	$k_2$	Anteil an faradayschen Strömen

Die Gleichung nach Dunn besteht aus einem (pseudo)kapazitiven Term, bei dem der Strom proportional zur Vorschubgeschwindigkeit skaliert und einem diffusionskontrollierten Term, der mit der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit skaliert ist. Durch Division von Gl. 4.17 mit  $\sqrt{v}$  ergibt sich:

$$\frac{i(v)}{\sqrt{v}} = k_1 \cdot \sqrt{v} + k_2 \quad \text{Gl. 4.18}$$

Durch lineare Regression können nun der Achsenabschnitt ( $k_2$ ), die Steigung ( $k_1$ ) und durch Multiplikation mit einer Vorschubgeschwindigkeit ( $v$ ) der (pseudo)kapazitive und diffusionskontrollierte Strom ermittelt werden. In Abbildung 4-13 sind die jeweiligen Stromanteile dargestellt.

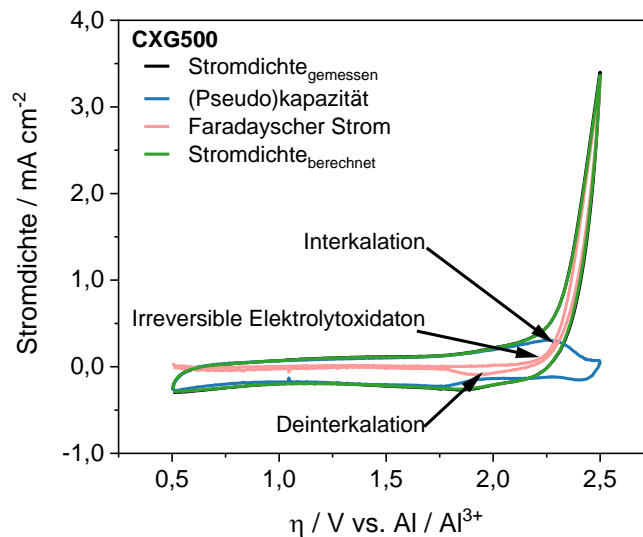


Abbildung 4-13 Berechnete Anteile an Strömen nach der Methode von Dunn.

Die Daten zeigen, dass der Hauptteil des CV von 0,5-2,25 V (pseudo)kapazitiver Natur ist. Der faradaysche Anteil ist hier annähernd Null. Ab etwa 2,25 V beginnt nun der faradaysche Anteil exponentiell anzusteigen, während der (pseudo)kapazitive Anteil gegen Null geht. Dies bestätigt die Eingangsvermutung, dass bei Potentialen > 2,25 V die Elektrolytzersetzung die dominierende Reaktion ist. Im kathodischen Scan konnte bei 2,1 – 1,9 V ein kleiner ausgeprägter diffusionskontrollierter Reduktionspeak ausgemacht werden. Dieser Anteil könnte auf eine diffusionskontrollierte Deinterkalation von Chloroaluminat aus der Kohlenstoff-Matrix hindeuten.

Eine Übersicht über die integrierten Ladungen und prozentualen Anteile kann Tabelle 4-19 entnommen werden. Der faradaysche Anteil an der berechneten Gesamtladung liegt bei 53 %, dementsprechend beträgt der Anteil an (Pseudo)kapazitiven Strömen 47 %. Diese Anteile teilen sich additiv in den Anteil aus der Doppelschicht und der Interkalation von Chloroaluminat auf. Der Anteil der Doppelschicht an der (Pseudo)kapazität beträgt 94 %, was die Einteilung dieser Kohlenstoffe als Superkondensatoren rechtfertigt. Nur 6 % des gemessenen Stromes lassen sich auf reine Pseudokapazität durch Interkalation in die Kohlenstoff-Matrix zurückführen. Dies kann wiederum auf die eingangs diskutierte und detailliert in Abschnitt 4.1.3 und 4.1.4 beschriebene geringe Kristallinität bzw. amorphe Struktur der CXG-Partikel zurückzuführen sein. Der Fehler dieser Auswertung liegt zudem bei nur etwa 5 % zwischen der gemessenen und kalkulierten Gesamtladungsmenge.

Tabelle 4-19 Ergebnisse der Auswertung nach Dunn's Methode von CXG500. Hierbei ist  $Q_{\text{Berechnet}}$  die Summe aller experimentell bestimmten Beiträge.  $Q_{(\text{Pseudo})\text{kap.}}$  setzt sich additiv aus  $Q_{\text{EDLC}}$  und  $Q_{\text{Pseudokap.}}$  zusammen.

Ladung	Einheit / mC	Ladungsanteil / %	
$Q_{\text{Gemessen}}$	968	/	
$Q_{\text{Berechnet}}$	1019	/	
$Q_{\text{Farad.}}$	544	$\frac{Q_{\text{Farad}}}{Q_{\text{Berechnet}}}$	53
$Q_{(\text{Pseudo})\text{kap.}}$	475	$\frac{Q_{(\text{Pseudo})\text{kap.}}}{Q_{\text{Berechnet}}}$	47
$Q_{(\text{EDLC})}$	445	$\frac{Q_{\text{EDLC}}}{Q_{(\text{Pseudo})\text{kap.}}}$	94
$Q_{\text{Pseudokap.}}$	30	$\frac{Q_{\text{Pseudokap.}}}{Q_{(\text{Pseudo})\text{kap.}}}$	6

### 4.3.2 Elektrochemische Charakterisierung in der Vollzelle

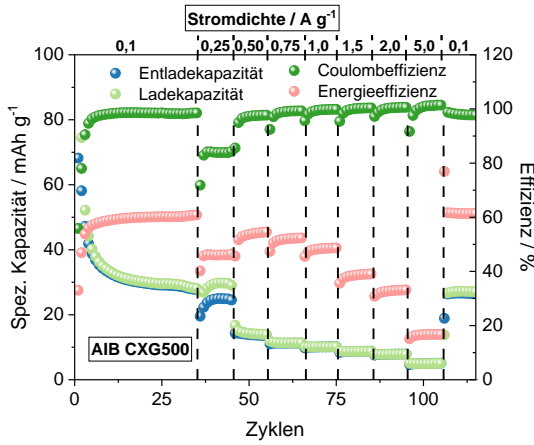
Die Charakterisierung der einzelnen CXG-Materialien wurde auch in der Aluminium-Ionen Batterie untersucht. Detaillierte Beschreibungen zum Batterieaufbau, Kathodenpräparation und Messparameter können Kapitel 3 entnommen werden.

Die Ladestromdichtevariation einer AIB mit CXG500 als Kathodenmaterial ist in Abbildung 4-14a gezeigt. Innerhalb der ersten Zyklen nahm die Kapazität bei einem Entladestrom von  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  von  $58,1 \text{ mAh g}^{-1}$  nach 2 Zyklen auf  $27,7 \text{ mAh g}^{-1}$  nach 35 Zyklen ab. Die Coulombeffizienz stieg in dieser Zeit von 78 % nach 2 Zyklen auf 98,5 % nach 15 Zyklen, um dann in ein Plateau überzugehen. Diese erste Phase wird einer Art von Aktivierung zugeschrieben. Höhere Stromdichten führten sukzessive zu einer signifikanten Abnahme der Entladekapazität von  $10,1 \text{ mAh g}^{-1}$  bei  $1,0 \text{ A g}^{-1}$ . Bei der maximal getesteten Entladestromdichte von  $5,0 \text{ A g}^{-1}$  lag die Entladekapazität bei  $5,0 \text{ mAh g}^{-1}$ . Anschließende Lade- und Entladezyklen bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  zeigten stabile Werte von  $26,6 \text{ mAh g}^{-1}$  bei einer Coulombeffizienz im Mittel von 97,7 %. Die Energieeffizienz lag hier bei 61,4 %. Die Entladekurve (Abbildung 4-14g) entspricht dem eines Kondensators, was sehr gut mit den berechneten Daten aus Tabelle 4-19 übereinstimmt. Zyklisierungen bei  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  zeigten zudem ein sehr stabiles Lade- und Entladeverhalten, was sich ebenfalls sehr gut aufgrund der mehrheitlichen Speicherung in der Doppelschicht erklären lässt, da hier keine oder nur gering schädliche Elektrodenreaktionen auftreten wie bspw. durch Delaminierung oder Zersetzung von Elektrodenmaterialien.

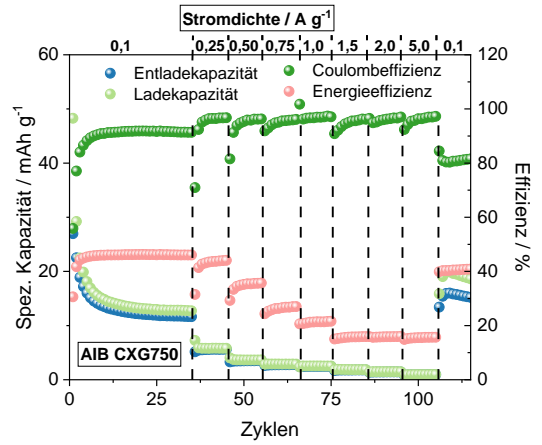
AIB-Zellen mit CXG750 (Abbildung 4-14b) und 1000 (Abbildung 4-14c) zeigten ein vergleichbares Verhalten. Jedoch nahm hierbei die gemessene Entladekapazität sukzessive weiter ab. CXG750 besaß nach 35 Zyklen bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  eine spez. Entladekapazität von  $11,6 \text{ mAh g}^{-1}$  bei 91,4 % Effizienz. Mit höheren Stromdichten sank die Kapazität nahe gegen Null, so wurde bei  $5,0 \text{ A g}^{-1}$  eine Entladekapazität von  $0,9 \text{ mAh g}^{-1}$  gemessen. Interessant ist die Beobachtung, dass im Anschluss wieder bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  eine Entladekapazität von  $15,2 \text{ mAh g}^{-1}$  gemessen wurde, bei einer Coulombeffizienz von 81,5 %. Die Entladekapazität liegt etwa 50 % über dem Wert, der nach 35 Zyklen gemessen wurde. Dies kann mit dem Aktivierungsprozess erklärt werden, den die Zelle bei jeder neu angelegten Stromdichte erfährt. Möglicherweise wurden durch die sehr hohen Ladestromdichten die Partikel derart aufgebläht, dass mehr aktive Zentren in den Kohlenstoffen nach der Ladestromdichteveränderung zur Verfügung standen. Die AIB-Zellen mit CXG1000 zeigten insbesondere in den ersten 35 Zyklen gewisse Unterschiede zu vorher gemessenen CXG500 und CXG750. Die gemessene Entladekapazität war im Vergleich stabiler und es wurde auch keine ausgeprägte Aktivierungsphase, wie in CXG500 und CXG750, beobachtet. Nach 15 bzw. 35 Zyklen bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  lag die gemessene Entladekapazität bei 26,4 bzw.  $23,4 \text{ mAh g}^{-1}$  und einer Coulombeffizienz von 92,2-92,8 %. Das, im direkten Vergleich, veränderte Entladeverhalten muss mit der Kohlenstoffmorphologie zusammenhängen. Allerdings haben weder BET, Raman noch XRD Hinweise auf besondere Strukturen gegeben, siehe Abschnitt 4.1.1 – 4.1.4. Als Hinweis für eine Interkalationsreaktion kann nur die Entladekurve von CXG1000 aus Abbildung 4-14g dienen, die im Bereich von 1,8 – 2,0 V eine Stufenreaktion aufweist, was typischerweise mit einer Interkalationsreaktion zusammenhängt.

Mehrheitlich mikroporöse Systeme ab CXG1500-2500 zeigten eine vernachlässigbar geringe Aktivität, siehe Abbildung 4-14d-f. Die gemessene Entladekapazität mit CXG1500 lag nach 35 Zyklen bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  bei  $6,4 \text{ mAh g}^{-1}$ . Höhere Stromdichten hatten zur Folge, dass die Entladekapazität gegen Null ging. Dies bestätigt nochmals die Eingangsvermutung, dass mehrheitlich mesoporöse Systeme im Bereich von CXG350 > CXG500 < CXG1000 die beste Performance liefern. Der Eindruck aus den CV-Daten aus Abbildung 4-11 spiegelt diese Tendenz sehr gut wider.

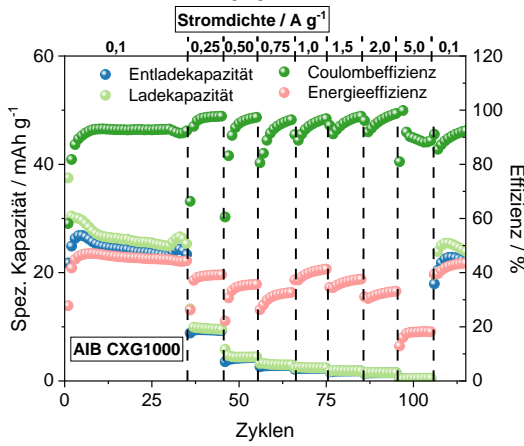
Eine Übersicht über gemessene Entladekapazitäten, Coulomb- und Energieeffizienzen bei 0,1, 1,0, 2,0 und bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  kann Tabelle 4-20 entnommen werden. Die in dieser Tabelle aufgeführten Werte verdeutlichen nochmals den Effekt der Porosität. Mehrheitlich mesoporöse Systeme zeigen eine gewisse Aktivität, während mehrheitlich mikroporöse Systeme nahezu keine elektrochemische Aktivität aufweisen.



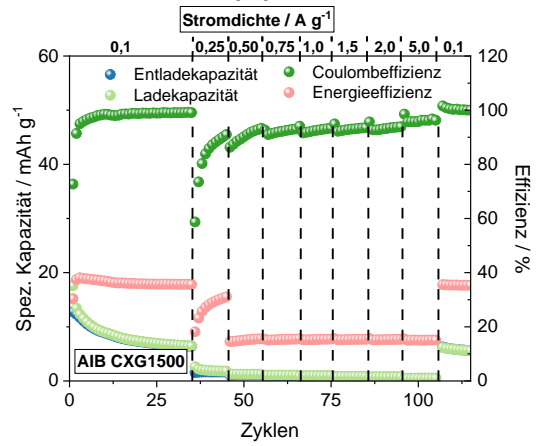
(a)



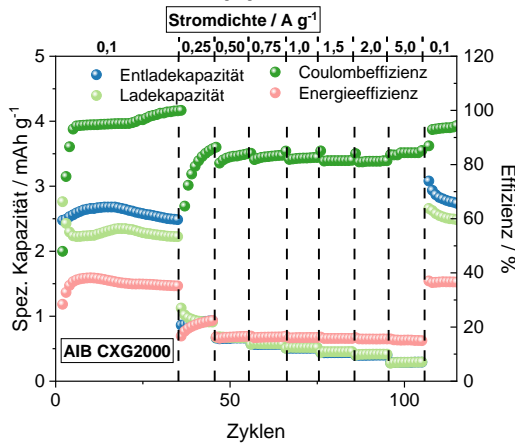
(b)



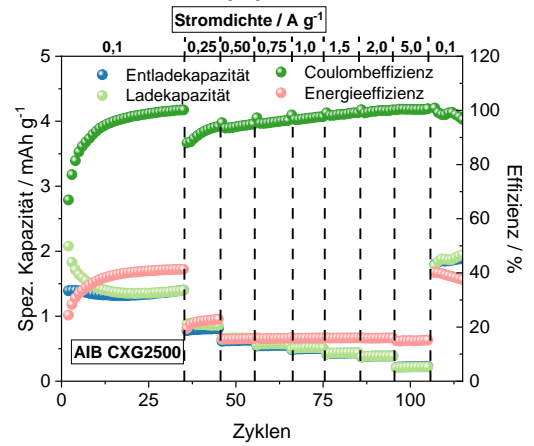
(c)



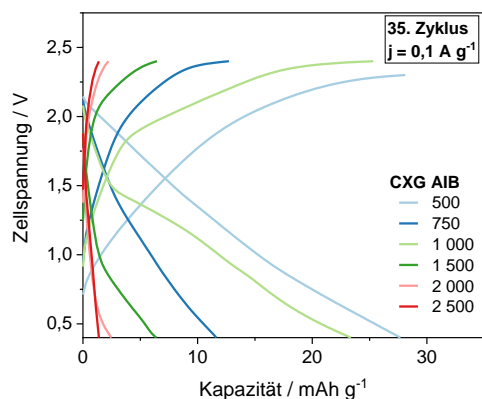
(d)



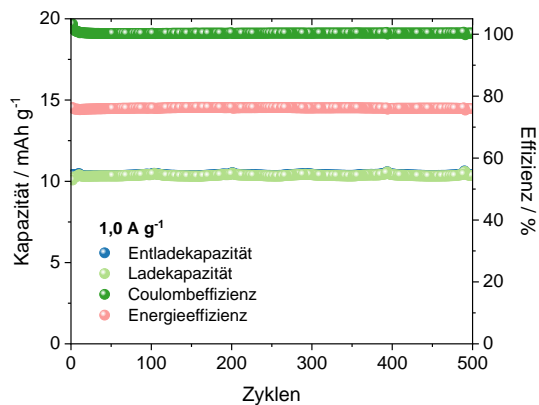
(e)



(f)



(g)



(h)

Abbildung 4-14 Ladestromdichte-Variation von AIB-Vollzellen mit CXG500 (a), CXG750 (b), CXG1000 (c), CXG1500 (d), CXG2000 (e) und CXG2500 (f) mit einem Wolframstab als kathodischem Stromsammler, einem Al-Stab als Anode und mit  $n(\text{EmimCl}) / n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  als Elektrolyt. Die Beladung der Kathode lag bei  $2,2\text{-}3,9 \text{ mg cm}^{-2}$ . Lade- und Entladekurven von CXG500-2500 nach 35 Zyklen bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  (g) und Zyklierung einer CXG500 AIB bei  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  (h).

Tabelle 4-20 Experimentell bestimmte Entladekapazitäten sowie Effizienzen von CXG500-2500 bei Entladestromdichten von  $0,1\text{-}2,0 \text{ A g}^{-1}$ . Die gestrichelte Linie markiert den Übergang von mehrheitlich meso- zu mehrheitlich mikroporösen Kohlenstoffen.

CXG-AIB	$0,1 \text{ A g}^{-1}$ (35. Zyklus)			$1,0 \text{ A g}^{-1}$ (75. Zyklus)			$2,0 \text{ A g}^{-1}$ (95. Zyklus)			$0,1 \text{ A g}^{-1}$ (115. Zyklus)		
	$Q_{\text{Entl.}} / \text{mAh g}^{-1}$	CE / %	EE / %	$Q_{\text{Entl.}} / \text{mAh g}^{-1}$	CE / %	EE / %	$Q_{\text{Entl.}} / \text{mAh g}^{-1}$	CE / %	EE / %	$Q_{\text{Entl.}} / \text{mAh g}^{-1}$	CE / %	EE / %
500	27,7	98,5	60,8	10,1	99,9	48,7	7,9	100	33,2	26,4	97,7	61,4
750	11,6	91,4	46,1	2,5	97,1	21,6	1,4	97,0	16,0	15,2	81,5	40,9
1000	23,4	92,3	44,4	2,3	96,9	41,3	1,5	98,7	33,1	22,1	92,4	43,5
1500	6,4	99,1	35,7	0,9	93,3	15,4	0,7	93,9	15,4	5,6	100	35,3
2000	2,5	99,9	35,2	0,5	82,6	16,1	0,4	81,4	15,6	2,7	94,4	36,6
2500	1,4	100	41,3	0,5	97,7	16,0	0,4	100	16,0	1,9	96,6	37,5

### 4.3.3 Zusammenfassung CXG-AIBs

Die elektrochemische Charakterisierung von ausgewählten Xerogelen (CXG500-2500) die, wie bereits in Abschnitt 4.1.1 diskutiert, den größten Anteil an Mesoporen aufwiesen (insb. CXG500), zeigte deutlich, dass mit zunehmender Mikroporosität die elektrochemische Aktivität gegen Null absinkt. Dies lässt den Schluss zu, dass die Mikroporen dem Elektrolyten nicht zugänglich sind. Die größten Ströme wurden mit CXG500 gemessen und dementsprechend wurde dieser Kohlenstoff detaillierter untersucht. Hierbei zeigte sich, dass nach vorangegangener Berechnung der (pseudo)kapazitiven und faradayschen Ströme bei Potentialen von  $> 2,25 \text{ V}$  eine irreversible anodische Oxidation des Elektrolyten einsetzte und dass die gemessene Kapazität von CXG500 ( $27,7\text{-}26,4 \text{ mAh g}^{-1}$ ) hauptsächlich der Aufladung der Doppelschicht und nur zu einem kleinen Teil ( $\sim 6 \%$ ) der Interkalation in die amorphen Kohlenstoffstrukturen zuzurechnen ist.

Um die Performance von Aluminium-Ionen Batterien auf Basis von CXG zu steigern, müssten folgende Punkte adressiert werden:

- Steigerung der Ordnung (höhere Karbonisierungstemperatur) und dies möglichst unter Beibehaltung der Oberfläche & Porosität
- Steigerung der Oberfläche & Porosität (durch gezielte Wahl / Ergänzung der Edukte und/oder Reaktionsbedingungen)
- Steigerung der intrinsischen elektrischen Leitfähigkeit durch gezieltes Dopen mit bspw. Stickstoff oder stickstoffhaltigen Edukten
- Dopen der Kathodenpaste mit leitfähigen Materialien wie Graphen / Graphenoxid, siehe hierzu<sup>65</sup>

#### 4.4 Elektrochemische Charakterisierung ausgewählter Naturgraphite als Kathodenmaterial in der Aluminium-Ionen Batterie

In Abbildung 4-15 ist eine Überlagerung von CVs von MG, SG und NHC gezeigt. Die CVs zeigen geringfügige Unterschiede in der Lage der jeweiligen anodischen ( $a_1$ - $a_5$ ) und kathodischen ( $c_1$ - $c_4$ ) Peakpositionen, siehe Tabelle 4-21. Tendenziell wurde beobachtet, dass die gemessenen anodischen Peakpositionen von NHC im Vergleich zu MG und SG vom Peak  $a_1$  zwischen 58 und 77 mV zu höheren Überspannungen verschoben sind und somit ein Hinweis auf eine höhere Aktivierungsenergie der ersten Interkalationsreaktion ist. MG zeigte keinen messbaren  $a_2$ -Peak, während NHC für die zweite Interkalationsreaktion eine um 54 mV höhere Überspannung als SG und eine annähernd doppelt so hohe Stromdichte aufwies. Dies deutet darauf hin, dass in NHC die zweite Interkalationsreaktion gegenüber SG begünstigt ist. Ein vergleichbares Bild ergibt sich für die dritte Interkalationsreaktion ( $a_3$ ). Die Peaklage ist für MG und SG nahezu identisch (1,978 bzw. 1,975 V), wobei SG deutlich geringere Stromdichten liefert als MG und NHC (1,40 bzw. 1,57 mA cm<sup>-2</sup>). Auch hier scheint die Interkalation in NHC begünstigt zu sein. Ein anderes Bild zeigt sich beim Peak ( $a_4$ ). Hier scheint die Interkalation in MG bevorzugt zu sein, gefolgt von NHC und SG. Die größte Überspannung von 2,31 V und Stromdichte (4,34 mA cm<sup>-2</sup>) für den Hauptinterkalationspeak ( $a_5$ ) wurde mit MG ermittelt, gefolgt von NHC (2,295 V / 3,72 mA cm<sup>-2</sup>) und SG (2,275 V / 3,46 mA cm<sup>-2</sup>). Allgemein wurde beobachtet, dass die Überspannungen der Interkalation von Chloroaluminat in NHC im Vergleich zu MG und SG im Schnitt um 30 – 60 mV zu größeren Überspannungen verschoben sind. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte mit dem in Abschnitt 4.2.2 diskutierten höchsten DOG von NHC (93 %) zusammenhängen. Aufgrund der enger gepackten Graphenschichten von 3,360 Å von NHC vs. 3,362 Å in MG bzw. 3,368 Å in SG muss eine entsprechend größere Energiebarriere aufgrund der Interkalation von  $\approx 5,4$  Å großen  $AlCl_4^-$  Anionen<sup>37,239</sup> überwunden werden.

Ein gegenteiliger Effekt wurde bei den kathodischen Peak-Positionen ( $c_1$ - $c_4$ ) gefunden: Hierbei waren die Positionen um bis zu 100 mV zu niedrigeren Überspannungen verschoben (Tabelle 4-21), was auf eine begünstigte Deinterkalation aus dem Graphitgitter hindeutet. Zudem wurden die höchsten Stromdichten des ( $c_1$ )-Deinterkalationspeaks in NHC gefunden ( $-2,83$  mA cm<sup>-2</sup> vs.  $-1,55$  bzw.  $-1,66$  mA cm<sup>-2</sup>). Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die Diffusionswege aufgrund des kleinsten  $L_A$  in NHC (88,5 nm vs. 145 nm für MG bzw. 152,1 nm für SG) am geringsten sind und dadurch eine geringere Aktivierungsenergie aufgewendet werden muss, um die Deinterkalation von Chloroaluminat zu ermöglichen. Zudem besitzt NHC das größte gemessene Porenvolumen (0,066 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), was die Diffusion von der Oberfläche weg begünstigt. Aufgrund des höchsten DOG, der höchsten Leitfähigkeit und des größten Porenvolumens wurde für alle nachfolgenden Untersuchungen mit einer Graphit-basierten AIB auf NHC als Kathodenmaterial zurückgegriffen.

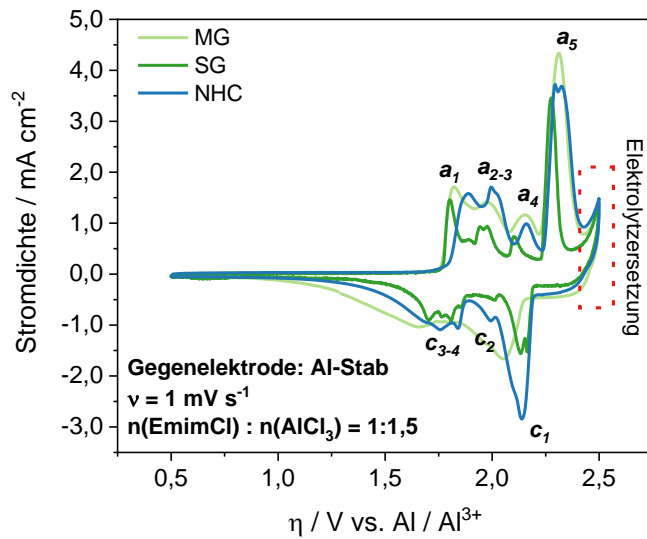


Abbildung 4-15 Vergleich von Zyklovoltammogrammen von MG, SG und NHC

Zudem wurde bei Potentialen über 2,35 V für alle Graphite ein erneuter Anstieg der gemessenen Ströme beobachtet, siehe Abbildung 4-15 in rot markiert. Dieser konnte der anodischen Zersetzung des Elektrolyten zugeordnet werden. Diese Reaktion fällt für alle Kohlenstoffe mit der rechten Schulter des Hauptinterkalationspeaks ( $a_5$ ) zusammen und muss bei der Bestimmung der Ladeschlussspannung von Vollzellen berücksichtigt werden.

Tabelle 4-21 Gemessene Peakpositionen ( $E_p$ ) und Peak-Stromdichten ( $j_p$ ) aus den CVs von MG, SG und NHC bei  $1 \text{ mV s}^{-1}$  Vorschubgeschwindigkeit.

Graphit	MG		SG		NHC	
	$E_p / \text{V}$	$j_p / \text{mA cm}^{-2}$	$E_p / \text{V}$	$j_p / \text{mA cm}^{-2}$	$E_p / \text{V}$	$j_p / \text{mA cm}^{-2}$
$a_1$	1,822	1,71	1,803	1,46	1,880	1,58
$a_2$	—	—	1,941	0,93	1,995	1,71
$a_3$	1,978	1,40	1,975	0,94	2,023	1,57
$a_4$	2,150	1,16	2,103	0,73	2,163	0,99
$a_5$	2,310	4,34	2,275	3,46	2,295	3,72
$c_1$	2,050	-1,66	2,130	-1,55	2,139	-2,83
$c_2$	—	—	2,001	-0,51	1,991	-0,92
$c_3$	1,810	-0,97	1,806	-0,89	1,840	-1,05
$c_4$	1,654	-1,04	1,702	-0,89	1,752	-1,09

Aktuelle Forschungsarbeiten haben gezeigt, dass jede Peaklage einer kristallographisch definierten Graphit-Interkalationsverbindung (engl. „Graphite Intercalation Compounds“, GIC) zugeordnet werden kann. Bei diesen GIC wird eine Bindung zwischen einem Chloratom des interkalierten Chloroaluminats und einem Kohlenstoff unter Abgabe eines Elektrons geknüpft. Dieser Vorgang konnte mittels Röntgenphotonenelektronenspektroskopie (engl. „X-ray photoelectron spectroscopy“, XPS) beobachtet werden.<sup>42,240</sup> 2020 gelang zudem Xu et al.<sup>241</sup> der Nachweis der Interkalation von Chloroaluminat in Graphit mittels Festkörper-Magnetresonanzspektroskopie. So berichtete Pan et

al.,<sup>242</sup> dass der erste Peak bei etwa 1,80-1,85 V einer sog. Stage-6 GIC entspricht, bei der zwischen jeder 6. Graphenschicht ein Chloroaluminat interkaliert ist. Konsequenterweise entsprechen die Peaks bei höheren Überspannungen der Stage-5, Stage-4 usw. GIC. Diese Arbeit wurde mittlerweile von anderen Forschungsgruppen unter Einbeziehung von DFT-Simulationen unterstützt und erweitert. Pan berichtete, dass bei Potentialen um 2,5 V ein Maximalwert einer Stage-3 GIC erwartet werden kann. Neuere Arbeiten haben zudem gezeigt, dass auch Stage-2 bis zu Stage-1 GIC möglich sind und erwartet werden können.<sup>49,240,243–245</sup> So wurde beispielsweise berichtet, dass  $AlCl_4^-$  bevorzugt in seiner stabilen tetraedrischen Struktur in Graphit interkaliert, die aufgrund von Van-der-Waals-Kräften zwischen den gegenüberliegenden Graphenschichten gestört und abgeflacht wird, was sich in einer Änderung der Bindungslängen und -winkel von Al-Cl bemerkbar macht.<sup>49,243</sup> Andere Forschungsarbeiten unter Zuhilfenahme von DFT-Simulationen haben zudem aufgezeigt, dass die zu überwindende Aktivierungsenergie für die erste Interkalationsstufe stets am größten war und mit zunehmender Anzahl an interkalierten  $AlCl_4^-$ -Atomen sukzessive abnimmt, was als eine Art „Porenöffnung“ interpretiert werden kann. Ursache hierfür ist die erstmalige Überwindung der Van-der-Waals-Kräfte zwischen zwei ursprünglichen Graphenschichten, welche sich nachhaltig auf benachbarte Graphenebenen auswirkt.<sup>49</sup> Es sei darauf hingewiesen, dass bei allen bisher publizierten Simulationen der Interkalation von Chloroaluminat in Graphit ausschließlich  $AlCl_4^-$  als Interkalant angesehen wurde. Jedoch wurde bereits von Yamagata et al.<sup>246</sup> gezeigt, dass neben  $AlCl_4^-$  auch  $Al_2Cl_7^-$  im Verhältnis von 0,76 : 0,24 interkalieren kann.

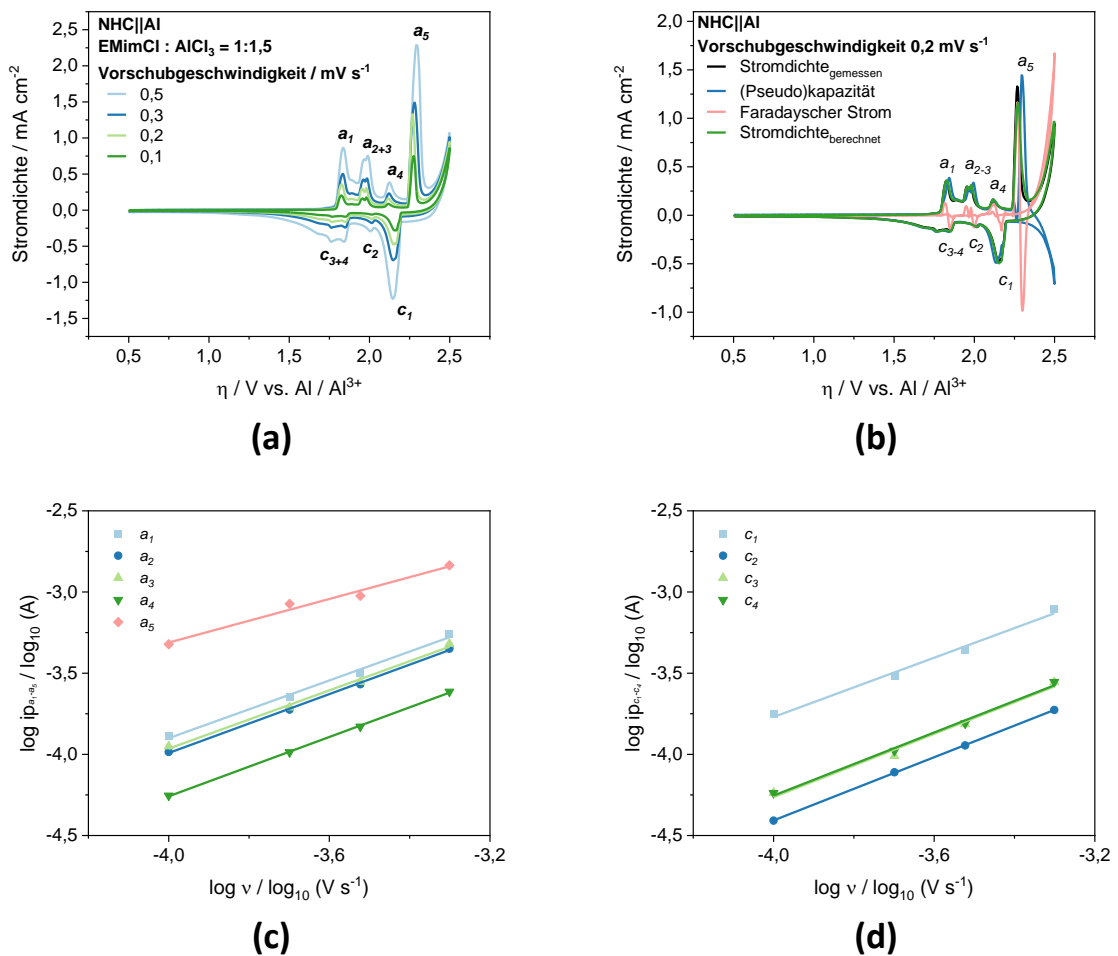


Abbildung 4-16 CVs unter Variation der Vorschubgeschwindigkeit von NHC (a), berechnete Anteile von (pseudo)kapazitiven und faradayschen Strömen nach der Methode von Dunn (b) und nach dem Potenzgesetz von Lindström berechnete Auftragung zur b-Wert-Bestimmung (c+d).

Abbildung 4-16a zeigt ein exemplarisches CV bei Vorschubgeschwindigkeiten von 0,1-0,5  $mV s^{-1}$ , das zur Bestimmung der Stromanteile nach dem Potenzgesetz von Lindström<sup>234,247</sup> und nach der Methode von Dunn<sup>235</sup> genutzt wurde. Die Vorschubgeschwindigkeiten mussten auf Werte bis maximal 0,5  $mV s^{-1}$  gesetzt werden, da mit höheren Vorschubgeschwindigkeiten keine durchgängige Linearität gemäß Gleichung Gl. 4.17 auf Seite 70 bestimmt werden konnte. Abbildung 4-16a zeigt deutlich die 5 Interkalationspotentiale, die mit  $a_1$ - $a_5$  gekennzeichnet wurden. Die korrespondierenden kathodischen Peaks wurden mit  $c_1$ - $c_4$  gekennzeichnet. Es ist anzumerken, dass nur 4 kathodische Peaks gefunden wurden. CVs von Graphit aus der Literatur die mit vergleichbaren Vorschubgeschwindigkeiten zeigen jedoch, dass die Peaks, die mit  $c_3$ - $c_4$  bezeichnet wurden, möglicherweise aus mehreren Peaks zusammengesetzt sind und eher als Triplet anzusehen sind.<sup>33</sup>

Zudem ist zu erkennen, dass sowohl der  $a_1$ -Peak als auch der relativ breite  $c_1$ -Peak aus mehreren Peaks aufgebaut sein könnten. Dies ist insbesondere für  $a_1$  der Fall, wo sich bereits eine Aufspaltung andeutet. Eine mögliche Erklärung könnte die Anwesenheit der rhombohedralen Phase sein, da diese etwa 30 % der Graphitstruktur ausmacht. Das Auftreten von zwei Graphitphasen lässt sich auch in der jeweiligen Verschiebung der Peaklage bei kleinsten Vorschubgeschwindigkeiten erkennen. Gemäß der Literatur sollte die Vorschubgeschwindigkeit so gewählt werden, dass keine oder nur eine minimale Verschiebung der jeweiligen Peaks auftritt. Arbeiten von Xu et al.,<sup>39</sup> Kim et al.,<sup>51</sup> Wang et al.<sup>45</sup> oder Yang et al.<sup>52</sup> nutzen diese Technik zur Bestimmung der faradayschen und pseudokapazitiven Anteile von Graphiten mit Vorschubgeschwindigkeiten von 0,07-10  $mV s^{-1}$ . Der Hauptunterschied zwischen ihren Arbeiten und der hier gezeigten ist, dass die XRD-Untersuchung keine Anteile an einer rhomboedrischen Phase gezeigt hat. Aus der Li-Ionen-Technik ist bekannt, dass rhomboedrische Phasen zum einen die Kapazität von Graphit erhöhen können und zum anderen es zu einer geringer ausgeprägten Delaminierung von Graphenschichten kommen kann.<sup>248,249</sup> Ursächlich hierfür könnte sein, dass die Bindungsenergien zwischen Graphenschichten aufgrund von Überlappung der  $\pi$ -Orbitale<sup>250,251</sup> von hexagonalem und rhomboedrischen Graphit größer sind, als in der rein hexagonalen Phase und damit einhergehend eine höhere Aktivierungsenergie für den Interkalationsprozess notwendig ist. Dies würde die gemessenen Peak-Verschiebungen bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten, wie in Tabelle 4-22 gezeigt, erklären. So verschieben sich die Peakpositionen des Peaks  $a_1$  um bis zu +13,4  $mV$  bei Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 auf 0,5  $mV s^{-1}$ , während beispielsweise der Peak  $c_1$  sich um bis zu -19,6  $mV$  zu geringeren Überspannungen verschiebt. Diese Verschiebung hat direkten Einfluss auf die Auswertung nach Dunn, da im Bereich der Interkalationsregion von 1,8-2,5  $V$  teilweise keine Linearität herrschte (siehe Auswertung nach Dunn).<sup>252</sup>

Tabelle 4-22 Gemessene Peakpositionen und berechnete Verschiebungen bezogen auf die Positionen bei 0,1  $mV s^{-1}$ .

Peak Bezeichnung	Peakposition / V						
	0,1 $mV s^{-1}$	0,2 $mV s^{-1}$	$\Delta$ (mV)	0,3 $mV s^{-1}$	$\Delta$ (mV)	0,5 $mV s^{-1}$	$\Delta$ (mV)
$a_1$	1,824	1,828	3,1	1,834	10,0	1,838	13,4
$a_2$	1,956	1,956	-0,9	1,962	6,0	1,966	9,4
$a_3$	1,980	1,980	-0,9	1,986	6,0	1,990	9,4
$a_4$	2,116	2,115	-0,9	2,122	6,1	2,126	9,5
$a_5$	2,276	2,267	-8,9	2,278	2,3	2,294	17,6
$c_1$	2,166	2,150	-16,6	2,146	-20,5	2,147	-19,6
$c_2$	2,015	2,014	-0,6	2,014	-0,6	2,007	-7,8
$c_3$	1,851	1,858	7,2	1,850	-0,8	1,843	-7,7
$c_4$	1,767	1,766	-0,6	1,766	-0,8	1,759	-7,8

In Tabelle 4-23 sind die berechneten Stromanteile nach der Methode von Dunn gelistet (Abbildung 4-16b). Zur Auswertung wurden händisch die Bereiche exkludiert, die aufgrund der in Tabelle 4-22 berechneten Peakpositionen verschoben waren und dementsprechend zur Ausbildung von teilweise negativen faradayschen und/oder (pseudo)kapazitiven Strömen führte. Der faradaysche diffusionslimitierte Anteil liegt bei 26,8 %, während der nicht diffusionslimitierte Anteil aus der (Pseudo)kapazität bei 73,2 % liegt. Diese Werte stimmen in sehr guter Weise mit bisher publizierten Daten überein (51,16-79,27 % (Pseudo)kapazität und 14,99-44,08 % faradayscher diffusionslimitierter Strom).<sup>39,51,52</sup> Dieser hohe Anteil an (Pseudo)kapazität bedingt auch die hohe Leistungsdichte, die Batterien auf AIB-Basis leisten können. Dieser Part wird detailliert in Abschnitt 4.4.4 behandelt. Der Anteil der Doppelschicht an der (Pseudo)kapazität ist verschwindend gering, was auf die geringe Oberfläche von wenigen  $m^2 g^{-1}$  (siehe Abschnitt 4.2.1) zurückzuführen ist.

Tabelle 4-23 Ergebnisse der Auswertung nach Dunn's Methode für NHC. Hierbei ist  $Q_{Berechnet}$  die Summe aller experimentell bestimmten Beiträge.  $Q_{(Pseudo)kap.}$  setzt sich additiv aus  $Q_{EDLC}$  und  $Q_{Pseudokap.}$  zusammen.

Ladung	Einheit / mC	Ladungsanteil / %	
$Q_{Gemessen}$	1109		
$Q_{Berechnet}$	1089		
$Q_{Farad.}$	291	$\frac{Q_{Farad}}{Q_{Berechnet}}$	26,8
$Q_{(Pseudo)kap.}$	797	$\frac{Q_{(Pseudo)kap.}}{Q_{Berechnet}}$	73,2
$Q_{(EDLC)}$	24	$\frac{Q_{EDLC}}{Q_{(Pseudo)kap.}}$	3,0
$Q_{Pseudokap.}$	773	$\frac{Q_{Pseudokap.}}{Q_{(Pseudo)kap.}}$	97,0

In Tabelle 4-24 sind die berechneten b-Werte der Auswertung nach Lindströms Potenzgesetz aus den Abbildung 4-16c+d gelistet. So lagen die berechneten b-Werte für die Peaks  $\alpha_1$ - $\alpha_4$  bei 0,89-0,91, was auf einen mehrheitlich pseudokapazitiven Strom der Interkalation hindeutet. Der b-Wert des Peaks  $\alpha_5$  lag bei 0,67, was auf eine mehrheitlich durchtrittskontrollierte Reaktion hindeutet. Diese Beobachtungen lassen sich derart interpretieren, dass die Interkalation bis einschließlich Stage-4 (Peak  $\alpha_4$ ) schnell genug abläuft, sodass keine Diffusionslimitierung einsetzt. Bei Interkalation in Stage-3 ( $\alpha_5$ ) erfolgt die Diffusion in das Gitter dementsprechend verlangsamt, das durch die Beladung der Graphenschichten mit interkaliertem Chloroaluminat und entsprechender Stauchung von benachbarten Graphenschichten erklärt werden kann. Dies wird durch Impedanzmessungen von Xu et al.<sup>39</sup> gestützt, die einen um den Faktor  $\sim 10$  geringeren Diffusionskoeffizienten von Chloroaluminat für diesen Peak gefunden haben ( $4,5 * 10^{-11}$  vs.  $3,8-3,3 * 10^{-10} cm^2 s^{-1}$ ).

Tabelle 4-24 Berechnete b-Werte für NHC nach dem Potenzgesetz von Lindström.<sup>234</sup>

Potential <sub>anodisch</sub> / V		b-Wert	Potential <sub>kathodisch</sub> / V		b-Wert
<b>a<sub>1</sub></b>	1,82	0,89	<b>c<sub>1</sub></b>	2,15	0,91
<b>a<sub>2</sub></b>	1,96	0,91	<b>c<sub>2</sub></b>	2,01	0,97
<b>a<sub>3</sub></b>	1,98	0,90	<b>c<sub>3</sub></b>	1,85	0,97
<b>a<sub>4</sub></b>	2,12	0,91	<b>c<sub>4</sub></b>	1,76	0,97
<b>a<sub>5</sub></b>	2,27	0,67			

Die Deinterkalation scheint mehrheitlich nicht diffusionslimitiert zu sein, was sich wiederum in b-Werten nahe 1 äußert. Dies lässt darauf schließen, dass die Diffusion aus dem Gitter zur Oberfläche und von der Oberfläche in den Elektrolyten ohne signifikante Ausbildung eines Gradienten abläuft. Dies kann mit dem größeren Porenvolumen, siehe Abschnitt 4.2.1, erklärt werden, was die Diffusion von der Oberfläche weg erleichtert.

#### 4.4.1 Mechanismus der Graphit-Interkalation und Aktivierungsphase der Graphit-Kathode

Bei der Interkalation von Ionen in Graphit bilden sich sog. Graphit-Interkalationsverbindungen aus. Aufgrund der Interkalation in die Schichtstruktur von Graphit, siehe Abbildung 4-17a+b, verändern sich die Abstände zwischen den einzelnen Graphenschichten. Abbildung 4-17a zeigt hierbei beispielhaft die hexagonale Struktur von Graphit im entladenen (deinterkalierten) Zustand mit einem c-Wert von 6,7 Å für die Einheitszelle. Abbildung 4-17b zeigt exemplarisch die Gitterstruktur im interkalierten (geladenen) Zustand. Hierbei wurden die Graphenschichten massiv expandiert. In dieser Abbildung wurden 15,9 Å als c-Wert der Einheitszelle angenommen. Diese Aufweitung durch interkalierte Ionen kann als Folge die Delamination von einzelnen Graphenschichten zur Folge haben.

GIC-Verbindungen wurden mit unterschiedlichsten Interkalationsmaterialien untersucht. Bekannte GIC bilden sich zum Beispiel bei der Interkalation von Lithium-Ionen,<sup>253,254</sup> von Chloroaluminat<sup>49,242,244,245,255</sup> oder organischen Anionen in Graphit aus.<sup>256–258</sup>

Die Interkalation in Graphit erfolgt stufenweise, d.h. die Räume zwischen einzelnen Graphenschichten werden nach und nach mit Interkalant (Kationen oder Anionen) aufgefüllt. Die so entstehenden Interkalationsstufen (n) bedeuten beispielsweise für eine  $n = 6$  Interkalationsstufe, dass in jede sechste Graphenschicht interkaliert worden ist, für  $n = 5$  in jede fünfte Schicht usw. Die Besonderheit bei GIC ist die, dass unabhängig vom Interkalant sich immer ein bestimmtes Reflex-Muster, je nach Interkalationsstufe, aufbaut. In Tabelle 4-25 sind für beliebige Interkalationsstufen die jeweiligen Verhältnisse der beobachtbaren Peaks in  $d_{n+2}/d_{n+1}$  sowie die dominanten Reflexe gelistet.

Tabelle 4-25 Verhältnis von Interkalationsstufe ( $n$ ) zu theoretischem  $d_{n+2}/d_{n+1}$ -Verhältnis nach Schmuelling et al.<sup>257</sup>

Interkalationsstufe ( $n$ )	$d_{(n+2)}/d_{(n+1)}$ Verhältnis	Dominanter (001)-Reflex
1	1,50	002
2	1,33	003
3	1,25	004
4	1,20	005
5	1,17	006
6	1,14	007

Die Berechnung erfolgte hierfür nach Gl. 4.19.

$$l_c = d_i + 3,35 \text{ \AA} \cdot (n - 1) = \Delta d + (3,35 \text{ \AA} \cdot n) = l \cdot d_{obs} \quad \text{Gl. 4.19}$$

$l_c$	periodischer Abstand einer ABA-Stapelung	$d_i$	Galeriehöhe
$\Delta d$	Expansion der Galerie	$l$	Miller-Index der Graphenebene
$d_{obs}$	Beobachteter d00l-Reflex		

In Abbildung 4-17c ist ein exemplarisches Diffraktogramm von entladem und geladem Graphit gezeigt. Das entladene Graphit besitzt einen markanten Reflex bei  $26,47^\circ$ . Dieser entspricht dem (002)-Reflex von gewöhnlichem Graphit. Der zugehörige d-Abstand beträgt  $3,367 \text{ \AA}$ .

Um die Interkalation von Chloroaluminat in Graphit zu studieren, wurde die Graphit-Elektrode bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  bis  $2,35 \text{ V}$  geladen. Im Anschluss wurde die Zelle in die Glovebox eingeschleust und die Kathode vorsichtig aus dem Zellstack entfernt. Die Analyse mittels XRD wurde in einem luftdichten Probenhalter der Firma Bruker durchgeführt.

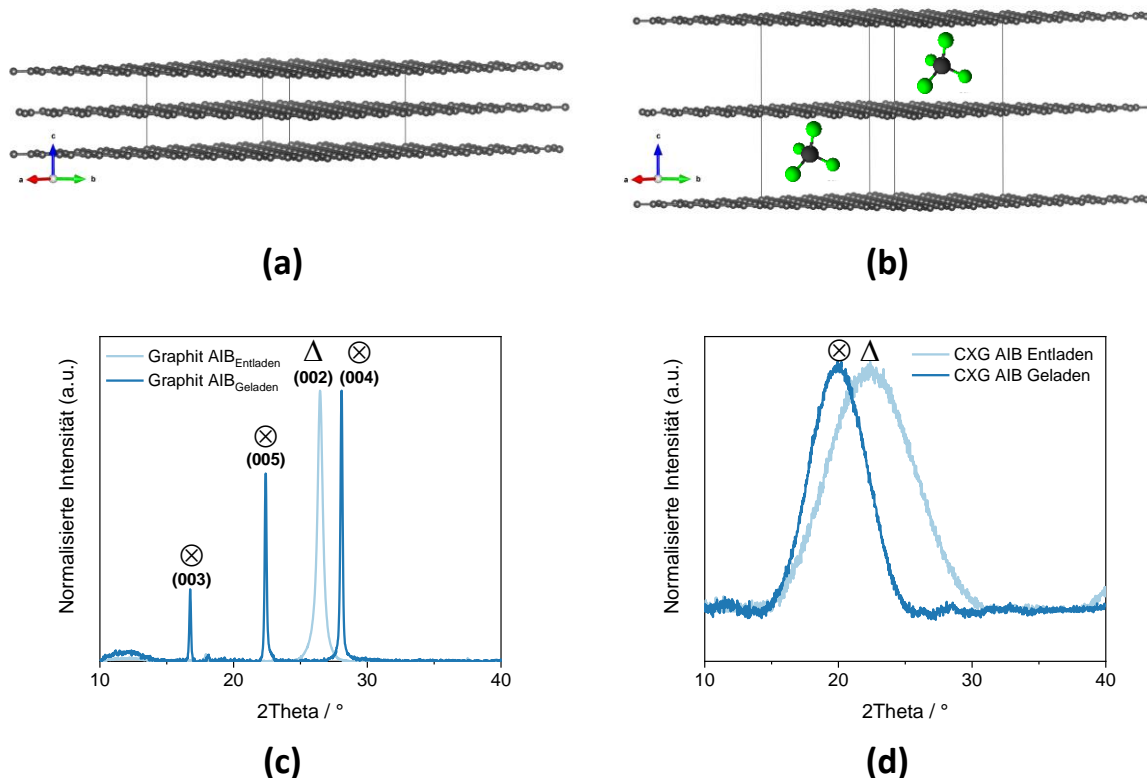


Abbildung 4-17 Beispielhafte Darstellung von natürlichem Graphit im entladenen Zustand mit einem periodischen Abstand  $l_c$  von 6,7 Å (a) und eine Darstellung von geladenem Graphit mit einem periodischen Abstand  $l_c$  von 15,9 Å (b) und interkalierten  $AlCl_4^-$ -Anionen. Ex-situ-XRD-Analyse von entladenen und voll geladenen Graphit-Elektroden (c) und von CXG500-Elektroden (d). Die Peaks mit einem ( $\Delta$ ) entsprechen dem dominanten (002)-Reflex im entladenen Zustand. Peaks mit einem (X) sind entweder einer definierten GIC, wie in Graphit, zuzuordnen (c) oder einer postulierten möglichen GIC in CXG500 (d).

Im vollgeladenen Zustand verschwindet der (002)-Reflex und es entstehen dafür drei neue Reflexe bei  $28,07^\circ$ ,  $22,40^\circ$  und  $16,75^\circ$ . Die entsprechenden d-Abstände sind in Tabelle 4-26 aufgeführt. Das Verhältnis der Abstände vom Reflex bei  $28,07^\circ$  und  $22,40^\circ$  entspricht 1,25, was gemäß Tabelle 4-25 auf eine Interkalationsstufe  $n = 3$  hindeutet. Das Auftreten des Reflexes bei  $16,75^\circ$  lässt zudem auf eine partielle Interkalationsstufe  $n = 2$  schließen, ausgehend von den Verhältnissen der d-Abstände der Peaks bei  $22,4^\circ$  und  $16,75^\circ$ .

Der periodische Abstand  $l_c$  konnte zu  $15,88 \text{ \AA}$  ermittelt werden. Dieser Wert entspricht in sehr guter Näherung bereits publizierten Werten mit der gleichen Interkalationsstufe ( $15,92 - 16,29 \text{ \AA}$ ). Die berechnete Galeriehöhe konnte zu  $9,18 \text{ \AA}$  für  $n = 3$  bzw.  $12,53 \text{ \AA}$  für  $n = 2$  bestimmt werden. Der Wert für  $n = 3$  stimmt ebenfalls in sehr guter Näherung für publizierte Werte mit vergleichbaren Interkalationsstufen überein ( $9,22-9,54 \text{ \AA}$ ). Der beobachtete Abstand von  $12,53 \text{ \AA}$  für  $n = 2$  bedeutet nahezu eine Vervielfachung des ursprünglichen Abstands von  $3,367 \text{ \AA}$ . Bei diesen Abständen kann von einer beginnenden Delamination der Graphenschichten ausgegangen werden. Die Galerie-Expansion für  $n = 3$  konnte zu  $5,83 \text{ \AA}$  bestimmt werden. Dieser Wert stimmt in sehr guter Näherung der Größe der interkalierten  $AlCl_4^-$  Anionen überein ( $5,95 \text{ \AA}$ ).<sup>49</sup> Für  $n = 2$  wurde die Expansion zu  $9,18 \text{ \AA}$  bestimmt. Dieser Wert könnte dadurch verursacht sein, dass mehrere  $AlCl_4^-$ -Anionen in eine Schicht interkaliert sind. Diese Möglichkeit wurde mittels DFT-Simulationen bereits untersucht.<sup>49,244,259</sup>

Tabelle 4-26 Berechnete Interkalationsstufen, Galeriehöhe und Galerie-Expansion aus Ex-situ-Messungen von geladenem Graphit.

	Reflex-Paar (1)	Reflex-Paar (2)
$2\theta_{(00n+1)} / ^\circ 2\theta$	28,07	22,40
$2\theta_{(00n+2)} / ^\circ 2\theta$	22,40	16,75
$d_{(n+1)} / \text{Å}$	3,179	3,970
$d_{(n+2)} / \text{Å}$	3,970	5,293
$d_{(n+2)} / d_{(n+1)}$	1,25	1,33
Interkalationsstufe (n)	3	2
Periodischer Abstand $l_c / \text{Å}$	15,88	
Galeriehöhe $d_i / \text{Å}$	9,18	12,53
Galerie-Expansion $\Delta d / \text{Å}$	5,83	9,18
Literaturwerte für $d_i / \text{Å}$ (n)	9,54 <sup>242</sup> (3) 9,59 <sup>184</sup> (4) 9,22 <sup>240</sup> (3)	
Literaturwerte für $\Delta d / \text{Å}$ (n)	6,24 <sup>184</sup> (4)	
Literaturwerte für $l_c / \text{Å}$ (n)	16,29 <sup>242</sup> (3) 15,92 <sup>240</sup> (3)	

Durch anfitzen der XRD-Daten mittels einer Lorentz-Funktion und durch Einsetzen der Halbwertsbreite in die Scherrer-Gleichung konnte zudem die absolute Expansion der Kristallite aufgrund von interkaliertem Chloroaluminat bestimmt werden. Für eine  $n = 3$  Interkalationsstufe expandierte der Kristallit von 19,5 nm im entladenen Zustand auf 52,6-59,4 nm. Dies entspricht einer Zunahme von ~305 %. Für die partiell beobachtete  $n = 2$  Interkalationsstufe entspricht dies einer Zunahme von 19,5 nm auf 72,3 nm, somit ~371 %. Dieser Effekt der Volumenexpansion ist bei der Auslegung einer künftigen AIB-Batterie zu beachten, da die Volumenexpansion nicht durch äußeren Zwang wie bspw. eine zu enge Packung im Gehäuse beeinträchtigt werden darf.

Die berechneten Stapelhöhen lassen sich der Tabelle 4-27 entnehmen. Wie bereits in Abschnitt 4.3 beschrieben, entfallen für die AIB-Batterie mit CXG nur knapp 6 % der gemessenen Kapazität auf eine Interkalation mit Chloroaluminat. Ex-situ-XRD-Daten, siehe Abbildung 4-17d, zeigen eine Verschiebung der Peaks von 22,44° zu 19,99°. Dies hat eine Aufweitung der d-Abstände von 3,963 auf 4,443 Å zur Folge. Diese Aufweitung könnte auf die Interkalation von Chloroaluminat zurückzuführen sein. Ein weiterer Indikator für eine Interkalation ist die Änderung der Stapelhöhe von 1,2 nm auf 1,8 nm. Diese Differenz entspricht in guter Näherung einem  $AlCl_4^-$ -Molekül. XPS-Messungen könnten helfen, diese Beobachtung zu validieren.

Tabelle 4-27 Berechnete Reflex-Positionen, d-Abstände und Stapelhöhen von entladenen und geladenen Graphit- und CXG500-Elektroden. Zur Berechnung der Peak Positionen von Graphit wurde ein Lorentz-Fit und zur Berechnung von CXG500 ein Pseudo-Voigt-Fit angewendet aufgrund der sehr breiten Reflexe.

Reflex-Position / °2Theta	d-Abstand / Å	Stapelhöhe L <sub>c</sub> / nm
<b>Graphit AIB</b>		
<b>26,47 (Entladen)</b>	3,367	19,5
<b>16,75</b>	5,293	72,3
<b>22,40</b>	3,970	59,4
<b>28,07</b>	3,179	52,6
<b>CXG AIB</b>		
<b>22,44 (Entladen)</b>	3,963	1,2
<b>19,99</b>	4,443	1,8

Innerhalb der ersten 35 Zyklen bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  erreichte das System annähernd 100 % Coulombeffizienz. Die Ladekapazität nahm sukzessive ab, während die Entladekapazität sukzessive zunahm. Um diesen Effekt zu verstehen, wurden nach 1, 3, 6, 9, 15 und 25 Zyklen, wo die größten Änderungen beobachtet wurden, Ex-situ-Analysen mittels Raman und XRD durchgeführt. Die aufgenommenen Ramanspektren sind in Abbildung 4-18a gezeigt. Innerhalb der ersten 3 Zyklen wurde eine deutliche Zunahme der D-Bande beobachtet. Die Intensität und Flächen der D-Bande variierten zwischen dem 6. und 25. Zyklus nur minimal. Durch Auswertung der Flächen nach der Methode von Cancado<sup>125</sup> wurde die laterale Ausdehnung der Kristallite von pristinen und den zyklisierten Graphiten berechnet. Die berechneten L<sub>A</sub>-Werte als Funktion der Zyklenzahl sind in Abbildung 4-18b gezeigt. Innerhalb des ersten Zyklus nahm der L<sub>A</sub>-Wert von  $97,4 \text{ nm}$  auf  $80,0 \text{ nm}$  ab. Nach 3 Zyklen betrug er nur noch  $19,8 \text{ nm}$ . Im gleichen Zeitraum nahm die Coulombeffizienz von 82 % auf 92 % zu. Mit höheren Zyklenzahlen schwankten die berechneten L<sub>A</sub>-Werte nur minimal zwischen  $18,9$  und  $26,3 \text{ nm}$ . Diese Daten zeigen eindeutig, dass innerhalb der ersten 3 Zyklen die Kristallite aufgrund der Interkalation zerbrochen werden, um im Anschluss eine Art Modus-Operandi aufzunehmen.

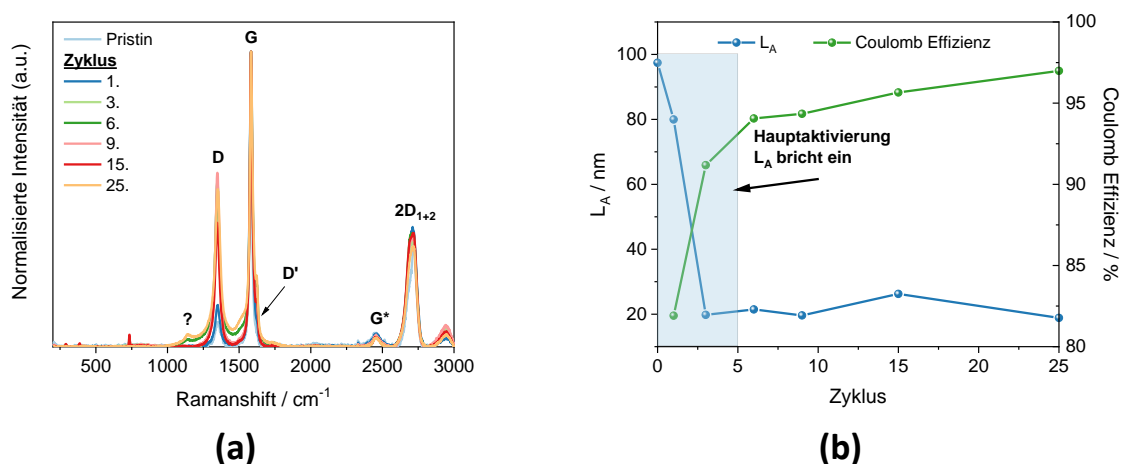


Abbildung 4-18 Nach unterschiedlichen Lade- und Entladezyklen aufgenommene Ramanspektren (a) und berechnete L<sub>A</sub>-Werte in Abhängigkeit der Zyklenzahl (b).

Die treibende Kraft hierfür könnte sein, dass aufgrund des nun um etwa 80 % verringerten Weges die Diffusion der Chloroaluminat- Ionen hin zu den aktiven Zentren in der Schichtstruktur erleichtert worden ist.

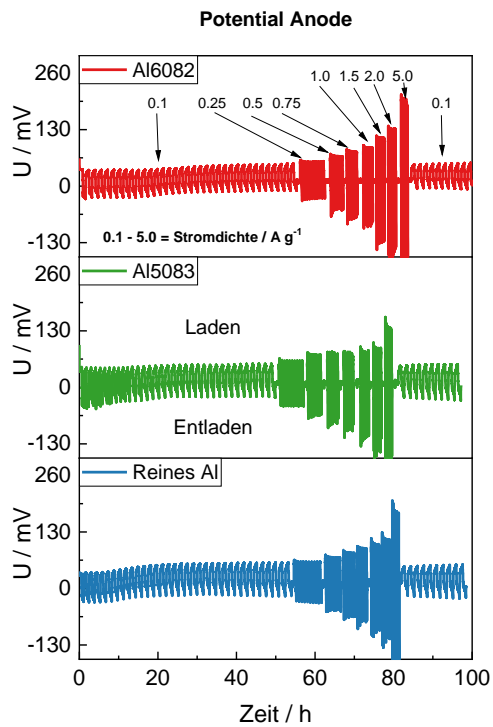
Da der Wert nach den ersten drei Zyklen mehr oder weniger konstant ist, könnte es hilfreich sein - beispielsweise für zukünftige AIBs auf Graphitbasis - solche Graphite einzusetzen, die von vornherein Kristallitgrößen von 20-30 nm aufweisen. XRD-Aufnahmen zeigen zudem, dass innerhalb der ersten drei Zyklen ein Abbau der Stapelhöhe erfolgt. So nahm die Stapelhöhe von pristinem Graphit von 38,4 nm auf 22,9 nm nach 3 Zyklen ab, um dann einen konstanten Wert anzunehmen. Dieser Effekt lässt sich möglicherweise auf eine initiale Delamination zurückführen. Der Abbau lässt sich auch durch die Verschiebung der G-Bande und der 2D<sub>1</sub>-Bande hin zu höheren Wellenzahlen festmachen, siehe Tabelle 4-28. Dieser initiale Abbau kann mit der erstmaligen Expansion der Galeriehöhe (siehe oben) während der ersten drei Zyklen erklärt werden. Auch hier scheint es aber eine Art Modus-Operandi zu geben, ab dem keine fortschreitende Delamination beobachtet worden ist oder nur noch in geringem Maße auftritt. In situ Messungen könnten hierbei helfen, diesen Effekt genauer zu studieren.

Tabelle 4-28 Durch Lorentz-Fit berechnete Peakpositionen, Halbwertsbreiten ( $\Gamma_D$ ,  $\Gamma_G$  und  $\Gamma_{2D1+2}$ ),  $L_A$  und  $L_D$ , sowie mittels XRD berechnete Stapelhöhe  $L_C$ .

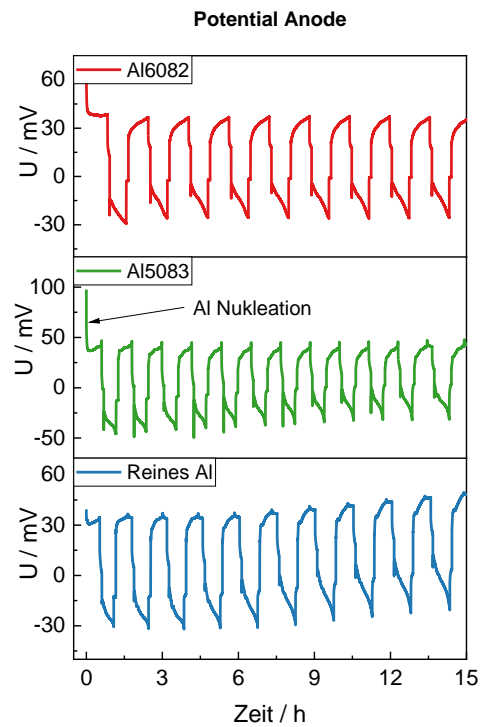
Zyklus	D/ cm <sup>-1</sup> ( $\Gamma_D$ / cm <sup>-1</sup> )	G/ cm <sup>-1</sup> ( $\Gamma_G$ / cm <sup>-1</sup> )	2D <sub>1</sub> / cm <sup>-1</sup> ( $\Gamma_{2D1}$ / cm <sup>-1</sup> )	2D <sub>2</sub> / cm <sup>-1</sup> ( $\Gamma_{2D2}$ / cm <sup>-1</sup> )	L <sub>A</sub> / nm	L <sub>D</sub> / nm	L <sub>C</sub> / nm
1	1349 (38)	1583 (22)	2692 (48)	2722 (37)	80,0	24,5	–
3	1348 (36)	1583 (20)	2689 (45)	2722 (34)	19,8	12,2	22,9
6	1348 (36)	1584 (22)	2690 (47)	2722 (35)	21,5	12,7	22,7
9	1348 (34)	1584 (21)	2689 (45)	2721 (34)	19,6	12,1	–
15	1348 (34)	1583 (20)	2689 (47)	2722 (35)	26,3	14,0	22,4
25	1351 (43)	1584 (23)	2690 (50)	2722 (36)	18,9	11,9	–
<i>Pristine</i>	1351 (39)	1582 (17)	2686 (41)	2720 (33)	97,4	27,0	38,4

#### 4.4.2 Anodische Aktivierungsphase der Graphit-AIBs

Neben der Aktivierungsphase der Graphit-Kathode wurde auch die Anode hinsichtlich einer Art Formierung untersucht. Hierzu wurde die Überspannung der Anode während der erstmaligen Aktivierungsphase / Ladestromdichteveriation aufgezeichnet. Diese ist beispielhaft in Abbildung 4-19a gezeigt.



(a)



(b)

Abbildung 4-19 Gemessenes Potential der Anode während der erstmaligen Aktivierung der Graphit-AIBs mit Entlade- und Ladeschlussspannungen von 0,4 bzw. 2,35 V mit Ladestromdichteveriation von 0,1 bis 5,0  $A g^{-1}$  (a) und Ausschnitt der ersten 10 Zyklen bei 0,1  $A g^{-1}$  (b).

Wie zu erwarten war, nimmt die Überspannung mit steigender Stromdichte zu. Eine Übersicht über die gemessenen Überspannungen kann Tabelle 4-29 entnommen werden. Hierbei wurde festgestellt, dass sowohl für reines Al, aber auch für Al5083 und Al6082, bei Stromdichten von 0,1 & 0,25  $A g^{-1}$  der Ladeschritt (die Abscheidung von Al) gegenüber dem Entladeschritt (Auflösen von Al) höhere Überspannungen erforderlich sind, was auf eine kinetische Hemmung dieses Schrittes hindeutet. Bei höheren Stromdichten  $> 0,5 A g^{-1}$  änderte sich dieses Verhalten, sodass nunmehr die Al-Auflösung der kinetisch gehemmte Prozess ist. Eine mögliche Ursache könnte eine höhere Kristallisationsüberspannung bei geringeren Stromdichten sein. Hier gilt es in nachfolgenden Untersuchungen zu klären, welche Kristallphasen sich während der Abscheidung bei geringen Stromdichten bevorzugt ausbilden, um diesen Effekt näher zu studieren.

Tabelle 4-29 Gemessene Überspannungen der Anode am Ende des jeweiligen letzten Zyklus pro Ladestromdichte für reines Al, Al5083- und Al6082-Legierungen. Da der verwendete Batterie-Zyklisierer keine Potentiale kleiner  $-163 \text{ mV}$  aufzeichnen konnte, wurde für reines Al & Al6082 bei  $5,0 \text{ A g}^{-1}$  ein nicht näher definiertes Potential  $< -163 \text{ mV}$  angesetzt.

Ladestromdichte / $A g^{-1}$	Überspannung Anode / mV					
	Reines Al		Al5083		Al6082	
	Laden	Entladen	Laden	Entladen	Laden	Entladen
OCP	12		10		14	
0,1	59	-17	54	-24	52	-10
0,25	62	-33	61	-43	57	-28
0,5	71	-53	75	-63	68	-54
0,75	82	-65	77	-71	79	-65
1,0	92	-74	72	-85	89	-81
1,5	100	-96	85	-110	111	-125
2,0	113	-116	91	-117	132	-140
5,0	174	< -163	131	-158	186	< -163
0,1	55	-20	52	-29	53	-8

Abbildung 4-19b zeigt einen Ausschnitt des Anodenpotentials innerhalb der ersten drei Zyklen. Für alle drei untersuchten Elektroden wurde ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Nukleationspotential zu Beginn der Messung beobachtet. Zudem wurde ein ausgeprägter Anstieg der Überspannungen innerhalb der ersten 35 Zyklen bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  beobachtet. Dies deutet auf einen ausgeprägten Formierungscharakter der Anode hin. Da während der Al-Abscheidung & -Auflösung die Struktur & Morphologie der Anodenfläche sich durchgehend verändert, ist es schwer, den Anstieg der Überspannung mit einem definierten Prozess zu erklären. Die Zunahme der Überspannung für den Abscheidungsprozess könnte mit einer Zunahme der Kristallisationsüberspannung zu erklären sein, während die Abnahme der Überspannung für die Al-Auflösung zunächst durch einen bevorzugten Abbau von Kristallflächen erklärbar wäre.

#### 4.4.2.1 Korrektur der anodischen Überspannung

Wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, wurden alle Graphit-basierten AIB in der Ladestromdichteveriation bis zunächst  $2,35 \text{ V}$  geladen, um die einsetzende Konkurrenzreaktion der anodischen Elektrolytzersetzung zu vermeiden. Abbildung 4-20a zeigt beispielhaft bei Ladeströmen von  $0,1$ - $5,0 \text{ A g}^{-1}$  gemessenen Lade- und Entladekurven einer AIB auf Basis von Graphit.

Nach dem Anlegen einer bestimmten Ladestromdichte steigt die Zellspannung sehr schnell auf einen ersten Grenzwert ( $L_1$ ) an. Dieser Wert ( $1,78$ - $1,88 \text{ V}$ ) entspricht dem Beginn der Interkalation von Chloroaluminat in Graphit und somit dem Peak  $\alpha_1$  aus den CV-Messungen aus Abbildung 4-16a und steigt mit höheren Ladestromdichten aufgrund eines größeren  $I_R$ -Abfalls und Zellwiderstands an. Bei fortschreitendem Ladevorgang werden charakteristische „Plateaus“ beobachtet ( $L_2$ ). Diese liegen bei Potentialen, die denen der Peaks ( $\alpha_2$ - $\alpha_4$ ) entsprechen. Bei etwa  $2,26 \text{ V}$  ( $L_3$ ) wird ein Plateau beobachtet, das der Interkalation in die höchstmögliche GIC (Stage-3) entspricht. Dieses Plateau wird von Strömen bis  $2,0 \text{ A g}^{-1}$  erreicht. Bei maximalem Ladestrom von  $5,0 \text{ A g}^{-1}$  wird dieses Plateau nicht mehr erreicht und die Interkalation kann somit nur bis zur Stage-4 GIC stattfinden. Der Hauptgrund, warum das Plateau ( $L_3$ ) nicht mehr erreicht wird, ist die Zunahme des Zellwiderstands und Polarisierungseffekte wie bspw. Überspannungen an den Elektroden.

An der Kathode können allgemein Konzentrations- und Durchtrittsüberspannungen auftreten, an der Anode zusätzlich Kristallisationsüberspannungen. Wie die Auswertung nach Dunn (Abschnitt 4.4.1) ergab, ist der Bereich ( $L_3$ ) mehrheitlich einer faradayschen, diffusionslimitierten Reaktion zuzuordnen, bei der der Elektronendurchtritt schneller als die Diffusion der Chloroaluminat-Anionen ist. Dass das Plateau bei sehr hohen Strömen  $> 1,5 \text{ A g}^{-1}$  nicht mehr komplett ausgebildet wird, könnte somit auf eine Diffusionslimitierung hindeuten. Bei geringen Strömen von  $0,1\text{-}0,25 \text{ A g}^{-1}$  erkennt man zudem wieder einen Anstieg der Zellspannung am Ende des Plateaus. Dies deutet auf eine bei diesen Spannungen konkurrierende Reaktion, einer parallel ablaufenden Elektrolytzersetzung, hin (türkiser Kreis).

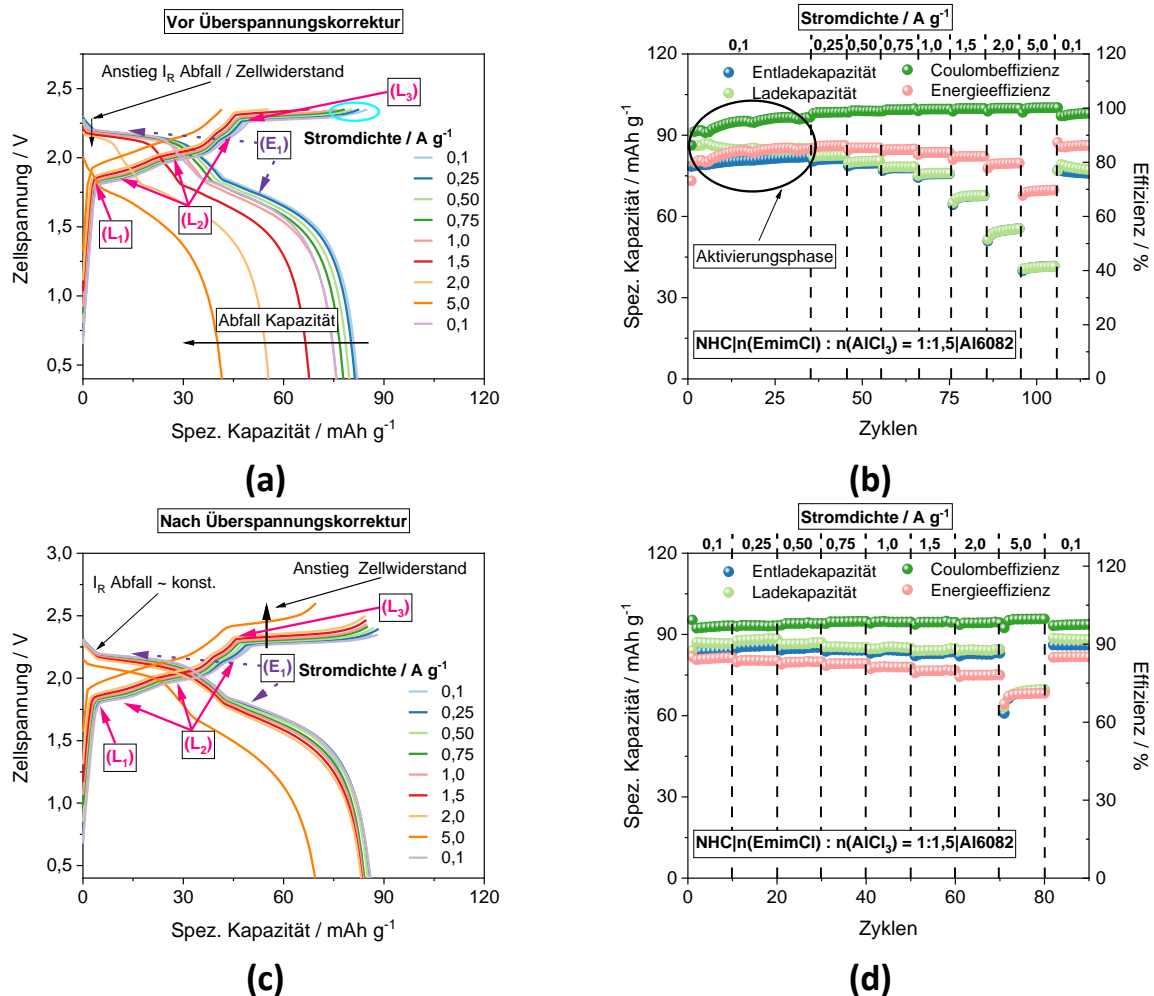


Abbildung 4-20 Vergleich zwischen nichtkorrigierter und korrigierter anodischer Überspannung. Lade- und Entladekurven vor der Überspannungskorrektur (a) mit Ladestromdichtevariation (b) und nach der Überspannungskorrektur gezeigte Lade- und Entladekurven (c), sowie Ladestromdichtevariation (d).

Die Entladung der AIB zeigte, entgegen dem Ladevorgang, nur zwei leicht ausgeprägte Plateaus ( $E_1$ ). Der Sprung in der Zellspannung von etwa  $2,25\text{-}1,80 \text{ V}$  deutet auf eine Änderung des Elektrodenmaterials hin. Da keine einzelnen aufgelösten Plateaus wie im Ladevorgang beobachtet wurden, kann von einer homogen verteilten und gleichmäßig ablaufenden Deinterkalation aus allen Graphenschichten ausgegangen werden. Die höchsten Entladekapazitäten wurden mit  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  gemessen ( $82,1 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Mit höheren Entladestromdichten sank dieser Wert auf bis zu  $55,5$  bzw.  $41,6 \text{ mAh g}^{-1}$  bei  $2,0$  bzw.  $5,0 \text{ A g}^{-1}$  ab (Abbildung 4-20b). Die gemessenen Entladekapazitäten können Tabelle 4-30 entnommen werden. Abbildung 4-20b zeigt zudem eine charakteristische

Aktivierungsphase, bei der die Entladekapazität sukzessive zu- und die Ladekapazität abnimmt. Dieser Effekt wurde bereits gesondert in Abschnitt 4.4.1 behandelt.

Tabelle 4-30 Ergebnisse der anodischen Überspannungskorrektur. Gezeigt sind die Entladekapazitäten, coulombsche Effizienzen und Energieeffizienzen vor und nach der Korrektur. CE = Coulombeffizienz und EE = Energieeffizienz.

Ladestromdichte / $A g^{-1}$	$Q_{Entl.} /$ $mAh g^{-1}$		CE / %		EE / X	
	Vorher	Nachher	Vorher	Nachher	Vorher	Nachher
0,1	82,1	84,2	96,6	97,1	85,1	84,8
0,25	81,4	85,8	98,6	97,1	86,2	83,7
0,5	79,7	85,2	98,9	97,9	85,3	83,2
0,75	78,2	84,1	99,8	98,8	84,9	82,6
1,0	75,7	83,9	99,6	98,5	83,6	81,2
1,5	67,7	83,4	99,8	98,4	82,2	79,8
2,0	55,5	83,1	100	98,2	79,7	78,1
5,0	41,6	69,5	100	99,7	69,8	71,1
0,1	75,9	88,1	98,2	97,6	86,3	85,1

Da die Diffusions- und/oder Durchtrittsüberspannungen an der Kathode nur durch erhöhten Aufwand, beispielsweise durch Verbesserung der Diffusionswege, durch größere Poren und/oder durch gezieltes Materialdesign verbessert werden kann, aber das verwendete Kathodenmaterial primär *nicht* verändert werden sollte, wurde zur Steigerung der Kapazität die Anode näher untersucht. Bei der geringsten Ladestromdichte von  $0,1 A g^{-1}$  lag die anodische Überspannung, unabhängig vom verwendeten Material, bei etwa  $\pm 50 mV$ . Bei Ladestromdichten von  $2,0 A g^{-1}$  wurden jedoch bspw. Überspannungen von bis zu  $107-172 mV$  gemessen. Da die Ladeschlussspannung konstant bei  $2,35 V$  lag, ergibt sich somit eine Überspannung von  $2,178-2,30 V$ , die die Kathode einnehmen kann, da die Zellspannung sich gemäß Gl. 4.20 additiv aus den Potentialen beider Elektroden zusammensetzt. Dies erklärt zum einen, dass bei kleinen Stromdichten von  $0,1 A g^{-1}$  die höchste Lade- bzw. Entladekapazität gemessen wurde, da für die Kathode  $2,3 V$  zur Verfügung stand, was über dem Peak Maximum von  $\approx 2,25 V$  liegt. Bei  $2,178 V$  hingegen kann nur ein kleiner Teil in die Stage-3 GIC interkalieren und die gemessene Kapazität entstammt hauptsächlich aus Stage-6 bis Stage-4 GIC.

$$U_{Zelle} = E_{Kathode} + E_{Anode} \quad \text{Gl. 4.20}$$

$U_{Zelle}$  Zellspannung  
 $E_{Anode}$  Anodenüberspannung  
 $E_{Kathode}$  Kathodenüberspannung

Um den Einfluss der Anodenseite auszugleichen, wurden die gemessenen Überspannungen bei variablen Stromdichten ( $j_x$ ) auf den Wert, der bei  $0,1 A g^{-1}$  gemessen wurde, normiert. Die nun korrigierte Ladeschlussspannung setzt sich formal wie folgt zusammen (Gl. 4.21):

$$U_{Ladeschlussspannung} = 2,35 V + (E_{Anode, j_x} - E_{Anode, j=0.1 A g^{-1}}) \quad \text{Gl. 4.21}$$

Abbildung 4-20c+d zeigt exemplarisch den Einfluss der korrigierten Ladeschlussspannung auf die gemessenen Lade- und Entladekurven bzw. Ladestromdichtevariation. Die gemessenen Ladekurven zeigen nun bis einschließlich einer Ladestromdichte von  $2,0 A g^{-1}$  das Plateau ( $L_3$ ). Der Einfluss des  $I_R$ -Abfalls ist bei Stromdichten zwischen  $0,1$  und  $2,0 A g^{-1}$  weitaus weniger ausgeprägt, was sich durch

die Eliminierung der Überspannung der Anode erklären lässt. Bei einer maximalen Ladestromdichte von  $5,0 \text{ A g}^{-1}$  kann auch das Plateau ( $L_3$ ) erkannt werden, jedoch scheint es hier zusätzlich zu Polarisierungseffekten und zu einem starken Anstieg des Zellwiderstands zu kommen, was auch die geringste gemessene Kapazität zur Folge hat ( $69,5 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Aufgrund der Korrektur der anodischen Überspannungen konnte bei Ladestromdichten von  $0,1 - 2,0 \text{ A g}^{-1}$  eine mittlere Entladekapazität von  $\approx 83 - 84 \text{ mAh g}^{-1}$  bei einer durchschnittlichen coulombschen Effizienz von 98 % erzielt werden. Die anodische Zersetzung des Elektrolyten könnte die Differenz von 2 % erklären. Die berechnete Energieeffizienz lag ebenfalls bei durchschnittlich 80 – 81 % und nur 15 – 18 % von Li-Ionen Batterien entfernt (95-98 %).<sup>15</sup>

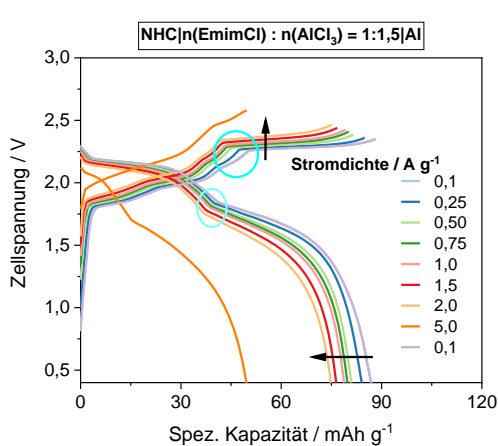
#### 4.4.3 Einfluss des Anodenmaterials auf die Performance der Graphit-AIB

Um den Einfluss des Anodenmaterials zu untersuchen, wurde jeweils in einer Doppelbestimmung zunächst die Ladestromdichteveriation mit der unkorrigierten Ladeschlussspannung und einmal nach erfolgter Korrektur durchgeführt.

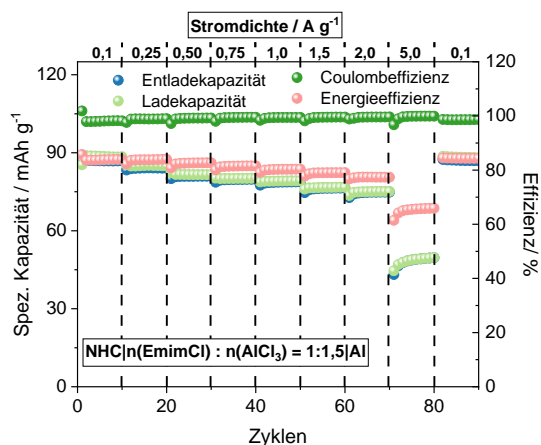
Abbildung 4-21a zeigt die gemessenen Lade- und Entladekurven bei Verwendung von reinem Al als Anodenmaterial nach der Korrektur der anodischen Überspannung. Die gemessene Entladekapazität sank von  $86,9 \text{ mAh g}^{-1}$  bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  auf  $78,8 \text{ mAh g}^{-1}$  bei  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  ab. Bei höheren Stromdichten wie  $2,0 \text{ A g}^{-1}$  wurde eine Entladekapazität von  $74,8 \text{ mAh g}^{-1}$  gemessen. Im Anschluss an die maximale Ladestromdichte ( $5,0 \text{ A g}^{-1} / 49,6 \text{ mAh g}^{-1}$ ) wurde nochmals bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  zyklisiert und die erstmalig gemessene Kapazität bestätigt ( $86,9 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Dies verdeutlicht die Reversibilität der Interkalation von Chloroaluminat in Graphit. Die gemessenen Entladekapazitäten liegen im unteren Bereich dessen, was bisher in der Literatur zu Graphit-basierten AIB mit Al als Anode berichtet wurde. Eine Übersicht bietet hier das Review-Paper von Kravchyk et al.<sup>260</sup> aus dem Jahr 2019 ( $57-148 \text{ mAh g}^{-1}$ ). In ihrer Zusammenfassung schreiben sie den größten Einfluss dem verwendeten Graphit zu, wobei Kish-Graphit ihrer Meinung nach die besten Ergebnisse lieferte (bis zu  $150 \text{ mAh g}^{-1}$ ).<sup>40,185</sup> Diese Vergleiche sind nur bedingt zielführend, da die XRD-Daten von Kish-Graphit zudem meist nur den dominanten (002)-Reflex zeigen, nicht aber das komplette Diffraktogramm. Somit ist eine Beurteilung, ob es sich um rein hexagonales Graphit oder um eine Mischung beider Phasen handelt, nicht möglich.

Eine weitere Erklärung, warum die gemessenen Kapazitäten im unteren Bereich liegen, könnte mit einer Konzentrationspolarisierung aufgrund der verwendeten Separatoren zusammenhängen. Die Konzentrationspolarisierung könnte zudem durch den Umstand verstärkt worden sein, dass bei der Zellfertigung ein konstanter Anpressdruck zwischen der Kathode, den Separatoren und der Anode nicht sichergestellt werden konnte. Als unmittelbare Folge dieser Konzentrationspolarisierung könnte auch eine verschlechterte Kinetik der Al-Abscheidung & -Auflösung auf der Anode und somit allgemein ein höherer Zellwiderstand auftreten. Dies würde auch die etwas breitere Auffächerung der Lade- bzw. Entladekurven erklären (türkise Kreise).

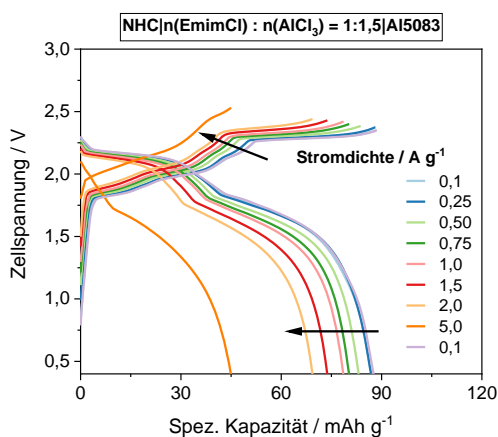
Während der Ladestromdichteveriation lag die gemessene coulombsche Effizienz bei einer Ladestromdichte von  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  bei 97,9-98,2 %. Höhere Stromdichten zeigten Coulombeffizienzen von 99,2-99,9 %. Die Energieeffizienz lag zwischen 83,8 % bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  und 77,4 % bei  $2,0 \text{ A g}^{-1}$ , siehe Abbildung 4-21b. Eine Übersicht über gemessene Entladekapazitäten, Coulomb- und Energieeffizienzen kann Tabelle 4-31 entnommen werden.



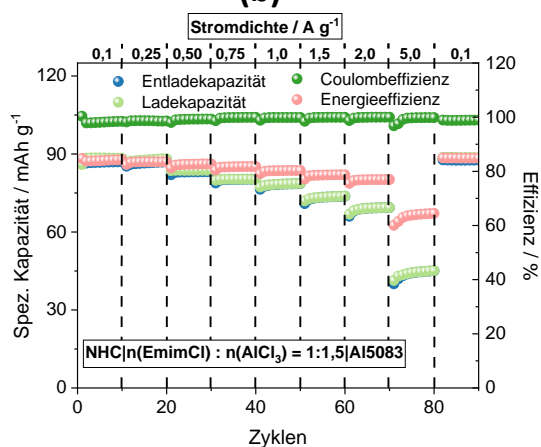
(a)



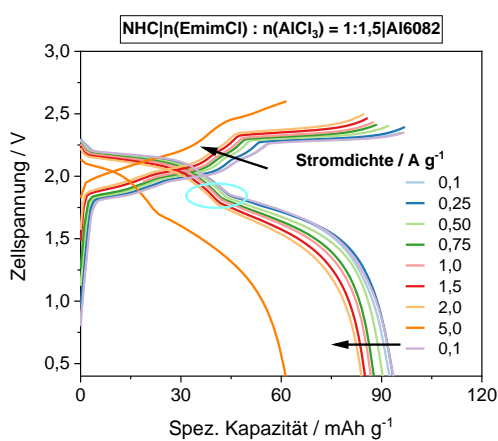
(b)



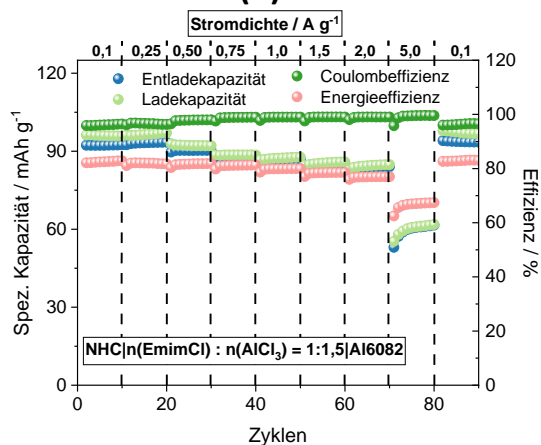
(c)



(d)



(e)



(f)

Abbildung 4-21 Ergebnisse der Ladestromdichteveriation mit unterschiedlichen Anodenmaterialien. Lade- und Entladekurven mit reinem Al (a) und entsprechende Ladestromdichteveriation (b), Ladekurven mit Al5083 (c), Ladestromdichteveriation (d) und Ladekurven mit Al6082 (e) mit Ladestromdichteveriation (f). Die Beladung der Elektroden war konstant bei 2,3-2,6 mg cm<sup>-2</sup>.

Abbildung 4-21c zeigt die Lade- und Entladekurven, die mit Al5083 als Anodenmaterial gemacht wurden. Die gemessene Kapazität lag hier bei einer Stromdichte von 0,1 A g<sup>-1</sup> bei 87,0 mAh g<sup>-1</sup> und 78,6 mAh g<sup>-1</sup> bei 1,0 A g<sup>-1</sup> und ist sehr gut vergleichbar mit den Werten, die mit reinem Al als Anodenmaterial gemessen wurden. Bei höheren Stromdichten sanken die Werte jedoch merklich ab

auf  $69,4 \text{ mAh g}^{-1}$  bei  $2,0 \text{ A g}^{-1}$  bzw. auf einen Minimalwert von  $45,0 \text{ mAh g}^{-1}$  bei  $5,0 \text{ A g}^{-1}$ . Dies könnte darauf hindeuten, dass die Al-Abscheidung respektive Auflösung auf Al5083 bei höheren Stromdichten kinetisch gehemmt sein könnte. Messungen im Anschluss bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  ergaben eine leicht gesteigerte Entladekapazität von  $87,6 \text{ mAh g}^{-1}$ . Die im Vergleich zu Reinst-Al vergleichbar oder nur minimal höheren Entladekapazitäten könnten auf eine vergleichbare Kinetik der anodischen Teilreaktion hindeuten. In Abbildung 4-21d ist die Ladestromdichteveriation gezeigt. Die Coulombeffizienz lag für  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  im Schnitt bei  $97,9 - 98,5 \%$ , was in etwa der von Al entspricht. Die Energieeffizienz lag bei  $84,3 - 84,7 \%$ , was etwas über der von Al lag. Bei höheren Stromdichten von  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  wurde die Entladekapazität zu  $78,6 \text{ mAh g}^{-1}$  bei  $99,9 \%$  Coulomb- und  $80,3 \%$  Energieeffizienz ermittelt.

Die Lade- und Entladekurven von Al6082 (Abbildung 4-21e) bestätigen den Eindruck, dass dieses Material sich gut als Anodenmaterial eignet. Die Entladekapazitäten lagen für Stromdichten von  $0,1$  bis  $2,0 \text{ A g}^{-1}$  sehr eng beieinander, ähnlich wie in Abbildung 4-20 gezeigt. Dies deutet darauf hin, dass die Kinetik der Al-Abscheidung & -Auflösung auf diesem Material schneller abläuft als mit reinem Al bzw. Al5083. Der Zellwiderstand ist ebenfalls geringer als bei Al bzw. Al5083, erkennbar an den eng beieinander liegenden Kurven (türkiser Kreis). Die Ladestromdichteveriation in Abbildung 4-21f zeigt einige kleinere Unterschiede im Vergleich zu Al5083 und reinem Al. Bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  wurden eine Entladekapazität von  $92,5 \text{ mAh g}^{-1}$  und eine Ladekapazität von  $95,9 \text{ mAh g}^{-1}$  ermittelt, entsprechend einer coulombschen Effizienz von  $96,4 \%$ . Dieser geringere Wert im Vergleich zu Al5083 und Al könnte auf eine noch unbekannte Nebenreaktion an der Anodenseite hindeuten. Bei  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  wurde eine Entladekapazität von  $86,8 \text{ mAh g}^{-1}$  bei  $99,0 \%$  Coulombeffizienz gemessen. Diese Entladekapazität liegt  $10 \%$  über den Werten mit Al5083 und Al.

Die Daten zeigen, dass AIBs mit Al5083 bis zu einer Stromdichte von etwa  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  in etwa die gleiche Performance aufweisen wie AIBs mit reinem Al. Bei höheren Stromdichten scheint eine kinetische Limitierung einzusetzen, da die gemessenen Entladekapazitäten unter denen von reinem Al liegen. AIBs mit Al6082 hingegen besitzen unabhängig von der angelegten Stromdichte die höchste spez. Kapazität und performen bis zu  $21 \%$  /  $12 \%$  besser als Al5083 / Al bei einer Entladestromdichte von  $2,0 \text{ A g}^{-1}$ . Bei geringeren Stromdichten von  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  ist die gemessene Entladekapazität um  $6-7 \%$  über der von reinem Al bzw. Al5083. Diese Ergebnisse belegen, dass für eine künftige AIB mit NHC als Kathodenmaterial Al6082 das geeignetste Anodenmaterial zu sein scheint.

Tabelle 4-31 Ergebnisse der Ladestromdichteveriation von Graphit-basierten AIBs mit Al, Al5083 und Al6082 als Anodenmaterial. Die Werte entsprechen jeweils dem letzten Zyklus einer Messreihe.

Anode	0,1 A g <sup>-1</sup>			0,25 A g <sup>-1</sup>			0,5 A g <sup>-1</sup>			0,75 A g <sup>-1</sup>			1,0 A g <sup>-1</sup>		
	Q <sub>Entl.</sub> / mAh g <sup>-1</sup>	CE / %	EE / %	Q <sub>Entl.</sub> / mAh g <sup>-1</sup>	CE / %	EE / %	Q <sub>Entl.</sub> / mAh g <sup>-1</sup>	CE / %	EE / %	Q <sub>Entl.</sub> / mAh g <sup>-1</sup>	CE / %	EE / %	Q <sub>Entl.</sub> / mAh g <sup>-1</sup>	CE / %	EE / %
Al	86,9	98,2	83,9	84,0	99,0	84,0	81,0	99,2	82,7	80,0	99,5	81,6	78,8	99,4	80,3
Al5083	87,0	98,4	84,3	86,9	98,6	83,5	83,2	99,3	82,7	80,3	99,9	81,8	78,6	99,9	80,3
Al6082	92,5	96,4	82,9	93,5	96,3	81,7	90,3	98,0	81,8	87,7	99,0	81,3	86,8	99,0	80,0

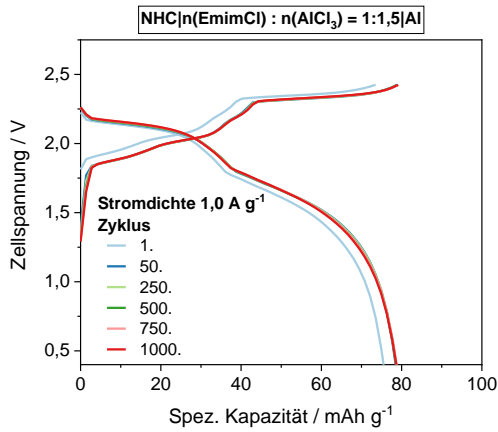
Anode	1,5 A g <sup>-1</sup>			2,0 A g <sup>-1</sup>			5,0 A g <sup>-1</sup>			0,1 A g <sup>-1</sup>		
	Q <sub>Entl.</sub> / mAh g <sup>-1</sup>	CE / %	EE / %	Q <sub>Entl.</sub> / mAh g <sup>-1</sup>	CE / %	EE / %	Q <sub>Entl.</sub> / mAh g <sup>-1</sup>	CE / %	EE / %	Q <sub>Entl.</sub> / mAh g <sup>-1</sup>	CE / %	EE / %
Al	76,4	99,6	79,1	74,8	99,6	77,4	49,6	99,9	659	86,9	987	84,3
Al5083	73,8	99,9	78,7	69,4	100,0	77,0	45,1	99,9	64,5	87,7	98,9	84,9
Al6082	85,1	99,0	78,6	84,0	99,0	77,0	61,6	99,6	67,4	93,5	96,6	83,0

#### 4.4.4 Zyklen-Stabilität der Graphit-AIBs bei moderaten und hohen Stromdichten

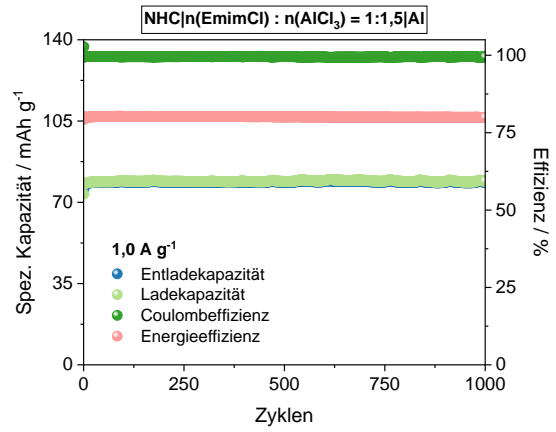
AIBs zeichnen sich durch die Möglichkeit aus, dass sie schnell wieder aufgeladen werden können. Das zeigen aktuelle Publikationen, die eine AIB mit Stromdichten von  $1\text{-}50\text{ A g}^{-1}$  bis zu mehreren hundert  $\text{A g}^{-1}$  betrieben haben.<sup>33,41,50–52,261</sup> Anzumerken ist, dass es sich hierbei immer um Laborzellen handelt und es noch kein kommerzielles Produkt gibt mit Kapazitäten von einigen Ah. Insbesondere die Publikation von Shen et al.<sup>261</sup> sei hier hervorgehoben, da sie nur eine effektive Beladung von  $13\text{-}25\text{ }\mu\text{g}$  nutzten entsprechend einer Flächenbeladung von  $0,16\text{-}0,22\text{ mg cm}^{-2}$ . Die hier untersuchten Laborzellen besaßen eine Flächenbeladung von  $1,5\text{-}1,6\text{ mg}$  entsprechend einer Beladung von  $2,4\text{-}2,5\text{ mg cm}^{-2}$ . Für eine großtechnische Anwendung sind derartige Stromdichten ohnehin nicht zielführend. Um einen  $1\text{ Ah}$ -Speicher bei einer angenommenen spezifischen Kapazität von  $0,1\text{ Ah g}^{-1}$  mit einer Ladestromdichte von  $10\text{ A g}^{-1}$  zu laden, wären absolute Ströme von  $100\text{ A}$  notwendig. Abgesehen von den auftretenden Polarisations- und Temperatureffekten in einer solchen Zelle sind solche Angaben wenig zielführend.

Dennoch eignen sich hohe Ströme, um Alterungseffekte, bspw. durch Zersetzung von Elektrolyten, von Elektroden bis hin zu einem möglichen Kurzschluss in absehbaren Zeiträumen zu simulieren. Aus diesem Grund wurden Graphit-AIBs mit Al, Al5083 und Al6082 bei  $1,0\text{ A g}^{-1}$  für 1000 Zyklen und bei  $2,0\text{ A g}^{-1}$  für 10000 Zyklen geladen und entladen.

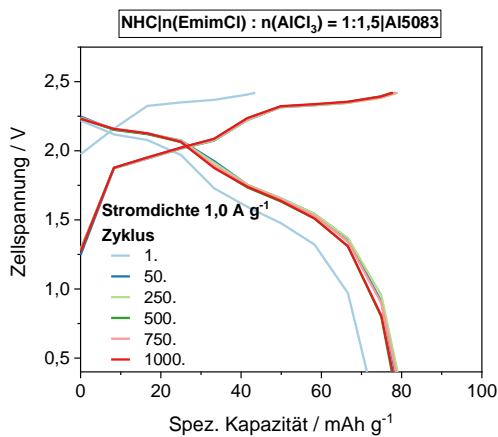
Abbildung 4-22a zeigt die gemessenen Lade- und Entladekurven bei ausgewählten Zyklen. Es konnte kein messbarer Abfall der spez. Kapazität von  $79,0\text{ mAh g}^{-1}$  festgestellt werden, was auf eine ausgezeichnete Reversibilität und Stabilität der Reaktion bei dieser Stromdichte hindeutet. Die coulombsche Effizienz lag durchgehend bei  $100\%$  und die Energieeffizienz bei  $77,7\%$ . Kleine Schwankungen in der Kapazität, wie es Abbildung 4-22b zeigt, sind auf Schwankungen der Temperatur zurückzuführen. Die Tages- und Nachttemperatur schwankte im Labor um  $\pm 3\text{-}4\text{ }^\circ\text{C}$  von der Solltemperatur von  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Zudem wurde sichergestellt, dass die Zellen keiner direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzt waren, sodass diese Schwankungen auf die Umgebungstemperatur zurückzuführen sind. Ein ähnliches Bild zeigt Abbildung 4-22c mit Al5083 als Anodenmaterial. Auch hier konnte kein signifikanter Abfall der Kapazität bei  $1,0\text{ A g}^{-1}$  gemessen werden. Der erste gezeigte Zyklus darf nicht missverstanden werden: Hier musste die Zelle im halb geladenen Zustand neu gestartet werden, woraus sich die Differenz zwischen Lade- und Entladekapazität ergibt. Die Entladekapazität lag bei  $77,5\text{-}78,9\text{ mAh g}^{-1}$ , was vergleichbar mit der von Al ist. Die coulombsche Effizienz lag ebenfalls bei durchgehend  $100\%$  bei einer Energieeffizienz von  $75,6\%$ . Diese Werte liegen etwas unterhalb der Werte, die während der Ladestromdichtevariation gemessen wurden. Dies ist durch die veränderte Aufzeichnungsrate verursacht, wodurch die Berechnung der jeweiligen Energiedichte einen größeren systematischen Fehler aufweist. Die Entladekapazitäten entsprechen mit geringen Abweichungen denen aus Tabelle 4-31. Zudem scheinen sich bei Verwendung von Al5083 die Temperaturschwankungen im Labor stärker bemerkbar zu machen, siehe Abbildung 4-22d. Wie aus der Ladestromdichtevariation zu erwarten war, wurde mit Al6082 als Anodenmaterial die höchste Entladekapazität von  $85,0\text{ mAh g}^{-1}$  gemessen, siehe Abbildung 4-22e. Die coulombsche Effizienz lag bei  $99,3\%$  bei einer Energieeffizienz von  $74,5\%$ . Auch hier scheinen sich die Temperaturschwankungen, vergleichbar wie mit Al5083, verstärkt bemerkbar zu machen. Dies ist insbesondere am Verlauf der gemessenen Entladekapazitäten über die Zyklenzahl in Abbildung 4-22f zu erkennen.



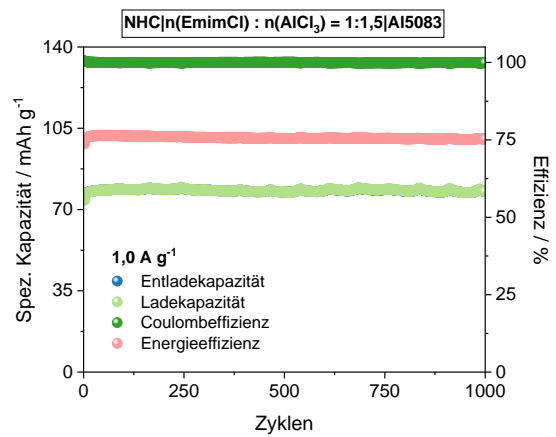
(a)



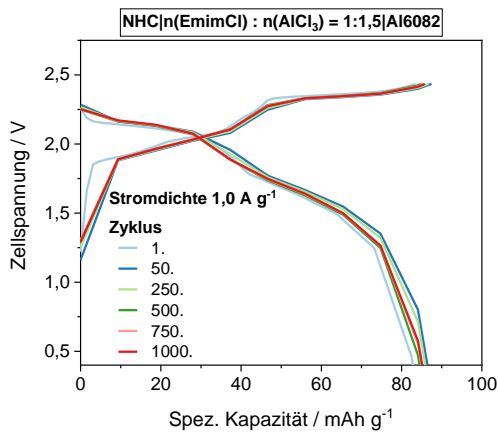
(b)



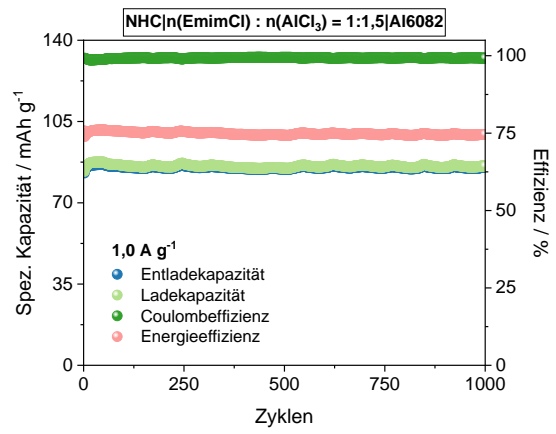
(c)



(d)



(e)



(f)

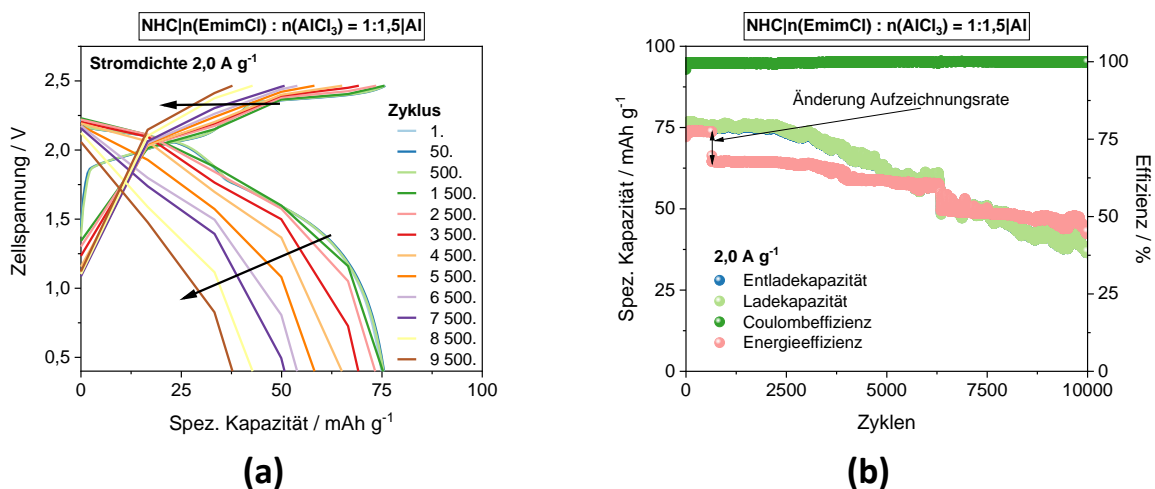
Abbildung 4-22 Ergebnisse der Zyklierung von Graphit-AIBs mit Al, Al5083 und Al6082 als Anodenmaterial bei einer Lade- und Entladestromdichte von  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  über 1000 Zyklen. Der Unterschied zwischen den Kurven aus (a) und den restlichen besteht in der Aufzeichnungsrate, mit denen die Datenpunkte gesammelt wurden. In (a) wurde alle 5 s ein Datenpunkt genommen, in den restlichen alle 30 s. Dies war notwendig, da die Datenverarbeitung an ihre Leistungsgrenzen kam.

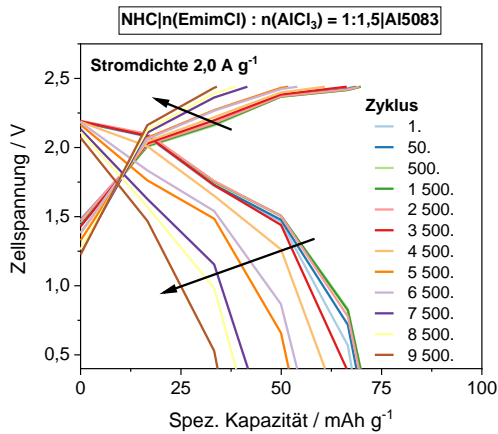
Bei höheren Ladeströmen von  $2,0 \text{ A g}^{-1}$  zeigt sich ein geändertes Bild. Abbildung 4-23a zeigt die gemessenen Lade- und Entladekurven. Bis etwa 1500 Zyklen wurde eine stabile Entladekapazität von etwa  $75 \text{ mAh g}^{-1}$  gemessen. Mit fortschreitender Zyklenzahl nahm die gemessene Entladekapazität

sukzessive ab. Dieser Prozess beschleunigte sich zudem, was auf eine fortschreitende Zersetzung von Elektrodenmaterial hindeutet. Nach 10000 Zyklen wurde eine Entladekapazität von  $37,5 \text{ mAh g}^{-1}$  gemessen, was nur noch 50 % der Eingangskapazität entspricht. Der Verlauf der Entladekapazität über die Zyklenzahl ist in Abbildung 4-23b dargestellt. Die coulombsche Effizienz lag durchgehend bei 100 %. Der Sprung in der Energieeffizienz ist auf eine Änderung der Aufzeichnungsrate von 5 s auf 30 s zurückzuführen. Dies war notwendig, da die Kapazität des Messrechners an seine Leistungsgrenze kam. Die Energieeffizienz sank mit zunehmender Zyklenzahl sukzessive von 74,5 % auf 67,8 %. Im weiteren Verlauf sank die Energieeffizienz weiter sukzessive ab auf 38,4 % nach 10000 Zyklen. Der zweite Sprung bei etwa 6200 – 6300 Zyklen ist auf einen temporären Anstieg der Umgebungstemperatur im Labor während des Sommers 2022 von  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  am 14.06.22 auf bis zu  $32,3 \text{ }^\circ\text{C}$  am 19.6.22 zurückzuführen. Dieser Anstieg von annähernd  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  machte sich auch in einer kurzfristig gesteigerten Entladekapazität bemerkbar. Anschließend beschleunigte sich der Zersetzungsprozess weiter.

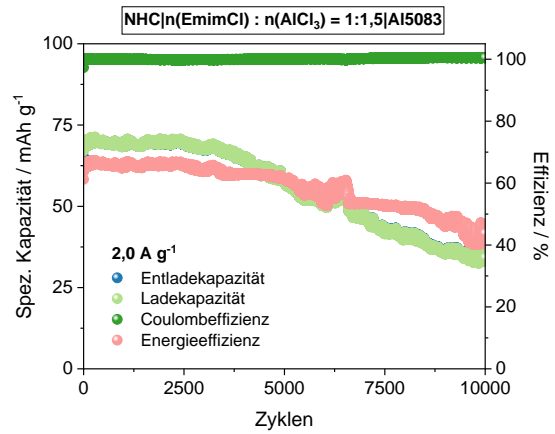
Ein nahezu identisches Verhalten wurde mit Al5083 beobachtet (Abbildung 4-23c und Abbildung 4-23d). Bis etwa 3500 Zyklen wurde eine nahezu konstante Entladekapazität beobachtet, die erst ab 4500 bzw. 5500 Zyklen merklich und fortschreitend abnahm. Die Ladekurven deuten darauf hin, dass es zu einer signifikanten Zunahme des Zellwiderstands, möglicherweise verursacht durch Zersetzung an den Elektrodenmaterialien, kommt. Die Entladekapazität nahm von  $68,2 \text{ mAh g}^{-1}$  auf  $26,0 \text{ mAh g}^{-1}$  nach 10000 Zyklen ab, entsprechend einem Rückgang von 61,2 %. Im gleichen Zeitraum nahm die Energieeffizienz ebenfalls von 64,9 auf 39,9 % ab.

Al6082 (siehe Abbildung 4-23e+f) verhielt sich annähernd identisch wie Al5083, wenngleich nochmals etwas ausgeprägter. Die Entladekapazität sank von  $82,4 \text{ mAh g}^{-1}$  auf  $28,9 \text{ mAh g}^{-1}$  nach 10000 Zyklen ab. Dies entspricht einem Rückgang von 64,9 %, was annähernd mit Al5083 vergleichbar ist. Der relative Abfall der Entladekapazität über die Zyklenzahl ist in Abbildung 4-23g gezeigt. Hierbei zeigt sich, dass reines Al relativ gesehen über die Zyklenzahl im Schnitt am besten performt, gefolgt von Al5083 und Al6082. Betrachtet man die absoluten Entladekapazitäten, besitzt die AIB mit Al6082 bis etwa einschließlich des 2500. Zyklus die höchste Entladekapazität. Anschließend beginnt die fortschreitende Zersetzung, was sich in einem rapiden Abfall der Kapazität bemerkbar macht. Diese Daten zeigen, dass das System nicht über längere Zeiträume mit diesen hohen Strömen betrieben werden kann. Eine mögliche Ursache für diesen Abfall der Kapazität liefert die nachfolgende Post-mortem-Analyse der Zellbestandteile (siehe Abschnitt 4.4.5.).

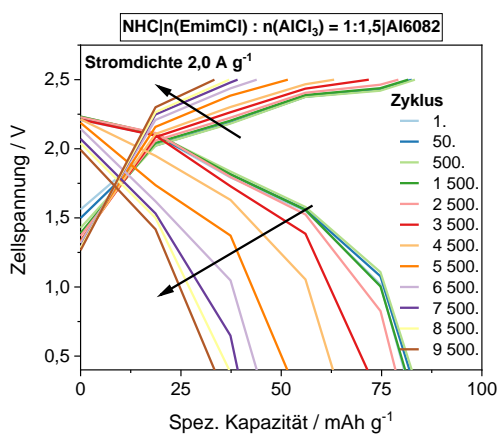




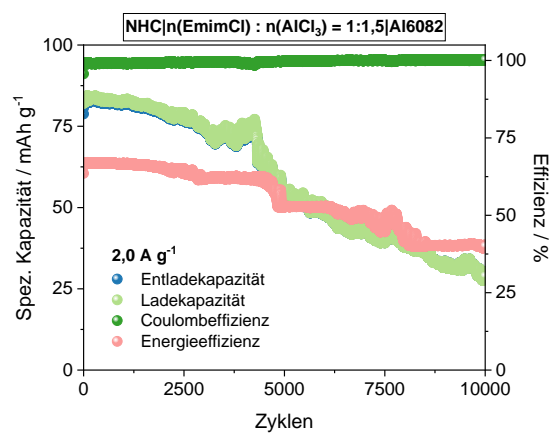
(c)



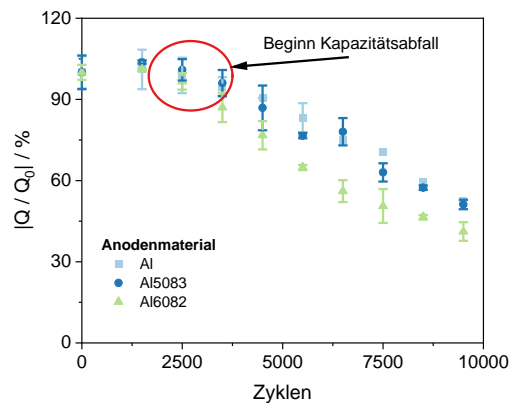
(d)



(e)



(f)



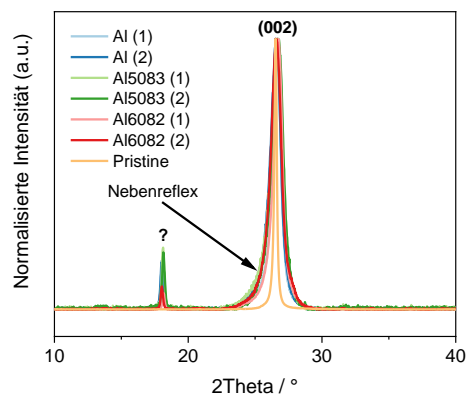
(g)

Abbildung 4-23 Ergebnisse der Zyklierung von Graphit AIBs mit Al (a+b), Al5083 (c+d) und Al6082 (e+f) als Anodenmaterial bei einer Lade- und Entladestromdichte von  $2,0 \text{ A g}^{-1}$  über 10000 Zyklen. Relativer Abfall der gemessenen Entladekapazität bezogen auf  $Q_0$  (1. Zyklus) (g).

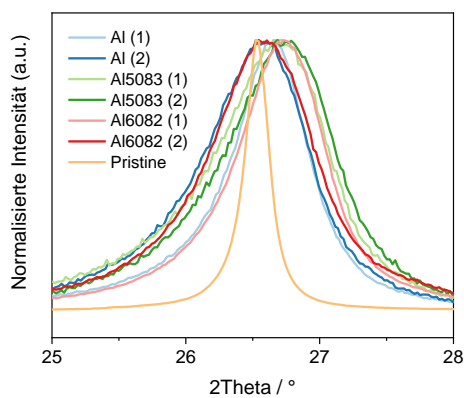
#### 4.4.5 Post-mortem-Analyse von Graphit-AIBs

Um herauszufinden, aus welchen Gründen die AIBs aus Abschnitt 4.4.4 kollabierten, wurden Post-mortem-Untersuchungen mittels XRD, Raman und SEM/EDX durchgeführt. Da bekannt ist, dass Naturgraphit aufgrund der Interkalation von Chloroaluminat und damit einhergehend eine massive Aufweitung der Graphenschichten von ursprünglich  $\sim 3,35 \text{ \AA}$  auf bis zu  $9,2\text{-}12,6 \text{ \AA}$  erfahren,<sup>37,262</sup>

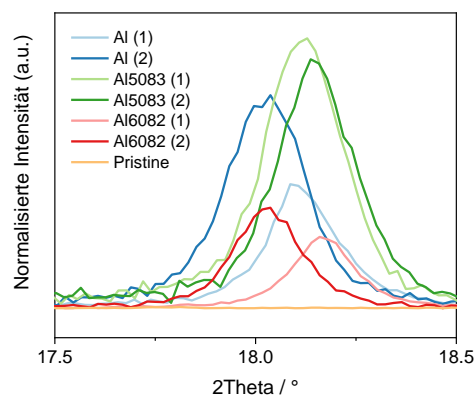
neigen sie zu Delamination. Dies würde sich erwartungsgemäß in einer Reduzierung der Stapelhöhe äußern. Abbildung 4-24a zeigt die post-mortem Diffraktogramme nach der Langzeitstudie. Hierbei ist der (002)-Reflex bei  $\sim 26,75^\circ 2\theta$  und ein weiterer unbekannter Reflex bei  $18,10^\circ 2\theta$  zu erkennen (markiert mit einem Fragezeichen). Abbildung 4-24b ist ein Ausschnitt und zeigt den (002)-Reflex detaillierter. Deutlich ist zu erkennen, dass die Breite des Reflexes sich stark verbreitert hat. Dies ist ein eindeutiges Kennzeichen dafür, dass die Stapelhöhe sich verringert hat. Zudem ist eine Aufwölbung bei etwa  $26,4^\circ$  zu erkennen, die dem (003)-Reflex der rhomboedrischen Phase zugeordnet werden konnte. Die Peaklage des (002)-Reflexes ist gegenüber der von pristinem Graphit um wenige Zehntel Grad zu höheren Werten verschoben, was eine Stauchung der Graphenebenen bedeuten würde, siehe Tabelle 4-32. Abbildung 4-24c zeigt aufgelöst den unbekanntem Reflex. Die Intensitäten variieren etwas; so wurden die höchsten Intensitäten dieses Reflexes in Elektroden gefunden, die mit Al5083 als Anodenmaterial zyklisiert worden sind. Eine Ursache dieses Reflexes könnten Reste des Waschvorgangs der Elektroden sein, da es hierbei zur Bildung von hydrolysiertem  $\text{AlCl}_3$  und seiner Spezies kommen kann. Eine Zugehörigkeit zu einer GIC kann ausgeschlossen werden, da das Positionsverhältnis zwischen dem (002)-Reflex und dem (003)-Reflex der rhomboedrischen Phase bei etwa 1,45-1,47 lag. Dieses Verhältnis kann in einer GIC nicht auftreten. Typische Werte für einen Rest an interkaliertem Chloroaluminat, wie durch Elia et al.<sup>184</sup> berichtet, würde einen Reflex bei etwa  $23,8^\circ$  bedeuten. Das Fehlen eines solchen Reflexes kann dahingehend interpretiert werden, dass die Kathode vollständig deinterkaliert ist.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4-24 Post-mortem XRD von Kathoden nach der Langzeitstudie. Die Kathoden wurden 1000 Zyklen lang bei  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  und 10000 Zyklen bei  $2,0 \text{ A g}^{-1}$  zyklisiert. (a) zeigt eine Übersicht, (b) zeigt den vergrößerten (002)-Reflex und (c) zeigt einen unbekanntem Reflex, der nach der Reinigung mit DMC auftrat.

In Tabelle 4-32 sind die berechneten d-Abstände und aus der Breite der Reflexe die berechnete Stapelhöhe gelistet. Wie oben erwähnt, wurde ein zweiter, nicht direkt erkennbarer Reflex nahe am (002)-Reflex gefunden. Aufgrund der Ähnlichkeit beider Positionen und der Tatsache, dass im Graphit auch eine rhomboedrische Phase, die zu geringeren Winkeln verschoben war (siehe Abschnitt 4.2.2), gefunden wurde, wurden die beiden Reflexe als (002) und (003) bezeichnet. Die Daten zeigen, dass der (002)-Reflex im Schnitt um  $0,2^\circ$  zu höheren Winkeln verschoben ist ( $26,75^\circ$  vs.  $26,53^\circ$ ), was einer Stauchung der hexagonalen Graphen-Ebenen von  $0,03 \text{ \AA}$  entspricht. Die Lage des (003)-Reflexes scheint von der Interkalation unbeeinflusst zu sein ( $26,39^\circ$  vs.  $26,43^\circ$ ). Der d-Abstand der rhomboedrischen Phase ist dadurch als konstant anzusehen (Tabelle 4-32). Die Berechnung der Stapelhöhe ergab, dass sowohl die hexagonale Phase als auch die rhomboedrische Phase von einer Delamination betroffen sind. Die Stapelhöhe der hexagonalen Phase reduzierte sich von  $41,3 \text{ nm}$  auf  $15,2$  und die rhomboedrische von  $31,8$  auf  $9,7 \text{ nm}$ . Da beide Phasen etwa gleichmäßig rund  $2/3$  ihrer Stapelhöhe verloren haben, kann davon ausgegangen werden, dass beide Phasen der Interkalation zur Verfügung stehen. Die Stauchung der hexagonalen Phase deutet zudem darauf hin, dass einige Graphenschichten kollabiert sind. Der Abbau von  $2/3$  der Stapelhöhe korreliert zudem in guter Näherung mit der Beobachtung aus Abschnitt 4.4.4, wonach nach 10000 Zyklen im Schnitt nur noch 20-40 % Restkapazität zur Verfügung stehen.

Tabelle 4-32 Ergebnisse der XRD Auswertung der Peaks aus der Post-mortem-Analyse. Zum Vergleich ist der  $L_c$  von pristinem NHC-Graphit gelistet.

AIB	Peaklage / $^\circ 2\theta$			d-Abstand / $\text{\AA}$			$L_c$ / nm	
	(002)	(003)	?	(002)	(003)	?	(002)	(003)
<b>AI (1)</b>	26,67	26,28	18,11	3,343	3,391	4,897	15,7	9,5
<b>AI (2)</b>	26,65	26,28	18,03	3,345	3,392	4,921	14,5	9,6
<b>AI5083 (1)</b>	26,77	26,33	18,12	3,331	3,386	4,896	13,6	8,2
<b>AI5083 (2)</b>	26,84	26,43	18,15	3,322	3,373	4,888	13,6	9,4
<b>AI6082 (1)</b>	26,85	26,60	18,17	3,320	3,351	4,883	18,8	11,7
<b>AI6082 (2)</b>	26,74	26,44	18,03	3,334	3,371	4,920	14,7	9,9
<b>Mittelwert</b>	26,75	26,39	18,10	3,333	3,377	4,901	15,2	9,7
<b>Standardabw.</b>	0,08	0,12	0,06	0,010	0,016	0,016	2,0	1,1
<b>Pristine</b>	26,53	26,43	–	3,360	3,372	–	41,3	31,8

Zusätzlich zu den XRD-Daten wurden Ramanspektren aufgenommen. Eine Überlagerung aller Spektren ist in Abbildung 4-25 gezeigt. Deutlich zu erkennen ist, dass die D-Bande im Vergleich zu pristinem Graphit signifikant zugenommen hat. Dies deutet gemäß der Literatur auf eine Zersetzung der Graphene in lateraler Richtung hin.<sup>121,122,126,263</sup> Zudem wurde beobachtet, dass der 2D-Peak signifikant an Intensität zunahm. Dieser Effekt kann ebenfalls der Delamination zugeschrieben werden.<sup>264–266</sup>

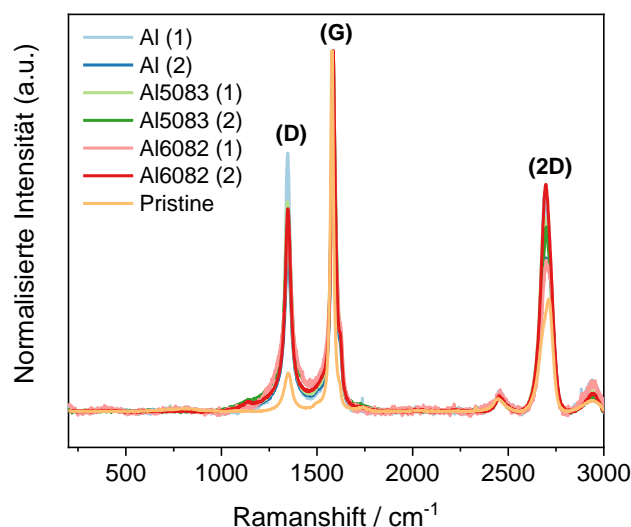


Abbildung 4-25 Post-mortem-Ramanspektren von NHC-Kathoden nach der Langzeitzyklisierung. Die Anregungswellenlänge beträgt 532 nm. Zum Vergleich ist das Spektrum von pristinem NHC gezeigt.

Tabelle 4-33 zeigt die gemessenen Positionen der D-, G- und 2D-Bande sowie aus den Flächenverhältnissen berechneten  $L_A$  und  $L_D$ -Werte. Zum Vergleich sind die Werte von pristinem Graphit gezeigt. Die Position der D-Bande veränderte sich über die Zyklendauer nicht. Die Zunahme der Halbwertsbreite kann mit dem Abbau der Graphenschichten in lateraler Richtung erklärt werden. Die Graphenschichten wurden von 70 – 77,4 nm auf Werte von im Schnitt 21,9 nm zerbrochen. Ebenso nahm der Abstand von Punktdefekten aufgrund des Abbaus von 23-24,1 nm in pristinem NHC auf durchschnittlich 12,8 nm ab. Die Position der G-Bande verschob sich um bis zu 10  $cm^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen. Dies ist sowohl auf den Abbau in lateraler Richtung als auch auf den Abbau der Stapelhöhe zurückzuführen. Dies äußert sich auch in der Zunahme der Halbwertsbreite von bis zu 9  $cm^{-1}$ . Ein weiterer Indikator, dass die Stapelhöhe sich reduzierte, ist in der Verschiebung des 2D<sub>1</sub> Peaks zu höheren Wellenzahlen erkennbar. Dieser Peak verschob sich von 2683  $cm^{-1}$  auf Werte von bis zu 2695  $cm^{-1}$ .

Tabelle 4-33 Ergebnisse der Post-Mortem Analyse von Graphit-Kathoden mittels Ramanspektroskopie. Die Berechnung der  $L_A$ - &  $L_D$ -Werte erfolgte nach der Gleichung von Cancado et al.<sup>121,125</sup>. Zum Vergleich sind die Werte von pristinem Graphit aufgeführt.

Graphite	D/ $cm^{-1}$ ( $\Gamma_D/ cm^{-1}$ )	G/ $cm^{-1}$ ( $\Gamma_G/ cm^{-1}$ )	2D <sub>1</sub> / $cm^{-1}$ ( $\Gamma_{2D1}/ cm^{-1}$ )	2D <sub>2</sub> / $cm^{-1}$ ( $\Gamma_{2D2}/ cm^{-1}$ )	$L_A$ / nm	$L_D$ / nm
Al (1)	1347 (33)	1584 (25)	2690 (40)	2720 (30)	20,8	12,5
Al (2)	1348 (43)	1584 (25)	2690 (45)	2720 (34)	25,4	13,8
Al5083 (1)	1346 (38)	1583 (26)	2687 (43)	2718 (33)	22,6	13,0
Al5083 (2)	1348 (48)	1586 (28)	2695 (42)	2721 (30)	20,1	12,3
Al6082 (1)	1349 (52)	1586 (28)	2693 (41)	2722 (32)	19,4	12,0
Al6082 (2)	1347 (38)	1583 (27)	2692 (44)	2719 (29)	24,5	13,5
Pristin	1348 (45)	1578 (19)	2683 (47)	2715 (36)	70-77,4	23 – 24,1

---

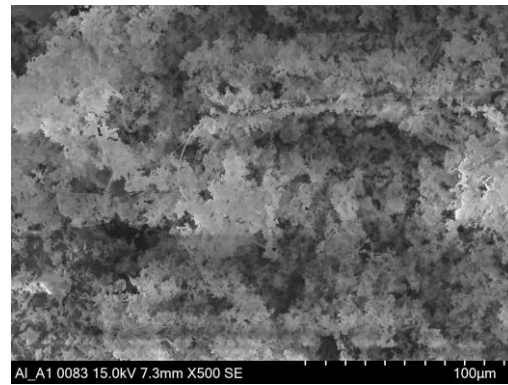
Neben der Untersuchung der Kathode mit XRD / SEM wurden zusätzlich visuelle Inspektionen des Separators und der Anode gemacht. Der Separator wies in allen untersuchten Fällen der Anode zugewandten Seite eine schwarz-bräunliche, metallisch glänzende Schicht auf. Diese Schicht war auf den ersten visuellen Eindruck sehr solide aufgebaut. Abbildung 4-26a zeigt ein Lichtbild eines Separators, der in direktem Kontakt mit einer reinen Al-Anode stand. Die schwarze Schicht kann auf SEM-Bildern, wie in Abbildung 4-26b, fein gewachsenem Al zugeordnet werden. In diesem Falle agiert der Glasfaser-Separator als Templat, woran sich metallisches Aluminium abscheiden kann. Im Hintergrund wird die Schicht immer kompakter und dadurch auch weniger porös. EDX-Aufnahmen dieser Schicht zeigten, neben den Hauptbestandteilen von Al, O und Cl, auch Spuren von Mg (0,89 %), Mn (0,19 %) und Mo (1,11 %). Letzteres könnte von dem verwendeten kathodischen Stromsammelner kommen, da dieser bei Potentialen  $> 2,5 \text{ V}$  anodisch aufgelöst wird.

Dieser Effekt verstärkte sich bei der Verwendung von Al5083 als Anodenmaterial. Die auf Abbildung 4-26c gezeigte Schicht ist metallisch glänzend und sehr kompakt. SEM-Aufnahmen aus Abbildung 4-26d bestätigen, dass diese Struktur aus mehrere  $\mu\text{m}$  starken Blöcken besteht. Im Hintergrund ist das poröse Grundgerüst des ursprünglichen Separators erkennbar. EDX-Aufnahmen dieser Separatoren zeigten ebenfalls die Anwesenheit von Mg (0,64 %), Mn (0,18 %) und Mo (1,59 %). Obwohl Al5083 eine Legierung mit einem vergleichsweise hohen Anteil an Mg hat (4,5 %), wird dieses offensichtlich nur geringfügig beim Auflösen von Al an der Anode mit herausgelöst. Ursächlich hierfür könnte das nochmals negativere Standardpotential von Mg gegenüber Al sein ( $-2,37 \text{ V}$  vs.  $-1,66 \text{ V}$ ).

Ein vergleichbares Bild zeigt auch der untersuchte Separator aus Abbildung 4-26e, der in Kontakt mit Al6082 stand. Auch die SEM-Aufnahmen in Abbildung 4-26f zeigen die Existenz einer mehr oder weniger geschlossenen Decke. Zudem ist in Abbildung 4-26f sehr schön zu sehen, wie das Al entlang von Glasfasern erst punktuell und dann flächenmäßig beginnt zu wachsen. Auch hier zeigten die EDX-Aufnahmen Spuren von Mg (0,95 %), Mn (0,57 %) und Mo (0,59 %). Außer Mo kommen diese Elemente ebenfalls natürlich in Al6082 vor. Mo scheint in allen Fällen eine Kontamination, ausgehend vom kathodischen Stromsammelner, zu sein. Da außer Mo, Wolfram (W) und Tantal (Ta) und bspw. Titanitrid (TiN) nahezu kein Element bzw. Verbindung inert gegen den verwendeten Elektrolyten ist, muss mit dieser Kontamination auch in künftigen Batterien gerechnet werden. Ein negativer Einfluss kann bisher, auch aufgrund der geringen Konzentration von wenigen Prozent, vermutlich ausgeschlossen werden.



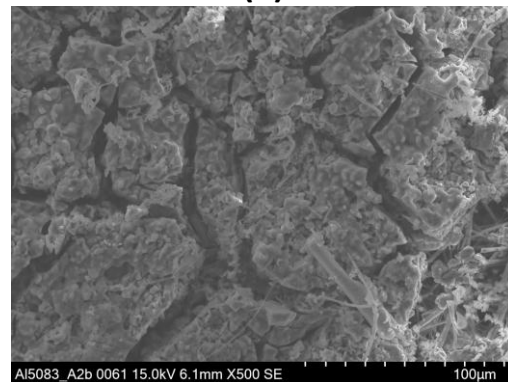
(a)



(b)



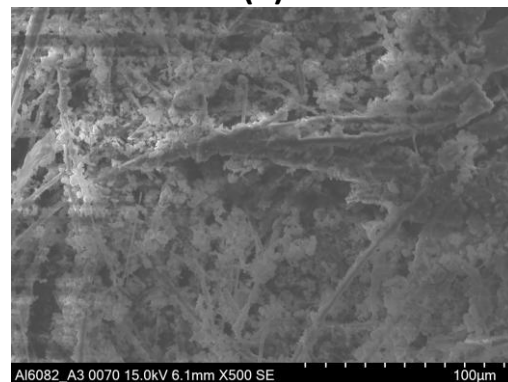
(c)



(d)



(e)

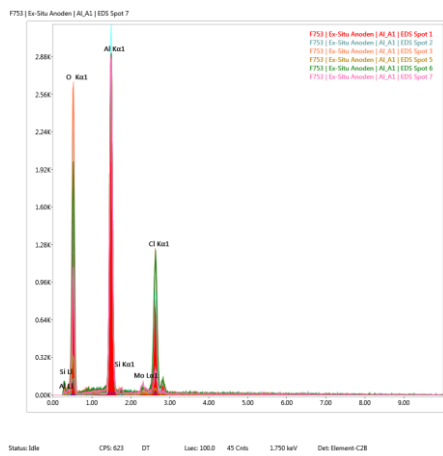


(f)

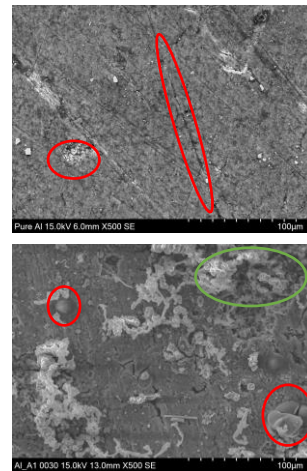
Abbildung 4-26 Aufnahmen der Separatoren nach dem Abbau der Testzellen. Bild (a) zeigt exemplarisch einen Separator, der in einer Al-basierten AIB verbaut war, (b) das zugehörige SEM-Bild. (c) und (d) sind Lichtbilder und SEM-Bilder eines Separators, der mit Al5083 in Kontakt gekommen war. (e) und (f) sind Bilder eines Separators, der mit Al6082 in Kontakt gewesen war.

Die Existenz einer mehr oder weniger geschlossenen Schicht vor der Elektrodenoberfläche ist natürlich denkbar schlecht, da der Transport von Ionen aus dem Elektrolyten zur Anodenoberfläche hin massiv beeinträchtigt ist. Als Hauptursache lässt sich aus den Bildern die Struktur der Glasfaseroberfläche ausmachen. Diese fungiert als Templat, an der sich zunächst viele kleine punktuelle Al-Keime bilden, die dann im Laufe der Betriebsdauer zu einer dichten, kompakten Schicht zusammenwachsen. Für eine künftige Anwendung sollten daher Separatoren in Betracht gezogen werden, die entweder eine gänzlich andere Struktur aufweisen (keine Einzelfäden) oder aber die Abscheidung von metallischem Al unterdrücken können.

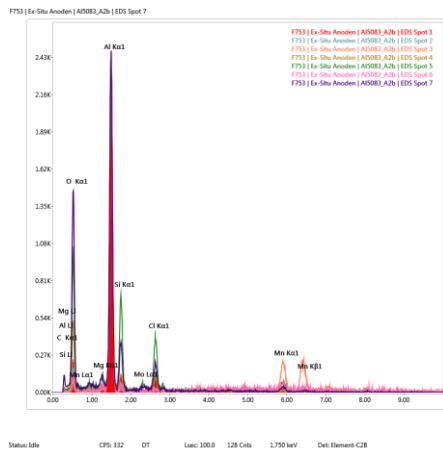
SEM-Aufnahmen der Anodenoberfläche sind in Abbildung 4-27 gezeigt. Diese zeigten im Vergleich zu nicht zyklisierten Oberflächen eine deutliche Zunahme der Oberfläche durch den alternierenden Prozess der Al-Abscheidung und -Auflösung.



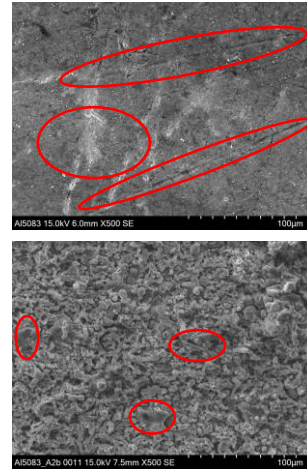
(a)



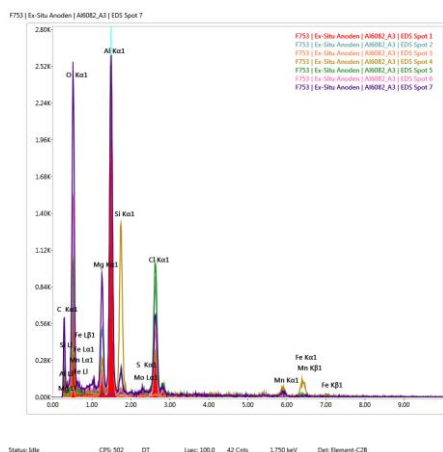
(b)



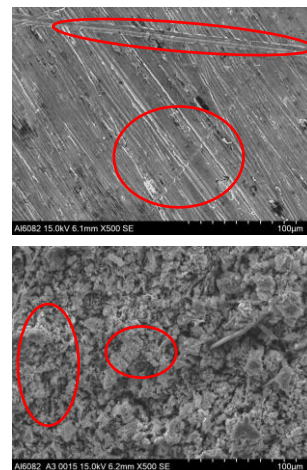
(c)



(d)



(e)



(f)

Abbildung 4-27 EDX-Spektren (a) und SEM-Aufnahmen einer zyklisierten Al-Anode (b), EDX-Spektren einer Al5083 Anode (c) und SEM-Aufnahmen (d) sowie EDX-Aufnahmen einer zyklisierten Al6082 Anode (e) und zugehörige SEM-Aufnahmen. Zum Vergleich zeigen alle SEM-Aufnahmen den Zustand vor der Zyklisierung (oben) und nach der Zyklisierung (unten).

Der Prozess der alternierenden Al-Abscheidung und -Auflösung scheint auf der reinen Al-Oberfläche zu keiner signifikant ausgeprägten Aufrauung zu führen. Die Oberfläche einer pristinen Al-Elektrode ist in Abbildung 4-27b oben gezeigt. Die Oberfläche ist mehr oder weniger gleichmäßig eben, es gibt vereinzelt Furchen (rot markiert), die durch die Behandlung und/oder Transport entstanden sind. Kleinere Vertiefungen (rote Kreise) können ebenfalls auftreten.

Die Oberfläche einer zyklisierten Al-Anode ist in Abbildung 4-27b unten gezeigt. Die Oberfläche ist von einer homogenen Schicht bedeckt, vermutlich von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das sich durch die Reinigung der Oberfläche mit Dimethylcarbonat (DMC) und anschließendem Transport an der Luft gebildet hat. Auf der Oberfläche sind kuppelförmige Strukturen (rote Kreise) erkennbar. EDX-Spektren haben gezeigt, dass diese mehrheitlich aus Al, O und Cl aufgebaut sind und somit vermutlich aus hydrolysiertem  $\text{AlCl}_3$  entstanden sind. Zusätzlich sind verwachsene Glasfaserrückstände des Separators zu erkennen (grüner Kreis oben rechts). Das EDX-Spektrum aus Abbildung 4-27a zeigt mehrheitlich die zu erwartenden Al-O- und Cl-Anteile. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-34 gezeigt. Es wurden auch Spuren von Mo gefunden. Das deutet darauf hin, dass Mo im Ladevorgang anodisch oxidiert und aufgelöst und dann im Entladevorgang an der Anode abgeschieden wird.

Abbildung 4-27d oben zeigt die Oberfläche einer pristinen Al5083-Oberfläche. Diese unterscheidet sich nur minimal von denen einer reinen Al-Oberfläche. Es lassen sich ebenfalls Furchen und lokale Aufrauungen erkennen (rot markiert). Die Oberfläche einer zyklisierten Al5083-Anode ist in Abbildung 4-27d unten gezeigt. Der Unterschied zur pristinen Oberfläche ist signifikant. Die Oberfläche wurde massiv aufgeraut. Es sind Rückstände von Glasfasern erkennbar und auch glatte Oberflächen, die von hydrolysiertem  $\text{AlCl}_3$  stammen (rot markiert). Das EDX-Spektrum aus Abbildung 4-27c zeigte zudem die Anwesenheit von Mg (1,35-2,01 %), Mn (1,5-20,10 %) und Si (2,59-10,84 %). Das Si stammt vermutlich aus den omnipräsenten Glasfaserrückständen auf der Oberfläche. Der Anteil an Mo ist vergleichbar wie auf reinem Al. Unterschiede in der O- und Cl-Konzentration könnten mit dem Reinigungsprozess zu erklären sein. Dass Mn mit bis zu ~11 % auftritt, ist erstaunlich, könnte aber auf die Existenz von Mangan-Silizium-Aluminium-(MnSiAl)-Körnern hindeuten, wie sie mittels WDX-Spektren gefunden wurden (Siehe Abbildung A 11-4 im Anhang). Auch die Konzentration von Mg lässt sich mittels WDX-Spektren (engl. „*Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy*“) erklären, da dieses gleichmäßig verteilt im Gitter vorkommt.

Tabelle 4-34 Ergebnisse der EDX-Spektroskopie von zyklisierten Anoden nach 10000 Zyklen bei  $2,0 \text{ A g}^{-1}$ .

Anodenmaterial			
Element / Atom %	Al	Al5083	Al6082
O	22.65 – 53.46	6.17 – 30.82	10.2 – 61.95
Al	26.86 – 72.02	22.94 – 100	16.27 – 82.59
Cl	3.27 – 19.68	2.79 – 7.37	1.71 – 11.21
Mg	–	1.35 – 2.01	1.32 – 8.04
Mn	–	1.50 – 20.10	1.0 – 3.65
Si	1.77	2.59 – 10.84	0.43 – 24.10
Mo	0.26 – 1.12	0.3 – 0.67	0.24 – 0.32

Die Oberfläche einer pristinen Al6082 zeigt Abbildung 4-27f oben. Diese Oberfläche ist im Vergleich zu Al und Al5083 deutlich rauer und von tieferen Furchen durchzogen (rot markiert). Die deutlich rauere Oberfläche könnte die im Vergleich zu Al und Al5083 gesteigerte elektrochemische Aktivität erklären. Die zyklisierte Oberfläche aus Abbildung 4-27f unten entspricht in ihrer Oberflächenstruktur der von einer zyklisierten Al5083-Oberfläche. Es lassen sich viele kleine Bruchstücke der ehemaligen

Oberfläche erkennen (rot markiert). Die EDX-Spektren aus Abbildung 4-27e entsprechen mit kleineren Unterschieden denen der Al5083-Legierung. Es wurde im Vergleich zu Al5083 etwas mehr Mg gefunden (1,32-8,04 %), was sich sehr gut mit den WDX-Daten deckt. Der etwas höhere Anteil an Si könnte zum einen mit Glasfaserresten und/oder mit im Gitter eingebauten Si-Atomen erklärt werden.

Post-mortem-Analysen von zyklisierten Anoden zeigten zudem, dass -abhängig von dem Substrat- der Auf- und Abbau an spezifischen Kristallflächen bevorzugt stattfindet. Die Zyklisierung mit reinem Al als Anodenmaterial hatte den Abbau der (220)-Flächen zur Folge, wie in Abbildung 4-28a gezeigt. Dies deutet auf einen bevorzugten Angriff während der anodischen Auflösung an dieser Stelle hin. Gleichzeitig wurde beobachtet, dass die Abscheidung bevorzugt an der (111)- bzw. auf der (200)-Fläche erfolgte. Dies lässt sich mit der Struktur dieser Flächen erklären, siehe hierzu im Abschnitt 11.1 dort die Abbildung A 11-1 (reines Al), sowie Abbildung A 11-2 (Al5083- und Al6082-Legierung) im Anhang. Die Fläche (111) steht quasi hervor, während der (200)-Reflex einer ebenen Fläche entspricht. Für Al5083, siehe Abbildung 4-28b, wurde kein signifikanter Unterschied zwischen der pristinen und der zyklisierten Elektrode gefunden. Die dominante Fläche entspricht dem (111)-Reflex. Interessanterweise wurde für die Al6082-Legierung ein bevorzugter Abbau der (200)-Ebene beobachtet, siehe Abbildung 4-28c. Der dominante Reflex entspricht der (111)-Ebene, ähnlich wie bei der Al5083 Legierung.

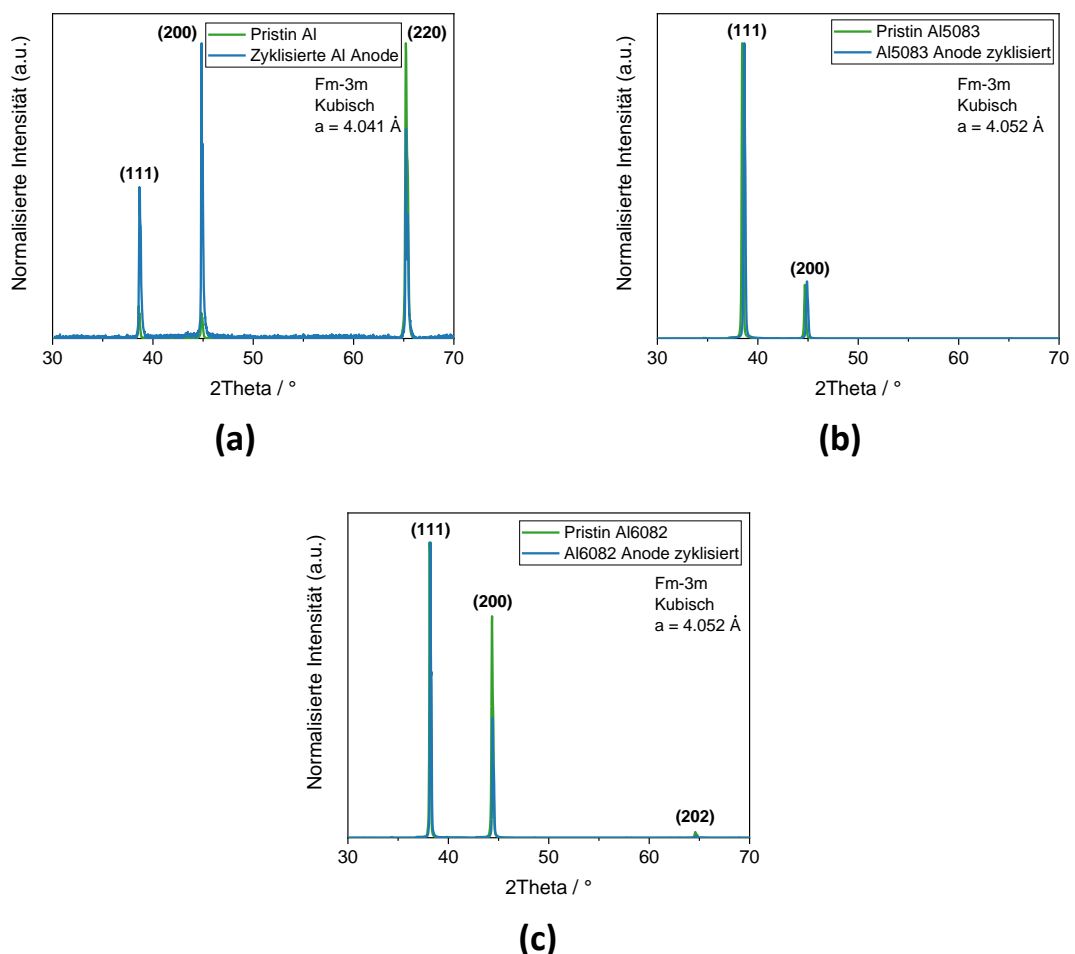


Abbildung 4-28 Post-mortem XRD von zyklisiertem reinem Al (a), von zyklisiertem Al5083 (b) und von Al6082 (c).

#### 4.4.6 Zusammenfassung zu Graphit-basierten AIBs

Die elektrochemische Charakterisierung von Graphit-AIBs haben gezeigt, dass der Mechanismus der Ladungsspeicherung durch Interkalation von Chloroaluminat in Graphit zu etwa 73 % aus (pseudo)kapazitiven Strömen und zu rund 27 % aus faradayschen Strömen besteht. Die Untersuchungen haben ergeben, dass die Interkalation von Chloroaluminat in Graphit zu expliziten und unterscheidbaren Diffraktogrammen führt. Hierbei wurde gezeigt, dass die Interkalationsstufe einer voll aufgeladenen Stage-Drei- bzw. Stage-Zwei-Interkalationsstufe zugeordnet werden kann. Während der Zyklisierung der AIBs wurde zudem eine signifikante Aktivierungsphase innerhalb der ersten 35 Zyklen beobachtet. Dies konnte zum einen auf eine Aktivierung der Anode zurückgeführt werden, bei der sukzessive ein Abbau der Überspannung gemessen werden konnte. Hierbei zeigte sich, dass die untersuchten Legierungen Al5083 bzw. Al6082 eine um mehrere mV geringere Überspannungen als hochreines Aluminium aufwiesen. Zum anderen wurde durch post-mortem Untersuchungen gezeigt, dass während der Aktivierungsphase das Graphit eine natürliche Zersetzung erfährt und die Kristallite lateral zerbrechen ( $97 \text{ nm}_{\text{Pristin}}$  vs.  $20 - 25 \text{ nm}_{\text{Aktiviert}}$ ). Zudem erfolgte ein Abbau der Stapelordnung, welcher auf ein Delaminieren von Graphenschichten zurückgeführt werden konnte ( $38 - 40 \text{ nm}_{\text{Pristin}}$  vs.  $23 \text{ nm}_{\text{Aktiviert}}$ ). Durch Lade- und Entladeversuche konnte gezeigt werden, dass die spezifische Entladekapazität von Graphit-basierten AIBs um etwa den Faktor drei bis vier über denen von CXG-basierten AIBs lag ( $83 - 88 \text{ mAh g}_{\text{Graphit}}^{-1}$  vs.  $\sim 25 - 27 \text{ mAh g}_{\text{CXG500}}^{-1}$ ). Zudem konnte durch eine Anpassung der Ladeschlussspannung gezeigt werden, dass bis zu einer Lade- und Entladestromdichte von  $2,0 \text{ A g}_{\text{Graphit}}^{-1}$  ein stabiles Lade- und Entladeverhalten gezeigt werden. Die Zyklenstabilität bei einer moderaten Stromdichte von  $1,0 \text{ A g}_{\text{Graphit}}^{-1}$  lag für die drei untersuchten Anodensubstrate bei  $> 1000$  Zyklen ohne Kapazitätsverlust, wobei das Substrat Al6082 eine im Vergleich zu reinem Aluminium bzw. Al5083 höhere spezifische Kapazität aufwies ( $\sim 94 \text{ mAh g}^{-1}$  vs.  $\sim 87 - 88 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Langzeituntersuchungen bei der maximal möglichen Stromdichte von  $2,0 \text{ A g}_{\text{Graphit}}^{-1}$  haben eine Lebensdauer der untersuchten AIBs von  $> 10000$  Zyklen ergeben. Hierbei wurde für alle untersuchten AIBs ein signifikanter Kapazitätsverlust von 60 % festgestellt. Durch post-mortem Untersuchungen konnte der Kapazitätsabfall auf mehrere Gründe zurückgeführt werden:

- Aufbau einer blockierenden Schicht aus Aluminium und zersetztem Elektrolyten am Separator
- Fortgeschrittene Delaminierung der Stapelfolge, die sich in guter Näherung mit dem gemessenen Kapazitätsverlust deckt ( $\sim 60$  %)
- Fortgeschrittener Abbau in lateraler Ausdehnung der Graphitkristallite
- Ab- und Aufbau von neuen Vorzugsrichtungen an der Aluminiumanode
- Abscheidungen von aufgelöstem Molybdän oder Wolfram an der Anode

Um eine langzeitstabile Batterie auf Basis von o.g. Materialien zu entwickeln, sollte in nachfolgenden Experimenten der Mechanismus des Kapazitätsverlusts und somit die Alterung der AIB weiter studiert werden. Mögliche Ansatzpunkte liefern die o.g. beobachteten Effekte.

## 5 Bestimmung der Kinetik der Al-Abscheidung & Auflösung von Al aus ionischen Flüssigkeiten auf Basis von EmimCl & AlCl<sub>3</sub> auf unterschiedlichen Al-Substraten

### 5.1 Motivation

Ein Hauptgrund, warum die Untersuchung der Kinetik der Al-Abscheidung & Auflösung von Aluminium von zentraler Bedeutung für die Entwicklung der Aluminium-Ionen Batterie ist - neben dem praktischen Anwendungsaspekt in der Batterie an sich - ist auch die mangelnde Verfügbarkeit an Literatur. Erste Arbeiten, die sich mit der Abscheidung von Aluminium aus ionischen Flüssigkeiten beschäftigten, sind von Hurley et al.<sup>267</sup> aus dem Jahr 1951. Weitere grundlegende Arbeiten die sich mit Gleichgewichten in diesen eutektischen Schmelzen beschäftigen, sind von Rolland et al.,<sup>268</sup> Hussey et al.<sup>269</sup> sowie Lai et al.<sup>67,68</sup>

In der jüngeren Vergangenheit wurden Arbeiten zur Abscheidung bzw. Auflösung von anderen Metallen bzw. Metalllegierungen aus ionischen Flüssigkeiten wie bspw. Nickel-Aluminium,<sup>76,270</sup> Palladium,<sup>79</sup> Kobalt bzw. Zink-Kobalt,<sup>74</sup> Aluminium-Platin,<sup>78</sup> Silber<sup>80</sup> sowie Kupfer,<sup>69,72,81</sup> Molybdän<sup>271,272</sup> und anderen Metalllegierungen<sup>70,71,73,75,77,82</sup> veröffentlicht.

Das Ziel dieses Kapitels ist es, ein weiterführendes grundlegendes Verständnis der Abscheidung & Auflösung von Aluminium aus ionischen Flüssigkeiten auf Basis von 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazoliumchlorid (EmimCl) & AlCl<sub>3</sub> zu gewinnen. Hierbei sei insbesondere die Bestimmung der Austauschstromdichte genannt, da diese den direkten Zugang zur Kinetik der jeweiligen Reaktionen liefert. Anhand der Tafel-Neigungen können und sollen die ratenbestimmenden Schritte der jeweiligen Reaktionen ausgemacht und evaluiert werden. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie komplettiert diesen ersten vollumfänglichen Ansatz zur Beschreibung des vorliegenden Systems. Um einen möglichst breiten Einblick zu erhalten, werden drei Substrate (Reines Aluminium, Al5083 & Al6082) mit drei unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen (jeweils  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,5, 1 : 1,6 \text{ \& } 1 : 1,8$ ) kombiniert. Der Hintergrund, warum auch Al-Legierungen explizit mit aufgeführt werden, ist praktischer Natur: Al-Legierungen finden seit Jahrzehnten Einsatz in unterschiedlichsten Bereichen und sind aufgrund von Nachfrage und Angebot deutlich günstiger als hochreines Aluminium. Die Wahl fiel auf Al5083 als Vertreter einer klassischen Magnesium-reichen Legierung (anderer Name ist AlMg4,5). Da Magnesium vom Standardpotenzial nochmals deutlich unter dem von Aluminium liegt, könnten sich hierdurch Vorteile im Abscheide- & Auflösungsprozess ergeben. Beispiele hierfür gibt es bereits in der Literatur.<sup>273</sup> Ähnlich verhält es sich mit der untersuchten Al6082-Legierung, die als Vertreter für eine Silizium-reiche Legierung steht. Beide Legierungen besitzen bspw. den Vorteil, dass sie sich schweißen lassen, was ihren Einsatz in der Automobilindustrie und im Flugzeugbau erklärt.

### 5.2 Kinetik der Al-Abscheidung & -Auflösung aus $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$ auf reinem Al, Al5083 und Al6082

#### 5.2.1 Charakterisierung von Elektroden mittels EIS am Ruhepotential

Um einen ersten Eindruck zu gewinnen, wie sich die jeweiligen Elektrodenmaterialien in den untersuchten Elektrolyten  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,5-1,8$  verhalten, wurden nach einer Ruhephase von 1 h Impedanzspektren (elektrochemische Impedanzspektroskopie, EIS) am

Ruhepotential aufgenommen. Mit Hilfe dieses Vorgehens ist es möglich, beispielsweise Oxidschichten und andere Phänomene an der Elektrolyt/Elektrodenrenzfläche zu studieren. Die gemessenen Impedanzspektren sind in Abbildung 5-1a-c gezeigt. Abbildung 5-1a zeigt die gemessenen Spektren im Standardelektrolyten  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$ . Deutlich ist zu erkennen, dass die gemessenen Widerstände im Bereich mehrerer  $\text{k}\Omega$  liegen, was auf die Anwesenheit einer Passivschicht hindeutet. Vergleichbare Ergebnisse wurden bereits in der Literatur gezeigt.<sup>274–276</sup> Des Weiteren ist erkennbar, dass Al6082 einen deutlich größeren Widerstand aufweist als beispielsweise reines Al bzw. Al5083. Dies deutet auf einen größeren Passivierungsgrad hin. Interessanterweise zeigt Al5083 einen geringeren Widerstand als reines Al, was auf einen niedrigeren Passivierungsgrad für Al5083 hindeutet. Mit steigender Konzentration an gelöstem  $\text{AlCl}_3$  sinkt der gemessene Widerstand signifikant ab (Abbildung 5-1b+c). Dies könnte darauf hindeuten, dass die ursprünglich vorhandene Passivschicht chemisch schneller abgebaut wird.

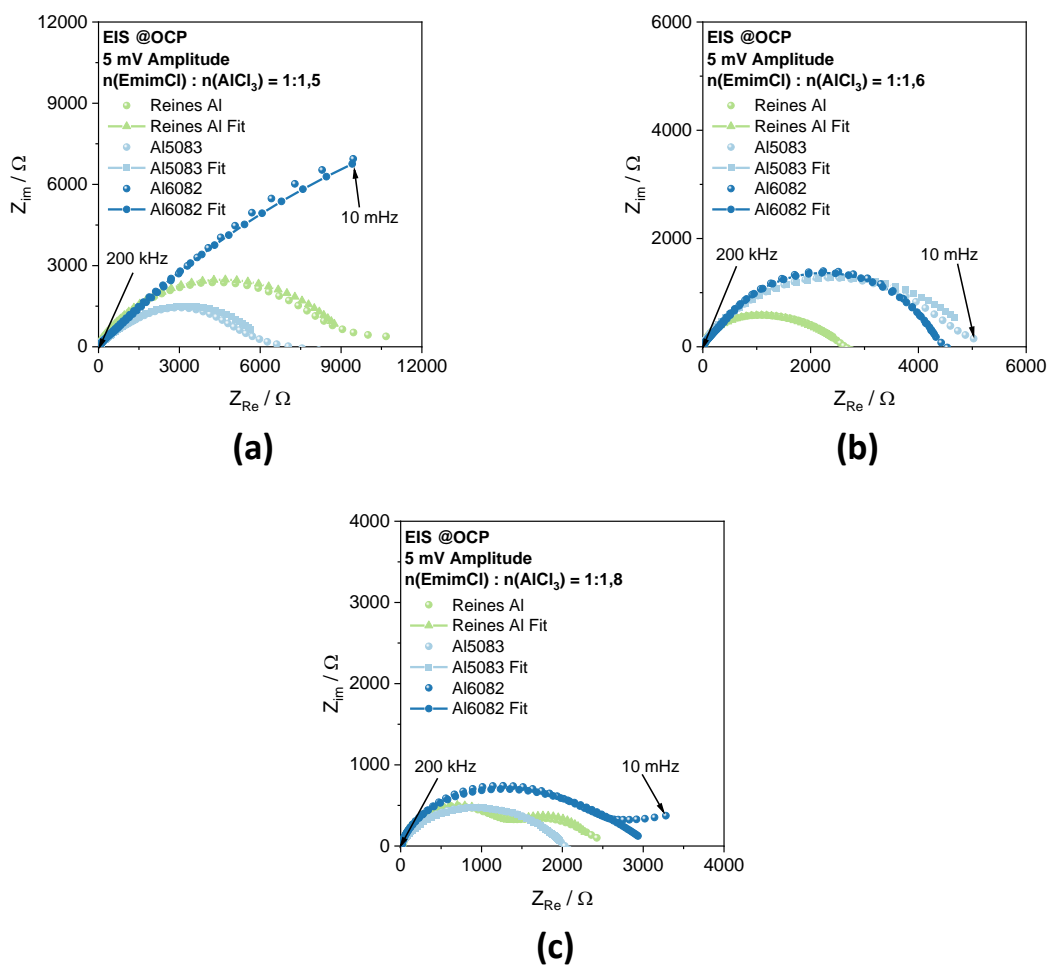


Abbildung 5-1 Impedanzspektren gemessen am Ruhepotential von Al, Al5083 und Al6082 in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  (a), in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$  (b) und  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$  (c) vor erstmaliger Zyklovoltammetrie-Messung.

Dieser Prozess lässt sich am besten anhand eines Schaubildes, wie in Abbildung 5-2 gezeigt, veranschaulichen. Solche Schaltbilder werden häufig zur Darstellung von Passivschichten verwendet.<sup>277,278</sup> Hierbei liegt auf dem Elektrodenmaterial (Al, Al5083 bzw. Al6082) eine Passivschicht von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer gewissen Schichtdicke auf. Die Impedanz eines solchen Systems kann mit Gl. 5.1 mathematisch dargestellt werden:

$$Z = R_1 + \left[ j\omega Q_1 + \frac{1}{R_2 + \frac{R_3}{1 + j\omega R_3 Q_2}} \right]^{-1} \quad \text{Gl. 5.1}$$

Der Elektrolytwiderstand selbst ist in diesem Schaubild mit  $R_1$  gekennzeichnet. Die elektrolytische Doppelschicht an der Elektrolyt-Elektrodenrenzfläche wird hierbei mit einem CPE (Constant-Phase Element)  $Q_1$  vereinfacht dargestellt. Der Widerstand  $R_2$  kann als Ladungstransferwiderstand an frei liegenden Aluminiumkorn Grenzen interpretiert werden.<sup>279</sup> Der Polarisationswiderstand an der passivierenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht wird mit einem weiteren Widerstand  $R_3$  in Parallelschaltung mit einem weiteren CPE-Element  $Q_2$  dargestellt.<sup>279</sup>

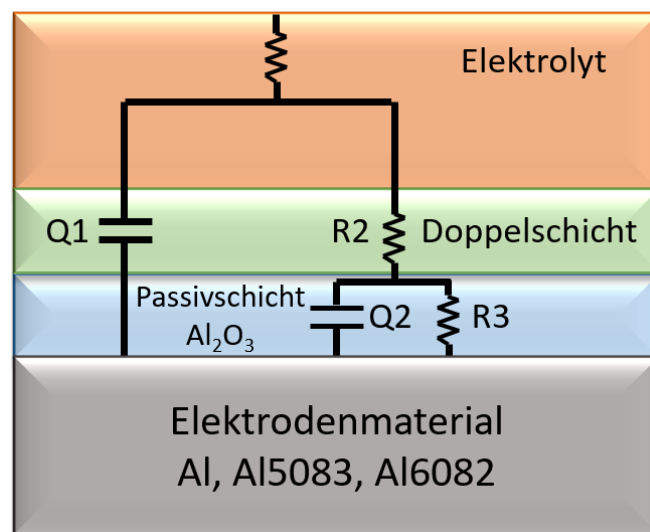


Abbildung 5-2 Repräsentatives Modell der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche.

Somit stellen die Impedanzspektren den Zustand der Elektroden direkt nach dem Aufbau der Zellen dar. Im Anschluss an das Impedanzspektrum wurden Zykelvoltammetrie-Messungen durchgeführt. Hierbei wurden die Elektroden zunächst anodisch bis zu einem Potential von  $+500 \text{ mV}$  polarisiert und im Anschluss kathodisch auf  $-500 \text{ mV}$ . Im anodischen Scan wird die ursprüngliche Passivschicht aufgelöst und die darunter liegende Elektrodenfläche liegt im Anschluss frei vor. Dieser Effekt konnte, durch im Anschluss gemessene Impedanzspektren, eindeutig verifiziert werden, da die Widerstände um mehrere Größenordnungen abnahmen. Die Verringerung der Widerstände könnte dahingehend überlagert werden, da kathodisch etwas mehr Al elektrolytisch abgeschieden wurde als aufgelöst.

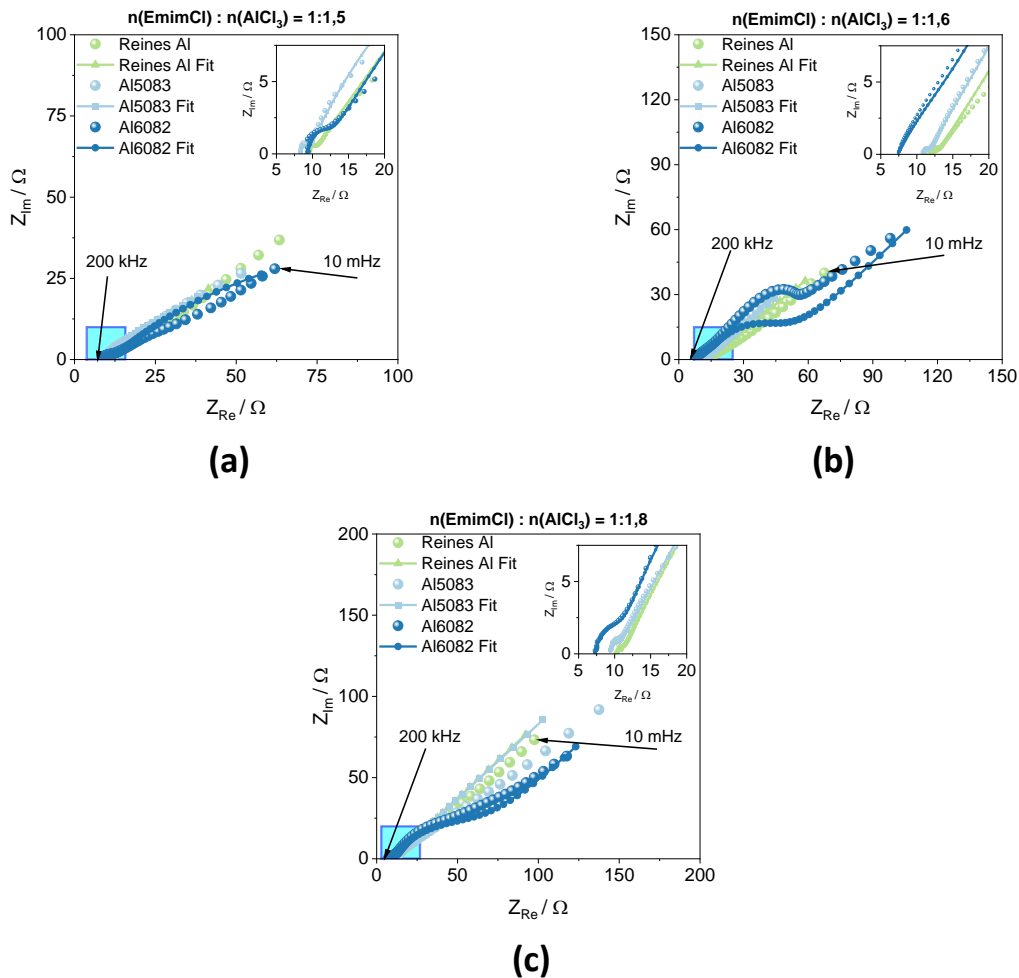


Abbildung 5-3 Impedanzspektren gemessen am Ruhepotential von Al, Al5083 und Al6082 in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  (a), in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$  (b) und  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$  (c) nach erstmaliger Zyklovoltammetrie-Messung.

Die signifikant verringerten Widerstände sind in Tabelle 5-1 aufgelistet. Wie man in Abbildung 5-3 erkennen kann, sind die angewandten Ersatzschaltbilder nicht perfekt, sodass eine gewisse Abweichung von den gemessenen Spektren erkennbar ist. Aus diesem Grunde sind die gezeigten Messwerte mit Vorsicht zu interpretieren. Sie sollen eher eine erste qualitative Aussage ermöglichen, um welchen Betrag die gemessene Impedanz abgenommen hat. Die detaillierten Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle A 11-2 und Tabelle A 11-3 im Anhang aufgeführt.

Tabelle 5-1 Berechnete Widerstände aus den am Ruhepotential gemessenen Impedanzspektren.

Elektrolyt / $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$	Reines Al	Al5083	Al6082
	Vor erstmaligem CV		
1: 1, 5	9541	6291	48425
1: 1, 6	2659	5234	4419
1: 1, 8	2400	2026	3067
Nach erstmaligem CV			
1: 1, 5	11,4	52,6	153,5
1: 1, 6	18,8	7,8	42,7
1: 1, 8	2,3	4,0	64,6

## 5.2.2 Charakterisierung von Elektroden mittels EIS unter galvanostatischen Bedingungen

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie eignet sich zudem hervorragend, um die Kinetik von elektrochemischen Reaktionen zu untersuchen. Im Folgenden sind Beispiele der Al-Abscheidung & Auflösung von Al aus  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  gezeigt, da dieser auch in den vorangegangenen Experimenten als Elektrolyt zum Einsatz kam.

Das Versuchsprotokoll sah vor, dass alternierend für 15 Zyklen bei 4 unterschiedlichen Stromdichten von  $0,1$  bis  $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$  zunächst elektrolytisch Al abgeschieden und aufgelöst werden sollte. Um eine stationäre Messung zu gewährleisten, wurde bei jeder Stromdichte galvanisch vorpolarisiert und dann im Anschluss ein Impedanzspektrum von  $100 \text{ kHz}$  bis  $100 \text{ mHz}$  bei  $5 \text{ mV}$  Amplitude (sog. pseudogalvanostatische Messung) aufgezeichnet. Diese Methode eignet sich insbesondere, da sie ein vergleichsweise geringes Rauschen besitzt.

Abbildung 5-4a und b) zeigen beispielhaft die gemessenen Impedanzspektren der Al-Abscheidung und Auflösung bei einer angelegten Stromdichte von jeweils  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Auf den ersten Blick zeigen beide Reaktionen eine Art Formierungs-Effekt, da die Widerstände mit fortschreitender Zyklenzahl drastisch abnehmen. Dies ist direkt mit der Änderung der Elektrodenoberfläche durch das alternierende Abscheiden & Auflösen zu erklären.

Zusätzlich bestätigen die Messungen, dass die Al-Abscheidung der Al-Auflösung gegenüber kinetisch favorisiert zu sein scheint, da hier im direkten Vergleich geringere Durchtrittswiderstände gemessen wurden.

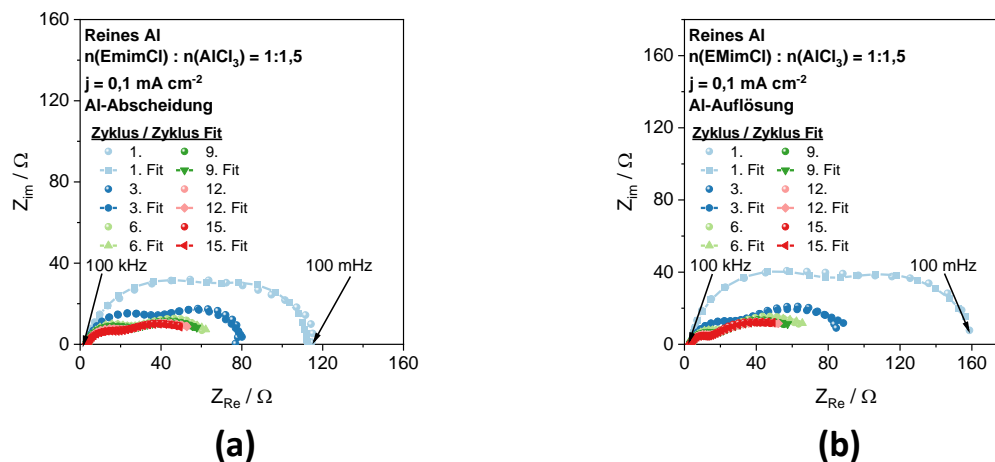
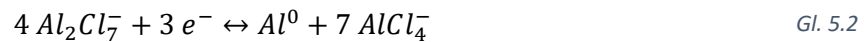


Abbildung 5-4 Pseudogalvanostatische Impedanzmessung an reinem Al bei  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  gemessen bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  der Al-Abscheidung (a) und Auflösung (b).

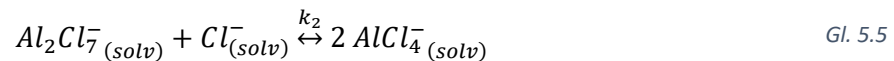
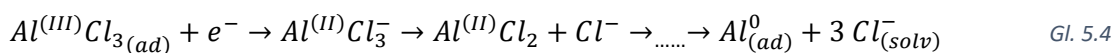
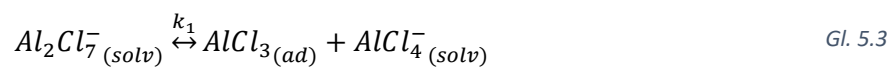
Die quantitative Auswertung der Impedanzspektren erfolgte mit allgemeinem Ersatzschaltbild mit nachfolgendem Muster:  $R_1 + R_2/Q_2 + R_3/Q_3 + W$ . Hierbei entspricht  $R_1$  einem ohmschen Widerstand, der dem Elektrolyten an der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche entspricht, sowie  $2 Q_x/R_x$ -Glieder, da die gemessenen Spektren zwei in Ansätzen separierte Halbkreise aufwiesen. Das  $Q$  entspricht einem CPE-Glied, da von einer nicht homogenen Elektrodenoberfläche ausgegangen werden kann und die beobachteten Halbkreise nicht symmetrisch sind. Das  $W$  steht für eine Warburg-Impedanz, mit der typischerweise der Diffusionspart im niederfrequenten Teil des Impedanzspektrums modelliert werden kann. Da für jedes untersuchte System die entsprechenden Ersatzschaltbilder angepasst werden mussten, um einen möglichst optimalen Fit zu erhalten, ist eine Übersicht der verwendeten Ersatzschaltbilder für jedes System bzw. Stromstärke in Tabelle A 11-7 im Anhang aufgelistet.

Aufgrund des zuvor genannten Formierungseffektes wurde zur besseren Vergleichbarkeit jeweils der letzte Zyklus für jedes untersuchte Elektrodenmaterial separat aufgetragen. Diese Spektren sind in Abbildung 5-5 jeweils für die Al-Abscheidung und -Auflösung gezeigt. Hierbei ist ersichtlich, dass die gemessenen Widerstände mit steigender Stromdichte abnehmen. Für alle Stromdichten zeigte sich, dass die Al-Abscheidung der Al-Auflösung gegenüber favorisiert ist. Eine mögliche Erklärung liefert der folgende postulierte Reaktionsmechanismus.

Die Al-Abscheidung lässt sich formal, wie folgt in Gl. 5.2, ausdrücken:



Da es unwahrscheinlich ist, dass 4  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  gleichzeitig an einem Ort auftauchen, um die Abscheidung von einem Al-Atom zu ermöglichen, ist es notwendig, o.g. Gleichung in Unterschritte zu unterteilen.



In einem ersten chemischen Schritt (Gl. 5.3) wird aus dem Elektrolyten ein  $\text{AlCl}_3$  an die Elektrodenoberfläche adsorbiert. Für dieses chemische Gleichgewicht liegt die Gleichgewichtskonstante bei etwa  $k_1 = 6,90$ .<sup>67</sup> Lai et al.<sup>67</sup> fanden zudem experimentell heraus, dass die Geschwindigkeitskonstante für das Abstreifen von  $\text{AlCl}_3$  etwa eine Größenordnung über der für die Bildung von  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  liegt ( $0,381 \text{ s}^{-1}$  vs.  $0,052 \text{ s}^{-1}$ ).

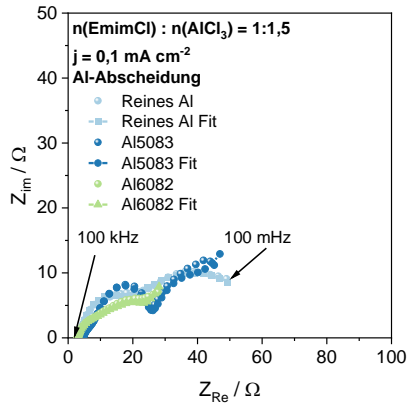
Das an der Oberfläche adsorbierte  $\text{AlCl}_3$  wird nun elektrochemisch reduziert, wobei ein sog. EC-Mechanismus (Elektrochemische Reaktion gefolgt von einer chemischen Reaktion) vorliegt, da das reduzierte  $\text{AlCl}_3$  nun sukzessive Chloride freigesetzt hat (Gl. 5.4). Die freigesetzten Chloride werden nun von weiteren  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ -Molekülen aufgenommen, wobei eine Aufspaltung erfolgt und sich zwei stabile  $\text{AlCl}_4^-$ -Moleküle bilden (Gl. 5.5). Das chemische Gleichgewicht für  $k_2$  liegt nach Hussey et al.<sup>269</sup> bei  $\log 17$ , was bedeutet, dass freie Chloride nahezu augenblicklich von  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  aufgenommen und zu  $\text{AlCl}_4^-$  umgesetzt werden.

Würde man o.g. Reaktionsmechanismus für die Al-Auflösung verwenden, so wäre es anzunehmen, dass aufgrund der geringen Chlorid-Konzentration die allgemeine Reaktion gehemmt verläuft. Da die Widerstände aber nicht um Größenordnungen voneinander abweichen, was bei o.g. extrem geringen Chlorid-Konzentration zu erwarten wäre, müssen die benötigten Chloride von anderen parallel verlaufenden chemischen Gleichgewichten zur Verfügung gestellt werden. Mögliche Beispiele können der Literatur entnommen werden.<sup>34,280-282</sup>

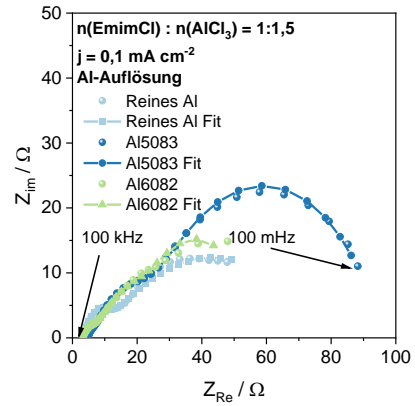
Zwei Beispiele wären in Gl. 5.6 bzw. Gl. 5.7 gezeigt. Das in Gl. 5.6 entstehende  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  lässt sich formal als Dimer von  $\text{AlCl}_3$  interpretieren.



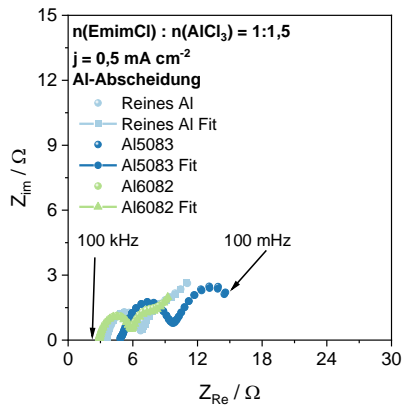
Andere mögliche Varianten, die die Übertragung von Chloriden auf Aluminium ermöglichen, könnten durch sog. aktivierte Komplexe erfolgen. Hierzu konnten in der Literatur zum jetzigen Standpunkt jedoch keine Hinweise gefunden werden.



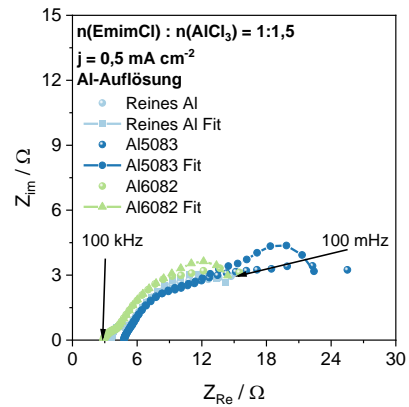
(a)



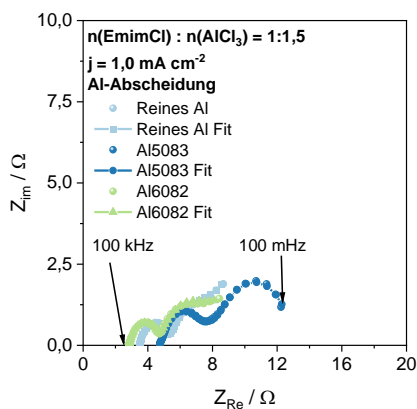
(b)



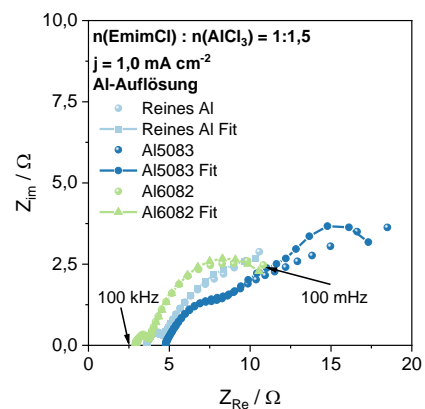
(c)



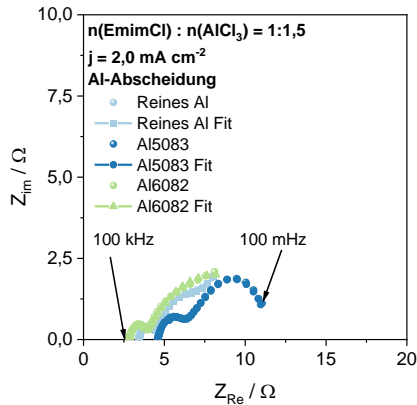
(d)



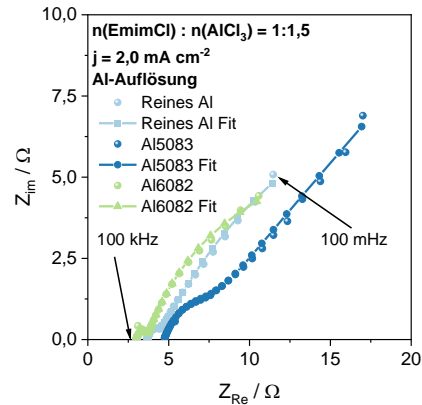
(e)



(f)



(g)



(h)

Abbildung 5-5 Impedanzspektren der Al-Abscheidung und Auflösung auf reinem Al, Al5083- und Al6082-Legierung bei  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (a+b),  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  (c+d),  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  (e+f) und  $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$  (g+h).

Die Ergebnisse des Fittings für die Al-Abscheidung & die Al-Auflösung bei den untersuchten Stromdichten sind in Tabelle 5-2 gelistet. Die berechneten Widerstände ergeben sich aus der Addition der gemessenen Widerstände der in Tabelle A 11-7 gezeigten Ersatzschaltbild-Tabelle mit Ausnahme von R1, da dieser dem Elektrolytwiderstand bzw. Kontaktierungswiderstand zuzuordnen ist. Die berechneten Widerstände der Al-Abscheidung bei  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  liegen zwischen  $12,5$  &  $60,8 \Omega$ . Offenbar besitzt Al6082 gegenüber Al & Al5083 eine um den Faktor 2 bzw. 3 geringeren Widerstand. Dies könnte mit der Oberflächenmorphologie zusammenhängen. Al5083 besitzt mit  $31,6 \Omega$  einen um 50 % geringeren Widerstand gegenüber reinem Al. Bei reinem Al sind die gemessenen Widerstände für die Al-Abscheidung bzw. -Auflösung nahezu identisch ( $60,8$  zu  $63,2 \Omega$ ). Al6082 besitzt auch hier den geringsten Widerstand ( $51,7 \Omega$ ), wohingegen Al5083 einen um etwa 50 % höheren Widerstand aufweist als reines Al ( $90,3 \Omega$ ). Eine mögliche Erklärung ist hier die Art der Legierungszusammensetzung: Al5083 besitzt, wie in Kapitel 4.4.5 bereits diskutiert, einen gewissen Anteil an Magnesium, das die Auflösung aufgrund seiner nochmals elektronegativeren Eigenschaften hemmen könnte. Bei  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  zeigt sich ein nahezu identisches Bild, mit folgender Reihenfolge (niedrig zu hohen Widerständen): Al6082, reines Al, Al5083.

Tabelle 5-2 Durch das Anfitten berechnete RCT-Werte für die Al-Abscheidung / -Auflösung bei unterschiedlichen Stromdichten.

Stromdichte / $\text{mA cm}^{-2}$		Reines Al	Al5083	Al6082
0,1	Absch.	60,8	31,6	12,5
	Auflsg.	63,2	90,3	51,7
0,5	Absch.	13,6	13,2	5,4
	Auflsg.	14,7	19,3	13,7
1,0	Absch.	3,7	8,4	4,7
	Auflsg.	8,5	14,5	10,3
2,0	Absch.	3,0	6,2	9,2
	Auflsg.	17,2	17,7	13,4

Bei Stromdichten von  $1,0$  bzw.  $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$  änderte sich dieses Verhalten, was darauf hindeutet, dass die Al-Abscheidung auf Al6082 kinetisch gehemmt ist. Diese Daten stimmen in guter Näherung mit den Beobachtungen aus Kapitel 4.4.2 überein, wo für Al6082 bei hohen Stromdichten deutlich höhere

---

Überspannungen gemessen wurden als beispielsweise für reines Al bzw. Al5083. Die detaillierten Ergebnisse des EIS-Fittings sind in Tabelle A 11-4 bis Tabelle A 11-6 im Anhang gelistet.

### 5.2.3 Zykelvoltammetrie-Experimente

Um die Kinetik der Al-Abscheidung & -Auflösung aus  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  Elektrolyten zu bestimmen, wurden zunächst Zykelvoltammetrie-Experimente durchgeführt. Beispielhafte Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 5-6 gezeigt. Die gezeigten CVs wurden vor den nachfolgenden gepulsten Voltammetrie-Experimenten (PV) aufgenommen (Vorher) und einmal nach den durchgeführten PV-Experimenten (Nachher). Abbildung 5-6a zeigt die Auflösung / Abscheidung von Al auf reinem Al. Das Ausgangs-CV deutet auf eine gemischte, durchtritts- und diffusionskontrollierte Reaktion bei Potentialen von 0,0 bis  $\pm 150 \text{ mV}$  hin. Das sich andeutende Plateau bei Potentialen zwischen  $\pm 150$  und  $\pm 300 \text{ mV}$  deutet auf eine diffusionskontrollierte Reaktion hin. Ein zweites Plateau bei noch größeren Überspannungen könnte einer nachgelagerten Reaktion bzw. Folgereaktion zuzuordnen sein. Das zweite CV, das im Anschluss an die PV-Experimente durchgeführt wurde, zeigt deutlich ausgeprägtere Plateaus in den o.g. Bereichen, was auf eine Änderung der Kinetik hindeutet, da die diffusionskontrollierten Bereiche nun deutlich markanter in Erscheinung treten. Außerdem wurde eine Abnahme der umgesetzten Ladungsmenge von  $5,62 \text{ C}$  zu  $4,87 \text{ C}$  beobachtet. Dies entspricht gleichzeitig einer Reduzierung der aufgelösten / abgeschiedenen Menge von Al von  $0,52 \text{ mg}$  auf  $0,45 \text{ mg}$ . Diese Daten zeigen, dass die elektrochemische Aktivität des Elektrolyten und/oder die Aktivität der Substratoberfläche während der PV-Experimente abgenommen hat. Die Auswertung hat ergeben, dass die umgesetzten Ladungsmengen einen Coulomb-Wirkungsgrad von 98,6 bzw. 98,9 % aufwiesen. Die Differenz zum Idealwert von 100 % ergibt sich aus der Beobachtung, dass immer etwas mehr Al abgeschieden als aufgelöst worden ist. Diese Beobachtung deckt sich mit den Potentialmessungen aus Kapitel 4.4.2, die darauf hinwiesen, dass die Al-Abscheidung gegenüber der Al-Auflösung energetisch und offenbar kinetisch favorisiert zu sein scheint. Somit könnte elektrolytisch abgeschiedenes Al auf der Oberfläche die Ursache für die verringerte Kinetik sein.

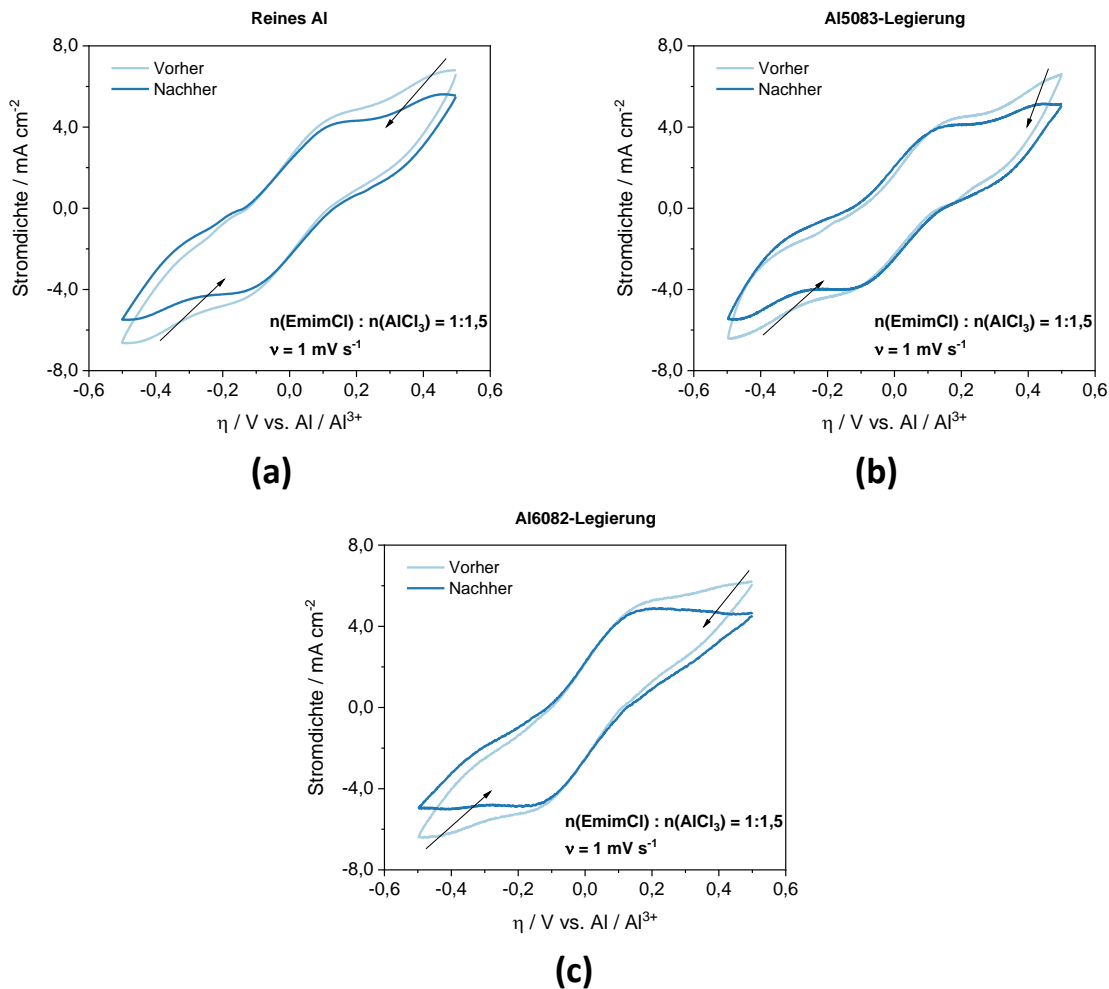


Abbildung 5-6 Zyklovoltammetrie-Experimente der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al (a), Al5083 Legierung (b) und Al6082 Legierung (c) in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$ . Die Experimente fanden in symmetrischen Zellen statt, beide Elektroden hatten einen  $\varnothing = 10 \text{ mm}$ .

Ein sehr ähnliches Bild zeigt die Al-Abscheidung bzw. -Auflösung von Al5083 in Abbildung 5-6b. Das gemessene CV entspricht in sehr guter Näherung dem von reinem Al, was auf einen zumindest vergleichbaren Reaktionsverlauf hindeutet. Die umgesetzten Ladungsmengen entsprechen  $4,79$  bzw.  $3,71 \text{ C}$ , was auf eine allgemein etwas langsamere Reaktion hindeutet. Mögliche Ursachen hierfür können neben der Legierungszusammensetzung auch Transportprozesse sein, da die Plateaus, die auf einen diffusionskontrollierten Prozess hindeuten, im Vergleich zu reinem Al etwas ausgeprägter sind. Die berechneten Coulomb-Wirkungsgrade liegen bei vergleichbaren Werten von  $97,1$  bzw.  $98,9 \%$ .

Tabelle 5-3 Berechnete Ladungsmenge, die während des CVs gemessen wurde und die dadurch umgesetzte Masse an elektrolytisch abgeschiedenem / aufgelöstem Al als Absolutwert, sowie berechnete Coulombeffizienz.

Elektrode	Vorher		Effizienz / %	Nachher		Effizienz / %
	C / A s	m(Al) / mg		C / A s	m(Al) / mg	
Reines Al	$5,62 \pm 0,15$	$0,52 \pm 0,01$	$98,6 \pm 1,7$	$4,87 \pm 0,05$	$0,45 \pm 0,00$	$98,9 \pm 1,1$
Al5083	$4,79 \pm 0,50$	$0,45 \pm 0,05$	$97,1 \pm 2,8$	$3,71 \pm 1,24$	$0,35 \pm 0,12$	$98,9 \pm 0,3$
Al6082	$5,10 \pm 0,06$	$0,48 \pm 0,01$	$98,3 \pm 0,5$	$4,84 \pm 0,82$	$0,45 \pm 0,08$	$98,6 \pm 0,6$

---

Eine Ausnahme bildet das System mit Al6082-Legierung. Dieses System zeigt ein ausgeprägtes diffusionskontrolliertes Plateau ab einem Potential von  $\pm 170\text{ mV}$  bis  $\pm 500\text{ mV}$ . Die umgesetzten Ladungsmengen sind in sehr guter Näherung mit denen von reinem Al vergleichbar, siehe Tabelle 5-3.

Diese Daten zeigen, dass, ausgehend von den CV-Experimenten, reines Al und Al6082 zumindest eine vergleichbare Kinetik der Al-Abscheidung & -Auflösung besitzen, gefolgt von Al5083. Diese Daten decken sich mit denen aus Kapitel 4.4.4, da sowohl für reines Al als auch für Al6082 als Anodenmaterial die beste Performance in AIB-Vollzellen festgestellt wurde.

#### 5.2.4 Bestimmung der kinetischen Parameter der Al-Abscheidung & -Auflösung mittels gepulster Voltammetrie in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$

Abbildung 5-7 zeigt exemplarische Tafel-Auftragungen der Al-Abscheidung und -Auflösung in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  auf reinem Al, Al5083 und Al6082. Die Auswertung der entsprechenden Tafel-Neigungen & Austauschstromdichten wurde bei drei unterschiedlichen Potentialbereichen durchgeführt: bei moderaten Überspannungen von  $25\text{-}45\text{ mV}$ , bei mittleren Überspannungen von  $60\text{--}100\text{ mV}$  und bei hohen Überspannungen von  $125\text{-}250\text{ mV}$ . Um den möglichen ratenbestimmenden Schritt zu bestimmen, wurden die experimentell erhaltenen Tafel-Neigungen mit theoretischen Werten verglichen. Hierbei wurde für jede Reaktion eine symmetrische Energiebarriere von  $\beta = 0,5$  angenommen und mit den Gleichungen Gl. 2.26 und Gl. 2.27 aus Kapitel 2.2.2 auf die entsprechende theoretische Tafel-Neigung berechnet, siehe hierzu Tabelle A 11-1 im Anhang.

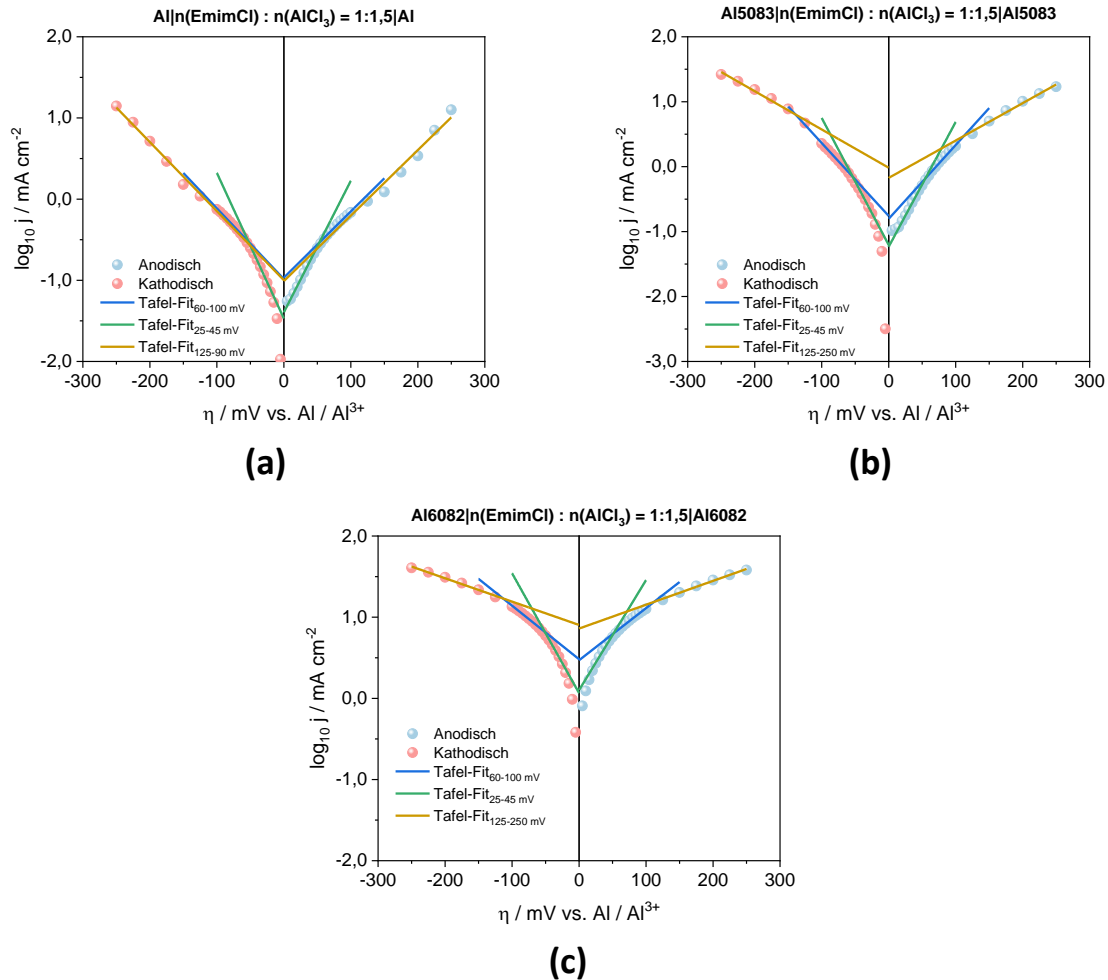


Abbildung 5-7 Tafel-Auftragungen von durchtrittskontrollierten Strömen auf reinem Al (a), Al5083 (b) und Al6082 (c) in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$ .

Für reines Al wurden im Bereich geringer Überspannungen Tafel-Neigungen von 58 bzw. 56  $mV$  bestimmt. Diese konnten einem elektrochemischen RDS zugeordnet werden (theor. = 59  $mV$ ). Hierbei liegt das Al in den Oxidationsstufen +I bzw. +II vor und der stöchiometrische Faktor liegt bei  $\nu = 2$ . Im Überspannungsbereich von 60 – 100  $mV$  wurden Tafel-Neigungen von 118 bzw. 113  $mV$  ermittelt. Diese entsprechen der Oxidation von atomarem  $\text{Al}^0$  zur einwertigen  $\text{Al}^+$ -Spezies bzw. der Reduktion von an der Oberfläche adsorbiertem  $\text{AlCl}_3$ . Die berechnete Austauschstromdichte liegt bei etwa  $0,12 \text{ mA cm}^{-2}$ , was in guter Näherung mit bisher in der Literatur publizierten Werten liegt.<sup>87</sup>

Ebenso liegt der berechnete Durchtrittskoeffizient mit einem Wert von 0,17 im Bereich dessen, was bereits publiziert worden ist (0,17 – 0,30).<sup>86,88</sup>

Al5083 zeigte im Bereich geringer Überspannungen vergleichbare Tafel-Neigungen wie Al, was auf einen identischen RDS hindeutet. Bei höheren Überspannungen wurden Tafel-Neigungen von 93  $mV$  bzw. 100  $mV$  für den anodischen / kathodischen Ast gefunden. Dies deutet allgemein auf einen chemischen RDS hin, siehe Tabelle 5-4. Der theoretische Wert für diese Reaktion liegt bei 89  $mV$ . Die berechnete Austauschstromdichte liegt mit etwa  $0,24 \text{ mA cm}^{-2}$  geringfügig über der von reinem Al, was auf eine schnellere Elektrodenkinetik für beide Teilreaktionen hindeutet.

Tabelle 5-4 Übersicht experimentell bestimmter kinetischer Parameter der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al, Al5083 und Al6082 aus  $n(\text{AlCl}_3) : n(\text{EmimCl}) = 1:1,5$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$ .

		Reines Al	Al5083	Al6082
		25-45 mV Überspannung		
Tafel-Neigung / mV Dek <sup>-1</sup>	Anodisch	58 ± 5	54 ± 3	71 ± 4
	Kathodisch	56 ± 1	53 ± 2	71 ± 4
RDS	Anodisch	$\text{Al}^+ \xrightarrow{\text{RDS}, v=2} \text{Al}^{2+} + e^-$ $2 \text{Al}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Al}^+$	$\text{Al}^+ \xrightarrow{\text{RDS}, v=2} \text{Al}^{2+} + e^-$ $2 \text{Al}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Al}^+$	$\text{Al}^+ \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{Al}^{2+} + e^-$ $3 \text{Al}^{2+} \leftrightarrow 2 \text{Al}^{3+} + \text{Al}^0$
	Kathodisch	$\text{Al}^{2+} + e^- \xrightarrow{\text{RDS}, v=2} \text{Al}^+$ $2 \text{Al}^+ \leftrightarrow \text{Al}^0 + \text{Al}^{2+}$	$\text{Al}^{2+} + e^- \xrightarrow{\text{RDS}, v=2} \text{Al}^+$ $2 \text{Al}^+ \leftrightarrow \text{Al}^0 + \text{Al}^{2+}$	$\text{Al}^{2+} + e^- \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{Al}^+$ $3 \text{Al}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{2+} + 2 \text{Al}^0$

		Reines Al	Al5083	Al6082
		60-100 mV Überspannung		
Tafel-Neigung / mV Dek <sup>-1</sup>	Anodisch	118 ± 7	93 ± 7	156 ± 4
	Kathodisch	113 ± 3	100 ± 16	153 ± 2
RDS	Anodisch	$\text{Al}^0 \xrightarrow{\text{RDS}} \text{Al}_{ad}^+ + e^-$	$\text{AlCl}_{2,ad} + \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{RDS}} \text{AlCl}_{3,ad}^-$	$\text{AlCl}_{2,ad}^- + \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{RDS}} \text{AlCl}_{3,ad}^{2-}$
	Kathodisch	$\text{AlCl}_{3,ad} + e^- \xrightarrow{\text{RDS}} \text{AlCl}_{3,ad}^-$	$\text{AlCl}_{ad}^- \xrightarrow{\text{RDS}} \text{Al}_{ad}^+ + \text{Cl}^-$	$\text{AlCl}_{ad}^- \xrightarrow{\text{RDS}} \text{Al}_{ad}^{2+} + \text{Cl}^-$
$j_0$ / mA cm <sup>-2</sup>	Anodisch	0,12 ± 0,01	0,19 ± 0,04	3,08 ± 0,25
	Kathodisch	0,12 ± 0,02	0,24 ± 0,09	3,13 ± 0,10
Ladungstransfer- Koeffizient $\alpha$	Anodisch	0,17	0,21	0,13
	Kathodisch	0,17	0,20	0,13
Symmetriefaktor $\beta$	Anodisch	0,50	0,37	0,38
	Kathodisch	0,48	0,41	0,61

		Reines Al	Al5083	Al6082
		125-250 mV Überspannung		
Tafel-Neigung / mV Dek <sup>-1</sup>	Anodisch	117 ± 4	188 ± 20	300 ± 53
	Kathodisch	115 ± 4	209 ± 55	297 ± 56
$j_0$ / mA cm <sup>-2</sup>	Anodisch	0,12 ± 0,05	0,74 ± 0,10	7,57 ± 0,54
	Kathodisch	0,12 ± 0,05	1,03 ± 0,10	8,07 ± 0,38

Die berechneten Ladungstransferkoeffizienten bzw. Symmetriefaktoren liegen bei 0,2 bzw. etwa 0,3 – 0,6. Dies erklärt auch die abflachende Kurve bei höheren Überspannungen, wo die berechnete Tafel-Neigung einen Wert von 188 bzw. 209  $mV$  aufweist. Auch bei nachfolgenden Experimenten wurden ausgeprägte Schwankungen der berechneten Tafel-Neigungen in diesem Überspannungsbereich ermittelt. Aus diesem Grunde fokussiert sich die Auswertung und Diskussion auf den Bereich zwischen 60-100  $mV$ . Hier wurden vergleichsweise geringe Abweichungen beobachtet, was die gemessenen Daten belastbarer macht. Der Vollständigkeit halber sind die berechneten Tafeln-Neigungen / Austauschstromdichten dennoch aufgeführt.

Für Al6082 zeigte sich im Bereich geringer Überspannungen ein anderer ratenbestimmende Schritt mit experimentell erhaltenen Tafel-Neigungen von 71  $mV$ , sowohl für den anodischen als auch kathodischen Prozess. Dieser konnte einem elektrochemischen RDS zugewiesen werden, bei dem das Aluminium vom einwertigen  $Al^+$  zum zweiwertigen  $Al^{2+}$  oxidiert bzw. reduziert wird. Der stöchiometrische Faktor von  $\nu = 3$  bedeutet, dass dieser RDS dreimal ablaufen muss. Eine Möglichkeit wäre, wie in Tabelle 5-4 gezeigt, dass die entstehende Al-Spezies in einem darauffolgenden Schritt disproportioniert und wieder eine neutrale  $Al^0$ -Spezies in den Gesamtprozess zurückführt wird.

Im Bereich hoher Überspannungen wurde für die anodische Reaktion eine Tafel-Neigung von 156  $mV$  und für die kathodische eine Tafel-Neigung von 153  $mV$  ermittelt. Diese konnte einem weiteren chemischen RDS zugeordnet werden, wobei für den anodischen Prozess eine Anlagerung von einem weiteren Chlorid-Ion zu der bereits negativ geladenen Intermediat-Spezies  $AlCl_2^-$  unter Bildung der zweifach negativ geladenen Spezies  $AlCl_3^{(2-)}$  erfolgt. Nachgelagerte Reaktionen würden die zweimalige Abgabe von je einem Elektron erfordern. Die kathodische Reaktion setzt unter Abgabe von einem Chlorid-Ion aus der einfach positiv geladenen Intermediat-Spezies  $AlCl^+$  die zweifach positiv geladene  $Al^{(2+)}$  Spezies frei. Diese könnte nun in nachgelagerten Reaktionen durch zweimalige Aufnahme von Elektronen zur neutralen  $Al^0$ -Spezies reduziert werden. Eine Übersicht über mögliche Reaktionspfade bietet Abbildung A 11-3 im Anhang, die alle möglichen Intermediat-Spezies während der Al-Abscheidung / -Auflösung zeigt. Die hier gezeigten RDS sollten mittels DFT-Berechnungen gestützt bzw. überprüft werden, um den vorgeschlagenen Reaktionspfad auf Plausibilität zu testen. Da eine derartige Technik zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit nicht zur Verfügung stand, sind die hier postulierten ratenbestimmenden Schritte zunächst als erster Anhaltspunkt zu sehen, ausgehend von den experimentell erhaltenen Tafel-Neigungen.

Die hier berechneten Austauschstromdichten liegen mit etwa 3  $mA\ cm^{-2}$  deutlich über denen von reinem Al bzw. Al5083. Dies deutet auf eine signifikant schnellere Kinetik der Al-Abscheidung bzw. -Auflösung auf diesem Substrat hin. Diese Daten stützen zudem die Messungen aus Kapitel 5.2.2 die mittels Impedanzspektroskopie erhalten wurden, die gezeigt haben, dass Al6082 Vorteile gegenüber reinem Al und Al5083 aufweist.

Ein weiterer wichtiger Parameter, um die Kinetik der Al-Abscheidung und -Auflösung zu studieren, ist die aufzuwendende Aktivierungsenergie, die überwunden werden muss, um die jeweilige Reaktion zu ermöglichen. Die Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) kann durch Arrhenius-Auftragungen der berechneten Austauschstromdichten bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt werden gemäß Gl. 5.8:

$$E_A = -2,303 \cdot R \cdot \left[ \frac{\partial \log j_0}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right] \quad \text{Gl. 5.8}$$

Aus der Steigung dieser Auftragung lässt sich die Aktivierungsenergie berechnen. Abbildung 5-8 zeigt die Arrhenius-Auftragungen, die für die einzelnen Substrate in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  gemessen wurden.

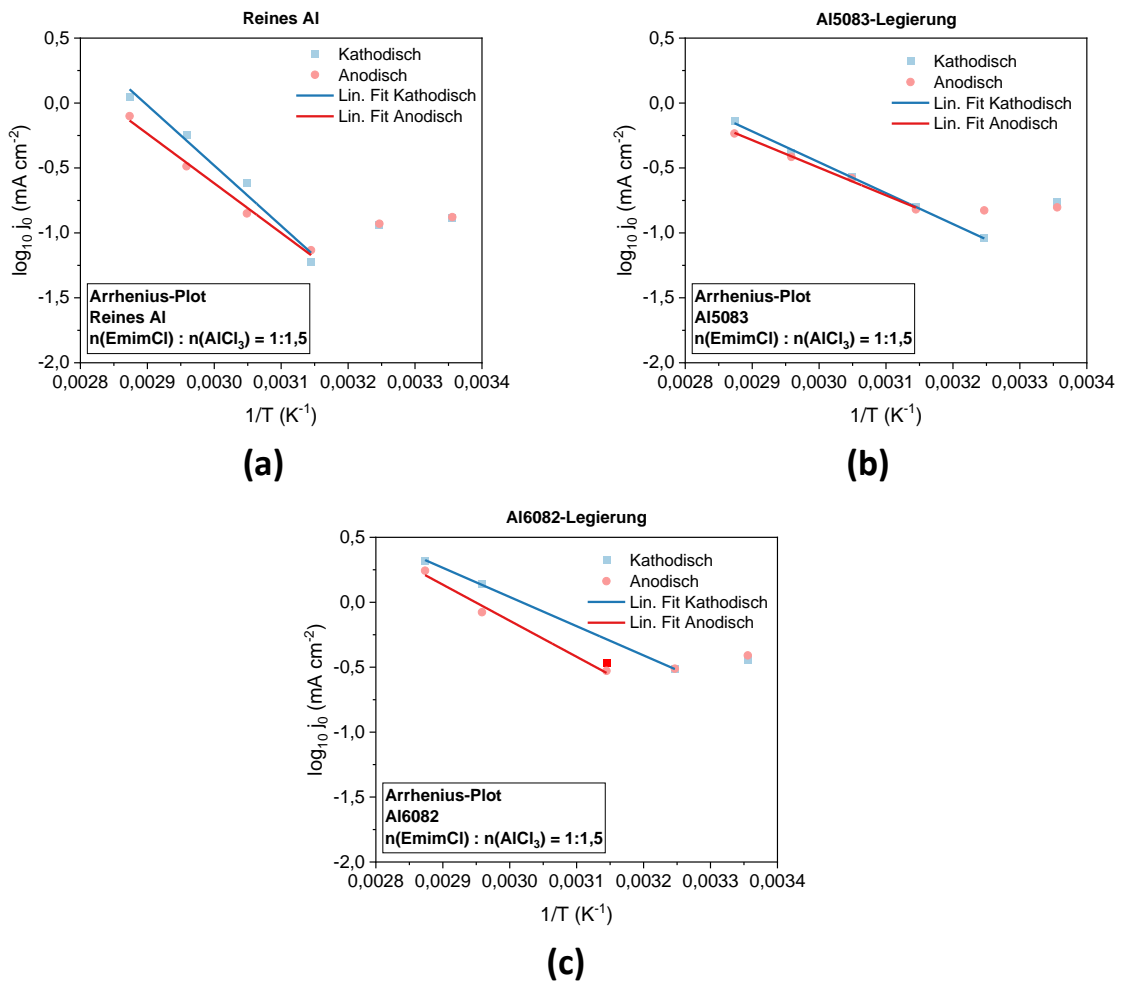


Abbildung 5-8 Arrhenius-Auftragungen der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al (a), Al5083 (b) und Al6082 (c) in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$ .

Die berechneten Aktivierungsenergien für die Abscheidung bzw. Auflösung von Al auf reinem Al-Substrat wurden zu  $67,9 \pm 29,8$  bzw.  $68,1 \pm 7,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt. Für Al5083 wurden etwas geringere Aktivierungsenergien von  $52,1 \pm 9,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Al-Abscheidung und  $53,8 \pm 18,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Al-Auflösung berechnet. Die geringsten Aktivierungsenergien wurden erwartungsgemäß für Al6082 ermittelt. Die Al-Abscheidung besitzt eine Aktivierungsenergie von  $19,4 \pm 7,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $12,5 \pm 3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Al-Auflösung. Diese Daten bestätigen die bisherigen Messungen, die zum einen gezeigt haben, dass durch Verwendung von Al-Legierungen die Kinetik der Al-Abscheidung respektive Al-Auflösung im Falle von Al6082 signifikant verbessert werden kann, als auch die im Vergleich deutlich bessere Performance der AIBs aus Kapitel 4.4.3, die mit Al6082 als Anodenmaterial zyklisiert worden sind. Die Daten bestätigen zudem auch in guter Näherung, dass die Al-Abscheidung tendenziell geringere Aktivierungsenergien benötigt, wie es die Impedanzspektren aus Kapitel 5.2.2 bereits angedeutet hatten. Ausnahme bietet hier Al6082, was möglicherweise aufgrund von Messunsicherheiten bedingt war.

Tabelle 5-5 Berechnete Aktivierungsenergien der Al-Abscheidung / Al-Auflösung auf unterschiedlichen Elektroden substraten in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$ .

Elektroden substrat	Aktivierungsenergien / kJ mol	
	Anodisch	Kathodisch
Reines Al	$68,1 \pm 7,3$	$67,9 \pm 29,8$
Al5083	$53,8 \pm 18,5$	$52,1 \pm 9,3$
Al6082	$12,5 \pm 3,7$	$19,4 \pm 7,4$

## 5.3 Kinetik der Al-Abscheidung & -Auflösung aus $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$ auf Reinem Al, Al5083 und Al6082

### 5.3.1 Zyklovoltammetrie-Experimente

Abbildung 5-9a zeigt das CV der Al-Abscheidung & -Auflösung, das vor und nach den PV-Experimenten in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$  aufgenommen wurde. Das CV, das vor den PV-Experimenten aufgenommen wurde, zeigt im anodischen Bereich zwischen 0,0 und +100 mV einen moderaten Anstieg des Stromes, was auf eine gemischte, durchtritt- und diffusionskontrollierte Reaktion hindeutet. Bei größeren anodischen Potentialen zwischen +110 und +235 mV deutet sich ein Plateau an, das auf eine diffusionskontrollierte Reaktion hindeutet. Bei größeren anodischen Potentialen steigt der Strom wieder an, was auf eine Änderung der Kinetik und/oder des Reaktionsmechanismus hindeutet. Der maximal gemessene Strom lag hier bei etwa  $+8 \text{ mA cm}^{-2}$  am Umkehrpotential von +500 mV. Im kathodischen Rücklauf wurde ein markanter UPD-Peak (Under potential deposition) bei +161 mV beobachtet. Bei weiter kathodischeren Potentialen im Bereich von -110 mV bis -240 mV deutet sich das analoge diffusionskontrollierte Plateau an, wie es auch im anodischen Bereich beobachtet wurde. Dies deutet darauf hin, dass beide Teilreaktionen in diesem Potentialbereich eine vergleichbare Kinetik aufweisen. Der weitere Stromanstieg bei negativeren Potentialen entspricht in etwa dem Spiegelbild, wie es im anodischen Bereich beobachtet wurde, was auf die jeweilige Gegenreaktion hindeuten könnte. Zudem zeigt sich im anodischen Rücklauf bei etwa -155 mV ein kleiner Peak, der als Gegenpart des UPD-Peaks identifiziert wurde. Nach den PV-Experimenten änderte sich das CV deutlich. Wie bereits im Kapitel 5.2.3 mit  $1:1,5$   $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$  beobachtet, treten die diffusionskontrollierten Plateaus nun stärker hervor. Insgesamt wurde auch hier beobachtet, dass die Ströme abnahmen, was auf eine verringerte Kinetik schließen lässt. Zeitgleich wurde auch eine Zunahme des kathodischen bzw. anodischen UPD-Peaks beobachtet. Dies kann mit der vergrößerten Oberfläche der Elektrode durch die vorangegangenen PV-Experimente erklärt werden. Die Abnahme der Kinetik lässt sich auch deutlich an der berechneten Ladungsmenge festmachen: Diese nahm von 4,68 C auf 3,90 C ab, entsprechend einer umgesetzten Al-Menge von 0,44 bzw. 0,36 mg. Die Coulombeffizienz nahm hingegen etwas zu (98,4 auf 99,8 %), was mit einer Art Konditionierung durch elektrolytisch abgeschiedenes Al auf der Elektrode erklärt werden kann.

Das CV der Al-Abscheidung bzw. -Auflösung auf Al5083 ist in Abbildung 5-9b gezeigt. Im direkten Vergleich zeigen beide CVs keine großen Veränderungen, was auf eine unveränderte Kinetik schließen lässt. Im anodischen Scan wurden für beide CVs ein ausgeprägtes Plateau bei +100 bis +240 mV beobachtet, das auf eine diffusionskontrollierte Reaktion hindeutet. Bei sehr großen anodischen Überspannungen von etwa +430 bis +500 mV wurde eine leichte Zunahme des gemessenen Stroms beobachtet, was auf eine schnellere Kinetik in diesem Potentialbereich hindeutet. Auch mit Al5083 wurde ein, wenn auch etwas gering ausgeprägter, UPD-Peak bei +175 mV beobachtet. Die Verschiebung hin zu geringeren Überspannungen weist auf eine bevorzugte Abscheidung auf der Al5083-Oberfläche hin. Im kathodischen Scan wurde ebenfalls ein markantes Plateau bei -120 bis

–240 mV gemessen. Die Abnahme des Stroms bei größeren kathodischen Überspannungen lässt auf eine verringerte Kinetik der Al-Abscheidung schließen. Interessanterweise deuten die umgesetzten Ladungsmengen nicht darauf hin, dass die Kinetik messbar abgenommen hat, da sowohl vorher als auch nachher nahezu identische Ladungsmengen von 4,03 bzw. 4,01 C umgesetzt wurden, siehe Tabelle 5-6. Auch hier nahm die Coulombeffizienz etwas von 97,7 auf 98,9 % zu, was, wie bereits für reines Al diskutiert, durch eine Konditionierung der Oberfläche durch elektrolytisch abgeschiedenes Al bedingt ist.

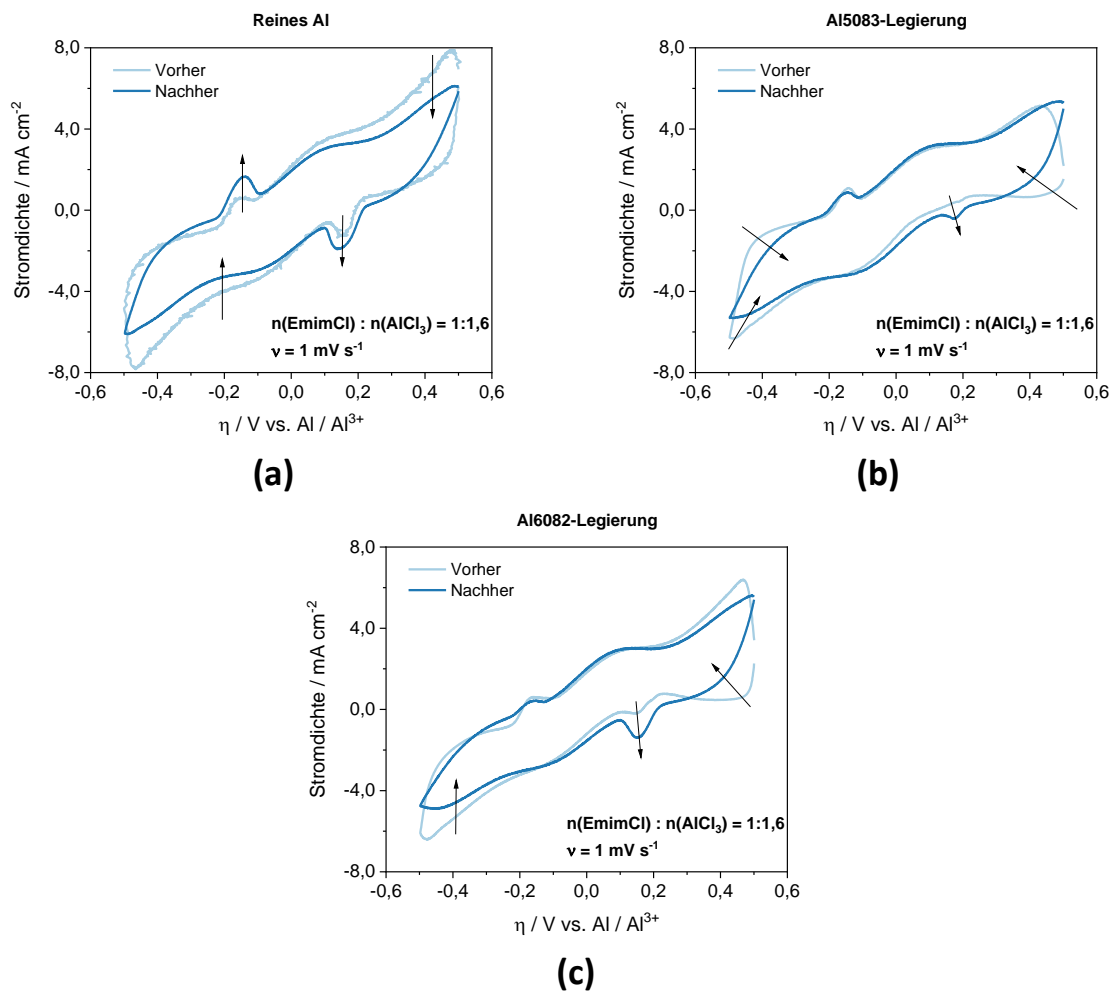


Abbildung 5-9 Zyklovoltammetrie-Experimente der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al (a), Al5083 Legierung (b) und Al6082 Legierung (c) in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$ . Die Experimente fanden in symmetrischen Zellen statt, beide Elektroden hatten einen  $\varnothing = 10 \text{ mm}$ .

Abbildung 5-9c zeigt das CV, dass mit Al6082 als Substratmaterial aufgenommen wurde. Hier wurde ein ausgeprägtes Plateau bei +100 bis +250 mV festgestellt was eine Diffusionskontrolle andeutet. Bei größeren anodischen Potentialen nahm der gemessene Strom wieder zu, was auf eine wie bereits für reines Al bzw. Al5083 beobachtete Änderung der Kinetik und/oder des Reaktionsmechanismus hindeutet. Die maximal gemessene Stromdichte am Umkehrpotential lag hier bei  $6,3 \text{ mA cm}^{-2}$ , was unter der von Reinem Al, aber über der von Al5083 liegt. Dies weist darauf hin, dass die Al-Auflösung hier kinetisch begünstigt ist. Nach den PV-Experimenten flachten der Stromanstieg und die gemessene Stromdichte ab und belegt auch hier wieder eine Zunahme der Diffusionskontrolle. Im kathodischen Scan wurde ein zunächst wenig ausgeprägter UPD-Peak bei +148 mV beobachtet, der nach den

PV-Experimenten deutlich ausgeprägter erscheint. Bei weiter kathodischeren Potentialen wurde eine Abnahme der maximalen Stromdichte beobachtet, was auch hier auf eine Abnahme der Kinetik weist. Ähnlich, wie es für Al5083 beobachtet wurde, zeigte die Auswertung der Ladungsmengen keine merkliche Abnahme der Kinetik, im Gegenteil: Es wurde sogar etwas mehr umgesetzt (Tabelle 5-6).

Ausgehend von den Beobachtungen deutet sich an, dass für  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,6$  die Al-Abscheidung & -Auflösung bevorzugt auf Reinem Al > Al5083 > Al6082 stattfindet.

*Tabelle 5-6 Berechnete Ladungsmenge, die während des CVs gemessen wurde und die dadurch umgesetzte Masse an elektrolytisch abgeschiedenen / aufgelöstem Al als Absolutwert, sowie berechnete Coulombeffizienz in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,6$ .*

Elektrode	Vorher			Nachher		
	C / A s	m(Al) / mg	Effizienz / %	C / A s	m(Al) / mg	Effizienz / %
<b>Reines Al</b>	4,68 ± 0,16	0,44 ± 0,01	98,4 ± 0,4	3,90 ± 0,67	0,36 ± 0,06	99,8 ± 0,2
<b>Al5083</b>	4,03 ± 0,32	0,38 ± 0,03	97,7 ± 1,4	4,01 ± 0,13	0,37 ± 0,01	98,9 ± 0,7
<b>Al6082</b>	3,79 ± 0,22	0,35 ± 0,02	97,1 ± 1,9	3,92 ± 0,21	0,37 ± 0,02	98,8 ± 0,5

### 5.3.2 Bestimmung der kinetischen Parameter der Al-Abscheidung & -Auflösung mittels gepulster Voltammetrie in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,6$

Abbildung 5-10a zeigt die berechnete Tafel-Auftragung von reinem Al in  $1 : 1,6 n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$ . Im Bereich geringer Überspannungen bis 45 mV wurde für die Al-Auflösung eine Tafel-Neigung von 81 mV experimentell bestimmt. Diese konnte einem chemischen RDS der Oxidation von Al in der Oxidationsstufe (+II) mit  $\nu = 3$  (siehe Tabelle 5-7) zugeordnet werden. Der theoretisch berechnete Wert für diesen RDS liegt bei 89 mV.

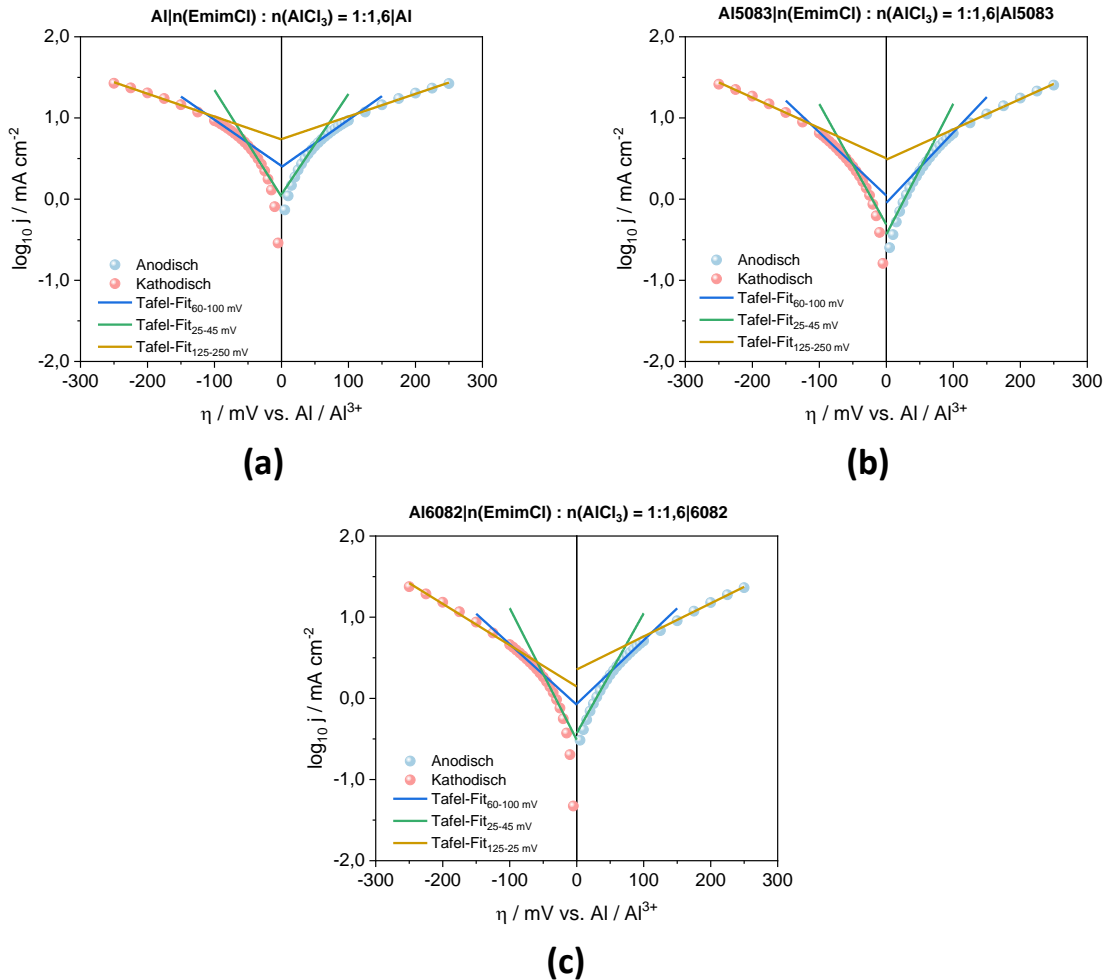


Abbildung 5-10 Tafel-Auftragungen von durchtrittskontrollierten Strömen auf reinem Al (a), Al5083 (b) und Al6082 (c) in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$ .

Für den kathodischen Ast wurde eine Tafel-Neigung von  $76 \text{ mV}$  bestimmt. Diese konnte einem elektrochemischen RDS zugeordnet werden, bei dem das zweiwertige Al zum monovalenten  $\text{Al}^+$  mit  $\nu = 3$  reduziert wird. Drei dieser  $\text{Al}^+$ -Spezies könnten in weiteren Schritten zwei metallische  $\text{Al}^0$  erzeugen und dem Gesamtprozess wieder ein dreiwertiges  $\text{Al}^{3+}$  zuführen (siehe Tabelle 5-7).

Im Bereich von moderaten Überspannungen von  $60\text{-}100 \text{ mV}$  wurden experimentelle Tafel-Neigungen von  $171$  bzw.  $174 \text{ mV}$  für die Al-Auflösung bzw. -Abscheidung bestimmt. Diese konnten chemischen Zwischenschritten zugeordnet werden, bei denen für die Al-Auflösung die Adsorption von einem Chlorid-Ion an ein bereits bestehendes  $\text{AlCl}_2^-$ -Anion der ratenbestimmende Schritt mit  $\nu = 3$  (theoretischer Wert  $177 \text{ mV}$ ) ist. Dies lässt sich durch Abstoßungseffekte der Ladungen erklären. In weiteren Schritten würde das entstehende  $\text{AlCl}_3^{(2-)}$  zu  $\text{AlCl}_3$  durch Abgabe von zwei Elektronen oxidiert werden. Für den kathodischen Schritt wurde der RDS der Abgabe von einem Chlorid-Ion von monovalentem  $\text{AlCl}^+$  unter Bildung von bivalentem  $\text{Al}^{2+}$  zugeordnet ( $\nu = 3$ , theoretischer Wert der Tafel-Neigung  $177 \text{ mV}$ ). In nachgelagerten Schritten wäre die Aufnahme von zwei Elektronen unter Bildung von metallischem  $\text{Al}^0$  die Folge. Die berechnete Austauschstromdichte liegt bei  $2,63$  bzw.  $2,74 \text{ mA cm}^{-2}$ , was auf eine schnellere Kinetik im Vergleich zu  $1:1,5 n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$  hindeutet. Dies erklärt auch die im Vergleich höheren Ströme aus den Zyklovoltammetrie-Experimenten. Die berechneten Ladungstransfer- bzw. Symmetriefaktoren liegen bei  $0,11$  bzw.  $0,66$ , die in guter Näherung den Daten aus der Literatur entsprechen.

Abbildung 5-10b zeigt die experimentell ermittelte Tafel-Auftragung von Al5083 in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$ . Im Bereich geringer Überspannungen wurden Tafel-Neigungen für die Al-Auflösung bzw. -Abscheidung von 64 bzw. 69 mV ermittelt. Diese konnten elektrochemischen RDS zugeordnet werden, siehe hierzu Tabelle 5-7. Die theoretische Tafel-Neigung für die anodische bzw. kathodische Teilreaktion lag hierbei bei 59 bzw. 71 mV. Bei der Al-Auflösung wird monovalentes  $\text{Al}^+$  zu bivalentem  $\text{Al}^{2+}$  oxidiert mit  $\nu = 2$ . Zwei der gebildeten  $\text{Al}^{2+}$  würden in nachfolgenden Schritten zu  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Al}^+$  disproportionieren. Das gebildete  $\text{Al}^+$  könnte nun o.g. Reaktionsschritt wieder zugeführt werden. Der ratenbestimmende Schritt der Al-Abscheidung entspricht der Reduktion von bivalentem  $\text{Al}^{2+}$  zu  $\text{Al}^+$  mit  $\nu = 3$ . Drei dieser gebildeten  $\text{Al}^+$  würden in nachfolgenden Schritten zu  $\text{Al}^{3+}$  und metallischem  $\text{Al}^0$  disproportionieren. Das gebildete  $\text{Al}^{3+}$  könnte im Nachgang dem gesamten Reduktionsprozess wieder zugeführt werden.

Im Bereich moderater Überspannungen von 60-100 mV wurden Tafel-Neigungen von 118 bzw. 121 mV für die Al-Auflösung bzw. -Abscheidung ermittelt. Diese konnten ebenfalls elektrochemischen RDS zugeordnet werden, siehe hierzu Tabelle 5-7. Der wahrscheinlichste RDS für die Al-Auflösung in diesem Potentialbereich ist die von metallischem  $\text{Al}^0$  zu monovalentem  $\text{Al}^+$ , während für die Al-Abscheidung die erstmalige Reduktion von adsorbiertem  $\text{AlCl}_3$  zu  $\text{AlCl}_3^-$  der ratenbestimmende Schritt ist. Die berechnete Austauschstromdichte lag hierbei bei 0,65 bzw. 0,70  $\text{mA cm}^{-2}$ , was etwa dem Faktor 3 von der in 1:1,5  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$  entspricht. Dies deutet darauf hin, dass die Kinetik auch auf Al5083 schneller verläuft als im Referenzsystem. Die berechneten Ladungstransferkoeffizienten bzw. Symmetriefaktoren entsprechen den Faktoren, die bereits in der Literatur beschreiben wurden und unterscheiden sich nur minimal mit dem Referenzsystem.

Die Tafel-Auftragung der Al-Auflösung bzw. -Abscheidung von 1:1,6  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$  auf Al6082 ist in Abbildung 5-10c gezeigt. Im Bereich von geringen Überspannungen bis 45 mV wurde für die Al-Abscheidung der gleiche ratenbestimmende Schritt wie auf Al5083 bestimmt. Die experimentell bestimmte Tafel-Neigung lag mit 66 mV sehr nah an dem von 64 mV, wie es mit Al5083 als Substrat gemessen wurde, siehe hierzu Tabelle 5-7 bzw. Abschnitt zu Al5083. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass es sich um den gleichen RDS handelt.

Tabelle 5-7 Übersicht experimentell bestimmter kinetischer Parameter der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al, Al5083 und Al6082 aus  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$ .

		Reines Al	Al5083	Al6082
Tafel-Neigung / mV Dek <sup>-1</sup>		25-45 mV Überspannung		
	Anodisch	81 ± 0	64 ± 2	66 ± 3
	Kathodisch	76 ± 0	69 ± 2	63 ± 1
RDS	Anodisch	$\text{AlCl}_{2,ad} + \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{AlCl}_{3,ad}^-$	$\text{Al}^+ \xrightarrow{\text{RDS}, v=2} \text{Al}^{2+} + e^-$ $2 \text{Al}^{2+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Al}^+$	$\text{Al}^+ \xrightarrow{\text{RDS}, v=2} \text{Al}^{2+} + e^-$ $2 \text{Al}^{2+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Al}^+$
	Kathodisch	$\text{Al}^{2+} + e^- \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{Al}^+$ $3 \text{Al}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 2 \text{Al}^0$	$\text{Al}^{2+} + e^- \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{Al}^+$ $3 \text{Al}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 2 \text{Al}^0$	$\text{Al}^{2+} + e^- \xrightarrow{\text{RDS}, v=2} \text{Al}^+$ $2 \text{Al}^+ \leftrightarrow \text{Al}^0 + \text{Al}^{2+}$

		Reines Al	Al5083	Al6082
Tafel-Neigung / mV Dek <sup>-1</sup>		60-100 mV Überspannung		
	Anodisch	171 ± 0	118 ± 14	134 ± 9
	Kathodisch	174 ± 3	121 ± 7	135 ± 5
RDS	Anodisch	$\text{AlCl}_{2,ad}^- + \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{AlCl}_{3,ad}^{2-}$	$\text{Al}^0 \xrightarrow{\text{RDS}} \text{Al}_{ad}^+ + e^-$	$\text{Al}^0 \xrightarrow{\text{RDS}} \text{Al}_{ad}^+ + e^-$
	Kathodisch	$\text{AlCl}_{ad}^+ \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{Al}_{ad}^{2+} + \text{Cl}^-$	$\text{AlCl}_{3,ad} + e^- \xrightarrow{\text{RDS}} \text{AlCl}_{3,ad}^-$	$\text{AlCl}_{3,ad} + e^- \xrightarrow{\text{RDS}} \text{AlCl}_{3,ad}^-$
$j_0 /$ mA cm <sup>-2</sup>	Anodisch	2,63 ± 0,21	0,65 ± 0,23	1,00 ± 0,21
	Kathodisch	2,74 ± 0,25	0,70 ± 0,35	1,05 ± 0,31
Ladungstransfer- Koeffizient $\alpha$	Anodisch	0,11	0,17	0,15
	Kathodisch	0,11	0,16	0,14
Symmetriefaktor $\beta$	Anodisch	0,66	0,50	0,44
	Kathodisch	0,66	0,51	0,57

		Reines Al	Al5083	Al6082
Tafel-Neigung / mV Dek <sup>-1</sup>		125-250 mV Überspannung		
	Anodisch	355 ± 5	232 ± 48	258 ± 39
	Kathodisch	354 ± 1	230 ± 51	243 ± 46
$j_0 /$ mA cm <sup>-2</sup>	Anodisch	5,78 ± 0,41	1,44 ± 0,13	2,31 ± 0,72
	Kathodisch	5,91 ± 0,66	1,45 ± 0,06	2,19 ± 0,95

Für die Al-Abscheidung wurde eine Tafel-Neigung von 63 mV ermittelt. Diese konnte ebenfalls einem elektrochemischen RDS mit  $\nu = 2$  (theor. Neigung 59 mV) zugeordnet werden. Hierbei wird bivalentes  $Al^{2+}$  zu monovalentem  $Al^+$  reduziert. Zwei dieser gebildeten  $Al^+$  könnten im Anschluss wieder zu bivalentem  $Al^{2+}$ , das dem Reduktionsprozess wieder zugeführt werden könnte, und metallischem  $Al^0$  disproportionieren.

Im Bereich von 60-100 mV Überspannungen wurden Tafel-Neigungen von 134 bzw. 135 mV für die Al-Auflösung bzw. -Abscheidung ermittelt. Diese wurden ebenfalls elektrochemischen RDS zugeordnet, siehe Tabelle 5-7. Die Austauschstromdichte wurde zu  $\approx 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  für beide Reaktionen ermittelt. Diese liegt etwa bei einem Drittel vom Vergleichssystem in 1: 1,5  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$ . Dies entspricht den Erwartungen, da sowohl die gemessenen Ströme als auch die umgesetzte Ladungsmenge im Referenzsystem signifikant höher waren. Die berechneten Ladungstransferkoeffizienten bzw. Symmetriefaktoren entsprechen in etwa denen, die auf Al5083 ermittelt wurden.

In Abbildung 5-11a-c sind Arrhenius-Auftragungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie gezeigt. Die berechneten Aktivierungsenergien sind für alle drei untersuchten Substrate in Tabelle 5-8 aufgelistet.

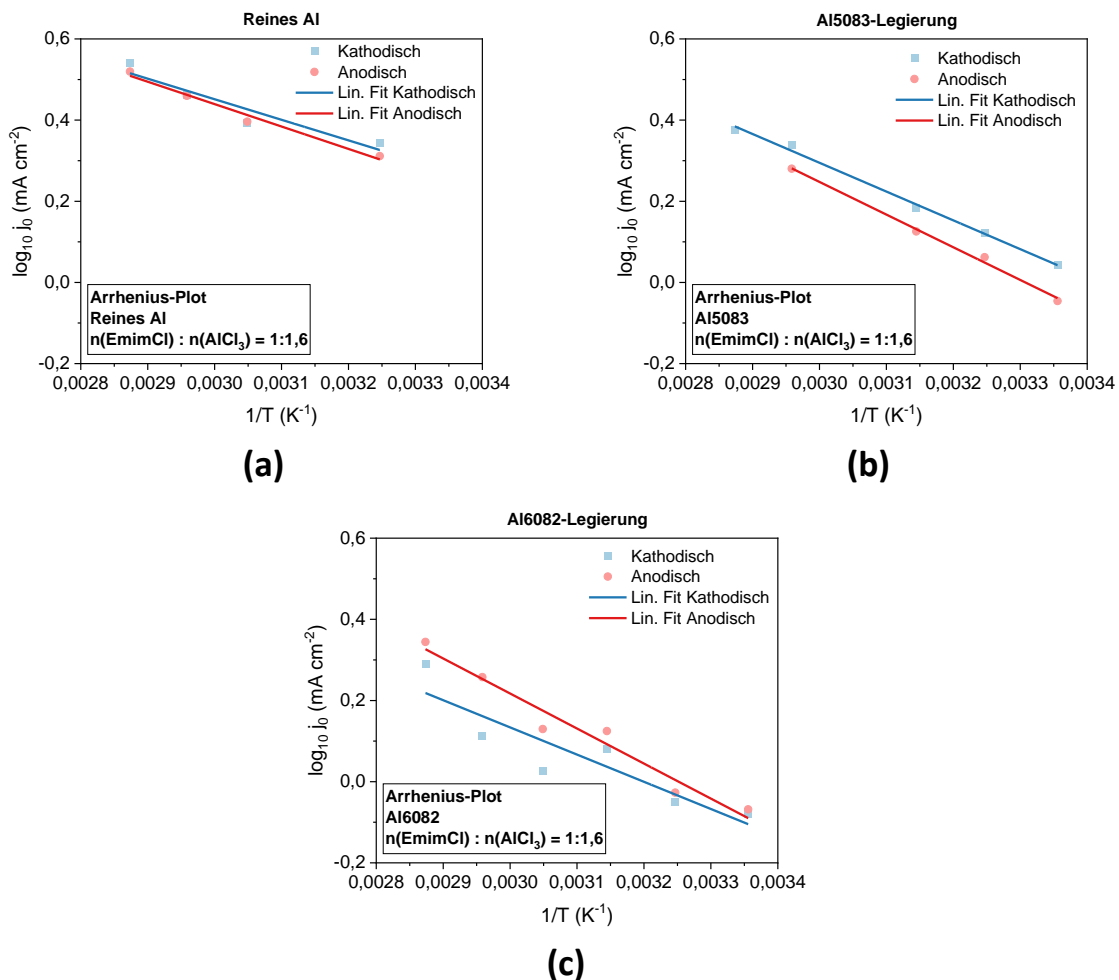


Abbildung 5-11 Arrhenius-Auftragungen der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al (a), Al5083 (b) und Al6082 (c) in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$ .

Die Aktivierungsenergien der Al-Auflösung bzw. -Abscheidung wurden für reines Al mit 13,3 bzw. 16,9  $\text{kJ mol}^{-1}$  berechnet. Diese Werte liegen deutlich unter denen, die im Referenzsystem ermittelt wurden (68,1 bzw. 67,9  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Dies bestätigt die bisherigen Beobachtungen und Daten, dass beide Teilreaktionen auf reinem Al deutlich schneller ablaufen können als im Referenzsystem mit 1:1,5  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$ . Ein vergleichbares Bild zeigt die Auswertung der Aktivierungsenergien mit Al5083-Substrat. Die ermittelten Werte lagen für die Al-Auflösung bei 11,4  $\text{kJ mol}^{-1}$  bzw. 16,6  $\text{kJ mol}^{-1}$  für die Al-Abscheidung. Auch diese Werte liegen deutlich unter denen des Referenzsystems (53,8 bzw. 52,1  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Auch hier lässt sich schlussfolgern, dass die Kinetik der reversiblen Al-Abscheidung bzw. -Auflösung auf Al5083 im Vergleich zum Referenzsystem schneller ist. Interessant ist, dass die ermittelten Aktivierungsenergien mit Al6082 als Substrat sich in 1:1,6  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$  nicht so signifikant unterscheiden wie mit den im Referenzsystem ermittelten Werten (12,5 bzw. 19,4  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), obwohl die Auswertung der Zyklovoltammogramme und der Austauschstromdichten einen Vorteil des Referenzsystems zeigte. Hier müssten weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden, um diese Beobachtung zu verifizieren. Auch könnten bisher unbekannte Fehlerquellen das Messergebnis beeinflusst haben.

Tabelle 5-8 Berechnete Aktivierungsenergien der Al Abscheidung / -Auflösung auf unterschiedlichen Elektrodensubstraten in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$ .

Elektrodensubstrat	Aktivierungsenergien / $\text{kJ mol}^{-1}$	
	Anodisch	Kathodisch
Reines Al	$13,3 \pm 0,3$	$16,9 \pm 1,1$
Al5083	$11,4 \pm 5,7$	$16,6 \pm 4,2$
Al6082	$13,6 \pm 4,4$	$12,4 \pm 0,6$

## 5.4 Kinetik der Al-Abscheidung & -Auflösung aus $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$ auf reinem Al, Al5083 und Al6082

### 5.4.1 Zyklovoltammetrie-Experimente

Abbildung 5-12a zeigt die CVs, die vor und nach den PV-Experimenten mit reinem Aluminium als Elektrodenmaterial aufgenommen wurden. Das CV, das vor den PV-Experimenten aufgenommen wurde, zeigt im Bereich von  $\pm 100 \text{ mV}$  einen symmetrischen Anstieg des Stromes. Ein derartiges Verhalten könnte auf die Anwesenheit von oberflächlich adsorbierten Spezies hinweisen. Bei Potentialen  $> 200 \text{ mV}$  (anodisch wie kathodisch) stieg der Strom bis zu  $8 \text{ mA cm}^{-2}$  an. Dies deutet auf eine allgemein beschleunigte Kinetik, ähnlich wie sie mit 1:1,6  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$  in Kapitel 5.3.1 beobachtet wurde. Das Maximum wurde bei Potentialen von etwa  $\pm 400 \text{ mV}$  erreicht. Die Peak-Separierung beträgt folglich etwa  $800 \text{ mV}$ , was auf eine stark ausgeprägte quasi-reversible Reaktion schließen lässt. Das CV, das nach den CV-Experimenten aufgenommen wurde, zeigt tendenziell eine Abnahme des gemessenen Stroms, insbesondere im eingangs erwähnten Potentialbereich von  $\pm 100 \text{ mV}$ . Die Abnahme des gemessenen Stroms deutet auf eine Abnahme der Kinetik hin. Dies bestätigt auch die Auswertung der umgesetzten Ladungsmengen (4,02 vs. 3,34 C, siehe Tabelle 5-9). Die Daten weisen darauf hin, dass das Aluminium durch die Experimente möglicherweise passiviert worden ist. Die Passivierung von Aluminium durch an der Oberfläche adsorbiertes  $\text{AlCl}_3$  in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:2$  wurde durch Böttcher et al. gezeigt.<sup>88</sup>

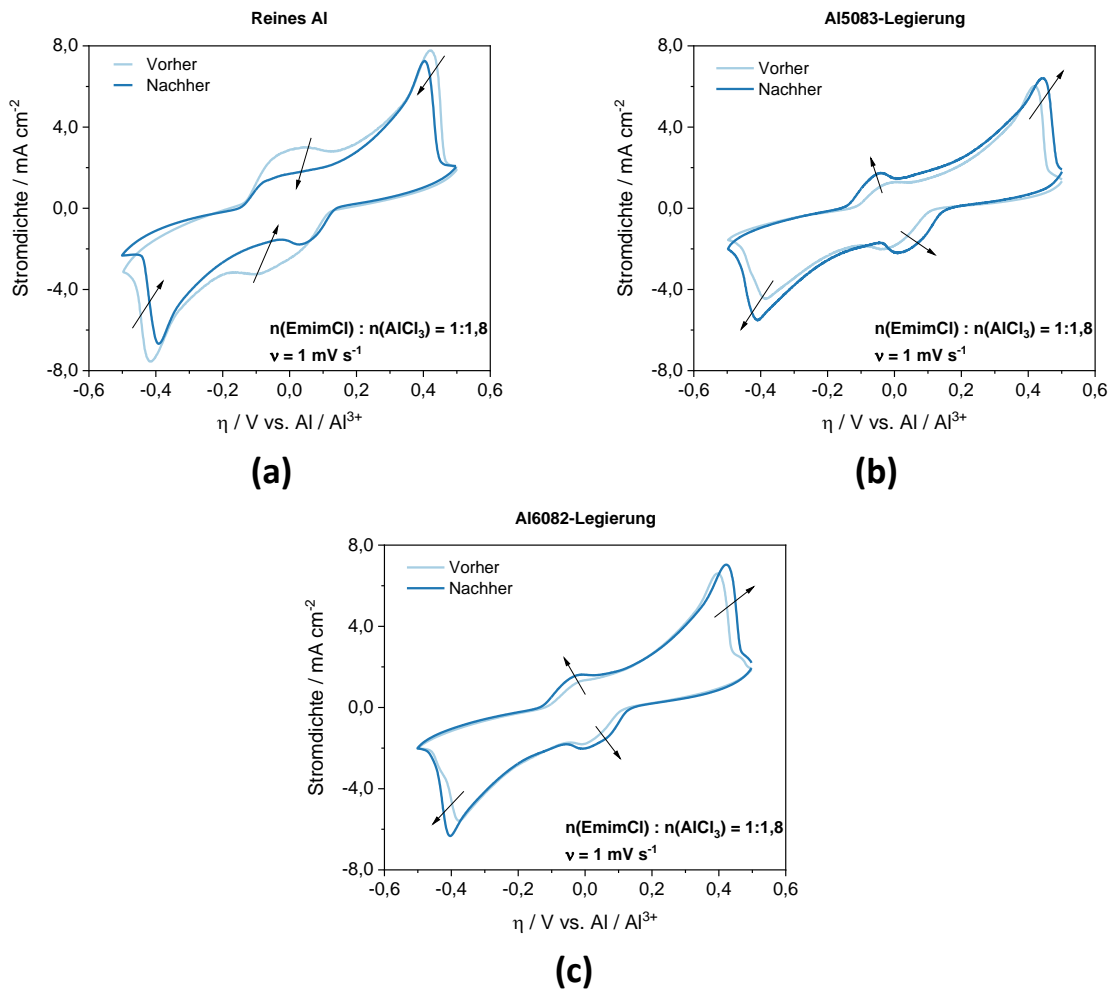


Abbildung 5-12 Zyklovoltammetrie-Experimente der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al (a), Al5083 Legierung (b) und Al6082 Legierung (c) in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$ . Die Experimente fanden in symmetrischen Zellen statt, beide Elektroden hatten einen  $\varnothing = 10 \text{ mm}$ .

Die Auswertung der CVs mit Al5083 als Elektrodenmaterial (Abbildung 5-12b) ergab im Vergleich zu den CVs, die mit reinem Al aufgenommen wurden, deutlich kleinere Ströme. So wurden am Maximum bei etwa  $\pm 400 \text{ mV}$  nur noch  $6 \text{ mA cm}^{-2}$  gemessen. Das CV besitzt dennoch eine gewisse Ähnlichkeit und unterscheidet sich signifikant von denen, die mit 1:1,5 bzw. 1:1,6  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$  gemessen wurden. Ursache hierfür könnte die im Vergleich deutlich höhere Konzentration an gelöstem  $\text{AlCl}_3$  sein. Zwischen beiden CVs gibt es keine größeren Unterschiede, jedoch wurde beobachtet, dass das CV, das nach den PV-Experimenten aufgenommen worden ist, tendenziell etwas höhere Ströme aufwies als das Eingangs-CV. Dies könnte dahingehend interpretiert werden, dass die Elektrodenoberfläche der Al5083-Legierung nun eine bevorzugte Al-Abscheidung & -Auflösung ermöglicht. Dies könnte durch Modifikation der Oberfläche oder durch die Freilegung von mehr aktiven Zentren durch das wiederholte Abscheiden & Auflösen erreicht worden sein. Dass die Kinetik der Al-Abscheidung & -Auflösung etwas zunahm, zeigt sich auch anhand der umgesetzten Ladungsmengen (2,68 vs. 3,17 C, siehe Tabelle 5-9) vor bzw. nach den PV-Experimenten.

Abbildung 5-12c zeigt die CVs, die mit Al6082 als Elektrodenmaterial aufgenommen wurden. Hierbei zeigte sich ein ähnliches Verhalten, wie es zuvor mit Al5083 beobachtet wurde, was auf einen vergleichbaren Mechanismus hindeutet. Jedoch ist hier die Änderung der Ströme vom Eingangs-CV zum End-CV deutlich geringer ausgeprägt. Dies deutet darauf hin, dass die Kinetik der Al-Abscheidung

respektive Al-Auflösung sich nicht signifikant verändert hat. Dies bestätigen auch die Auswertungen der umgesetzten Ladungsmengen (2,83 vs. 3,17 C, siehe Tabelle 5-9). Die gemessenen Ströme lagen jedoch über denen von Al5083, was auf eine allgemein schnellere Kinetik der Reaktionen mit Al6082 schließen lässt.

Tabelle 5-9 Berechnete Ladungsmenge, die während des CVs gemessen wurde und die dadurch umgesetzte Masse an elektrolytisch abgeschiedenem / aufgelöstem Al als Absolutwert sowie berechnete Coulombeffizienz in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$ .

Elektrode	Vorher			Nachher		
	C / A s	m(Al) / mg	Effizienz / %	C / A s	m(Al) / mg	Effizienz / %
Reines Al	4,02 ± 0,54	0,34 ± 0,05	97,9 ± 0,4	3,34 ± 0,12	0,31 ± 0,01	99,1 ± 1,3
Al5083	2,68 ± 0,13	0,25 ± 0,01	98,1 ± 0,5	3,17 ± 0,09	0,30 ± 0,01	99,1 ± 0,7
Al6082	2,83 ± 0,15	0,26 ± 0,01	96,8 ± 1,3	3,18 ± 0,29	0,30 ± 0,03	99,2 ± 0,5

#### 5.4.2 Bestimmung der kinetischen Parameter der Al-Abscheidung & -Auflösung mittels gepulster Voltammetrie in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$

Abbildung 5-13a zeigt die berechnete Tafel-Auftragung der Al-Abscheidung & -Auflösung in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$  auf reinem Al. Im Bereich geringer Überspannungen wurden Tafel-Neigungen von 74 bzw. 75 mV für die Al-Auflösung respektive Al-Abscheidung ermittelt. Diese Neigung konnte jeweils einem elektrochemischen RDS zugeordnet werden, bei dem das monovalente  $\text{Al}^+$  zum bivalentem  $\text{Al}^{2+}$  oxidiert bzw. reduziert wird mit  $\nu = 3$ . Die theoretische Tafel-Neigung für diesen Schritt liegt bei 71 mV. Das während der Al-Auflösung gebildete  $\text{Al}^{2+}$  könnte in nachfolgenden Schritten zu  $\text{Al}^{3+}$  und metallischem  $\text{Al}^0$  disproportionieren, siehe hierzu Tabelle 5-10. Der ratenbestimmende Schritt für die kathodische Reaktion ist die Reduktion von  $\text{Al}^{2+}$  zu  $\text{Al}^+$ . Drei der gebildeten  $\text{Al}^+$ -Spezies könnten in nachfolgenden Schritten analog zur Bildung von  $\text{Al}^{3+}$  und metallischem  $\text{Al}^0$  führen, wobei das gebildete  $\text{Al}^{3+}$  dem Reduktionsprozess wieder zugeführt werden könnte.

Im Bereich von moderaten Überspannungen von 60-100 mV wurden Tafel-Neigungen von 158 bzw. 164 mV für die Al-Auflösung respektive Al-Abscheidung ermittelt. Diese konnten, wie es auch für Al in  $1:1,6 n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$  bestimmt wurde, einem chemischen RDS zugeordnet werden (theor. Neigung 177 mV). Die berechnete Austauschstromdichte lag bei  $1,87 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $2,01 \text{ mA cm}^{-2}$ . Diese ist im Vergleich zu den in  $1:1,6 n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$  berechneten etwas geringer, was sich mit den Ergebnissen aus den CV-Experimenten deckt. Die berechneten Ladungstransferkoeffizienten bzw. Symmetriefaktoren sind vergleichbar aus den zuvor diskutierten Ergebnissen.

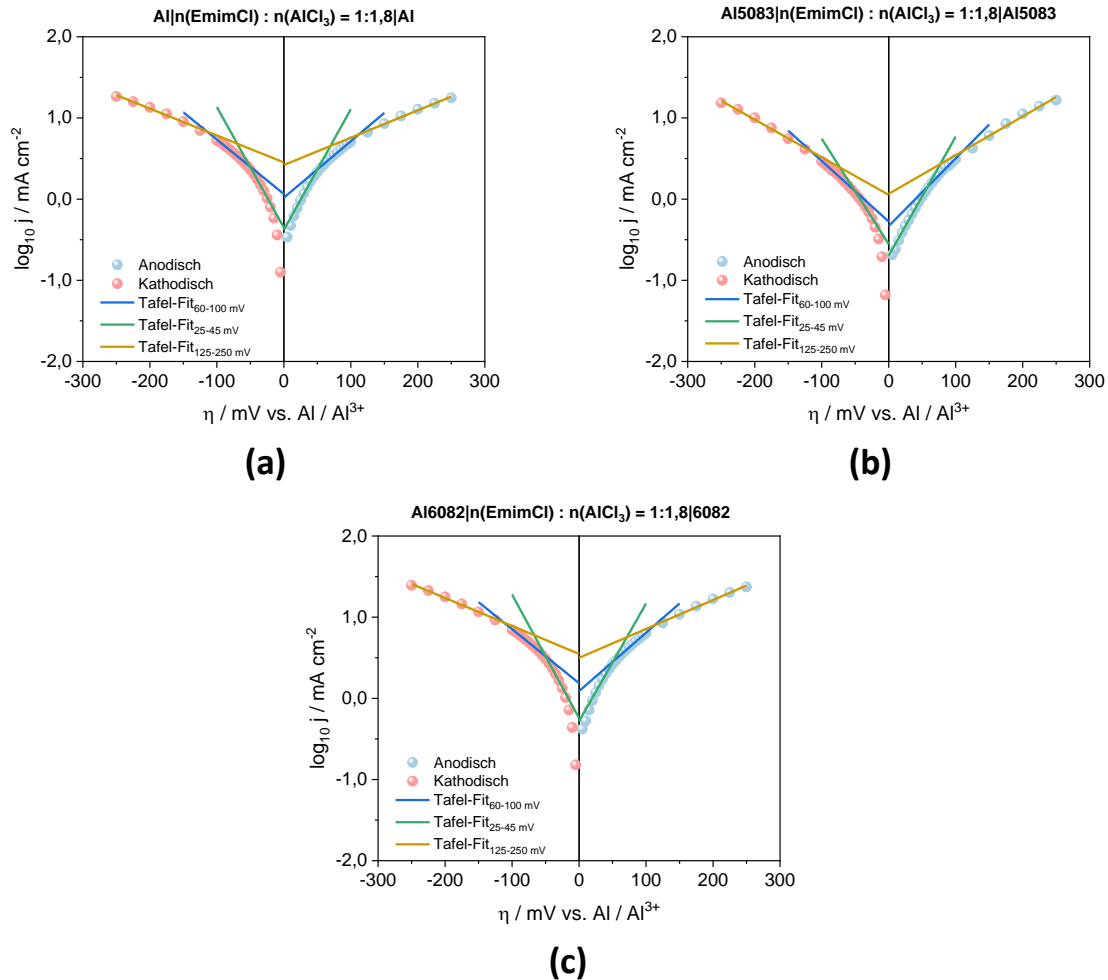


Abbildung 5-13 Tafel-Auftragungen von durchtrittskontrollierten Strömen auf reinem Al (a), Al5083 (b) und Al6082 (c) in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$ .

Abbildung 5-13b zeigt die berechneten Tafel-Auftragungen für die Al-Abscheidung & -Auflösung mit Al5083 als Elektrodenmaterial. Hier wurden im Bereich geringer Überspannungen Tafel-Neigungen von 59 bzw. 60 mV für die Auflösung respektive Al-Abscheidung ermittelt. Diese konnten für die Al-Auflösung einem elektrochemischen RDS zugeordnet werden, bei der das monovalente  $\text{Al}^+$  zu bivalentem  $\text{Al}^{2+}$  oxidiert wird mit  $\nu = 2$  (theor. Wert für diesen RDS liegt bei 59 mV). Zwei dieser gebildeten  $\text{Al}^{2+}$  Spezies könnten in einer nachgelagerten Reaktion zur  $\text{Al}^{3+}$  und zur  $\text{Al}^+$  Spezies disproportionieren, wobei das gebildete  $\text{Al}^+$  dem vorgelagerten Oxidationsprozess wieder zugeführt werden könnte. Ähnlich verhält es sich für den Reduktionsschritt, bei dem bivalentes  $\text{Al}^{2+}$  zur monovalenten  $\text{Al}^+$  Spezies mit  $\nu = 2$  reduziert wird (theor. Neigung ebenfalls 59 mV). Zwei der gebildeten  $\text{Al}^+$  könnten in einer nachgelagerten Reaktion zu  $\text{Al}^{2+}$  und metallischem  $\text{Al}^0$  disproportionieren und somit dem Reduktionsprozess weiter als  $\text{Al}^{2+}$  zurückgeführt werden.

Tabelle 5-10 Übersicht experimentell bestimmter kinetischer Parameter der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al, Al5083 und Al6082 aus  $n(\text{ErzmCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$ .

		Reines Al	Al5083	Al6082
		25-45 mV Überspannung		
Tafel-Neigung / mV Dek <sup>-1</sup>	Anodisch	74 ± 10	59 ± 6	80 ± 2
	Kathodisch	75 ± 11	60 ± 2	82 ± 1
RDS	Anodisch	$\text{Al}^+ \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{Al}^{2+} + e^-$ $3 \text{Al}^{2+} \leftrightarrow 2 \text{Al}^{3+} + \text{Al}^0$	$\text{Al}^+ \xrightarrow{\text{RDS}, v=2} \text{Al}^{2+} + e^-$ $2 \text{Al}^{2+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Al}^+$	$\text{Al}^+ \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{Al}^{2+} + e^-$ $3 \text{Al}^{2+} \leftrightarrow 2 \text{Al}^{3+} + \text{Al}^0$
	Kathodisch	$\text{Al}^{2+} + e^- \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{Al}^+$ $3 \text{Al}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 2 \text{Al}^0$	$\text{Al}^{2+} + e^- \xrightarrow{\text{RDS}, v=2} \text{Al}^+$ $2 \text{Al}^+ \leftrightarrow \text{Al}^0 + \text{Al}^{2+}$	$\text{Al}^{2+} + e^- \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{Al}^+$ $3 \text{Al}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 2 \text{Al}^0$

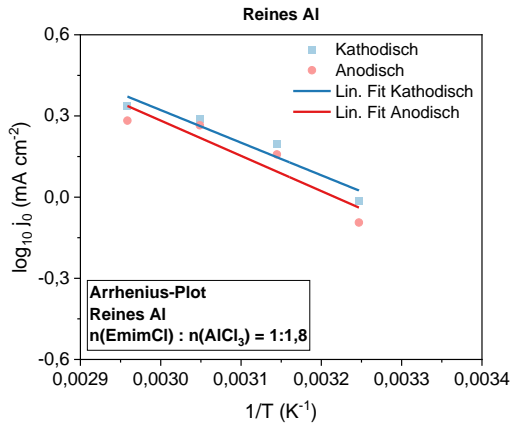
		Reines Al	Al5083	Al6082
		60-100 mV Überspannung		
Tafel-Neigung / mV Dek <sup>-1</sup>	Anodisch	158±20	103±11	151±4
	Kathodisch	164±21	115±7	177±2
RDS	Anodisch	$\text{AlCl}_{2,ad}^- + \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{AlCl}_{3,ad}^{2-}$	$\text{Al}^0 \xrightarrow{\text{RDS}} \text{Al}^+ + e^-$	$\text{AlCl}_{2,ad}^- + \text{Cl}^-$ $\xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{AlCl}_{3,ad}^{2-}$
	Kathodisch	$\text{AlCl}_{ad}^+ \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{Al}_{ad}^{2+} + \text{Cl}^-$	$\text{AlCl}_{3,ad} + e^- \xrightarrow{\text{RDS}} \text{AlCl}_{3,ad}^-$	$\text{AlCl}_{ad}^+ \xrightarrow{\text{RDS}, v=3} \text{Al}_{ad}^{2+} + \text{Cl}^-$
j <sub>0</sub> / mA cm <sup>-2</sup>	Anodisch	1,87 ± 1,17	0,24 ± 0,11	1,55 ± 0,11
Ladungstransfer- Koeffizient α	Kathodisch	2,01 ± 1,20	0,36 ± 0,11	1,71 ± 0,14
	Anodisch	0,13	0,19	0,13
Symmetriefaktor β	Kathodisch	0,12	0,17	0,11
	Anodisch	0,63	0,57	0,61
	Kathodisch	0,64	0,49	0,67

		Reines Al	Al5083	Al6082
		125-250 mV Überspannung		
Tafel-Neigung / mV Dek <sup>-1</sup>	Anodisch	316 ± 27	206 ± 15	309 ± 25
	Kathodisch	319 ± 25	213 ± 4	307 ± 15
j <sub>0</sub> / mA cm <sup>-2</sup>	Anodisch	4,12 ± 2,10	1,04 ± 0,23	3,57 ± 0,37
	Kathodisch	4,24 ± 1,99	1,18 ± 0,11	3,40 ± 0,21

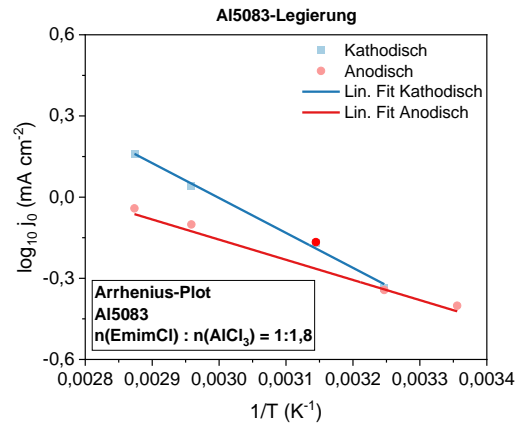
Bei moderaten Überspannungen von 60-100 mV wurde für die Al-Auflösung eine Tafel-Neigung von 103 mV ermittelt. Der wahrscheinlichste RDS in diesem Bereich ist die Oxidation von metallischem Al<sup>0</sup> zur monovalentem Al<sup>+</sup> Spezies. Für die kathodische Reaktion ist dementsprechend die Reduktion von adsorbiertem AlCl<sub>3</sub> zur Intermediatspezies AlCl<sub>3</sub><sup>-</sup> wahrscheinlich. Die berechnete Austauschstromdichte liegt bei 0,24 bzw. 0,36 mA cm<sup>-2</sup>, was die verringerte Kinetik aus den CV-Experimenten erklärt und unterstützt. Die berechneten Austauschstromdichten liegen zudem etwa bei 30 % von denen, die in 1:1,6 n(EmimCl) : n(AlCl<sub>3</sub>) ermittelt wurden, was zusätzlich den beobachteten Trend der abnehmenden Ströme aus den CV-Experimenten erklärt. Die berechneten Ladungstransferkoeffizienten / Symmetriefaktoren sind ähnlich wie die von reinem Al und vergleichbar mit den anderen Experimenten, siehe Tabelle 5-10.

Tafel-Auftragungen mit Al6082 als Elektrodenmaterial in n(EmimCl) : n(AlCl<sub>3</sub>) = 1:1,8 sind in Abbildung 5-13c gezeigt. Hier wurden im Bereich geringer Überspannungen Tafel-Neigungen von 80 bzw. 82 mV für die Al-Auflösung & -Abscheidung ermittelt. Diese konnten einem elektrochemischen RDS mit  $\nu = 3$  (theor. Wert der Neigung 71 mV) zugeordnet werden, siehe hierzu Tabelle 5-10. Es handelt sich aller Wahrscheinlichkeit nach um den gleichen RDS wie er auf reinem Al (siehe oben) beobachtet und diskutiert wurde. Ähnlich verhält es sich mit den gemessenen Tafel-Neigungen im Bereich moderater Überspannungen bis 100 mV; auch hier wurde aller Wahrscheinlichkeit nach der gleiche chemische RDS beobachtet wie auf reinem Al. Die berechneten Austauschstromdichten liegen bei 1,55 bzw. 1,71 mA cm<sup>-2</sup>. Die geringeren Austauschstromdichten könnten eine Erklärung für die aus den CV-Experimenten beobachtete verringerte Kinetik sein, obwohl sich die Austauschstromdichten nicht signifikant voneinander unterscheiden. Es sind weiterführende Studien notwendig, um die hier gezeigten Daten zu validieren.

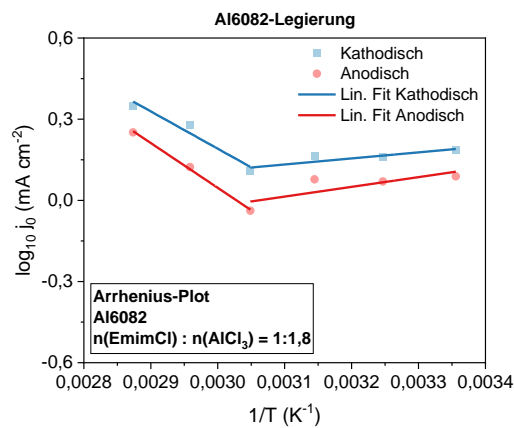
In Abbildung 5-14a-c sind die Arrhenius-Auftragungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie gezeigt. Die aus der Steigung errechneten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 5-11 zusammengefasst. So wurde für reines Al eine Aktivierungsenergie von 29,6 bzw. 24,7 kJ mol<sup>-1</sup> für die Al-Auflösung respektive Al-Abscheidung ermittelt. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie sie bereits in der Literatur veröffentlicht wurde, aber deutlich unter denen, die in 1:1,6 EmimCl ermittelt wurden (siehe Kapitel 5.3.2), was sich gut mit der verringerten Kinetik erklären lässt. Interessanterweise unterscheiden sich die Aktivierungsenergien mit Al5083 als Elektrodenmaterial in 1:1,8 EmimCl (14,6 bzw. 19,9 kJ mol<sup>-1</sup>), trotz der etwa 60 % geringeren Austauschstromdichten, nicht sonderlich von denen, die in 1:1,6 EmimCl ermittelt wurden. Da die Messwerte relativ stark schwanken, sollte den hier gelisteten Aktivierungsenergien keine allzu große Robustheit zugrunde gelegt werden. Vielmehr sollen die hier gezeigten Messwerte als eine Art Richtwert dienen, um dann in nachfolgenden Experimenten validiert zu werden.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 5-14 Arrhenius-Auftragungen der Al Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al (a), Al5083 (b) und Al6082 (c) in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$ .

Hervorzuheben ist die Beobachtung, dass die berechneten Aktivierungsenergien von Al6082 in 1:1,8 EmimCl gut vergleichbar sind, wie mit denen von reinem Al. Dies bestätigt den Eindruck aus den CV-Experimenten, dass in beiden Systemen eine vergleichbare Kinetik der Al-Auflösung respektive Abscheidung erwartet werden kann.

Tabelle 5-11 Berechnete Aktivierungsenergien der Al Abscheidung / -Auflösung auf unterschiedlichen Elektrodensubstraten in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$ .

Elektrodensubstrat	Aktivierungsenergien / kJ mol	
	Anodisch	Kathodisch
Reines Al	$29,6 \pm 6,5$	$24,7 \pm 2,2$
Al5083	$14,6 \pm 0,1$	$19,9 \pm 6,8$
Al6082	$23,8 \pm 8,6$	$23,7 \pm 0,5$

## 5.5 Zwischenfazit zur Kinetik der Al-Abscheidung & Auflösung

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse der Untersuchung der elektrochemischen Abscheidung & Auflösung von Aluminium wie folgt beurteilen:

- EIS-Messungen haben ergeben, dass die Al-Abscheidung der Al-Auflösung gegenüber kinetisch bevorzugt abläuft
- Die ratenbestimmenden Schritte der Al-Abscheidung & Auflösung auf den untersuchten Substraten (Al, Al5083 & Al6082) konnten in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  als auch für die Mischungsverhältnisse 1:1,6 und 1:1,8 experimentell bestimmt werden
- Durch Arrhenius-Auftragungen konnten zudem die Aktivierungsenergien der Al-Abscheidung & Auflösung für die jeweiligen Testsubstrate ermittelt werden
- Die Ergebnisse ergeben, dass das Substrat Al6082 ein vielversprechender Kandidat für die Anode in einer künftigen AIB ist (geringe Aktivierungsenergie, hohe Austauschstromdichte)

## 6 Ausblick & Zusammenfassung

Diese Dissertation beschäftigte sich eingehend mit der Entwicklung von neuartigen Kathodenmaterialien für die Aluminium-Ionen Batterie auf Basis von karbonisierten Xerogelen. Die hierbei mittels einer einfachen Kondensationsreaktion hergestellten Polymere wurden nach vorgelagerter Trocknung bei bis zu  $800\text{ }^\circ\text{C}$  karbonisiert und im Anschluss eingehend untersucht. Hierbei zeigte sich, dass bei hohen Katalysatorkonzentrationen (CXG500-2500) sich mehrheitlich mesoporöse Systeme ausbildeten, während bei Systemen mit geringerer Katalysatorkonzentration ausschließlich mikroporöse Kohlenstoffe erhalten wurden. Die Messung der Oberfläche ergab für alle Kohlenstoffe sehr große Oberflächen mit bis zu  $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  und Porenvolumen bis zu  $\sim 1\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  für den Kohlenstoff mit dem größten Anteil an Mesoporen (CXG500,  $\sim 80\%$ ). Die Röntgendiffraktometrie und Ramanspektroskopie von ausgewählten CXG-Kohlenstoffen (CXG500-2500) ergaben, dass es sich um amorphe Kohlenstoffe mit Kristallitgrößen von  $1\text{-}1,5\text{ nm}$  handelt und keine graphitischen Strukturen vorliegen. Dies äußerte sich auch in der verhältnismäßig geringen Leitfähigkeit von im Schnitt nur  $0,27\text{ S cm}^{-1}$ . Die elektrochemische Charakterisierung dieser Kohlenstoffe zeigte, dass die mehrheitlich mesoporösen Kohlenstoffe (insb. CXG500) die größte elektrochemische Aktivität aufwiesen, was sich bei näherer Betrachtung allerdings hauptsächlich auf Doppelschichtkapazitäten zurückführen ließ. Ein Bruchteil der gemessenen Kapazität konnte dennoch einer pseudokapazitiven Interkalationsreaktion zugeordnet werden, was in dieser Form so noch nicht bekannt war und somit zu einer neuen Errungenschaft führt. Sämtliche Kohlenstoffe, die hauptsächlich mikroporös waren, zeigten annähernd keine elektrochemische Aktivität. Diese Eigenschaft konnte mit der Unzugänglichkeit der Poren mit dem verwendeten Elektrolyten erklärt werden.

In einem zweiten Anlauf wurden unterschiedliche Naturgraphite auf ihre Eignung als mögliches Kathodenmaterial in der AIB hin untersucht. Hierbei ergab die Messung der spez. Oberfläche erwartungsgemäß deutlich geringere Werte im Vergleich zu den hochporösen Kohlenstoffen auf CXG-Basis (max.  $21,6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  vs.  $\sim 1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), jedoch im Vergleich dazu verhältnismäßig große Porendurchmesser von bis zu  $9\text{-}13\text{ nm}$  vs.  $\sim 6\text{ nm}$  für CXG500. Die Röntgendiffraktometrie ergab, dass es sich bei allen untersuchten Naturgraphiten um ein mischphasiges Graphit handelte, das zu  $66\text{-}63\%$  aus einer hexagonalen und zu  $34$  bzw.  $37\%$  aus einer rhombohedralen Phase bestand. Die Auswertung der Stapelhöhe & der lateralen Länge ergab, dass es sich um hochkristalline Graphite mit einer geringen Defektdichte handelte, was sich in einem hohen Graphitisierungsgrad von  $83\text{-}93\%$  zeigte. Die Ramanspektroskopie bestätigte die ersten Eindrücke, dass es sich um sehr reine und

hochkristalline Graphite handelte und durch Auswertung der Flächenverhältnisse der D- und G-Bande konnten die lateralen Ausdehnungen der Graphitkristallite in sehr guter Näherung bestätigt werden. Die hohe Kristallinität und Ordnung der Graphite spiegelte sich auch in einer um bis zu zwei Größenordnungen gesteigerten elektrischen Leitfähigkeit wider, wobei sich ein Kohlenstoff (engl. „natural-high-conductive“, NHC) mit einer Leitfähigkeit von bis zu  $19,3 \text{ S cm}^{-1}$  als besonders geeignet herausstellte. Die elektrochemische Charakterisierung von Aluminium-Ionen Batterien mit NHC als Kathodenmaterial stellte sich als herausforderndes Unterfangen heraus. Mittels Zyklovoltammetrie konnte die Ladungsspeicherung in Graphiten exemplarisch untersucht werden. Durch ex-situ XRD-Messungen konnte zudem ein Teil des Interkalationsmechanismus im vollgeladenen Zustand evaluiert werden. Durch gezielte Anpassungen der Ladeschlussspannungen, die die Überspannungen der Anodenseite berücksichtigten, konnte zudem eine signifikante Steigerung der Performance bis hin zu einer Entladestromstärke von  $2,0 \text{ A g}^{-1}$  erzielt werden, was ausgehend von einer spezifischen Kapazität von im Mittel  $85 \text{ mAh g}^{-1}$  einer Laderate von etwa  $24\text{C}$  bedeutet. Bei dieser Laderate & Entladerate konnten coulombsche & energetische Effizienzen von  $\sim 100$  bzw.  $80 \%$  erreicht werden, was einen signifikanten Unterschied zu bisher etablierten Batteriesystemen darstellt. Die Substitution von hochreinem Aluminium durch kostengünstige Aluminium-Legierungen erbrachte keinen signifikanten Einfluss in der Zell-Performance, wodurch ein weiterer Meilenstein erreicht wurde, da dies eine wichtige Erkenntnis auf dem Weg zu einer möglichen Kommerzialisierung einer künftigen Aluminium-Ionen Batterie darstellt. Langzeitmessungen bei Lade- und Entladestromdichten von  $1,0$  bzw.  $2,0 \text{ A g}^{-1}$ , etwa  $12\text{C}$  &  $24\text{C}$  entsprechend, ergaben, dass bei  $12\text{C}$  über  $1000$  volle Zyklen keine messbare Abnahme der Kapazität & der Wirkungsgrade festgestellt werden konnte ( $80\text{-}85 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $100 \%$  Coulomb- & Energieeffizienz von  $\sim 75 \%$ ). Bei höheren Laderaten von annähernd  $24\text{C}$ , einem vollen Lade- und Entladezyklus von  $5 \text{ min}$  entsprechend, wurde nach etwa  $2500\text{-}3000$  Zyklen ein fortschreitender Abfall der Kapazität und Energieeffizienz beobachtet. Nach  $10000$  Zyklen wurde, unabhängig vom verwendeten Anodenmaterial, eine Restkapazität von etwa  $30\text{-}35 \%$  des Ausgangswertes festgestellt. Die post-mortem-Analyse der Kathode zeigte, dass die Stapelhöhe um annähernd den gleichen Fehlbetrag, der der Kapazität entspricht, abgenommen hatte, was auf eine fortschreitende Delaminierung der Graphenschichten hindeutete. Außerdem konnte die eine direkt sichtbare Blockade des verwendeten Separators, die sich in einer Erhöhung des Zellwiderstandes bemerkbar machte, durch abgeschiedene Al & Al-Legierungsbestandteile festgestellt werden. Post-mortem Untersuchungen der Anode zeigten zusätzlich, dass sich die Oberfläche signifikant durch den alternierenden Abscheide- und Auflöse-Prozess veränderte und ein Abbau bzw. Aufbau von Vorzugsrichtungen des abgeschiedenen Aluminiums beobachtet werden konnte. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass Naturgraphite aufgrund ihrer Eigenschaften die wahrscheinlich beste Performance in künftigen Aluminium-Ionen Batterien zeigen werden. In dieser Arbeit wurde darüber hinaus erstmals gezeigt werden, dass durch Verwendung von kostengünstigen Al-Legierungen eine signifikante Reduzierung der Kosten einer möglichen Batterie erreicht werden kann, ohne Einbußen in puncto Performance hinnehmen zu müssen. Weiterer Forschungsbedarf besteht insbesondere in der Optimierung des Separators (hier besonderer Augenmerk auf die Minimierung der gezeigten Abscheideeffekte) und der Ladungsspeicherung bzw. Interkalation von Chloroaluminat in Graphit mittels in-operando-Techniken.

In Kapitel 5 wurden detaillierte Studien der Kinetik der Al-Abscheidung & Auflösung von Aluminium aus ionischen Flüssigkeiten auf Basis von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid und  $\text{AlCl}_3$  in drei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen ( $1:1,5$ ,  $1:1,6$  &  $1:1,8 \text{ n(EmimCl) : n(AlCl}_3)$ ) durchgeführt. In einem ersten Versuch wurden hierbei mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie der Nachweis erbracht, dass die ursprüngliche Aluminium-Oxid-Schicht sehr leicht aufgelöst werden kann und keinen signifikanten Einfluss auf die Abscheidung respektive Auflösung hat. Hierbei zeigte sich, im Standardelektrolyten von  $\text{n(EmimCl) : n(AlCl}_3) = 1:1,5$ ,

dass der Korrosionswiderstand von Al6082 deutlich größer als der von reinem Aluminium bzw. von Al5083 war ( $48 \text{ k}\Omega_{\text{Al6082}}$  vs.  $9,5 \text{ k}\Omega_{\text{Al}}$  bzw.  $6,3 \text{ k}\Omega_{\text{Al5083}}$ ). Interessanterweise wurde für Al5083 ein geringerer Korrosionswiderstand im Vergleich zu reinem Al festgestellt, was möglicherweise auf die Elektrodenmorphologie und die Anwesenheit von magnesiumreichen oberflächennahen Kristalliten zurückzuführen sein könnte. In höher konzentrierten Mischungen von  $n(\text{EmimCl}):n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$  bzw.  $1:1,8$  wurde ein signifikanter Abfall des Korrosionswiderstandes beobachtet, was auf eine deutlich gesteigerte Acidität der jeweiligen Elektrolyte zurückzuführen ist. So wurden in einer  $1:1,8$  Mischung im Vergleich zur  $1:1,5$  Mischung nur noch Korrosionswiderstände von  $3 \text{ k}\Omega_{\text{Al6082}}$ ,  $2,4 \text{ k}\Omega_{\text{Al}}$  und  $2,0 \text{ k}\Omega_{\text{Al5083}}$  gemessen. Durch nachgelagerte Zyklovoltammetrie-Experimente wurde die ursprüngliche native Oxid-Schicht aufgelöst, was deutlich verringerte Korrosionswiderstände zur Folge hatte (bis zu einem Faktor von  $\sim 1000$ ).

Die Zyklovoltammetrie-Experimente ergaben zudem, dass die Al-Abscheidung bzw. -Auflösung ein reversibler Prozess ist, da die berechneten coulombschen Wirkungsgrade im Schnitt bei 98-100 % lagen. Hier konnte bereits eine erste Abschätzung der Kinetik der Al-Abscheidung bzw. -Auflösung gemacht werden, wobei festgestellt wurde, dass die berechneten Ladungsmengen mit reinem Al-Substrat in allen untersuchten Elektrolytkonzentrationen am größten waren, was darauf hindeutet, dass die Kinetik beider Reaktionen auf diesem Substrat bevorzugt stattfindet. Als ebenfalls besonders geeignet hat sich die Al6082-Legierung herausgestellt, da die berechneten Ladungsmengen sich nur minimal von reinem Al unterschieden. Al5083 zeigte oftmals im direkten Vergleich zu reinem Al bzw. Al6082 eine verringerte Stromausbeute, das auf eine etwas schlechtere Kinetik hinwies. Dies könnte wiederum mit der Elektrodenmorphologie assoziiert werden.

Detailliertere Untersuchungen ergaben, dass insbesondere Al6082 im Standardelektrolyten von  $n(\text{EmimCl}):n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  einen Diffusionsgrenzstrom bei Potentialen  $> 200 \text{ mV}$  aufwies. Ein ähnliches Plateau wurde auch bei reinem Al & Al5083 beobachtet, jedoch weitaus weniger stark ausgeprägt und von einer weiteren nachgelagerten Reaktion überlagert. In höher konzentrierten Lösungen wurden ähnliche CVs erhalten, was auf einen ähnlichen Reaktionsmechanismus unabhängig vom verwendeten Substrat schließen lässt.

Interessant ist die Beobachtung, dass die umgesetzten Ladungsmengen mit steigender Elektrolytkonzentration abnahmen. Das wiederum müsste mit einer verringerten Aktivität eben dieser Elektrolyte assoziiert sein. Eine mögliche Erklärung könnte eine Art Passivierung der Elektrodenoberfläche mit oberflächlich adsorbiertem  $\text{AlCl}_3$  sein; hierzu sind allerdings noch weitere Studien notwendig, um abschließende Aussagen treffen zu können. Erste Hinweise hierzu lieferten die CVs in  $1:1,8$  Mischung, bei denen im Bereich von geringen Überspannungen von  $\pm 60 \text{ mV}$  Anzeichen für adsorbierte Elektrolytspezies gefunden wurden, was sich in der Ausbildung eines symmetrischen Stromverlaufs um das Ruhepotential äußerte.

Zur Bestimmung der kinetischen Parameter wie Austauschstromdichte, Tafel-Neigung & Aktivierungsenergie aus diffusions-bereinigten Tafel-Auftragungen wurde erfolgreich eine potentiostatische Pulsmethode angewendet. Die berechneten Austauschstromdichten spiegelten sehr gut die Kinetik aus den zuvor gemessenen Zyklovoltammetrie-Experimenten wider. Zudem konnte der wahrscheinlichste ratenbestimmende Schritt aus der Tafel-Neigung durch den Vergleich mit theoretischen Werten ermittelt werden. Hierbei zeigte sich, dass abhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial (Al, Al5083 oder Al6082) und verwendeter Elektrolytkonzentration entweder elektrochemische oder chemische Schritte die Gesamtreaktion dominieren. Durch Arrhenius-Auftragungen konnte zudem die Aktivierungsenergie beider Reaktionen in den jeweiligen Elektrolytmischungen studiert werden. Dabei wurde beobachtet, dass die Al-Legierungen Al5083 bzw.

Al6082 im Vergleich zu reinem Al eine gleichwertige oder sogar in Teilen verringerte Aktivierungsenergie aufwiesen.

Ergänzend wurden zuletzt galvanostatische Impedanzspektren bei variabler Stromdichte im Standardelektrolyten aufgenommen, da dieser Elektrolyt zum jetzigen Stand der meistgenutzte Elektrolyt in Aluminium-Ionen Batterien ist. Hierbei wurde beobachtet, dass die Al-Abscheidung im Vergleich zur Al-Auflösung kinetisch begünstigt ist. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, dass die Bereitstellung von freien Chlorid-Ionen aufgrund von thermodynamischen Gleichgewichten beschränkt ist. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Abscheidung von Aluminium auf Al-Legierungen bei geringen Stromdichten von  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  kinetisch begünstigt stattfindet und um den Faktor 5 geringere Widerstände zeigte ( $60,8 \Omega_{Al}$  vs.  $12,5 \Omega_{Al6082}$ ). Die Al-Auflösung hingegen scheint weniger stark beeinflusst zu sein. Hierbei wurde festgestellt, dass für reines Al und Al6082 zumindest vergleichbare Widerstände gemessen wurden ( $63,2 \Omega_{Al}$  bzw.  $51,7 \Omega_{Al6082}$ ), während es für Al5083 deutlich höhere Widerstände von  $90,3 \Omega$  waren. Ursache hierfür könnte wiederum die Elektrodenmorphologie und die Anwesenheit von magnesiumreichen Kristalliten sein. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei höheren Stromdichten von bspw.  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  beobachtet. Die Auflösung von Al von bzw. aus Al5083-Substrat besaß immer den höchsten Widerstand, unabhängig von applizierter Stromdichte. Offenbar scheint das Magnesium aus der Legierung die Al-Auflösung zu verhindern, das wiederum die höheren Widerstände erklären würde.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass die Substitution von hochreinem Aluminium durch kostengünstige Al-Legierungen nicht nur möglich ist, sondern im Falle von Al6082 auch kinetische Vorteile hat, da sowohl die Al-Abscheidung & -Auflösung kinetisch nicht signifikant benachteiligt ist und somit dieses Material eine gute und kostengünstige Alternative zu hochreinem Al in der Aluminium-Ionen Batterie darstellt.

## 7 Summary

This dissertation dealt extensively with the development of novel cathode materials for aluminum-ion batteries based on carbonized xerogels. The polymers produced here by a simple condensation reaction were carbonized after pre-drying at up to  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  and subsequently investigated in detail. It was found that at high catalyst concentrations (CXG500 2500), predominantly mesoporous systems formed, while systems with lower catalyst concentrations yielded exclusively microporous carbons. Surface measurements revealed very large surface areas for all carbons of up to  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and pore volumes of up to  $\sim 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  for the carbon with the highest proportion of mesopores (CXG500,  $\sim 80\%$ ). X-ray diffraction and Raman spectroscopy of selected CXG carbons (CXG500 2500) showed that they were non-graphitic carbons with crystallite sizes of  $1 - 1.5 \text{ nm}$  and that no graphitic structures were present. This was also reflected in the relatively low conductivity of only  $0.27 \text{ S cm}^{-1}$  on average. The electrochemical characterization of these carbons showed that the predominantly mesoporous carbons (especially CXG500) exhibited the highest electrochemical activity, which, upon closer examination, could primarily be attributed to double-layer capacitances. Nevertheless, a fraction of the measured capacity could still be attributed to a pseudocapacitive intercalation reaction, which had not been known in this form before, leading to a new achievement. All carbons that were primarily microporous showed almost no electrochemical activity. This property could be explained by the inaccessibility of the pores with the electrolyte used.

In a second attempt, various natural graphites were examined for their suitability as potential cathode materials in AIB. The measurement of the specific surface area yielded, as expected, significantly lower

values compared to the highly porous carbons based on CXG (max.  $21.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  vs.  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), but in comparison showed relatively large pore diameters of up to  $9 - 13 \text{ nm}$  vs.  $6 \text{ nm}$  for CXG500. X-ray diffraction revealed that all examined natural graphites were mixed-phase graphites, consisting of  $63 - 66 \%$  hexagonal and  $37 - 34 \%$  rhombohedral phases. The evaluation of the stacking height and lateral length indicated that they were highly crystalline graphites with a low defect density, as evidenced by a high degree of graphitization of  $83 - 93 \%$ . Raman spectroscopy confirmed the initial impressions that they were very pure and highly crystalline graphites, and by evaluating the area ratios of the D and G bands, the lateral extensions of the graphite crystallites could be confirmed very accurately. The high crystallinity and order of the graphites was also reflected in an increase in electrical conductivity by up to two orders of magnitude, with one carbon (natural high conductive, NHC) showing a conductivity of up to  $19.3 \text{ S cm}^{-1}$  as particularly suitable. The electrochemical characterization of aluminum-ion batteries using NHC as cathode material turned out to be a challenging endeavor. Using cyclic voltammetry, charge storage in graphites was examined exemplarily. Additionally, ex situ XRD measurements were able to evaluate part of the intercalation mechanism in the fully charged state. By specifically adjusting the charging end voltages, taking into account the overpotentials on the anode side, a significant increase in performance was achieved, reaching a discharge current density of  $2.0 \text{ A g}^{-1}$ , which corresponds to a specific capacity of an average of  $85 \text{ mAh g}^{-1}$  at a charge rate of about  $24C$ . At this charge and discharge rate, coulombic and energy efficiencies of  $\sim 100 \%$  and  $80 \%$ , respectively, were achieved, representing a significant difference compared to previously established battery systems. The substitution of high-purity aluminum with cost-effective aluminum alloys had no significant impact on cell performance, marking another milestone, as this constitutes an important finding on the way to the potential commercialization of a future aluminum-ion battery. Long-term measurements at charge and discharge current densities of  $1.0$  and  $2.0 \text{ A g}^{-1}$ , corresponding to about  $12C$  and  $24C$ , respectively, showed that at  $12C$ , over  $1000$  full cycles, no measurable decrease in capacity and efficiencies was observed ( $80 - 85 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $\sim 100 \%$  coulombic and energy efficiency of  $\sim 75 \%$ ). At higher charge rates of nearly  $24C$ , corresponding to a full charge and discharge cycle of  $5$  minutes, a progressive decline in capacity and energy efficiency was observed after about  $2500-3000$  cycles. After  $10,000$  cycles, regardless of the anode material used, a residual capacity of about  $30 - 35 \%$  of the initial value was detected. The post-mortem analysis of the cathode showed that the stacking height had decreased by nearly the same amount as the capacity loss, indicating a progressive delamination of the graphene layers. Additionally, a directly visible blockage of the used separator, which manifested itself in an increase in cell resistance, could be attributed to deposited aluminum and aluminum alloy components. Post-mortem examinations of the anode also showed that the surface changed significantly due to the alternating deposition and dissolution process, and a degradation or formation of preferential directions of the deposited aluminum could be observed. In summary, it was shown that natural graphites are likely to exhibit the best performance in future aluminum-ion batteries due to their properties. Furthermore, this work demonstrated for the first time that using cost-effective aluminum alloys can achieve a significant reduction in the costs of a potential battery without compromising performance. Further research is needed, particularly in optimizing the separator (with a special focus on minimizing the observed deposition effects) and the charge storage or intercalation of chloroaluminate in graphite using in operando techniques.

In Chapter 5, detailed studies of the kinetics of aluminum deposition and dissolution from ionic liquids based on 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride and  $\text{AlCl}_3$  in three different mixing ratios ( $1:1.5$ ,  $1:1.6$  &  $1:1.8$   $n(\text{EmimCl}): n(\text{AlCl}_3)$ ) were conducted. In a first attempt, it was demonstrated using electrochemical impedance spectroscopy that the original aluminum oxide layer can be dissolved very easily and has no significant influence on the deposition or dissolution. It was shown that in the standard electrolyte of  $n(\text{EmimCl}): n(\text{AlCl}_3) = 1:1.5$ , the corrosion resistance of Al6082 was significantly

greater than that of pure aluminum or Al5083 ( $48\text{ k}\Omega_{\text{Al6082}}$  vs.  $9.5\text{ k}\Omega_{\text{Al}}$  or  $6.3\text{ k}\Omega_{\text{Al5083}}$ ). Interestingly, a lower corrosion resistance was observed for Al5083 compared to pure aluminum, which may be due to the electrode morphology and the presence of magnesium-rich surface-near crystallites. In higher concentrated mixtures of  $n(\text{EmimCl}): n(\text{AlCl}_3) = 1:1.6$  or  $1:1.8$ , a significant drop in corrosion resistance was observed, attributed to a significantly increased acidity of the respective electrolytes. In a  $1:1.8$  mixture, only corrosion resistances of  $3.0\text{ k}\Omega_{\text{Al6082}}$ ,  $2.4\text{ k}\Omega_{\text{Al}}$ , and  $2.0\text{ k}\Omega_{\text{Al5083}}$  were measured compared to the  $1:1.5$  mixture. Subsequent cyclic voltammetry experiments dissolved the original native oxide layer, resulting in significantly reduced corrosion resistances (up to a factor of  $\sim 1000$ ).

The cyclic voltammetry experiments also showed that aluminum deposition and dissolution is a reversible process, as the calculated coulombic efficiencies averaged  $98 - 100\%$ . A first estimate of the kinetics of aluminum deposition and dissolution could be made, revealing that the calculated charge amounts with pure aluminum substrate were largest in all studied electrolyte concentrations, indicating that the kinetics of both reactions preferentially occur on this substrate. The Al6082 alloy also proved to be particularly suitable, as the calculated charge amounts differed only minimally from pure aluminum. Al5083 often displayed reduced current yields compared to pure aluminum or Al6082, indicating somewhat poorer kinetics. This could again be associated with the electrode morphology.

More detailed investigations revealed that especially Al6082 in the standard electrolyte of  $n(\text{EmimCl}): n(\text{AlCl}_3) = 1:1.5$  exhibited a diffusion-limited current at potentials  $> 200\text{ mV}$ . A similar plateau was also observed for pure aluminum and Al5083, but much less pronounced and overlapped by another subsequent reaction. In more concentrated solutions, similar CVs were obtained, suggesting a similar reaction mechanism regardless of the substrate used.

Interestingly, it was observed that the charge amounts transferred decreased with increasing electrolyte concentration. This could be associated with a reduced activity of these electrolytes. A possible explanation could be a type of passivation of the electrode surface with surface-adsorbed  $\text{AlCl}_3$ ; however, further studies are necessary to make conclusive statements. Initial indications were provided by the CVs in the  $1:1.8$  mixture, where signs of adsorbed electrolyte species were found in the range of low overpotentials of  $\pm 60\text{ mV}$ , which manifested in the formation of a symmetrical current profile around the rest potential.

To determine kinetic parameters such as exchange current density, Tafel slope, and activation energy from diffusion-corrected Tafel plots, a potentiostatic pulse method was successfully applied. The calculated exchange current densities reflected the kinetics from the previously measured cyclic voltammetry experiments very well. Furthermore, the most likely rate-determining step could be identified from the Tafel slope by comparing it with theoretical values. It was shown that depending on the electrode material used (Al, Al5083, or Al6082) and the electrolyte concentration, either electrochemical or chemical steps dominate the overall reaction. Through Arrhenius plots, the activation energy of both reactions in the respective electrolyte mixtures could also be studied. It was observed that the aluminum alloys Al5083 and Al6082 exhibited equivalent or even partially reduced activation energy compared to pure aluminum.

Finally, galvanostatic impedance spectra were recorded at variable current densities in the standard electrolyte, as this electrolyte is currently the most commonly used electrolyte in aluminum-ion batteries. It was observed that aluminum deposition is kinetically favored compared to aluminum dissolution. A possible reason for this could be that the availability of free chloride ions is limited due to thermodynamic equilibria. Furthermore, it was determined that deposition of aluminum on aluminum alloys occurs kinetically favorably at low current densities of  $0.1\text{ mA cm}^{-2}$ , showing lower

---

resistances up to a factor of 5 ( $60.8 \Omega_{Al}$  vs.  $12.5 \Omega_{Al6082}$ ). In contrast, the dissolution of aluminum seems to be less affected. It was found that comparable resistances were measured for pure aluminum and Al6082 ( $63.2 \Omega_{Al}$  and  $51.7 \Omega_{Al6082}$ ), while significantly higher resistances of  $90.3 \Omega$  were observed for Al5083. The cause of this could again be related to the electrode morphology and the presence of magnesium-rich crystallites. A similar behavior was also observed at higher current densities, for example,  $1.0 \text{ mA cm}^{-2}$ . The dissolution of aluminum from or out of the Al5083 substrate consistently exhibited the highest resistance, regardless of the applied current density. Apparently, magnesium from the alloy seems to prevent aluminum dissolution, which would explain the higher resistances.

In summary, it was found that the substitution of high-purity aluminum with cost-effective aluminum alloys is not only possible but also offers kinetic advantages in the case of Al6082, as neither aluminum deposition nor dissolution is significantly disadvantaged, making this material a good and cost-effective alternative to high-purity aluminum in aluminum-ion batteries.

## 8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1 Aktuelle und prognostizierte Nachfrage von Lithium-Ionen Batterien nach Anwendergebiet. <sup>1</sup> .....	1
Abbildung 1-2 Verteilung der globalen Förderraten von ausgewählten Rohstoffen nach Produktionsländern. <sup>3-9</sup> .....	3
Abbildung 1-3 Beispielhafte Darstellung des Entladeprozesses einer kohlenstoff-basierten AIB.....	7
Abbildung 1-4 Berechnete theoretische Chloroaluminat-Konzentration von $c(\text{AlCl}_4^-)$ und $c(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ bei unterschiedlicher Elektrolytzusammensetzung. ....	7
Abbildung 2-1 Schematische Darstellung der Nernst'schen Diffusionsschicht mit Konzentrationsprofil (a) und Einfluss der Polarisationsdauer auf das Konzentrationsprofil (b).....	12
Abbildung 2-2 Berechnete Strom-Spannungskurven für gemischt diffusions- und durchtrittskontrollierte Reaktionen (a) und in der halblogarithmischen Darstellung (b). Die schwarzen Kurven zeigen eine reine durchtrittskontrollierte Reaktion. ....	14
Abbildung 2-3 Schematischer Ablauf der Metallauflösung (a-c) und -abscheidung (d-f) von/auf einer Elektrodenoberfläche.....	17
Abbildung 2-4 Schematischer Aufbau für die Zyklovoltammetrie. Die (elektro)chemischen Reaktionen finden jeweils an der Arbeits- und Gegenelektrode statt. Die Referenzelektrode ist stets stromlos und dient zur Einstellung oder Messung des Potentials der Arbeitselektrode.....	18
Abbildung 2-5 Angelegte Potentialänderung über der Zeit einer Arbeitselektrode während eines Zyklovoltammetrie-Experiments (a), simuliertes Zyklovoltammogramm einer Nernst'schen reversiblen Reaktion (b) und einer quasireversiblen Reaktion (c). Die Simulation wurde mittels der Software EC-Lab (CV-SIM) der Firma Biologic durchgeführt.....	19
Abbildung 2-6 Stromdichte-Zeit-Verlauf in Abhängigkeit der Zeit $t$ (a) und Cottrell-Auftragung der relativen Stromdichte gegen $t - 0,5$ (b). ....	21
Abbildung 2-7 Beispielhafte Darstellung zur Auswertung von einer gepulsten Voltammetrie-Sequenz und Ermittlung des durchtrittskontrollierten Stroms (a) und aus diesen Werten ermittelte Tafelauftragung (b).....	22
Abbildung 2-8 Schematische Darstellung eines Ersatzschaltbildes einer beliebigen Elektrode in einem beliebigen Elektrolyten und zugehöriger Elektrodenprozesse. ....	23
Abbildung 2-9 Darstellungsformen von Impedanzspektren einer durchtrittskontrollierten Reaktion in der Nyquist- (a) und Bode-Darstellung (b). ....	24
Abbildung 2-10 Schematische Darstellung einer diffusionskontrollierten Reaktion mit einem Warburg-Element für lineare Diffusion bestimmter Länge ( $M_\alpha$ ) in der Nyquist-Darstellung (a) und Bode-Darstellung (b). ....	25
Abbildung 2-11 Schematische Darstellung der Energiediagramme für Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung. <sup>120</sup> .....	27
Abbildung 2-12 Beispielhaftes Ramanspektrum von natürlichem Graphit (NHC = Natural High-Conductive Graphite) mit einem 532 nm Laser aufgenommen.....	28
Abbildung 2-13 Exemplarische Darstellung eines Graphit-Kristallits mit lateraler Ausdehnung ( $L_A$ , orange gestrichelte Linie) und punktuellen Defekten innerhalb (blaue Kreise). Der Abstand zwischen den Punktdefekten ist mit ( $L_D$ , grüne Linie) gekennzeichnet. ....	29
Abbildung 2-14 Kristallstruktur von hexagonalem Graphit mit den Zellparametern $a = 2,456 \text{ \AA}$ und $c = 6,696 \text{ \AA}$ . Die Darstellung erfolgte mittels VESTA®. ....	30
Abbildung 2-15 Entstehung von Röntgenstrahlung im Bohr'schen Atommodell (a) und schematische Darstellung eines Röntgenspektrums (b). <sup>172</sup> .....	32

Abbildung 3-1 Beispiel einer sprühbeschichteten Kathode. ....	34
Abbildung 3-2 Beispiel einer Messzelle vom Typ "Gerade", wie sie in Zykliserversuchen angewandt wurde (a). Der schematische Aufbau (b) sowie eine Messzelle vom Typ "T-Zelle", welche für Halbzellen-Messungen genutzt wurde (c) und dem schematischen Aufbau (d).....	35
Abbildung 3-3 Schematische Darstellung der Zyklisierung von getesteten Al-Batterien.....	36
Abbildung 3-4 Exemplarische Darstellung des verwendeten Pulsprogramms, das die applizierten potentiostatischen Pulse darstellt. ....	37
Abbildung 3-5 Synthetisierte Resorcinol-Formaldehyd-Xerogele mit unterschiedlichen R/C-Verhältnissen .....	38
Abbildung 4-1 Isothermen von synthetisierten CXG (a), Porengrößenverteilung in Bezug auf das kumulative Porenvolumen (b), differentielle Porengrößenverteilung von ausgewählten CXG-Verhältnissen im mikroporösen (c) und mesoporösen Bereich (d), Vergleich der mikro- und mesoporösen Porenvolumina und -oberflächen (e) und relativer Anteil an mikro- und mesoporösen Porenvolumina in Bezug auf ausgewählte CXG-Verhältnisse (f).....	44
Abbildung 4-2 DTA-Aufnahme von R/C 500 in Ar bei 10 K/min Heizgradient von Raumtemperatur bis 1200 °C.....	45
Abbildung 4-3 Röntgendiffraktogramm von ausgewählten CXG-Partikeln.....	47
Abbildung 4-4 Schematische Darstellung der E <sub>2g</sub> -Symmetrieschwingung der G-Bande in Ramanspektren (a), der defekt-induzierten A <sub>1g</sub> -Schwingung (b), normalisierte Ramanspektren von CXG500-2500 bei 532 nm Anregungswellenlänge (c), sowie Peaklagen und Halbwertsbreiten der G- und D-Peaks als Funktion vom CXG-Verhältnis (d).....	49
Abbildung 4-5 Hochaufgelöste HR-SEM-Bilder von CXG500-2500 (a-f) bei 15k Vergrößerung. ....	53
Abbildung 4-6 Exemplarische Darstellung der Orbitalverteilung von Kohlenstoff (a), schematische Darstellung von hexagonalem Graphit mittels Vesta und den Gitterparametern $a = b = 2,465 \text{ \AA}$ und $c = 6,721 \text{ \AA}$ (b) und gemessene Leitfähigkeit und Dichten von ausgewählten CXG (c). ....	54
Abbildung 4-7 Isothermen von Mikrographit, sphärischem Graphit und hochleitendem Naturgraphit mit Argon bei 87 K (a), Porengrößenverteilung im Mikro- & Mesoporenbereich (b) und Porengrößenverteilung im rein mesoporösen Bereich (c). ....	56
Abbildung 4-8 Röntgendiffraktogramm des (002)-Reflex von MG, SG und NHC (a) und vom Fingerprintbereich zwischen 40-80° (b), Hexagonales Graphit mit ABAB-Schichtfolge (c) und Rhomboedrisches Graphit mit ABCABC-Schichtfolge (d). ....	59
Abbildung 4-9 Ramanspektren aufgenommen bei 532 nm und angefittet mittels Lorentz-Funktion von MG (a), SG (b) und NHC (c). ....	61
Abbildung 4-10 Hochaufgelöste HR-SEM-Aufnahmen von Mikrographit MG (a+b), sphärischem Graphit SG (c+d) und natürlich hochleitendem Naturgraphit NHC (e+f). ....	64
Abbildung 4-11 Zykelvoltageammogramm von CXG350-2500 in $nEmimCl : nAlCl_3 = 1 : 1,5$ bei 1 mV s <sup>-1</sup> mit Glaskohlenstoff als kathodischem Stromkollektor und Al-Stab als Gegenelektrode .....	67
Abbildung 4-12 Auftragungen zur Berechnung des b-Wertes nach der Methode von Lindström für den anodischen Durchlauf (a) und kathodischen Rücklauf (b). ....	69
Abbildung 4-13 Berechnete Anteile an Strömen nach der Methode von Dunn. ....	70
Abbildung 4-14 Ladestromdichte-Variation von AIB-Vollzellen mit CXG500 (a), CXG750 (b), CXG1000 (c), CXG1500 (d), CXG2000 (e) und CXG2500 (f) mit einem Wolframstab als kathodischem Stromsammelr, einem Al-Stab als Anode und mit $n(EmimCl) /$	

	$n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$ als Elektrolyt. Die Beladung der Kathode lag bei $2,2\text{-}3,9 \text{ mg cm}^{-2}$ . Lade- und Entladekurven von CXG500-2500 nach 35 Zyklen bei $0,1 \text{ A g}^{-1}$ (g) und Zyklisierung einer CXG500 AIB bei $1,0 \text{ A g}^{-1}$ (h).....	74
Abbildung 4-15	Vergleich von Zykovoltammogrammen von MG, SG und NHC .....	76
Abbildung 4-16	CVs unter Variation der Vorschubgeschwindigkeit von NHC (a), berechnete Anteile von (pseudo)kapazitiven und faradayschen Strömen nach der Methode von Dunn (b) und nach dem Potenzgesetz von Lindström berechnete Auftragung zur b-Wert-Bestimmung (c+d).....	77
Abbildung 4-17	Beispielhafte Darstellung von natürlichem Graphit im entladenen Zustand mit einem periodischen Abstand $l_c$ von $6,7 \text{ \AA}$ (a) und eine Darstellung von geladenem Graphit mit einem periodischen Abstand $l_c$ von $15,9 \text{ \AA}$ (b) und interkalierten $\text{AlCl}_4^-$ -Anionen. Ex-situ-XRD-Analyse von entladenen und voll geladenen Graphit-Elektroden (c) und von CXG500-Elektroden (d). Die Peaks mit einem ( $\Delta$ ) entsprechen dem dominanten (002)-Reflex im entladenen Zustand. Peaks mit einem (X) sind entweder einer definierten GIC, wie in Graphit, zuzuordnen (c) oder einer postulierten möglichen GIC in CXG500 (d).....	82
Abbildung 4-18	Nach unterschiedlichen Lade- und Entladezyklen aufgenommene Ramanspektren (a) und berechnete $L_A$ -Werte in Abhängigkeit der Zyklenzahl (b). .....	84
Abbildung 4-19	Gemessenes Potential der Anode während der erstmaligen Aktivierung der Graphit-AIBs mit Entlade- und Ladeschlussspannungen von $0,4$ bzw. $2,35 \text{ V}$ mit Ladestromdichteveriation von $0,1$ bis $5,0 \text{ A g}^{-1}$ (a) und Ausschnitt der ersten 10 Zyklen bei $0,1 \text{ A g}^{-1}$ (b).....	86
Abbildung 4-20	Vergleich zwischen nichtkorrigierter und korrigierter anodischer Überspannung. Lade- und Entladekurven vor der Überspannungskorrektur (a) mit Ladestromdichteveriation (b) und nach der Überspannungskorrektur gezeigte Lade- und Entladekurven (c), sowie Ladestromdichteveriation (d).....	88
Abbildung 4-21	Ergebnisse der Ladestromdichteveriation mit unterschiedlichen Anodenmaterialien. Lade- und Entladekurven mit reinem Al (a) und entsprechende Ladestromdichteveriation (b), Ladekurven mit Al5083 (c), Ladestromdichteveriation (d) und Ladekurven mit Al6082 (e) mit Ladestromdichteveriation (f). Die Beladung der Elektroden war konstant bei $2,3\text{-}2,6 \text{ mg cm}^{-2}$ . .....	91
Abbildung 4-22	Ergebnisse der Zyklisierung von Graphit-AIBs mit Al, Al5083 und Al6082 als Anodenmaterial bei einer Lade- und Entladestromdichte von $1,0 \text{ A g}^{-1}$ über 1000 Zyklen. Der Unterschied zwischen den Kurven aus (a) und den restlichen besteht in der Aufzeichnungsrate, mit denen die Datenpunkte gesammelt wurden. In (a) wurde alle $5 \text{ s}$ ein Datenpunkt genommen, in den restlichen alle $30 \text{ s}$ . Dies war notwendig, da die Datenverarbeitung an ihre Leistungsgrenzen kam. ....	95
Abbildung 4-23	Ergebnisse der Zyklisierung von Graphit AIBs mit Al (a+b), Al5083 (c+d) und Al6082 (e+f) als Anodenmaterial bei einer Lade- und Entladestromdichte von $2,0 \text{ A g}^{-1}$ über 10000 Zyklen. Relativer Abfall der gemessenen Entladekapazität bezogen auf $Q_0$ (1. Zyklus) (g).....	97
Abbildung 4-24	Post-mortem XRD von Kathoden nach der Langzeitstudie. Die Kathoden wurden 1000 Zyklen lang bei $1,0 \text{ A g}^{-1}$ und 10000 Zyklen bei $2,0 \text{ A g}^{-1}$ zyklisiert. (a) zeigt eine Übersicht, (b) zeigt den vergrößerten (002)-Reflex und (c) zeigt einen unbekanntem Reflex, der nach der Reinigung mit DMC auftrat. ....	98
Abbildung 4-25	Post-mortem-Ramanspektren von NHC-Kathoden nach der Langzeitzyklisierung. Die Anregungswellenlänge beträgt $532 \text{ nm}$ . Zum Vergleich ist das Spektrum von pristinem NHC gezeigt. ....	100

Abbildung 4-26	Aufnahmen der Separatoren nach dem Abbau der Testzellen. Bild (a) zeigt exemplarisch einen Separator, der in einer Al-basierten AIB verbaut war, (b) das zugehörige SEM-Bild. (c) und (d) sind Lichtbilder und SEM-Bilder eines Separators, der mit Al5083 in Kontakt gekommen war. (e) und (f) sind Bilder eines Separators, der mit Al6082 in Kontakt gewesen war. ....	102
Abbildung 4-27	EDX-Spektren (a) und SEM-Aufnahmen einer zyklisierten Al-Anode (b), EDX-Spektren einer Al5083 Anode (c) und SEM-Aufnahmen (d) sowie EDX-Aufnahmen einer zyklisierten Al6082 Anode(e) und zugehörige SEM-Aufnahmen. Zum Vergleich zeigen alle SEM-Aufnahmen den Zustand vor der Zyklisierung (oben) und nach der Zyklisierung (unten). ....	103
Abbildung 4-28	Post-mortem XRD von zyklisiertem reinem Al (a), von zyklisiertem Al5083 (b) und von Al6082 (c). ....	105
Abbildung 5-1	Impedanzspektren gemessen am Ruhepotential von Al, Al5083 und Al6082 in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,5$ (a), in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,6$ (b) und $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,8$ (c) <b>vor</b> erstmaliger Zyklovoltammetrie-Messung. ....	108
Abbildung 5-2	Repräsentatives Modell der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche.....	109
Abbildung 5-3	Impedanzspektren gemessen am Ruhepotential von Al, Al5083 und Al6082 in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,5$ (a), in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,6$ (b) und $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,8$ (c) <b>nach</b> erstmaliger Zyklovoltammetrie-Messung. ....	110
Abbildung 5-4	Pseudogalvanostatische Impedanzmessung an reinem Al bei $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,5$ gemessen bei $25^\circ\text{C}$ der Al-Abscheidung (a) und Auflösung (b).....	111
Abbildung 5-5	Impedanzspektren der Al-Abscheidung und Auflösung auf reinem Al, Al5083- und Al6082-Legierung bei $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ (a+b), $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (c+d), $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ (e+f) und $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ (g+h). ....	114
Abbildung 5-6	Zyklovoltammetrie-Experimente der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al (a), Al5083 Legierung (b) und Al6082 Legierung (c) in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,5$ . Die Experimente fanden in symmetrischen Zellen statt, beide Elektroden hatten einen $\varnothing = 10 \text{ mm}$ . ....	116
Abbildung 5-7	Tafel-Auftragungen von durchtrittskontrollierten Strömen auf reinem Al (a), Al5083 (b) und Al6082 (c) in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,5$ . ....	118
Abbildung 5-8	Arrhenius-Auftragungen der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al (a), Al5083 (b) und Al6082 (c) in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,5$ . ....	121
Abbildung 5-9	Zyklovoltammetrie-Experimente der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al (a), Al5083 Legierung (b) und Al6082 Legierung (c) in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,6$ . Die Experimente fanden in symmetrischen Zellen statt, beide Elektroden hatten einen $\varnothing = 10 \text{ mm}$ . ....	123
Abbildung 5-10	Tafel-Auftragungen von durchtrittskontrollierten Strömen auf reinem Al (a), Al5083 (b) und Al6082 (c) in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,6$ . ....	125
Abbildung 5-11	Arrhenius-Auftragungen der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al (a), Al5083 (b) und Al6082 (c) in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,6$ . ....	128
Abbildung 5-12	Zyklovoltammetrie-Experimente der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al (a), Al5083 Legierung (b) und Al6082 Legierung (c) in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 1,8$ . Die Experimente fanden in symmetrischen Zellen statt, beide Elektroden hatten einen $\varnothing = 10 \text{ mm}$ . ....	130

---

Abbildung 5-13 Tafel-Auftragungen von durchtrittskontrollierten Strömen auf reinem Al (a), Al5083 (b) und Al6082 (c) in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$ . .....	132
Abbildung 5-14 Arrhenius-Auftragungen der Al Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al (a), Al5083 (b) und Al6082 (c) in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$ . .....	135

## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1 Übersicht von Elektrodenprozessen & Eigenschaften und zugehöriger Frequenzbereich.26	
Tabelle 3-1 Unterscheidungsmerkmale von Aerogelen, Cryogelen und Xerogelen anhand ihrer Trocknungsweise. ....	39
Tabelle 4-1 Einfluss des RC-Verhältnisses auf den relativen Anteil an Natriumcarbonat.....	42
Tabelle 4-2 Einteilung der Erscheinungsform von Kohlenstoff in Abhängigkeit der Karbonisierungs- bzw. Graphitisierungstemperatur nach Schuepfer et al. <sup>126</sup> .....	46
Tabelle 4-3 Ergebnisse der TGA-Untersuchung. Gezeigt sind die relativen Massenänderungen nach der Trocknung, der Karbonisierung & Graphitisierung.....	46
Tabelle 4-4 Berechnete Kristallit-Ausdehnung in $L_C$ und $L_A$ und der zugehörige d-Abstand von ausgewählten CXG-Partikeln. ....	48
Tabelle 4-5 Berechnete $L_A$ -Werte, die nach Ferrari-Robertson <sup>131</sup> , und $L_A$ -Werte, die aus XRD-Daten gewonnen wurden.....	50
Tabelle 4-6 Berechnete Punktdefekt-Abstände ( $L_D$ ) nach Ferrari-Basko-Näherung. <sup>200</sup> .....	51
Tabelle 4-7 Berechnete laterale Ausdehnungen aus ermittelten Halbwertsbreiten nach Cancado et al. <sup>128</sup> .....	51
Tabelle 4-8 Detaillierte Auswertung der Porengrößenverteilung im Bereich der Mikroporen bis max. 2,5 nm. ....	57
Tabelle 4-9 Detaillierte Auswertung der Porengrößenverteilung im Bereich der Mesoporen von 2,5-6 nm.....	57
Tabelle 4-10 Ergebnisse des DFT-Fits für die untersuchten Graphite.....	57
Tabelle 4-11 Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie für die einzelnen Graphite. Die Werte in Klammern entsprechen denen der rhombohedralen Phase.....	59
Tabelle 4-12 Übersicht von kristallographischen Daten zu Graphiten aus der Literatur. ....	60
Tabelle 4-13 Aus den Ramanspektren extrahierte Werte der Peaklagen der D- und G-Bande sowie aus dem Flächenverhältnis berechnete $L_A$ -Werte. Die Peaks der D- und G-Bande wurden einmal mittels einer Pseudo-Voigt-Funktion (PsV) und einer Lorentz-Funktion (Lor) angefitet. Die $L_A$ -Werte in Klammern aus den XRD-Daten entsprechen den Werten aus der rhomboedrischen Phase.....	62
Tabelle 4-14 Berechnete $L_D$ -Werte für MG, SG und NHC. ....	62
Tabelle 4-15 Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchung von Graphitpulvern bei 100 N cm <sup>-2</sup> . ....	65
Tabelle 4-16 Literaturwerte zu Leitfähigkeiten von Graphiten. ....	65
Tabelle 4-17 Unterscheidungsmerkmale von kapazitiver und faradayscher Ladungsspeicherung und Einteilung nach Art des Massentransfers. <sup>228</sup> .....	68
Tabelle 4-18 Ergebnisse der Auswertung von CXG500 nach Lindströms Potenzgesetz. ....	69
Tabelle 4-19 Ergebnisse der Auswertung nach Dunn's Methode von CXG500. Hierbei ist $Q_{\text{Berechnet}}$ die Summe aller experimentell bestimmten Beiträge. $Q_{(\text{Pseudo})\text{kap.}}$ setzt sich additiv aus $Q_{\text{EDLC}}$ und $Q_{\text{Pseudokap.}}$ zusammen. ....	71
Tabelle 4-20 Experimentell bestimmte Entladekapazitäten sowie Effizienzen von CXG500-2500 bei Entladestromdichten von 0,1-2,0 A g <sup>-1</sup> . Die gestrichelte Linie markiert den Übergang von mehrheitlich meso- zu mehrheitlich mikroporösen Kohlenstoffen.....	74
Tabelle 4-21 Gemessene Peakpositionen ( $E_p$ ) und Peak-Stromdichten ( $j_p$ ) aus den CVs von MG, SG und NHC bei 1 mV s <sup>-1</sup> – 1 Vorschubgeschwindigkeit. ....	76
Tabelle 4-22 Gemessene Peakpositionen und berechnete Verschiebungen bezogen auf die Positionen bei 0,1 mV s <sup>-1</sup> .....	78

Tabelle 4-23 Ergebnisse der Auswertung nach Dunn's Methode für NHC. Hierbei ist $Q_{\text{Berechnet}}$ die Summe aller experimentell bestimmten Beiträge. $Q_{(\text{Pseudo})\text{kap.}}$ setzt sich additiv aus $Q_{\text{EDLC}}$ und $Q_{\text{Pseudokap.}}$ zusammen.....	79
Tabelle 4-24 Berechnete b-Werte für NHC nach dem Potenzgesetz von Lindström. <sup>234</sup> .....	80
Tabelle 4-25 Verhältnis von Interkalationsstufe (n) zu theoretischem $dn + 2/dn + 1$ -Verhältnis nach Schmuelling et al. <sup>257</sup> .....	81
Tabelle 4-26 Berechnete Interkalationsstufen, Galeriehöhe und Galerie-Expansion aus Ex-situ-Messungen von geladenem Graphit. ....	83
Tabelle 4-27 Berechnete Reflex-Positionen, d-Abstände und Stapelhöhen von entladenen und geladenen Graphit- und CXG500-Elektroden. Zur Berechnung der Peak Positionen von Graphit wurde ein Lorentz-Fit und zur Berechnung von CXG500 ein Pseudo-Voigt-Fit angewendet aufgrund der sehr breiten Reflexe. ....	84
Tabelle 4-28 Durch Lorentz-Fit berechnete Peakpositionen, Halbwertsbreiten ( $\Gamma_D$ , $\Gamma_G$ und $\Gamma_{2D1+2}$ ), $L_A$ und $L_D$ , sowie mittels XRD berechnete Stapelhöhe $L_C$ . ....	85
Tabelle 4-29 Gemessene Überspannungen der Anode am Ende des jeweiligen letzten Zyklus pro Ladestromdichte für reines Al, Al5083- und Al6082-Legierungen. Da der verwendete Batterie-Zyklisierer keine Potentiale kleiner $-163 \text{ mV}$ aufzeichnen konnte, wurde für reines Al & Al6082 bei $5,0 \text{ A g}^{-1}$ ein nicht näher definiertes Potential $< -163 \text{ mV}$ angesetzt. ....	87
Tabelle 4-30 Ergebnisse der anodischen Überspannungskorrektur. Gezeigt sind die Entladekapazitäten, coulombsche Effizienzen und Energieeffizienzen vor und nach der Korrektur. CE = Coulombeffizienz und EE = Energieeffizienz. ....	89
Tabelle 4-31 Ergebnisse der Ladestromdichtevariation von Graphit-basierten AIBs mit Al, Al5083 und Al6082 als Anodenmaterial. Die Werte entsprechen jeweils dem letzten Zyklus einer Messreihe. ....	93
Tabelle 4-32 Ergebnisse der XRD Auswertung der Peaks aus der Post-mortem-Analyse. Zum Vergleich ist der $L_C$ von pristinem NHC-Graphit gelistet. ....	99
Tabelle 4-33 Ergebnisse der Post-Mortem Analyse von Graphit-Kathoden mittels Ramanspektroskopie. Die Berechnung der $L_A$ - & $L_D$ -Werte erfolgte nach der Gleichung von Cancado et al. <sup>121,125</sup> . Zum Vergleich sind die Werte von pristinem Graphit aufgeführt.....	100
Tabelle 4-34 Ergebnisse der EDX-Spektroskopie von zyklisierten Anoden nach 10000 Zyklen bei $2,0 \text{ A g}^{-1}$ . ....	104
Tabelle 5-1 Berechnete Widerstände aus den am Ruhepotential gemessenen Impedanzspektren..	110
Tabelle 5-2 Durch das Anfitten berechnete RCT-Werte für die Al-Abscheidung / -Auflösung bei unterschiedlichen Stromdichten. ....	114
Tabelle 5-3 Berechnete Ladungsmenge, die während des CVs gemessen wurde und die dadurch umgesetzte Masse an elektrolytisch abgeschiedenem / aufgelöstem Al als Absolutwert, sowie berechnete Coulombeffizienz. ....	116
Tabelle 5-4 Übersicht experimentell bestimmter kinetischer Parameter der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al, Al5083 und Al6082 aus $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$ bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	119
Tabelle 5-5 Berechnete Aktivierungsenergien der Al-Abscheidung / Al-Auflösung auf unterschiedlichen Elektrodensubstraten in $n\text{EmimCl} : n\text{AlCl}_3 = 1:1,5$ .....	122
Tabelle 5-6 Berechnete Ladungsmenge, die während des CVs gemessen wurde und die dadurch umgesetzte Masse an elektrolytisch abgeschiedenen / aufgelöstem Al als Absolutwert, sowie berechnete Coulombeffizienz in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$ .....	124

Tabelle 5-7 Übersicht experimentell bestimmter kinetischer Parameter der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al, Al5083 und Al6082 aus $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$ bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .....	127
Tabelle 5-8 Berechnete Aktivierungsenergien der Al Abscheidung / -Auflösung auf unterschiedlichen Elektrodensubstraten in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,6$ .....	129
Tabelle 5-9 Berechnete Ladungsmenge, die während des CVs gemessen wurde und die dadurch umgesetzte Masse an elektrolytisch abgeschiedenem / aufgelöstem Al als Absolutwert sowie berechnete Coulombeffizienz in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$ .....	131
Tabelle 5-10 Übersicht experimentell bestimmter kinetischer Parameter der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al, Al5083 und Al6082 aus $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$ bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .....	133
Tabelle 5-11 Berechnete Aktivierungsenergien der Al Abscheidung / -Auflösung auf unterschiedlichen Elektrodensubstraten in $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,8$ .....	135

---

## 10 Literaturverzeichnis

- (1) Berger, R. Lithium-Ionen-Batterien: Prognostizierte, globale Nachfrage nach Segment von 2019 bis 2030 (in Gigawattstunden) <https://de-statista-com.ezproxy.uni-giessen.de/statistik/daten/studie/1324056/umfrage/nachfrage-nach-lithium-ion-batterien/> (accessed Jun 17, 2023).
- (2) Boddenberg, S. Lithiumabbau in Chile Ökologisch und sozial schwierige Verhältnisse <https://www.deutschlandfunk.de/lithiumabbau-in-chile-oekologisch-und-sozial-schwierige-100.html> (accessed Jun 17, 2023).
- (3) US Geological Survey. Minenproduktion von Kupfer weltweit in den wichtigsten Ländern im Jahr 2022 (in 1.000 Tonnen) <https://de-statista-com.ezproxy.uni-giessen.de/statistik/daten/studie/37022/umfrage/produktion-von-kupfer-weltweit/> (accessed Jun 17, 2023).
- (4) US Geological Survey. Minenproduktion von Nickel nach den wichtigsten Ländern im Jahr 2022<sup>1</sup> (in 1.000 Tonnen) <https://de-statista-com.ezproxy.uni-giessen.de/statistik/daten/studie/37062/umfrage/produktion-von-nickel-weltweit-nach-laendern/> (accessed Jun 17, 2023).
- (5) US Geological Survey. Minenproduktion von Graphit nach den wichtigsten Ländern in den Jahren 2021 und 2022 (in 1.000 Tonnen) <https://de-statista-com.ezproxy.uni-giessen.de/statistik/daten/studie/153728/umfrage/minenproduktion-von-graphit-nach-laendern/> (accessed Jun 17, 2023).
- (6) US Geological Survey. Anteile ausgewählter Länder an der weltweiten Produktion von Aluminium im Jahr 2022 <https://de-statista-com.ezproxy.uni-giessen.de/statistik/daten/studie/1371664/umfrage/verteilung-der-weltweiten-foerderung-von-aluminium-nach-laendern/> (accessed Jun 17, 2023).
- (7) BGR. (2022). Anteil sekundärer Rohstoffe an der Produktion von Kupfer, Aluminium und Rohstahl in Deutschland im Jahr 2021 <https://de-statista-com.ezproxy.uni-giessen.de/statistik/daten/studie/259779/umfrage/recyclinganteil-bei-der-produktion-ausgewaehlter-metalle-in-deutschland/> (accessed Jun 17, 2023).
- (8) US Geological Survey. Anteile ausgewählter Länder an der weltweiten Produktion von Lithium im Jahr 2022 <https://de-statista-com.ezproxy.uni-giessen.de/statistik/daten/studie/1369093/umfrage/verteilung-der-weltweiten-foerderung-von-gallium-nach-laendern/> (accessed Jun 17, 2023).
- (9) US Geological Survey. Anteile ausgewählter Länder an der weltweiten Produktion von Kobalt im Jahr 2022.
- (10) Gaines, L.; Richa, K.; Spangenberg, J. Key Issues for Li-Ion Battery Recycling. *MRS Energy Sustain.* **2018**, 5 (1), 12. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.13>.
- (11) Zheng, X.; Zhu, Z.; Lin, X.; Zhang, Y.; He, Y.; Cao, H.; Sun, Z. A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries. *Engineering* **2018**, 4 (3), 361–370. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.018>.
- (12) Abdalla, A. M.; Abdullah, M. F.; Dawood, M. K.; Wei, B.; Subramanian, Y.; Azad, A. T.; Nourin, S.; Afroze, S.; Taweekun, J.; Azad, A. K. Innovative Lithium-Ion Battery Recycling: Sustainable Process for Recovery of Critical Materials from Lithium-Ion Batteries. *J. Energy Storage* **2023**, 67, 107551. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107551>.
- (13) Placke, T.; Kloepsch, R.; Dühnen, S.; Winter, M. Lithium Ion, Lithium Metal, and Alternative

- Rechargeable Battery Technologies: The Odyssey for High Energy Density. *J. Solid State Electrochem.* **2017**, 21 (7), 1939–1964. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3610-7>.
- (14) Manthiram, A.; Muraliganth, T. Lithium Intercalation Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Handbook of Battery Materials*. August 24, 2011, pp 341–375. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527637188.ch12>.
- (15) Linden, D.; Reddy, T. B. *HANDBOOK OF BATTERIES*, 4. ed.; Linden, D., Reddy, T. B., Eds.; McGraw-Hill Companies, Inc.: New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto, 2002.
- (16) Wurm, C.; Öttinger, O.; Wittkämper, S.; Zauter, R.; Vuorilehto, K. Anodenmaterialien Für Lithium-Ionen-Batterien BT - Handbuch Lithium-Ionen-Batterien; Korthauer, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 45–60. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2_5).
- (17) Janek, J.; Adelhelm, P. Zukunftstechnologien BT - Handbuch Lithium-Ionen-Batterien; Korthauer, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 199–217. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2_16).
- (18) Transition Metal Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries. In *Sodium-Ion Batteries*; John Wiley & Sons, Ltd, 2022; pp 41–78. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527831623.ch3>.
- (19) Polyanion-Type Cathodes for Sodium-Ion Batteries. In *Sodium-Ion Batteries*; John Wiley & Sons, Ltd, 2022; pp 79–135. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527831623.ch4>.
- (20) Prussian Blue Analogue Cathodes for Sodium-Ion Batteries. In *Sodium-Ion Batteries*; John Wiley & Sons, Ltd, 2022; pp 137–159. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527831623.ch5>.
- (21) Organic Cathodes for Sodium-Ion Batteries. In *Sodium-Ion Batteries*; John Wiley & Sons, Ltd, 2022; pp 161–201. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527831623.ch6>.
- (22) Xie, M.; Wu, F.; Huang, Y. Chapter 3 Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. In *Advanced Technology and Applications*; De Gruyter: Berlin, Boston, 2022; pp 67–147. <https://doi.org/doi:10.1515/9783110749069-003>.
- (23) Xie, M.; Wu, F.; Huang, Y. Chapter 4 Anode Material for Sodium-Ion Battery. In *Advanced Technology and Applications*; De Gruyter: Berlin, Boston, 2022; pp 148–217. <https://doi.org/doi:10.1515/9783110749069-004>.
- (24) Intercalation-Type Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. In *Sodium-Ion Batteries*; 2022; pp 203–243. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527831623.ch7>.
- (25) Phosphorus/Phosphide Anodes for Sodium-Ion Batteries on Alloy and Conversion Reactions. In *Sodium-Ion Batteries*; 2022; pp 245–271. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527831623.ch8>.
- (26) Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46 (12), 3529–3614. <https://doi.org/10.1039/C6CS00776G>.
- (27) Nie, F.; Xi, X.; Fan, Y.; Guan, H.; Wu, J.; Liu, Y. Research Status and Application of Magnesium Ion Battery Electrode Materials. *Integr. Ferroelectr.* **2022**, 229 (1), 1–16. <https://doi.org/10.1080/10584587.2022.2074215>.
- (28) Fang, G.; Zhou, J.; Pan, A.; Liang, S. Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2018**, 3 (10), 2480–2501. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01426>.
- (29) Zhao, X.; Liang, X.; Li, Y.; Chen, Q.; Chen, M. Challenges and Design Strategies for High

- Performance Aqueous Zinc Ion Batteries. *Energy Storage Mater.* **2021**, *42*, 533–569. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.044>.
- (30) Hollemann, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, 102. Edit.; Wiberg, N., Ed.; Walter de Gruyter & Co. Berlin: Berlin, New York, 2007.
- (31) MBI. Aluminium setzt positive Entwicklung fort [https://www.recyclingmagazin.de/2017/12/05/aluminium-setzt-positive-entwicklung-fort/#:~:text=Bis Ende 2018 könne die,den Werten für Primäraluminium liegen](https://www.recyclingmagazin.de/2017/12/05/aluminium-setzt-positive-entwicklung-fort/#:~:text=Bis%20Ende%202018%20k%C3%B6nne%20die,den%20Werten%20f%C3%BCr%20Prim%C3%A4raluminium%20liegen.). (accessed Jun 17, 2023).
- (32) DERA. Durchschnittlicher Preis für Graphit weltweit in den Jahren 2018 bis 2022 (in US-Dollar pro Tonne) <https://de-statista-com.ezproxy.uni-giessen.de/statistik/daten/studie/1361213/umfrage/durchschnittlicher-preis-fuer-graphit-weltweit/> (accessed Jun 17, 2023).
- (33) Elia, G. A.; Kyeremateng, N. A.; Marquardt, K.; Hahn, R. An Aluminum/Graphite Battery with Ultra-High Rate Capability. *Batter. Supercaps* **2018**, *0* (0), batt.201800114. <https://doi.org/10.1002/batt.201800114>.
- (34) Dymek, C. J.; Wilkes, J. S.; Einarsrud, M.-A.; Øye, H. A. Spectral Identification of Al<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup> in 1-Methyl-3-Ethylimidazolium Chloroaluminate Molten Salt. *Polyhedron* **1988**, *7* (13), 1139–1145. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)81201-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)81201-2).
- (35) Kravchyk, K. V.; Kovalenko, M. V. On Achievable Gravimetric and Volumetric Energy Densities of Al Dual-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2023**, *8* (2), 1266–1269. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c02908>.
- (36) Li, Z. Q.; Lu, C. J.; Xia, Z. P.; Zhou, Y.; Luo, Z. X-Ray Diffraction Patterns of Graphite and Turbostratic Carbon. *Carbon N. Y.* **2007**, *45* (8), 1686–1695. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.038>.
- (37) Lin, M.-C.; Gong, M.; Lu, B.; Wu, Y.; Wang, D.-Y.; Guan, M.; Angell, M.; Chen, C.; Yang, J.; Hwang, B.-J.; Dai, H. An Ultrafast Rechargeable Aluminium-Ion Battery. *Nature* **2015**, *520*, 324.
- (38) Lei, H.; Tu, J.; Yu, Z.; Jiao, S. Exfoliation Mechanism of Graphite Cathode in Ionic Liquids. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (42), 36702–36707. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03306>.
- (39) Xu, J. H.; Schoetz, T.; McManus, J. R.; Subramanian, V. R.; Fields, P. W.; Messinger, R. J. Tunable Pseudocapacitive Intercalation of Chloroaluminate Anions into Graphite Electrodes for Rechargeable Aluminum Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168* (6), 60514. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac0648>.
- (40) 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* **2017**, *9* (34), 28478–28485. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07499>.
- (41) Hu, H.; Cai, T.; Bai, P.; Xu, J.; Ge, S.; Hu, H.; Wu, M.; Xue, Q.; Yan, Z.; Gao, X.; Xing, W. Small Graphite Nanoflakes as an Advanced Cathode Material for Aluminum Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (10), 1593–1596. <https://doi.org/10.1039/C9CC06895C>.
- (42) Wang, C.; Ning, Y.; Huang, H.; Li, S.; Xiao, C.; Chen, Q.; Peng, L.; Guo, S.; Li, Y.; Liu, C.; Wu, Z.-S.; Li, X.; Chen, L.; Gao, C.; Wu, C.; Fu, Q. Operando Surface Science Methodology Reveals Surface Effect in Charge Storage Electrodes. *Natl. Sci. Rev.* **2021**, *8* (3), nwaa289. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa289>.
- (43) Chen, C.-Y.; Tsuda, T.; Kuwabata, S.; Hussey, C. L. Rechargeable Aluminum Batteries Utilizing a Chloroaluminate Inorganic Ionic Liquid Electrolyte. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (33), 4164–4167.

<https://doi.org/10.1039/C8CC00113H>.

- (44) Jiao, H.; Wang, C.; Tu, J.; Tian, D.; Jiao, S. A Rechargeable Al-Ion Battery: Al/Molten AlCl<sub>3</sub>-Urea/Graphite. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (15), 2331–2334. <https://doi.org/10.1039/c6cc09825h>.
- (45) Wang, G.; Yu, M.; Wang, J.; Li, D.; Tan, D.; Löffler, M.; Zhuang, X.; Müllen, K.; Feng, X. Self-Activating, Capacitive Anion Intercalation Enables High-Power Graphite Cathodes. *Adv. Mater.* **2018**, 30 (20), 1800533. <https://doi.org/10.1002/adma.201800533>.
- (46) Hu, Y.; Sun, D.; Luo, B.; Wang, L. Recent Progress and Future Trends of Aluminum Batteries. *Energy Technol.* **2018**, 0 (0). <https://doi.org/10.1002/ente.201800550>.
- (47) Ju, Z.; Zhu, Y.; Zhang, X.; Lutz, D. M.; Fang, Z.; Takeuchi, K. J.; Takeuchi, E. S.; Marschilok, A. C.; Yu, G. Understanding Thickness-Dependent Transport Kinetics in Nanosheet-Based Battery Electrodes. *Chem. Mater.* **2020**, 32 (4), 1684–1692. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05396>.
- (48) Gopalakrishnan, V.; Sundararajan, A.; Omprakash, P.; Bhat Panemangalore, D. Review—Energy Storage through Graphite Intercalation Compounds. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, 168 (4), 40541. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf973>.
- (49) Bhauriyal, P.; Mahata, A.; Pathak, B. The Staging Mechanism of AlCl<sub>4</sub> Intercalation in a Graphite Electrode for an Aluminium-Ion Battery. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (11), 7980–7989. <https://doi.org/10.1039/c7cp00453b>.
- (50) Dong, X.; Chen, H.; Lai, H.; Wang, L.; Wang, J.; Fang, W.; Gao, C. A Graphitized Expanded Graphite Cathode for Aluminum-Ion Battery with Excellent Rate Capability. *J. Energy Chem.* **2022**, 66, 38–44. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.07.016>.
- (51) Kim, J.; Raj, M. R.; Lee, G. High-Defect-Density Graphite for Superior-Performance Aluminum-Ion Batteries with Ultra-Fast Charging and Stable Long Life. *Nano-Micro Lett.* **2021**, 13 (1), 171. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00698-0>.
- (52) Yang, C.; Ma, Y.; Feng, X.; Ning, H.; Zhang, S.; Li, J.; An, C. Long-Cycling and High-Rate Electrochemical Performance of Expanded Graphite Cathode Materials with a Two-Stage Aluminum Storage Mechanism. *Sustain. Energy Fuels* **2021**, 5 (22), 5833–5842. <https://doi.org/10.1039/D1SE01412A>.
- (53) Wu, Y.; Gong, M.; Lin, M. C.; Yuan, C.; Angell, M.; Huang, L.; Wang, D. Y.; Zhang, X.; Yang, J.; Hwang, B. J.; Dai, H. 3D Graphitic Foams Derived from Chloroaluminate Anion Intercalation for Ultrafast Aluminum-Ion Battery. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (41), 9218–9222. <https://doi.org/10.1002/adma.201602958>.
- (54) Li, C.; Rath, P. C.; Lu, S.-X.; Patra, J.; Su, C.-Y.; Bresser, D.; Passerini, S.; Chang, J.-K. Ordered Nano-Structured Mesoporous CMK-8 and Other Carbonaceous Positive Electrodes for Rechargeable Aluminum Batteries. *Chem. Eng. J.* **2021**, 417, 129131. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129131>.
- (55) Thanwisai, P.; Chaiyapo, N.; Phuenhinlad, P.; Kanaphan, Y.; Nash, J.; Chotsuwan, C.; Klamchuen, A.; Wang, Y.; Nann, T.; Meethong, N. Mesoporous and Defective Activated Carbon Cathode for AlCl<sub>4</sub>- Anion Storage in Non-Aqueous Aluminium-Ion Batteries. *Carbon N. Y.* **2022**, 191, 195–204. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.063>.
- (56) Zhang, C.; He, R.; Zhang, J.; Hu, Y.; Wang, Z.; Jin, X. Amorphous Carbon-Derived Nanosheet-Bricked Porous Graphite as High-Performance Cathode for Aluminum-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10 (31), 26510–26516. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b07590>.

- (57) Wei, J.; Chen, W.; Chen, D.; Yang, K. An Amorphous Carbon-Graphite Composite Cathode for Long Cycle Life Rechargeable Aluminum Ion Batteries. *J. Mater. Sci. Technol.* **2018**, *34* (6), 983–989. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.06.012>.
- (58) Job, N.; Théry, A.; Pirard, R.; Marien, J.; Kocon, L.; Rouzaud, J.-N.; Béguin, F.; Pirard, J.-P. Carbon Aerogels, Cryogels and Xerogels: Influence of the Drying Method on the Textural Properties of Porous Carbon Materials. *Carbon N. Y.* **2005**, *43* (12), 2481–2494. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.04.031>.
- (59) Job, N.; Pirard, R.; Marien, J.; Pirard, J.-P. Porous Carbon Xerogels with Texture Tailored by PH Control during Sol–Gel Process. *Carbon N. Y.* **2004**, *42* (3), 619–628. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.072>.
- (60) Sharma, C. S.; Upadhyay, D. K.; Sharma, A. Controlling the Morphology of Resorcinol–Formaldehyde-Based Carbon Xerogels by Sol Concentration, Shearing, and Surfactants. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (17), 8030–8036. <https://doi.org/10.1021/ie900359w>.
- (61) 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* **2010**, *24* (6), 3334–3339. <https://doi.org/10.1021/ef901465j>.
- (62) Alegre, C.; Sebastián, D.; Baquedano, E.; Gálvez, M. E.; Moliner, R.; Lázaro, J. M. Tailoring Synthesis Conditions of Carbon Xerogels towards Their Utilization as Pt-Catalyst Supports for Oxygen Reduction Reaction (ORR). *Catalysts*. 2012. <https://doi.org/10.3390/catal2040466>.
- (63) 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* **2013**, *100*, 111–116. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.004>.
- (64) Kakunuri, M.; Sharma, C. S. Resorcinol-Formaldehyde Derived Carbon Xerogels: A Promising Anode Material for Lithium-Ion Battery. *J. Mater. Res.* **2018**, *33* (9), 1074–1087. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.461>.
- (65) Canal-Rodríguez, M.; Arenillas, A.; Villanueva, S. F.; Montes-Morán, M. A.; Menéndez, J. A. Graphitized Carbon Xerogels for Lithium-Ion Batteries. *Materials*. 2020. <https://doi.org/10.3390/ma13010119>.
- (66) Léonard, A.; Piedboeuf, M.-L.; Khomenko, V.; Senyk, I.; Pirard, J.-P.; Job, N. Resorcinol-Formaldehyde Carbon Xerogels as Lithium-Ion Battery Anode Materials: Influence of Porosity on Capacity and Cycling Behaviour; 2012.
- (67) Lai, P. K.; Skyllas-Kazacos, M. Aluminium Deposition and Dissolution in Aluminium Chloride—n-Butylpyridinium Chloride Melts. *Electrochim. Acta* **1987**, *32* (10), 1443–1449. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)85083-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)85083-1).
- (68) Lai, P. K.; Skyllas-Kazacos, M. Electrodeposition of Aluminium in Aluminium Chloride/1-Methyl-3-Ethylimidazolium Chloride. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *248* (2), 431–440. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)85103-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)85103-9).
- (69) Giridhar, P.; Zein El Abedin, S.; Endres, F. Electrodeposition of Nanocrystalline Aluminium, Copper, and Copper–Aluminium Alloys from 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Trifluoromethylsulfonate Ionic Liquid. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16* (11), 3487–3497. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1800-x>.
- (70) M, B.; R, H.; Zein, E. A. S.; M, M. E.; F, E. Electrochemical Deposition of Nanostructured Metals

- and Alloys from Ionic Liquids. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2006, p 1275. <https://doi.org/10.1524/zpch.2006.220.10.1275>.
- (71) Ueda, M.; Hariyama, S.; Ohtsuka, T. Al Electroplating on the AZ121 Mg Alloy in an EMIC–AlCl<sub>3</sub> Ionic Liquid Containing Ethylene Glycol. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16* (11), 3423–3427. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1801-9>.
- (72) Suneesh, P. V.; Satheesh Babu, T. G.; Ramachandran, T. 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.* **2013**, *20* (9), 909–916. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0814-4>.
- (73) Higashino, S.; Miyake, M.; Fujii, H.; Takahashi, A.; Kasada, R.; Hirato, T. Electrodeposition of Aluminum–Tungsten Alloy Films Using EMIC–AlCl<sub>3</sub>–W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> Ionic Liquids of Different Compositions. *Mater. Trans.* **2018**, *59* (6), 944–949. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018051>.
- (74) Chen, P.-Y.; Sun, I.-W. Electrodeposition of Cobalt and Zinc–cobalt Alloys from a Lewis Acidic Zinc Chloride-1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride Molten Salt. *Electrochim. Acta* **2001**, *46* (8), 1169–1177. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00703-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00703-9).
- (75) Höhlich, D.; Wachner, D.; Müller, M.; Scharf, I.; Lampke, T. Electrodeposition and Characterisation of Al-W Alloy Films from Ionic Liquid. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *373*, 12007. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/373/1/012007>.
- (76) Pitner, W. R. Electrodeposition of Nickel-Aluminum Alloys from the Aluminum Chloride-1-Methyl-3-Ethylimidazolium Chloride Room Temperature Molten Salt. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (1), 130. <https://doi.org/10.1149/1.1836397>.
- (77) Carlin, R. T.; De Long, H. C.; Fuller, J.; Trulove, P. C. Microelectrode Evaluation of Transition Metal-Aluminum Alloy Electrodepositions in Chloroaluminate Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (5), 1598–1607. <https://doi.org/10.1149/1.1838524>.
- (78) Abbott, A. P.; Eardley, C. A.; Farley, N. R. S.; Griffith, G. A.; Pratt, A. Electrodeposition of Aluminium and Aluminium/Platinum Alloys from AlCl<sub>3</sub>/Benzyltrimethylammonium Chloride Room Temperature Ionic Liquids. *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31* (12), 1345–1350. <https://doi.org/10.1023/A:1013800721923>.
- (79) De Long, H. C.; Wilkes, J. S.; Carlin, R. T. Electrodeposition of Palladium and Adsorption of Palladium Chloride onto Solid Electrodes from Room Temperature Molten Salts. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141* (4), 1000–1005. <https://doi.org/10.1149/1.2054831>.
- (80) Katayama, Y.; Dan, S.; Miura, T.; Kishi, T. Electrochemical Behavior of Silver in 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Molten Salt. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (2), C102. <https://doi.org/10.1149/1.1341243>.
- (81) Grujicic, D.; Pesic, B. Electrodeposition of Copper: The Nucleation Mechanisms. *Electrochim. Acta* **2002**, *47* (18), 2901–2912. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00161-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00161-5).
- (82) Endres, F.; Bukowski, M.; Hempelmann, R.; Natter, H. Electrodeposition of Nanocrystalline Metals and Alloys from Ionic Liquids. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42* (29), 3428–3430. <https://doi.org/10.1002/anie.200350912>.
- (83) Katayama, Y.; Fukui, R.; Miura, T. Electrodeposition of Cobalt from an Imide-Type Room-Temperature Ionic Liquid. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (10), D534. <https://doi.org/10.1149/1.2768298>.

- (84) Simka, W.; Puszczuk, D.; Nawrat, G. Electrodeposition of Metals from Non-Aqueous Solutions. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (23), 5307–5319. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.028>.
- (85) Li, M.; Wang, Z.; Reddy, R. G. Electrodeposition of Nickel in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (4), D150–D153. <https://doi.org/10.1149/2.054404jes>.
- (86) 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.* **2016**, *163* (14), H1186–H1194. <https://doi.org/10.1149/2.1061614jes>.
- (87) 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.* **2020**, *167* (10), 102516. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9c84>.
- (88) Böttcher, R.; Ispas, A.; Bund, A. Anodic Dissolution of Aluminum and Anodic Passivation in [EMIm]Cl-Based Ionic Liquids. *Electrochem. commun.* **2020**, *115*, 106720. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106720>.
- (89) Schaltin, S.; Ganapathi, M.; Binnemans, K.; Fransaer, J. Modeling of Aluminium Deposition from Chloroaluminate Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (10), D634–D639. <https://doi.org/10.1149/1.3623781>.
- (90) Innocenti, M.; Giaccherini, A.; Chelli, R.; Martinuzzi, S.; Giurlani, W.; Passaponti, M.; Lavacchi, A.; Fontanesi, C. Modelling of the Elementary Steps Involved in the Aluminum Electrochemical Deposition from Ionic Liquid Based Solution: The BMImCl/AlCl<sub>3</sub> System. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (1), 13525. <https://doi.org/10.1149/2.0252001jes>.
- (91) Drews, T. O.; Radisic, A.; Erlebacher, J.; Braatz, R. D.; Searson, P. C.; Alkire, R. C. Stochastic Simulation of the Early Stages of Kinetically Limited Electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (6), C434–C441. <https://doi.org/10.1149/1.2191167>.
- (92) Hamann, C. H.; Vielstrich, W. *Elektrochemie*, 4. Edition.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2005.
- (93) Vetter, K. J. Theorie Der Überspannung BT - Elektrochemische Kinetik; Vetter, K. J., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1961; pp 96–302. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-86547-3\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-86547-3_3).
- (94) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2. Edition.; John Wiley & Sons, Inc: New York, NY, United States, 2001.
- (95) Kurzweil, P. *Angewandte Elektrochemie - Grundlagen, Messtechnik, Elektroanalytik, Energiewandlung, Technische Verfahren*; Springer Vieweg, 2020.
- (96) Vetter, K. J. Unsere Vorstellungen Über Die Kinetik von Elektrodenprozessen. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1955**, *59* (7–8), 596–604. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19550590705>.
- (97) Manning, D. L.; Mamantov, G. Electrochemical Studies of Oxide Ions and Related Species in Molten Fluorides. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124* (4), 480–483. <https://doi.org/10.1149/1.2133333>.
- (98) Israel, Y. Rapid Polarographic Determination Low Concentrations of Mercuric Ion. *Anal. Chem.* **1959**, *31* (9), 1473–1475. <https://doi.org/10.1021/ac60153a019>.
- (99) Del Duca, B. S. Electrochemical Behavior of the Aluminum Electrode in Molten Salt Electrolytes.

- J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118* (3), 405. <https://doi.org/10.1149/1.2408069>.
- (100) Vetter, K. J. Die Durchtrittsüberspannung an Redoxelektroden Bei Mehreren Aufeinanderfolgenden Potentialbestimmenden Schritten. *Zeitschrift für Naturforsch. A* **1952**, *7* (5), 328–333. <https://doi.org/doi:10.1515/zna-1952-0504>.
- (101) Lovrecek, B. Kinetics of the Electrode Processes Involving More than One Step. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63* (11), 1795–1797. <https://doi.org/10.1021/j150581a001>.
- (102) Electrodicts. In *Modern Electrochemistry 2A*; Bockris, J. O., Reddy, A. K. N., Gamboa-Aldeco, M., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Boston, 2000; pp 1035–1400. [https://doi.org/10.1007/0-306-47605-3\\_2](https://doi.org/10.1007/0-306-47605-3_2).
- (103) Kaesche, H. Die Kinetik Der Elektrodenreaktionen BT - Die Korrosion Der Metalle: Physikalisch-Chemische Prinzipien Und Aktuelle Probleme; Kaesche, H., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; pp 72–121. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-18428-4\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-18428-4_5).
- (104) Bagotsky, V. S. *Fundamentals of Electrochemistry*, 2. Edition.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, 2006.
- (105) Jach, F.; Wassner, M.; Bamberg, M.; Brendler, E.; Frisch, G.; Wunderwald, U.; Friedrich, J. A Low-Cost Al-Graphite Battery with Urea and Acetamide-Based Electrolytes. *ChemElectroChem* **2021**, *8* (11), 1928. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/celec.202100544>.
- (106) Orazem, M. E.; Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2. Edition.; John Wiley & Sons, Inc, 2017.
- (107) Levi, M. D.; Wang, C.; Aurbach, D. Two Parallel Diffusion Paths Model for Interpretation of PITT and EIS Responses from Non-Uniform Intercalation Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *561*, 1–11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.07.014>.
- (108) Cabanel, R.; Barral, G.; Diard, J.-P.; Le Gorrec, B.; Montella, C. Determination of the Diffusion Coefficient of an Inserted Species by Impedance Spectroscopy: Application to the H/HxNb2O5 System. *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23* (2), 93–97. <https://doi.org/10.1007/BF00246943>.
- (109) Solchenbach, S.; Huang, X.; Pritzl, D.; Landesfeind, J.; Gasteiger, H. A. Monitoring SEI Formation on Graphite Electrodes in Lithium-Ion Cells by Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168* (11), 110503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac3158>.
- (110) Wang, P.; Yan, D.; Wang, C.; Ding, H.; Dong, H.; Wang, J.; Wu, S.; Cui, X.; Li, C.; Zhao, D.; Li, S. Study of the Formation and Evolution of Solid Electrolyte Interface via In-Situ Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *596*, 153572. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153572>.
- (111) Ovejas, V. J.; Cuadras, A. Impedance Characterization of an LCO-NMC/Graphite Cell: Ohmic Conduction, SEI Transport and Charge-Transfer Phenomenon. *Batteries* **2018**, *4* (3). <https://doi.org/10.3390/batteries4030043>.
- (112) Armstrong, R. D.; Burnham, R. A. The Effect of Roughness on the Impedance of the Interface between a Solid Electrolyte and a Blocking Electrode. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1976**, *72* (3), 257–266. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(76\)80312-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728(76)80312-9).
- (113) de Bruin, H. J.; Franklin, A. D. An Impedance Spectroscopy Model for Electron Transfer Reactions at an Electrode/Solid Electrolyte Interface. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *118*, 405–418. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80557-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80557-8).
- (114) Inui, Y.; Hirayama, S.; Tanaka, T. Temperature Dependence of Impedance Spectrum of Charge-

- Transfer Processes in Lithium-Ion Batteries with Nickel-Manganese-Cobalt Cathode and Graphite Anode. *J. Energy Storage* **2021**, *44*, 103390. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103390>.
- (115) Ohashi, T.; Hirano, T.; Okazaki, K.; Fukunaga, T.; Abe, T. Hysteresis of the Charge Transfer Resistance between the Charge and Discharge Processes Obtained from Electrochemical Impedance Measurements Using a Thin-Film Cathode for a Lithium-Ion Cell. *J. Electroanal. Chem.* **2021**, *899*, 115675. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115675>.
- (116) Kallel, A. Y.; Petrychenko, V.; Kanoun, O. State-of-Health of Li-Ion Battery Estimation Based on the Efficiency of the Charge Transfer Extracted from Impedance Spectra. *Appl. Sci.* **2022**, *12* (2). <https://doi.org/10.3390/app12020885>.
- (117) Mc Carthy, K.; Gullapalli, H.; Ryan, K. M.; Kennedy, T. Electrochemical Impedance Correlation Analysis for the Estimation of Li-Ion Battery State of Charge, State of Health and Internal Temperature. *J. Energy Storage* **2022**, *50*, 104608. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104608>.
- (118) Buchicchio, E.; De Angelis, A.; Santoni, F.; Carbone, P.; Bianconi, F.; Smeraldi, F. Dataset on Broadband Electrochemical Impedance Spectroscopy of Lithium-Ion Batteries for Different Values of the State-of-Charge. *Data Br.* **2022**, *45*, 108589. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dib.2022.108589>.
- (119) Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- (120) Popp, J.; Mayerhöfer, T. *Micro-Raman Spectroscopy - Theory and Application*; De Gruyter, 2020.
- (121) Cañado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Moutinho, M. V. O.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Ferrari, A. C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett.* **2011**, *11* (8), 3190–3196. <https://doi.org/10.1021/nl201432g>.
- (122) Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Ferreira, E. H. M.; Vilani, C.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, A. Quantifying Ion-Induced Defects and Raman Relaxation Length in Graphene. *Carbon N. Y.* **2010**, *48* (5), 1592–1597. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.057>.
- (123) Gustavo Cañado, L.; Gomes da Silva, M.; Martins Ferreira, E. H.; Hof, F.; Kampioti, K.; Huang, K.; Pénicaud, A.; Alberto Achete, C.; Capaz, R. B.; Jorio, A. Disentangling Contributions of Point and Line Defects in the Raman Spectra of Graphene-Related Materials. *2D Mater.* **2017**, *4* (2), 25039. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa5e77>.
- (124) Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Commun.* **2007**, *143* (1), 47–57. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
- (125) Cañado, L. G.; Takai, K.; Enoki, T.; Endo, M.; Kim, Y. A.; Mizusaki, H.; Jorio, A.; Coelho, L. N.; Magalhães-Paniago, R.; Pimenta, M. A. General Equation for the Determination of the Crystallite Size  $L_a$  of Nanographite by Raman Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (16), 163106. <https://doi.org/10.1063/1.2196057>.
- (126) Schuepfer, D. B.; Badaczewski, F.; Guerra-Castro, J. M.; Hofmann, D. M.; Heiliger, C.; Smarsly, B.; Klar, P. J. Assessing the Structural Properties of Graphitic and Non-Graphitic Carbons by Raman Spectroscopy. *Carbon N. Y.* **2020**, *161*, 359–372. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.094>.

- (127) Martins Ferreira, E. H.; Moutinho, M. V. O.; Stavale, F.; Lucchese, M. M.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, A. Evolution of the Raman Spectra from Single-, Few-, and Many-Layer Graphene with Increasing Disorder. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (12), 125429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125429>.
- (128) Cançado, L. G.; Jorio, A.; Pimenta, M. A. Measuring the Absolute Raman Cross Section of Nanographites as a Function of Laser Energy and Crystallite Size. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (6), 64304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064304>.
- (129) Wu, H.; Gakhar, R.; Chen, A.; Lam, S.; Marshall, C. P.; Scarlat, R. O. Comparative Analysis of Microstructure and Reactive Sites for Nuclear Graphite IG-110 and Graphite Matrix A3. *J. Nucl. Mater.* **2020**, *528*, 151802. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151802>.
- (130) Tuinstra, F.; Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53* (3), 1126–1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>.
- (131) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (20), 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- (132) Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **1939**, *56* (10), 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- (133) Scherrer, P. Bestimmung Der Größe Und Der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse* **1918**, *1918*, 98–100.
- (134) Calvo, E. G.; Lufrano, F.; Arenillas, A.; Brigandì, A.; Menéndez, J. A.; Staiti, P. Effect of Unequal Load of Carbon Xerogel in Electrodes on the Electrochemical Performance of Asymmetric Supercapacitors. *J. Appl. Electrochem.* **2014**, *44* (4), 481–489. <https://doi.org/10.1007/s10800-013-0656-9>.
- (135) Ma, X.; Liu, M.; Gan, L.; Zhao, Y.; Chen, L. Synthesis of Micro- and Mesoporous Carbon Spheres for Supercapacitor Electrode. *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17* (8), 2293–2301. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2110-7>.
- (136) Fang, B.; Wei, Y. Z.; Maruyama, K.; Kumagai, M. High Capacity Supercapacitors Based on Modified Activated Carbon Aerogel. *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35* (3), 229–233. <https://doi.org/10.1007/s10800-004-3462-6>.
- (137) Zhou, J.; Bao, L.; Wu, S.; Yang, W.; Wang, H. Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbon Using Task-Specific Ionic Liquid as a Dopant for High-Performance Supercapacitors. *J. Mater. Res.* **2017**, *32* (2), 404–413. <https://doi.org/DOI: 10.1557/jmr.2016.473>.
- (138) Chen, A.; Wang, Y.; Yu, Y.; Sun, H.; Li, Y.; Xia, K.; Li, S. Nitrogen-Doped Hollow Carbon Spheres for Supercapacitors. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52* (6), 3153–3161. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0604-2>.
- (139) Abbas, Q.; Mirzaeian, M.; Ogwu, A. A. Electrochemical Performance of Controlled Porosity Resorcinol/Formaldehyde Based Carbons as Electrode Materials for Supercapacitor Applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (40), 25588–25597. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.078>.
- (140) Zhai, Z.; Wang, S.; Xu, Y.; Zhang, L.; Yan, M.; Liu, Z. Carbon Aerogels with Modified Pore Structures as Electrode Materials for Supercapacitors. *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *21* (12), 3545–3555. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3699-8>.
- (141) Zheng, J.; Yuxi, L.; Xuduo, B.; Xiaomin, R.; Chuanli, Q.; Yunhua, W. Electrochemical Properties of Carbon Aerogels Derived from Resorcinol-formaldehyde-aniline for Supercapacitors. *Pigment*

- Resin Technol.* **2011**, *40* (3), 175–180. <https://doi.org/10.1108/03699421111130441>.
- (142) Liang, Z.; Liu, H.; Zeng, J.; Zhou, J.; Li, H.; Xia, H. Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Microporous Carbon Spheres for High Performance Symmetric Supercapacitors. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13* (1), 314. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2713-0>.
- (143) Li, Y.; Xu, P.; Jiang, J.; Yao, J.; Huang, B.; Yang, J. Facile Synthesis of Ultra-Large V2O5 Xerogel Flakes and Its Application as a Cathode Material for Aqueous Zn-Ion Batteries. *Mater. Today Commun.* **2021**, *26*, 101849. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101849>.
- (144) Wu, M.; Chen, J.; Wang, C.; Wang, F.; Yi, B. Non-Graphitic PPy-Based Carbon Nanotubes Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2013**, *105*, 462–467. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.019>.
- (145) Jiang, J.; Nie, G.; Nie, P.; Li, Z.; Pan, Z.; Kou, Z.; Dou, H.; Zhang, X.; Wang, J. Nanohollow Carbon for Rechargeable Batteries: Ongoing Progresses and Challenges. *Nano-Micro Lett.* **2020**, *12* (1), 183. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00521-2>.
- (146) Liu, J.; Liu, H.; Yang, T.; Wang, G.; Tade, M. O. Mesoporous Carbon with Large Pores as Anode for Na-Ion Batteries. *Chinese Sci. Bull.* **2014**, *59* (18), 2186–2190. <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0164-2>.
- (147) Gehring, M.; Tempel, H.; Merlen, A.; Schierholz, R.; Eichel, R.-A.; Kungl, H. Carbonisation Temperature Dependence of Electrochemical Activity of Nitrogen-Doped Carbon Fibres from Electrospinning as Air-Cathodes for Aqueous-Alkaline Metal–Air Batteries. *RSC Adv.* **2019**, *9* (47), 27231–27241. <https://doi.org/10.1039/C9RA03805A>.
- (148) Gaikwad, M. M.; Sarode, K. K.; Pathak, A. D.; Sharma, C. S. Ultrahigh Rate and High-Performance Lithium-Sulfur Batteries with Resorcinol-Formaldehyde Xerogel Derived Highly Porous Carbon Matrix as Sulfur Cathode Host. *Chem. Eng. J.* **2021**, *425*, 131521. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131521>.
- (149) Canal-Rodríguez, M.; Arenillas, A.; Menéndez, J. A.; Beneroso, D.; Rey-Raap, N. Carbon Xerogels Graphitized by Microwave Heating as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries. *Carbon N. Y.* **2018**, *137*, 384–394. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.045>.
- (150) 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.* **2016**, *51* (9), 4358–4370. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9748-3>.
- (151) Liu, X.; Li, S.; Mei, J.; Lau, W.-M.; Mi, R.; Li, Y.; Liu, H.; Liu, L. From Melamine–Resorcinol–Formaldehyde to Nitrogen-Doped Carbon Xerogels with Micro- and Meso-Pores for Lithium Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (35), 14429–14438. <https://doi.org/10.1039/C4TA02928C>.
- (152) Atkins, P. W.; de Paula, J. *Physikalische Chemie*, 5. Edition.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- (153) Wedler, G.; Freund, H.-J. *Lehrbuch Der Physikalischen Chemie*, 6. Edition.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- (154) Matei Ghimbeu, C.; Vidal, L.; Delmotte, L.; Le Meins, J.-M.; Vix-Guterl, C. Catalyst-Free Soft-Template Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon Tailored Using Phloroglucinol/Glyoxylic Acid Environmentally Friendly Precursors. *Green Chem.* **2014**, *16* (6), 3079–3088. <https://doi.org/10.1039/C4GC00269E>.
- (155) Zapata-Benabithé, Z.; Carrasco-Marín, F.; de Vicente, J.; Moreno-Castilla, C. Carbon Xerogel Microspheres and Monoliths from Resorcinol–Formaldehyde Mixtures with Varying Dilution

---

Ratios: Preparation, Surface Characteristics, and Electrochemical Double-Layer Capacitances. *Langmuir* **2013**, *29* (20), 6166–6173. <https://doi.org/10.1021/la4007422>.

- (156) Calvo, E. G.; Lufrano, F.; Staiti, P.; Brigandì, A.; Arenillas, A.; Menéndez, J. A. Optimizing the Electrochemical Performance of Aqueous Symmetric Supercapacitors Based on an Activated Carbon Xerogel. *J. Power Sources* **2013**, *241*, 776–782. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.065>.
- (157) Szczurek, A.; Jurewicz, K.; Amaral-Labat, G.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Celzard, A. Structure and Electrochemical Capacitance of Carbon Cryogels Derived from Phenol–Formaldehyde Resins. *Carbon N. Y.* **2010**, *48* (13), 3874–3883. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.053>.
- (158) Szczurek, A.; Fierro, V.; Plyushch, A.; Macutkevicius, J.; Kuzhir, P.; Celzard, A. Structure and Electromagnetic Properties of Cellular Glassy Carbon Monoliths with Controlled Cell Size. *Materials*. 2018. <https://doi.org/10.3390/ma11050709>.
- (159) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/doi:10.1515/pac-2014-1117>.
- (160) Tamborini, L. H.; Casco, M. E.; Militello, M. P.; Silvestre-Albero, J.; Barbero, C. A.; Acevedo, D. F. Successful Application of a Commercial Cationic Surfactant Mixture (Benzalkonium Chloride) as Porosity Stabilizer in Porous Carbons Fabrication. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *509*, 449–456. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.020>.
- (161) Yoo, J.; Yang, I.; Kwon, D.; Jung, M.; Kim, M.-S.; Jung, J. C. Low-Cost Carbon Xerogels Derived from Phenol–Formaldehyde Resin for Organic Electric Double-Layer Capacitors. *Energy Technol.* **2021**, *9* (4), 2000918. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ente.202000918>.
- (162) Piedboeuf, M.-L. C.; Léonard, A. F.; Reichenauer, G.; Balzer, C.; Job, N. How Do the Micropores of Carbon Xerogels Influence Their Electrochemical Behavior as Anodes for Lithium-Ion Batteries? *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *275*, 278–287. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.029>.
- (163) Benzigar, M. R.; Talapaneni, S. N.; Joseph, S.; Ramadass, K.; Singh, G.; Scaranto, J.; Ravon, U.; Al-Bahily, K.; Vinu, A. Recent Advances in Functionalized Micro and Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (8), 2680–2721. <https://doi.org/10.1039/C7CS00787F>.
- (164) Fonseca-Correa, R. A.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Dataset of Xerogel Synthesis in Basic Medium at Different Resorcinol/Catalyst Ratios. *Data Br.* **2018**, *17*, 1056–1061. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.02.041>.
- (165) Isaacs Páez, E.; Haro, M.; Juárez-Pérez, E. J.; Carmona, R. J.; Parra, J. B.; Leyva Ramos, R.; Ania, C. O. Fast Synthesis of Micro/Mesoporous Xerogels: Textural and Energetic Assessment. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *209*, 2–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.033>.
- (166) Gu, D.; Bongard, H.; Meng, Y.; Miyasaka, K.; Terasaki, O.; Zhang, F.; Deng, Y.; Wu, Z.; Feng, D.; Fang, Y.; Tu, B.; Schüth, F.; Zhao, D. Growth of Single-Crystal Mesoporous Carbons with Im $\bar{3}m$  Symmetry. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (16), 4828–4833. <https://doi.org/10.1021/cm101648y>.
- (167) Kado, Y.; Soneda, Y.; Hatori, H.; Kodama, M. Advanced Carbon Electrode for Electrochemical Capacitors. *J. Solid State Electrochem.* **2019**, *23* (4), 1061–1081. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04211-x>.

- (168) Balach, J.; Jaumann, T.; Klose, M.; Oswald, S.; Eckert, J.; Giebeler, L. Functional Mesoporous Carbon-Coated Separator for Long-Life, High-Energy Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (33), 5285–5291. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201502251>.
- (169) Figueiredo, J. L. Carbon Gels with Tuned Properties for Catalysis and Energy Storage. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2019**, *89* (1), 12–20. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4633-y>.
- (170) Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. Characterization of Nanoporous Materials from Adsorption and Desorption Isotherms. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *187–188*, 11–21. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00614-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00614-8).
- (171) Thommes, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chemie Ing. Tech.* **2010**, *82* (7), 1059–1073. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cite.201000064>.
- (172) Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, C. *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie Für Materialwissenschaftler, Physiker Und Chemiker*, 3. Edition.; Springer Spektrum, 2019.
- (173) Hering, E.; Martin, R.; Stohrer, M. *Physik Für Ingenieure*, 13. Editio.; Springer-Verlag GmbH Deutschland, 2021.
- (174) Wang, S.; Zhu, X.; Tian, Y.; Wang, X. Controlled Synthesis of Mesoporous Carbons with Tailored Morphologies via a “Silica-Assisted” Strategy. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51* (12), 6086–6096. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9915-6>.
- (175) Alonso-Buenaposada, I. D.; Rey-Raap, N.; Calvo, E. G.; Menéndez, J. A.; Arenillas, A. Acid-Based Resorcinol-Formaldehyde Xerogels Synthesized by Microwave Heating. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2017**, *84* (1), 60–69. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4475-z>.
- (176) Selvanathan, V.; Ruslan, M. H.; Aminuzzaman, M.; Muhammad, G.; Amin, N.; Sopian, K.; Akhtaruzzaman, M. Resorcinol-Formaldehyde (RF) as a Novel Plasticizer for Starch-Based Solid Biopolymer Electrolyte. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12* (9). <https://doi.org/10.3390/polym12092170>.
- (177) Horikawa, T.; Hayashi, J.; Muroyama, K. Controllability of Pore Characteristics of Resorcinol-Formaldehyde Carbon Aerogel. *Carbon N. Y.* **2004**, *42* (8), 1625–1633. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.016>.
- (178) Yang, I.; Kim, S.-G.; Kwon, S. H.; Lee, J. H.; Kim, M.-S.; Jung, J. C. Pore Size-Controlled Carbon Aerogels for EDLC Electrodes in Organic Electrolytes. *Curr. Appl. Phys.* **2016**, *16* (6), 665–672. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.03.019>.
- (179) Niu, T.; Zhou, B.; Zhang, Z.; Ji, X.; Yang, J.; Xie, Y.; Wang, H.; Du, A. Low-Temperature Synthesis of Monolithic Titanium Carbide/Carbon Composite Aerogel. *Nanomaterials*. 2020. <https://doi.org/10.3390/nano10122527>.
- (180) Sepehri, S.; García, B. B.; Zhang, Q.; Cao, G. Enhanced Electrochemical and Structural Properties of Carbon Cryogels by Surface Chemistry Alteration with Boron and Nitrogen. *Carbon N. Y.* **2009**, *47* (6), 1436–1443. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.034>.
- (181) Tonanon, N.; Siyasukh, A.; Tanthapanichakoon, W.; Nishihara, H.; Mukai, S. R.; Tamon, H. Improvement of Mesoporosity of Carbon Cryogels by Ultrasonic Irradiation. *Carbon N. Y.* **2005**, *43* (3), 525–531. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.015>.
- (182) Kraiwattanawong, K.; Sano, N.; Tamon, H. Low-Cost Production of Mesoporous Carbon/Carbon Composite Cryogels. *Carbon N. Y.* **2011**, *49* (11), 3404–3411. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.018>.

- (183) Alonso-Buenaposada, I. D.; Arenillas, A.; Menéndez, J. A. On the Desiccant Capacity of the Mesoporous RF-Xerogels. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *248*, 1–6. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.014>.
- (184) Elia, G. A.; Hasa, I.; Greco, G.; Diemant, T.; Marquardt, K.; Hoepfner, K.; Behm, R. J.; Hoell, A.; Passerini, S.; Hahn, R. Insights into the Reversibility of Aluminum Graphite Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (20), 9682–9690. <https://doi.org/10.1039/C7TA01018D>.
- (185) Kravchyk, K. V.; Wang, S.; Piveteau, L.; Kovalenko, M. V. Efficient Aluminum Chloride–Natural Graphite Battery. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (10), 4484–4492. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01060>.
- (186) Wang, D.-Y.; Wei, C.-Y.; Lin, M.-C.; Pan, C.-J.; Chou, H.-L.; Chen, H.-A.; Gong, M.; Wu, Y.; Yuan, C.; Angell, M.; Hsieh, Y.-J.; Chen, Y.-H.; Wen, C.-Y.; Chen, C.-W.; Hwang, B.-J.; Chen, C.-C.; Dai, H. Advanced Rechargeable Aluminium Ion Battery with a High-Quality Natural Graphite Cathode. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 14283. <https://doi.org/10.1038/ncomms14283>.
- (187) Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; Hanzawa, Y.; Yamada, Y. Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals. *Langmuir* **2000**, *16* (9), 4367–4373. <https://doi.org/10.1021/la991080r>.
- (188) Gaikwad, M. M.; Kakunuri, M.; Sharma, C. S. Enhanced Catalytic Graphitization of Resorcinol Formaldehyde Derived Carbon Xerogel to Improve Its Anodic Performance for Lithium Ion Battery. *Mater. Today Commun.* **2019**, *20*, 100569. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100569>.
- (189) Sevilla, M.; Fuertes, A. B. Catalytic Graphitization of Templated Mesoporous Carbons. *Carbon N. Y.* **2006**, *44* (3), 468–474. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.08.019>.
- (190) Osswald, O.; Loeh, M. O.; Badaczewski, F. M.; Pfaff, T.; Fischer, H. E.; Franz, A.; Hoffmann, J. U.; Reehuis, M.; Klar, P. J.; Smarsly, B. M. On the Highly Ordered Graphene Structure of Non-Graphitic Carbons (NGCs)—A Wide-Angle Neutron Scattering (WANS) Study. *C-Journal Carbon Res.* **2023**, *9* (1). <https://doi.org/10.3390/c9010027>.
- (191) Chung, G.; Jun, S.; Lee, K.; Kim, M. Effect of Surface Structure on the Irreversible Capacity of Various Graphitic Carbon Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (5), 1664–1671. <https://doi.org/10.1149/1.1391823>.
- (192) Zaghbi, K.; Nadeau, G.; Kinoshita, K. Effect of Graphite Particle Size on Irreversible Capacity Loss. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (6), 2110. <https://doi.org/10.1149/1.1393493>.
- (193) Pfaff, T.; Badaczewski, F. M.; Loeh, M. O.; Franz, A.; Hoffmann, J.-U.; Reehuis, M.; Zeier, W. G.; Smarsly, B. M. Comparative Microstructural Analysis of Nongraphitic Carbons by Wide-Angle X-Ray and Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (33), 20532–20546. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03590>.
- (194) Aghabararpour, M.; Motahari, S.; Sanaee, Z.; Ghahreman, A. Fabrication of Binder-Free Electrode Using Reinforced Resorcinol Formaldehyde-Based Carbon Aerogels. *J. Nanoparticle Res.* **2019**, *21* (8), 178. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4624-0>.
- (195) Fuentes-Quezada, E.; de la Llave, E.; Halac, E.; Jobbágy, M.; Viva, F. A.; Bruno, M. M.; Corti, H. R. Bimodal Mesoporous Hard Carbons from Stabilized Resorcinol-Formaldehyde Resin and Silica Template with Enhanced Adsorption Capacity. *Chem. Eng. J.* **2019**, *360*, 631–644. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.235>.
- (196) Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Raman Spectroscopy in Graphene. *Phys. Rep.* **2009**, *473* (5), 51–87.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.
- (197) Schwan, J.; Ulrich, S.; Batori, V.; Ehrhardt, H.; Silva, S. R. P. Raman Spectroscopy on Amorphous Carbon Films. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80* (1), 440–447. <https://doi.org/10.1063/1.362745>.
- (198) Kawashima, Y.; Katagiri, G. Fundamentals, Overtones, and Combinations in the Raman Spectrum of Graphite. *Phys. Rev. B* **1995**, *52* (14), 10053–10059. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.10053>.
- (199) Nemanich, R. J.; Solin, S. A. First- and Second-Order Raman Scattering from Finite-Size Crystals of Graphite. *Phys. Rev. B* **1979**, *20* (2), 392–401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.392>.
- (200) Ferrari, A. C.; Basko, D. M. Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (4), 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- (201) Oyedoh, E. A.; Albadarin, A. B.; Walker, G. M.; Mirzaeian, M.; Ahmad, M. N. M. *Preparation of Controlled Porosity Resorcinol Formaldehyde Xerogels for Adsorption Applications*; 2013; Vol. 32. <https://doi.org/10.3303/CET1332276>.
- (202) Introduction to Carbon-Based Nanostructures. In *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport*; Charlier, J.-C., Foa Torres, L. E. F., Roche, S., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, 2014; pp 1–10. [https://doi.org/DOI: 10.1017/CBO9781139344364.002](https://doi.org/DOI:10.1017/CBO9781139344364.002).
- (203) Electronic Properties of Carbon-Based Nanostructures. In *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport*; Charlier, J.-C., Foa Torres, L. E. F., Roche, S., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, 2014; pp 11–90. [https://doi.org/DOI: 10.1017/CBO9781139344364.003](https://doi.org/DOI:10.1017/CBO9781139344364.003).
- (204) Javed, H.; Pani, S.; Antony, J.; Sakthivel, M.; Drillet, J.-F. Synthesis of Mesoporous Carbon Spheres via a Soft-Template Route for Catalyst Supports in PEMFC Cathodes. *Soft Matter* **2021**, *17* (33), 7743–7754. <https://doi.org/10.1039/D1SM00450F>.
- (205) Wu, Z.; Webley, P. A.; Zhao, D. Post-Enrichment of Nitrogen in Soft-Templated Ordered Mesoporous Carbon Materials for Highly Efficient Phenol Removal and CO<sub>2</sub> Capture. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (22), 11379–11389. <https://doi.org/10.1039/C2JM16183D>.
- (206) Chi, S.-H.; Kim, G.-C. Comparison of the Oxidation Rate and Degree of Graphitization of Selected IG and NBG Nuclear Graphite Grades. *J. Nucl. Mater.* **2008**, *381* (1), 9–14. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.07.027>.
- (207) MATUYAMA, E. Rate of Transformation of Rhombohedral Graphite at High Temperatures. *Nature* **1956**, *178* (4548), 1459–1460. <https://doi.org/10.1038/1781459a0>.
- (208) Shi, H.; Barker, J.; Saïdi, M. Y.; Koksang, R.; Morris, L. Graphite Structure and Lithium Intercalation. *J. Power Sources* **1997**, *68* (2), 291–295. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02562-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02562-1).
- (209) Seehra, M. S.; Geddam, U. K.; Schwegler-Berry, D.; Stefaniak, A. B. Detection and Quantification of 2H and 3R Phases in Commercial Graphene-Based Materials. *Carbon N. Y.* **2015**, *95*, 818–823. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.109>.
- (210) Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martínez-Alonso, A.; M. D. Tascón, J. Comparative Performance of X-Ray Diffraction and Raman Microprobe Techniques for the Study of Carbon Materials. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (12), 2875–2879. <https://doi.org/10.1039/A805841E>.
- (211) Wilhelm, H.; Lelaurain, M.; McRae, E.; Humbert, B. Raman Spectroscopic Studies on Well-Defined Carbonaceous Materials of Strong Two-Dimensional Character. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*

- (12), 6552–6558. <https://doi.org/10.1063/1.369027>.
- (212) Quan, Y.; Liu, Q.; Zhang, S. S.; Zhang, S. S. Comparison of the Morphology, Chemical Composition and Microstructure of Cryptocrystalline Graphite and Carbon Black. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *445*, 335–341. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.182>.
- (213) Zhou, Z.; Bouwman, W. G.; Schut, H.; Pappas, C. Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of (Nuclear) Graphite. *Carbon N. Y.* **2014**, *69*, 17–24. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.032>.
- (214) Seehra, M. S.; Pavlovic, A. S. X-Ray Diffraction, Thermal Expansion, Electrical Conductivity, and Optical Microscopy Studies of Coal-Based Graphites. *Carbon N. Y.* **1993**, *31* (4), 557–564. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90109-N](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90109-N).
- (215) Ribeiro-Soares, J.; Oliveros, M. E.; Garin, C.; David, M. V.; Martins, L. G. P.; Almeida, C. A.; Martins-Ferreira, E. H.; Takai, K.; Enoki, T.; Magalhães-Paniago, R.; Malachias, A.; Jorio, A.; Archanjo, B. S.; Achete, C. A.; Caçado, L. G. Structural Analysis of Polycrystalline Graphene Systems by Raman Spectroscopy. *Carbon N. Y.* **2015**, *95*, 646–652. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.020>.
- (216) Primak, W.; Fuchs, L. H. Electrical Conductivities of Natural Graphite Crystals. *Phys. Rev.* **1954**, *95* (1), 22–30. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.22>.
- (217) Pietronero, L.; Strässler, S.; Zeller, H. R.; Rice, M. J. Electrical Conductivity of a Graphite Layer. *Phys. Rev. B* **1980**, *22* (2), 904–910. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.904>.
- (218) Cermak, M.; Perez, N.; Collins, M.; Bahrami, M. Material Properties and Structure of Natural Graphite Sheet. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 18672. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75393-y>.
- (219) Chung, D. D. L. Review Graphite. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37* (8), 1475–1489. <https://doi.org/10.1023/A:1014915307738>.
- (220) Spain, I. L.; Ubbelohde, A. R. J. P.; Young, A. D. Electronic Properties of Well Oriented Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.* **1967**, *262* (1128), 345–386. <https://doi.org/10.1098/rsta.1967.0053>.
- (221) Marinho, B.; Ghislandi, M.; Tkalya, E.; Koning, C. E.; de With, G. Electrical Conductivity of Compacts of Graphene, Multi-Wall Carbon Nanotubes, Carbon Black, and Graphite Powder. *Powder Technol.* **2012**, *221*, 351–358. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.01.024>.
- (222) Elia, G. A.; Marquardt, K.; Hoepfner, K.; Fantini, S.; Lin, R.; Knipping, E.; Peters, W.; Drillet, J.-F.; Passerini, S.; Hahn, R. An Overview and Future Perspectives of Aluminum Batteries. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (35), 7564–7579. <https://doi.org/10.1002/adma.201601357>.
- (223) Wang, H.; Gu, S.; Bai, Y.; Chen, S.; Zhu, N.; Wu, C.; Wu, F. Anion-Effects on Electrochemical Properties of Ionic Liquid Electrolytes for Rechargeable Aluminum Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (45), 22677–22686. <https://doi.org/10.1039/C5TA06187C>.
- (224) Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Springer Science+Business Media New York: New York, NY, United States, 1999.
- (225) Brousse, T.; Bélanger, D.; Long, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (5), A5185–A5189. <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>.
- (226) Samancı, M.; Daş, E.; Yurtcan, A. B. Effect of Solvent Exchange on the Properties of Carbon Xerogel and Carbon Xerogel/Polypyrrole Composites for Supercapacitors. *Carbon Lett.* **2021**, *31* (6), 1287–1308. <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00254-1>.

- (227) Vol'fkovich, Y. M.; Serdyuk, T. M. Electrochemical Capacitors. *Russ. J. Electrochem.* **2002**, *38* (9), 935–959. <https://doi.org/10.1023/A:1020220425954>.
- (228) Schoetz, T.; Gordon, L. W.; Ivanov, S.; Bund, A.; Mandler, D.; Messinger, R. J. Disentangling Faradaic, Pseudocapacitive, and Capacitive Charge Storage: A Tutorial for the Characterization of Batteries, Supercapacitors, and Hybrid Systems. *Electrochim. Acta* **2022**, *412*, 140072. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140072>.
- (229) Conway, B. E.; Angerstein-Kozłowska, H. The Electrochemical Study of Multiple-State Adsorption in Monolayers. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14* (2), 49–56. <https://doi.org/10.1021/ar00062a004>.
- (230) Hadži-Jordanov, S.; Angerstein-Kozłowska, H.; Conway, B. E. Surface Oxidation and H Deposition at Ruthenium Electrodes: Resolution of Component Processes in Potential-Sweep Experiments. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1975**, *60* (3), 359–362. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(75\)80270-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728(75)80270-1).
- (231) Hadži-Jordanov, S.; Angerstein-Kozłowska, H.; Vukovič, M.; Conway, B. E. Reversibility and Growth Behavior of Surface Oxide Films at Ruthenium Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125* (9), 1471–1480. <https://doi.org/10.1149/1.2131698>.
- (232) Salanne, M.; Rotenberg, B.; Naoi, K.; Kaneko, K.; Taberna, P.-L.; Grey, C. P.; Dunn, B.; Simon, P. Efficient Storage Mechanisms for Building Better Supercapacitors. *Nat. Energy* **2016**, *1* (6), 16070. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.70>.
- (233) Conway, B. E. Two-Dimensional and Quasi-Two-Dimensional Isotherms for Li Intercalation and Upd Processes at Surfaces. *Electrochim. Acta* **1993**, *38* (9), 1249–1258. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80055-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80055-5).
- (234) Lindström, H.; Södergren, S.; Solbrand, A.; Rensmo, H.; Hjelm, J.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. Li<sup>+</sup> Ion Insertion in TiO<sub>2</sub> (Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (39), 7717–7722. <https://doi.org/10.1021/jp970490q>.
- (235) 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* **2007**, *111* (40), 14925–14931. <https://doi.org/10.1021/jp074464w>.
- (236) Yan, Y.; Hao, B.; Wang, D.; Chen, G.; Markweg, E.; Albrecht, A.; Schaaf, P. Understanding the Fast Lithium Storage Performance of Hydrogenated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (46), 14507–14513. <https://doi.org/10.1039/C3TA13491A>.
- (237) Augustyn, V.; Come, J.; Lowe, M. A.; Kim, J. W.; Taberna, P.-L.; Tolbert, S. H.; Abruña, H. D.; Simon, P.; Dunn, B. High-Rate Electrochemical Energy Storage through Li<sup>+</sup> Intercalation Pseudocapacitance. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (6), 518–522. <https://doi.org/10.1038/nmat3601>.
- (238) Fleischmann, S.; Mitchell, J. B.; Wang, R.; Zhan, C.; Jiang, D.; Presser, V.; Augustyn, V. Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (14), 6738–6782. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00170>.
- (239) Takahashi, S.; Koura, N.; Kohara, S.; Saboungi, M.-L.; Curtiss, L. A. Technological and Scientific Issues of Room-Temperature Molten Salts. *Plasmas Ions* **1999**, *2* (3), 91–105. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1288-3255\(99\)00105-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1288-3255(99)00105-7).
- (240) Wang, D.-Y.; Huang, S.-K.; Liao, H.-J.; Chen, Y.-M.; Wang, S.-W.; Kao, Y.-T.; An, J.-Y.; Lee, Y.-C.; Chuang, C.-H.; Huang, Y.-C.; Lu, Y.-R.; Lin, H.-J.; Chou, H.-L.; Chen, C.-W.; Lai, Y.-H.; Dong, C.-L. Insights into Dynamic Molecular Intercalation Mechanism for AIC Battery by Operando

- Synchrotron X-Ray Techniques. *Carbon N. Y.* **2019**, *146*, 528–534. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.038>.
- (241) Xu, J. H.; Jadhav, A. L.; Turney, D. E.; Messinger, R. J. Molecular-Level Environments of Intercalated Chloroaluminate Anions in Rechargeable Aluminum–Graphite Batteries Revealed by Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (31), 16006–16017. <https://doi.org/10.1039/D0TA02611E>.
- (242) Pan, C.-J.; Yuan, C.; Zhu, G.; Zhang, Q.; Huang, C.-J.; Lin, M.-C.; Angell, M.; Hwang, B.-J.; Kaghazchi, P.; Dai, H. An Operando X-Ray Diffraction Study of Chloroaluminate Anion-Graphite Intercalation in Aluminum Batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2018**, *115* (22), 5670 LP – 5675. <https://doi.org/10.1073/pnas.1803576115>.
- (243) Wu, M. S.; Xu, B.; Chen, L. Q.; Ouyang, C. Y. Geometry and Fast Diffusion of AlCl<sub>4</sub> Cluster Intercalated in Graphite. *Electrochim. Acta* **2016**, *195*, 158–165. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.144>.
- (244) 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.* **2020**, *22* (10), 5969–5975. <https://doi.org/10.1039/C9CP06394C>.
- (245) Yoon, H.; Rezaee, M.; Lee, Y. A.; Yim, K.; Tamarany, R.; Lee, C.-W.; McGraw, V. S.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Kim, P.; Yoo, C.-Y.; Bediako, D. K. Chloroaluminate Anion Intercalation in Graphene and Graphite: From Two-Dimensional Devices to Aluminum-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2022**, *22* (4), 1726–1733. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04832>.
- (246) 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.* **2020**, *846*, 156469. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156469>.
- (247) Lindström, H.; Södergren, S.; Solbrand, A.; Rensmo, H.; Hjelm, J.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. Li<sup>+</sup> Ion Insertion in TiO<sub>2</sub> (Anatase). 1. Chronoamperometry on CVD Films and Nanoporous Films. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (39), 7710–7716. <https://doi.org/10.1021/jp970489r>.
- (248) Huang, H.; Liu, W.; Huang, X.; Chen, L.; Kelder, E. M.; Schoonman, J. Effect of a Rhombohedral Phase on Lithium Intercalation Capacity in Graphite. *Solid State Ionics* **1998**, *110* (3), 173–178. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00144-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00144-1).
- (249) Simon, B.; Flandrois, S.; Fevrier-bouvier, A.; Biensan, P. Hexagonal vs Rhombohedral Graphite: The Effect of Crystal Structure on Electrochemical Intercalation of Lithium Ions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *310* (1), 333–340. <https://doi.org/10.1080/10587259808045358>.
- (250) Charlier, J.-C.; Gonze, X.; Michenaud, J.-P. First-Principles Study of the Stacking Effect on the Electronic Properties of Graphite(S). *Carbon N. Y.* **1994**, *32* (2), 289–299. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90192-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90192-9).
- (251) Wang, Y.; Scheerschmidt, K.; Gösele, U. Theoretical Investigations of Bond Properties in Graphite and Graphitic Silicon. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (19), 12864–12870. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.12864>.
- (252) Augustyn, V.; Simon, P.; Dunn, B. Pseudocapacitive Oxide Materials for High-Rate Electrochemical Energy Storage. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (5), 1597–1614. <https://doi.org/10.1039/C3EE44164D>.
- (253) Guerin, K.; Fevrier-Bouvier, A.; Flandrois, S.; Couzi, M.; Simon, B.; Biensan, P. Effect of Graphite

- Crystal Structure on Lithium Electrochemical Intercalation. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (10), 3660–3665. <https://doi.org/10.1149/1.1392530>.
- (254) Seel, J. A.; Dahn, J. R. Electrochemical Intercalation of PF[Sub 6] into Graphite. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (3), 892. <https://doi.org/10.1149/1.1393288>.
- (255) Meng, J.; Zhu, L.; Haruna, A. B.; Ozoemena, K. I.; Pang, Q. Charge Storage Mechanisms of Cathode Materials in Rechargeable Aluminum Batteries. *Sci. China Chem.* **2021**, *64* (11), 1888–1907. <https://doi.org/10.1007/s11426-021-1105-5>.
- (256) Zhang, X.; Sukpirom, N.; Lerner, M. M. Graphite Intercalation of Bis(Trifluoromethanesulfonyl) Imide and Other Anions with Perfluoroalkanesulfonyl Substituents. *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34* (3), 363–372. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(99\)00035-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00035-5).
- (257) Schmuelling, G.; Placke, T.; Kloepsch, R.; Fromm, O.; Meyer, H.-W.; Passerini, S.; Winter, M. X-Ray Diffraction Studies of the Electrochemical Intercalation of Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide Anions into Graphite for Dual-Ion Cells. *J. Power Sources* **2013**, *239*, 563–571. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.064>.
- (258) Özmen-Monkul, B.; Lerner, M. M. The First Graphite Intercalation Compounds Containing Tris(Pentafluoroethyl)Trifluorophosphate. *Carbon N. Y.* **2010**, *48* (11), 3205–3210. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.005>.
- (259) Wang, Q.; Zheng, D.; He, L.; Ren, X. Cooperative Effect in a Graphite Intercalation Compound: Enhanced Mobility of  $\{\mathrm{Al}\mathrm{Cl}\}_4$  in the Graphite Cathode of Aluminum-Ion Batteries. *Phys. Rev. Appl.* **2019**, *12* (4), 44060. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.12.044060>.
- (260) Kravchyk, K. V; Kovalenko, M. V. Rechargeable Dual-Ion Batteries with Graphite as a Cathode: Key Challenges and Opportunities. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (35), 1901749. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.201901749>.
- (261) Shen, X.; Sun, T.; Yang, L.; Krasnoslobodtsev, A.; Sabirianov, R.; Sealy, M.; Mei, W.-N.; Wu, Z.; Tan, L. Ultra-Fast Charging in Aluminum-Ion Batteries: Electric Double Layers on Active Anode. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 820. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21108-4>.
- (262) Eckert, M.; Suthar, H.; Drillet, J.-F. Influence of Resorcinol to Sodium Carbonate Ratio on Carbon Xerogel Properties for Aluminium Ion Battery. *Materials.* **2022**. <https://doi.org/10.3390/ma15072597>.
- (263) S., D. M.; A., J.; G., S. F. A.; R., S. Defect Characterization in Graphene and Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368* (1932), 5355–5377. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0213>.
- (264) Ni, Z. H.; Yu, T.; Lu, Y. H.; Wang, Y. Y.; Feng, Y. P.; Shen, Z. X. Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening. *ACS Nano* **2009**, *3* (2), 483. <https://doi.org/10.1021/nn8008323>.
- (265) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (18), 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- (266) Gupta, A.; Chen, G.; Joshi, P.; Tadigadapa, S.; Eklund. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films. *Nano Lett.* **2006**, *6* (12), 2667–2673. <https://doi.org/10.1021/nl061420a>.
- (267) Hurley, F. H.; Wler, T. P. The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature. *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98* (5), 207–212.

---

<https://doi.org/10.1149/1.2778133>.

- (268) Rolland, P.; Mamantov, G. Electrochemical Reduction of  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  Ions in Chloroaluminate Melts. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123* (9), 1299–1303. <https://doi.org/10.1149/1.2133064>.
- (269) Hussey, C. L.; Scheffler, T. B.; Wilkes, J. S.; Fannin, A. A. Chloroaluminate Equilibria in the Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Ionic Liquid. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133* (7), 1389–1391. <https://doi.org/10.1149/1.2108893>.
- (270) Moffat, T. P. Electrodeposition of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x$  in a Chloroaluminate Melt. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141* (11), 3059. <https://doi.org/10.1149/1.2059279>.
- (271) Scheffler, T. B.; Hussey, C. L.; Seddon, K. R.; Kear, C. M.; Armitage, P. D. Molybdenum Chloro Complexes in Room-Temperature Chloroaluminate Ionic Liquids: Stabilization of Hexachloromolybdate(2-) and Hexachloromolybdate(3-). *Inorg. Chem.* **1983**, *22* (15), 2099–2100. <https://doi.org/10.1021/ic00157a001>.
- (272) Abbas, Q.; Binder, L. The Electrochemical Dissolution of Molybdenum in Non-Aqueous Media. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2011**, *29* (4), 542–546. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.03.010>.
- (273) Nylund, A.; Mizuno, K.; Olefjord, I. Influence of Mg and Si on the Oxidation of Aluminum. *Oxid. Met.* **1998**, *50* (3), 309–325. <https://doi.org/10.1023/A:1018844506192>.
- (274) Long, Y.; Li, H.; Ye, M.; Chen, Z.; Wang, Z.; Tao, Y.; Weng, Z.; Qiao, S.-Z.; Yang, Q.-H. Suppressing Al Dendrite Growth towards a Long-Life Al-Metal Battery. *Energy Storage Mater.* **2021**, *34*, 194–202. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.09.013>.
- (275) Wu, F.; Zhu, N.; Bai, Y.; Gao, Y.; Wu, C. An Interface-Reconstruction Effect for Rechargeable Aluminum Battery in Ionic Liquid Electrolyte to Enhance Cycling Performances. *Green Energy Environ.* **2018**, *3* (1), 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.10.002>.
- (276) Bandiera, M.; Pavesi, A.; Valota, G.; Abello, M. A.; Trombetta, V.; Daga, M.; Fiocchi, C.; Bonfanti, A.; Mancini, A.; Bertasi, F. Aluminum Alloys as Anodes for Aluminum Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2023**, *170* (12), 120516. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad11ac>.
- (277) Cesiulis, H.; Tsyntaru, N.; Ramanavicius, A.; Ragoisha, G. The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy BT - Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications: Technology, Properties and Devices; Tiginyanu, I., Topala, P., Ursaki, V., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 3–42. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-30198-3\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-30198-3_1).
- (278) Bredar, A. R. C.; Chown, A. L.; Burton, A. R.; Farnum, B. H. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (1), 66–98. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01965>.
- (279) Wang, S.; Xu, C.; Hua, Y.; Ren, X.; Lu, J.; Li, J.; Chen, X.; Xiang, Q.; Li, Y. Anodic Dissolution of Aluminum in  $\text{AlCl}_3$ -[BzMIM]Cl Ionic Liquid. *J. Electroanal. Chem.* **2021**, *900*, 115715. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115715>.
- (280) Melton, T. J.; Joyce, J.; Maloy, J. T.; Boon, J. A.; Wilkes, J. S. Electrochemical Studies of Sodium Chloride as a Lewis Buffer for Room Temperature Chloroaluminate Molten Salts. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (12), 3865–3869. <https://doi.org/10.1149/1.2086315>.
- (281) Boxall, L. G.; Jones, H. L.; Osteryoung, R. A. Solvent Equilibria of  $\text{AlCl}_3$  - NaCl Melts. *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120* (2), 223–231. <https://doi.org/10.1149/1.2403424>.
- (282) Zhao, Y.; VanderNoot, T. J. Electrodeposition of Aluminium from Nonaqueous Organic

---

Electrolytic Systems and Room Temperature Molten Salts. *Electrochim. Acta* **1997**, *42* (1), 3–13.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686\(96\)00080-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686(96)00080-1).

(283) Awadallah-F, A.; Elkhatat, A. M.; Al-Muhtaseb, S. A. Impact of Synthesis Conditions on Meso- and Macropore Structures of Resorcinol–Formaldehyde Xerogels. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46* (24), 7760–7769. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5755-6>.

(284) Ruland, W.; Smarsly, B. X-Ray Scattering of Non-Graphitic Carbon: An Improved Method of Evaluation. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35* (5), 624–633.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889802011007>.

# 11 Anhang

## 11.1 Modellierte Kristallstrukturen von Al & Al-Legierungen

### 11.1.1 Reines Al

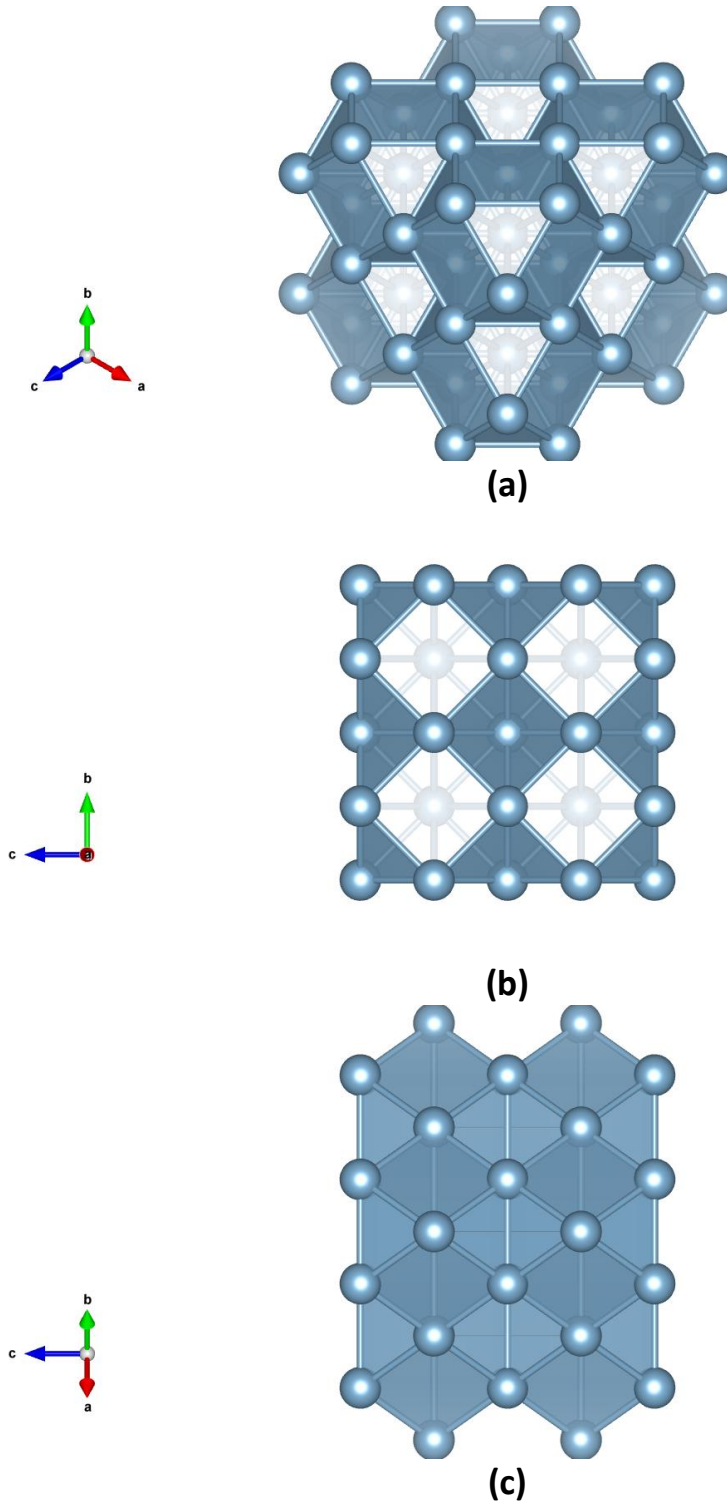


Abbildung A 11-1 Mittels VESTA® modellierte Kristallstrukturen von reinem Al. (a) zeigt die (111) Ebene, (b) die (200) Ebene und (c) die (220) Ebene jeweils aus der Draufsicht Perspektive.

## 11.1.2 Al5083 & Al6082-Legierung

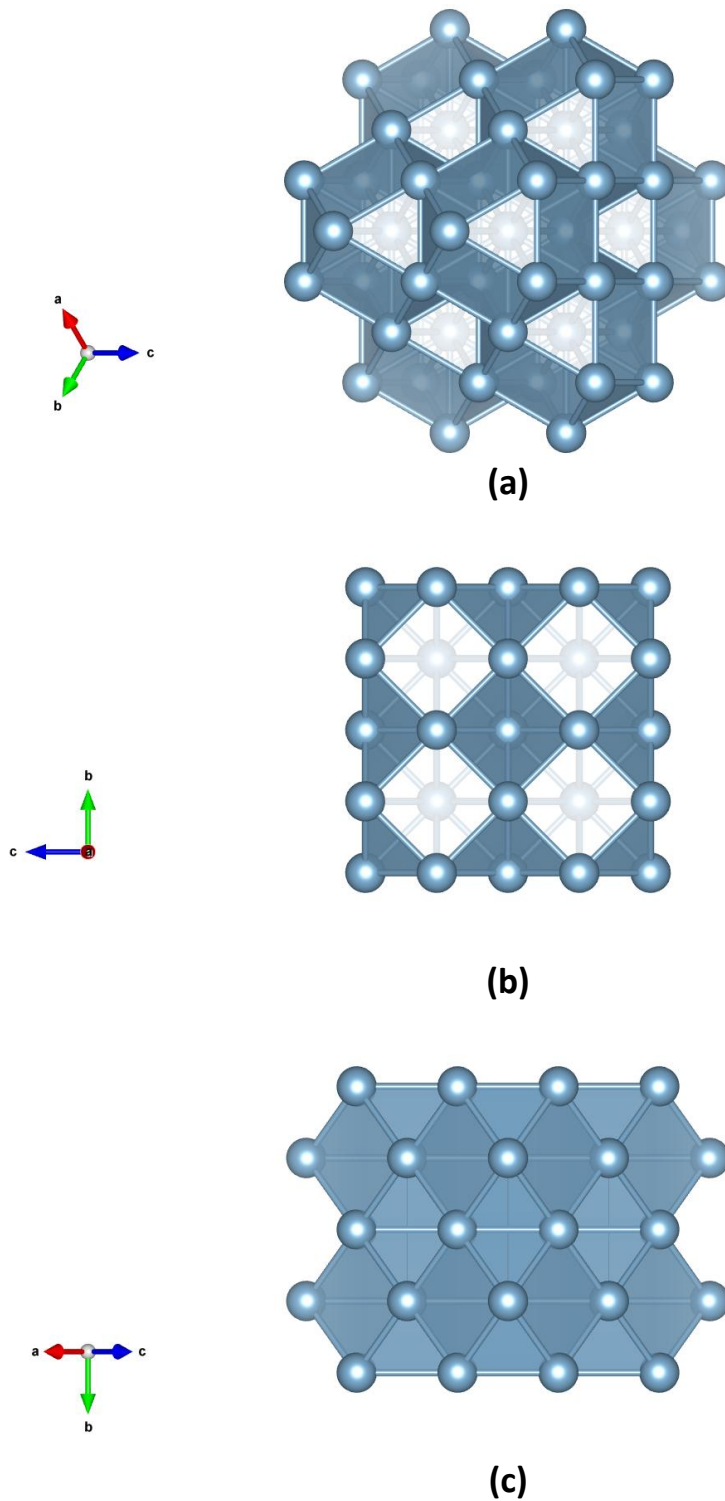
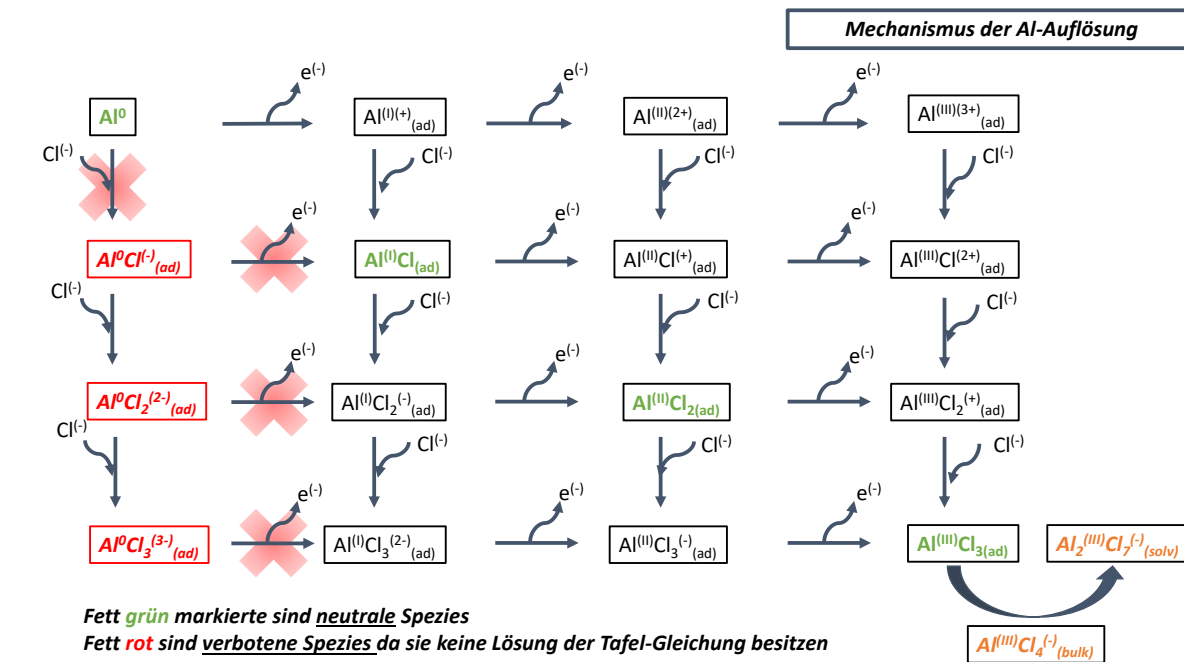
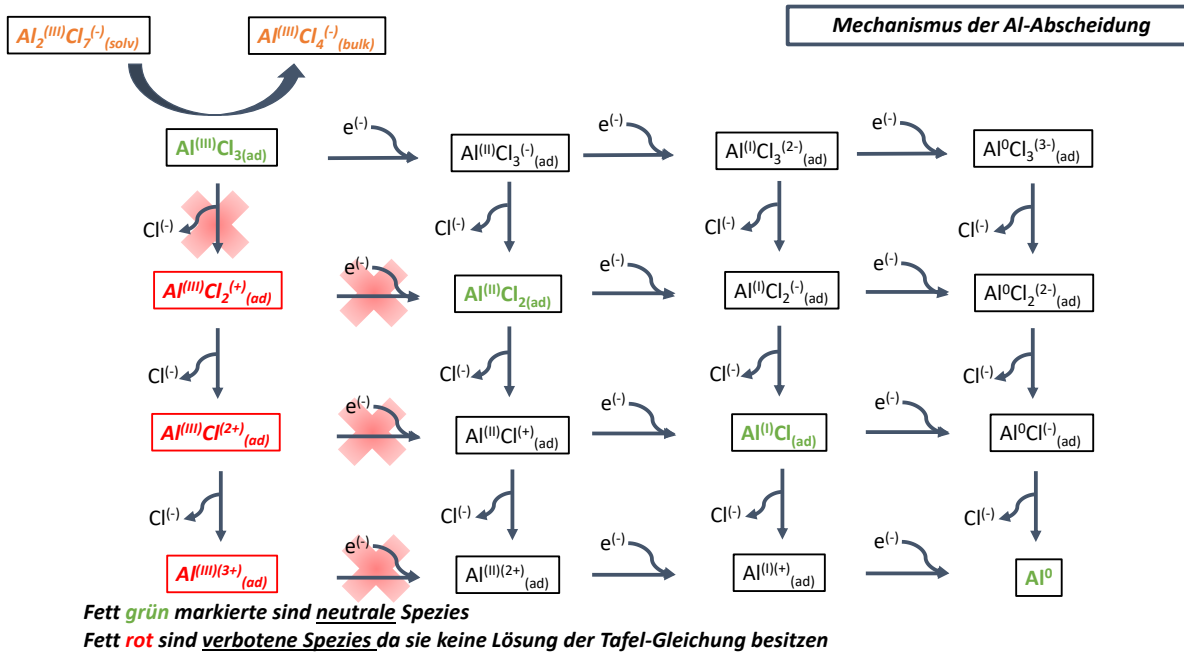


Abbildung A 11-2 Mittels VESTA® modellierte Kristallstrukturen von Al5083 und Al6082-Legierung. (a) zeigt die (111) Ebene, (b) die (200) Ebene und (c) die (202) Ebene jeweils aus der Aufsicht Perspektive.

## 11.2 Reaktionsmechanismen der Al-Auflösung & -Abscheidung



(a)



(b)

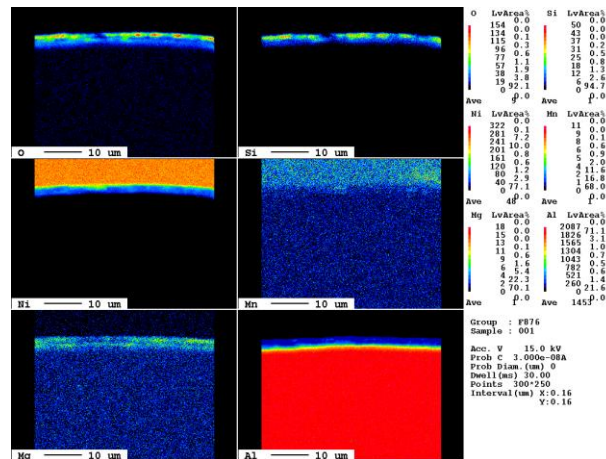
Abbildung A 11-3 Möglicher Mechanismus der Al-Auflösung in ionischen Flüssigkeiten auf Basis von EmimCl & AlCl<sub>3</sub> (a) und der Al-Abscheidung (b).

## 11.3 Theoretische Tafel-Neigungen für einen konsekutiven 3-Elektronen Übergang

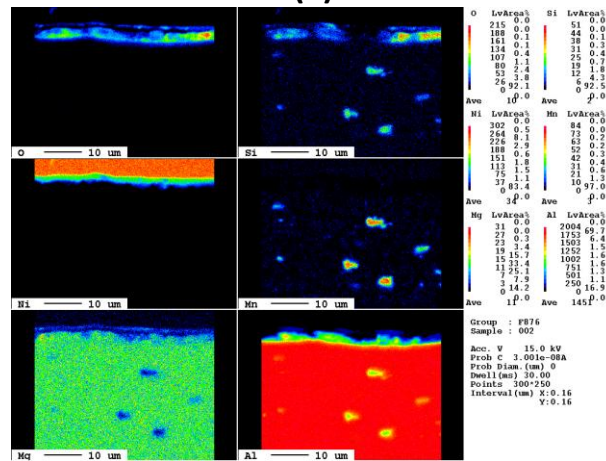
Tabelle A 11-1 Theoretische Tafel-Neigungen für einen konsekutiven 3-Elektronenübergang bei 25 °C und  $\beta = 0,5$  nach Boettcher et al.<sup>87</sup>

Reaktion	Oxidationsstufe	$\nu$	$\gamma P$	$r$	$\gamma f$	Tafel-Neigung <sub>Anodisch</sub>	Tafel-Neigung <sub>Kathodisch</sub>
Chemisch	+3	1	3	0	0	20	–
Chemisch	+3	2	3	0	0	39	–
Chemisch	+3	3	3	0	0	59	–
$Me^{3+} + e^- \leftrightarrow Me^{2+}$	+3 / +2	1	2	1	0	24	118
$Me^{3+} + e^- \leftrightarrow Me^{2+}$	+3 / +2	2	2	1	0	39	118
$Me^{3+} + e^- \leftrightarrow Me^{2+}$	+3 / +2	3	2	1	0	51	118
Chemisch	+2	1	2	0	1	30	59
Chemisch	+2	2	2	0	1	59	118
Chemisch	+2	3	2	0	1	89	177
$Me^{2+} + e^- \leftrightarrow Me^+$	+2 / +1	1	1	1	1	39	39
$Me^{2+} + e^- \leftrightarrow Me^+$	+2 / +1	2	1	1	1	59	59
$Me^{2+} + e^- \leftrightarrow Me^+$	+2 / +1	3	1	1	1	71	71
Chemisch	+	1	1	0	2	59	30
Chemisch	+	2	1	0	2	118	59
Chemisch	+	3	1	0	2	177	89
$Me^+ + e^- \leftrightarrow Me^0$	+ / 0	1	0	1	2	118	24
$Me^+ + e^- \leftrightarrow Me^0$	+ / 0	2	0	1	2	118	39
$Me^+ + e^- \leftrightarrow Me^0$	+ / 0	3	0	1	2	118	51
Chemisch	0	1	0	0	3	–	20
Chemisch	0	2	0	0	3	–	39
Chemisch	0	3	0	0	3	–	59

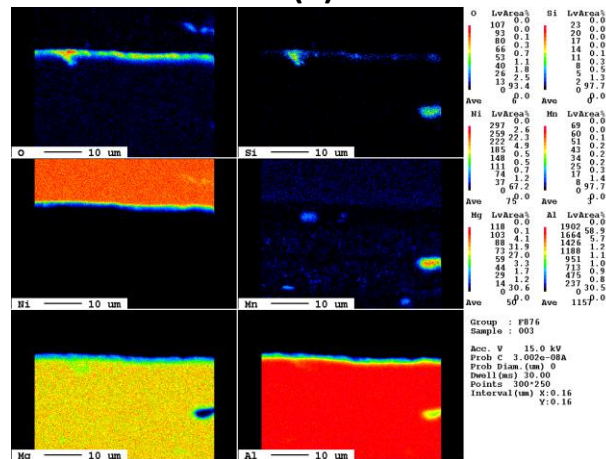
## 11.4 WDX-Aufnahmen von Al & Al-Legierungen



(a)



(b)



(c)

Abbildung A 11-4 WDX-Spektren von reinem Al (a), Al5083-Legierung (b) und Al6082-Legierung (c) im elektrolytierten, nicht zyklisierten Zustand. Gezeigt ist ein Querschnitt der Stirnseite der Elektroden.

## 11.5 EDX-Spektren & Mappings von pristinen Al-Anoden & Al-Legierungen

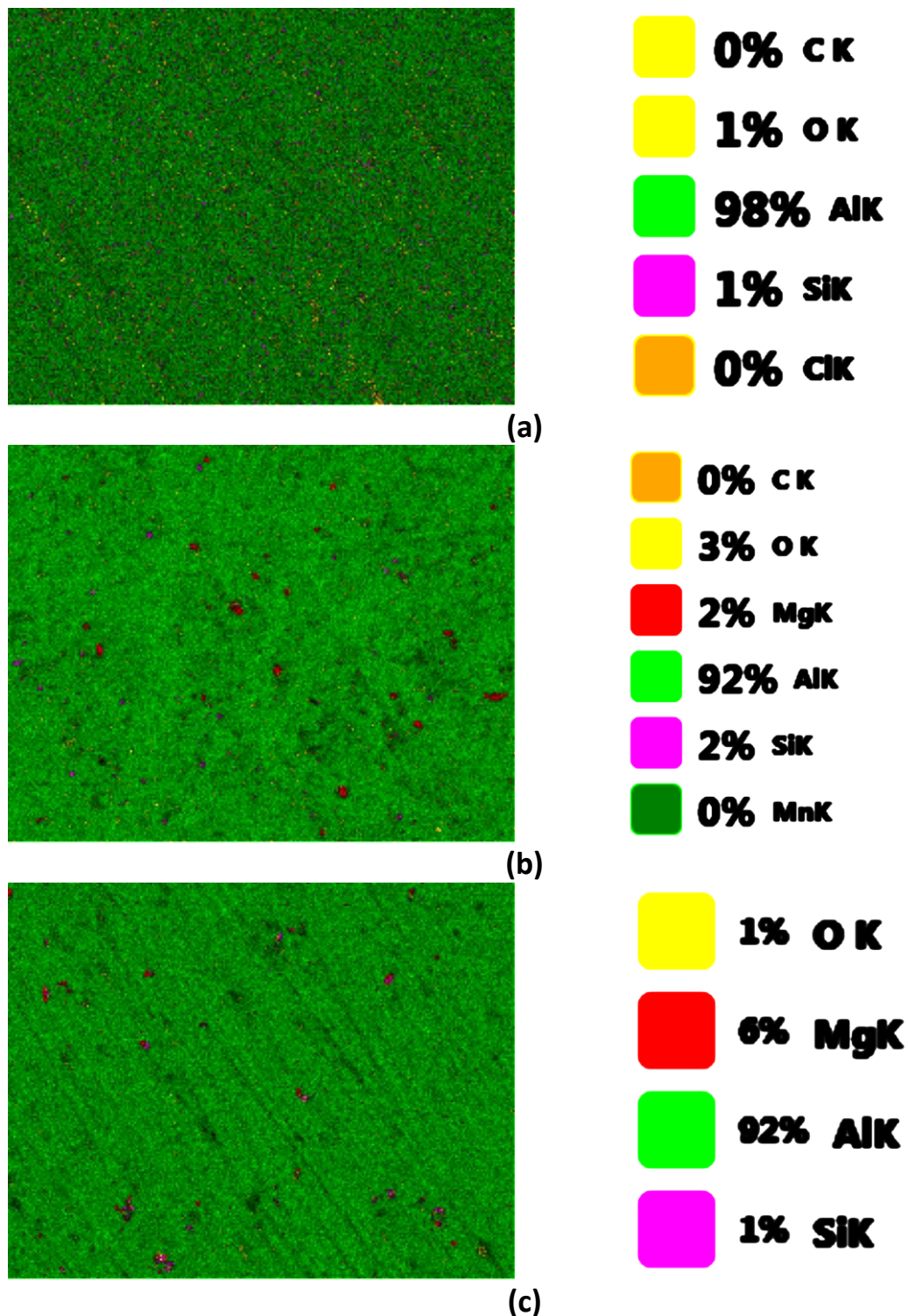


Abbildung A 11-5 EDX-Mapping von pristinen Al (a), Al5083-Legierung (b) und Al6082-Legierung (c). Deutlich sind einzelne magnesiumreiche Kristallite auf der Oberfläche von Al5083 bzw. siliziumreiche Kristallite auf der Al6082 Oberfläche auszumachen.

## 11.6 EIS-Fitting Ergebnisse am Ruhepotential vor & nach den CV-Messungen

Tabelle A 11-2 EIS-Fitting Ergebnisse am Ruhepotential zu Beginn der PV-Experimente vor dem erstmaligen CV-Durchgang.

Substrat	Elektrolyt $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$	$R_1 / \Omega$	$Q_1 / F s^{(\alpha_1-1)}$	$\alpha_1$	$R_2 / \Omega$	$C_{eq1} / F$	$Q_2 / F s^{(\alpha_2-1)}$	$\alpha_2$	$R_3 / \Omega$	$C_{eq2} / F$	$R_{CT} / \Omega$
Al	1:1,5	6,874	1,36E-05	0,8857	537	7,20E-06	6,75E-05	0,5562	9004	4,54E-05	9541
Al5083		6,949	1,15E-05	0,7827	561	2,83E-06	7,70E-05	0,5524	5730	3,97E-05	6291
Al6082		6,711	8,55E-06	0,8897	1383	4,93E-06	2,82E-04	0,5059	47042	3,52E-03	48425
Al	1:1,6	9,765	8,18E-06	0,9372	9	4,31E-06	1,35E-04	4,26E-01	2,65E+03	3,34E-05	2659
Al5083		8,136	1,05E-05	0,9710	12	8,00E-06	1,43E-04	5,46E-01	5,24E+03	1,13E-04	5249
Al6082		7,864	2,00E-05	0,8768	294	9,73E-06	9,44E-05	6,83E-01	4,13E+03	6,09E-05	4419
Al	1:1,8	9,765	2,35E-05	0,8171	1316	1,08E-05	1,29E-03	6,91E-01	1,08E+03	1,50E-03	2400
Al5083		7,749	3,10E-06	0,9966	21	3,00E-06	1,14E-04	5,16E-01	2,01E+03	2,85E-05	2026
Al6082		7,156	4,74E-06	0,9233	50	2,37E-06	7,60E-05	4,24E-01	3,05E+03	1,04E-05	3097

Tabelle A 11-3 EIS-Fitting Ergebnisse am Ruhepotential zu Beginn der PV-Experimente nach dem erstmaligen CV-Durchgang.

Substrat	Elektrolyt $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$	$R_1 / \Omega$	$Q_1 / F s^{(\alpha_1-1)}$	$\alpha_1$	$R_2 / \Omega$	$C_{eq1} / F$	$Q_2 / F s^{(\alpha_2-1)}$	$\alpha_2$	$R_3 / \Omega$	$C_{eq2} / F$	W $\Omega s^{(-0.5)}$	$R_{CT} / \Omega$
Al	1:1,5	9,257	3,26E-04	1	1	3,26E-04	7,38E-02	3,83E-01	1,09E+01	5,18E-02	3,78E+02	11
Al5083		8,369	3,26E-04	0,9906	1	3,01E-04	7,59E-02	5,52E-01	5,17E+01	2,30E-01	4,81E+00	53
Al6082		9,168	1,71E-03	0,8566	2	6,76E-04	4,89E-02	4,65E-01	1,51E+02	4,86E-01	1,76E+00	153
Al	1:1,6	10,82	1,74E-04	1	1	1,74E-04	7,67E-02	4,49E-01	7,33E+00	3,78E-02	1,84E+02	8
Al5083		7,323	6,70E-03	0,4934	21	9,11E-04	3,88E-04	9,68E-01	2,13E+01	3,31E-04	1,42E+01	43
Al6082		11,97	1,33E-04	0,9017	1	4,89E-05	5,40E-02	4,25E-01	1,80E+01	5,19E-02	4,16E+02	19
Al	1:1,8	10,22	1,23E-04	1	0	1,23E-04	2,94E-02	4,78E-01	1,90E+00	1,26E-03	1,62E+02	2
Al5083		9,134	1,27E-04	1	1	1,27E-04	2,23E-02	4,67E-01	3,23E+00	1,11E-03	8,44E+00	4
Al6082		7,282	3,55E-04	0,8334	3	9,11E-05	5,70E-03	6,64E-01	6,15E+01	3,35E-03	1,73E+01	65

## 11.7 EIS-Fitting Ergebnisse unter galvanostatischen Bedingungen

Tabelle A 11-4 EIS-Fitting Ergebnisse der Al-Abscheidung & -Auflösung auf reinem Al in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  bei 25 °C.

$j / \text{mA cm}^{-2}$	Reakt.	$R_1 / \Omega$	$Q_1 / \text{F s}^{(\alpha_1-1)}$	$\alpha_1$	$R_2 / \Omega$	$C_{eq,1} / \text{F}$	$Q_2 / \text{F s}^{(\alpha_2-1)}$	$\alpha_2$	$R_3 / \Omega$	$C_{eq,2} / \text{F}$	$W / \Omega \text{s}^{(0,5)}$	$R_{CT} / \Omega$
0,1	Red.	3,304	$5,01E-04$	0,7875	12,23	$1,27E-04$	0,1284	0,481	48,52	$9,24E-01$	/	60,8
	Ox.	3,443	0,01181	0,5207	55,45	$8,00E-03$	$2,28E-04$	0,8716	7,779	$8,95E-05$	/	63,2
0,5	Red.	3,576	$3,48E-04$	0,8634	2,978	$1,17E-04$	0,1449	0,5541	10,67	$2,06E-01$	/	13,6
	Ox.	3,570	$3,51E-04$	0,8706	1,310	$1,12E-04$	0,04864	0,5437	13,36	$3,39E-02$	/	14,7
1,0	Red.	3,497	0,1566	0,8140	1,836	$1,18E-01$	$9,19E-04$	0,8041	1,824	$1,94E-04$	1,2500	3,7
	Ox.	3,598	0,1070	0,5698	7,650	$9,20E-02$	$9,60E-04$	0,8081	0,894	$1,80E-04$	0,7658	8,5
2,0	Red.	3,415	0,1051	0,8373	1,991	$7,76E-02$	$1,50E-03$	0,7969	1,047	$2,90E-04$	1,3330	3,0
	Ox.	3,659	0,1851	0,7808	0,974	$1,14E-01$	$2,05E-03$	0,7986	0,6927	$3,93E-04$	1,4573	17,2

Tabelle A 11-5 EIS-Fitting Ergebnisse der Al Abscheidung & -Auflösung auf Al5083 in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  bei 25 °C.

$j / \text{mA cm}^{-2}$	Reakt.	$R_1 / \Omega$	$Q_1 / \text{F s}^{(\alpha_1-1)}$	$\alpha_1$	$R_2 / \Omega$	$C_{eq,1} / \text{F}$	$Q_2 / \text{F s}^{(\alpha_2-1)}$	$\alpha_2$	$R_3 / \Omega$	$C_{eq,2} / \text{F}$	$Q_3 / \text{F s}^{(\alpha_3-1)}$	$\alpha_3$	$R_4 / \Omega$	$C_{eq,3} / \text{F}$	$W / \Omega \text{s}^{(0,5)}$	$R_{CT} / \Omega$
0,1	Red.	4,602	$1,69E-04$	0,9417	15,36	$1,17E-04$	0,02103	0,9078	11,14	$1,81E-02$	$5,47E-04$	0,6142	5,122	$1,36E-05$	8,993	31,6
	Ox.	4,734	$7,59E-04$	0,7184	18,45	$1,42E-04$	$5,00E-03$	0,7378	69,5	$3,44E-03$	$2,33E-04$	0,7244	2,39	$1,34E-05$	0,02675	90,3
0,5	Red.	4,426	$6,82E-04$	0,8387	4,063	$2,20E-04$	0,1309	0,7625	6,566	$1,25E-01$	0,2376	0,1566	2,617	$1,84E-02$	/	13,2
	Ox.	4,739	0,03713	1	2,404	$3,71E-02$	0,1035	1	7,051	$1,04E-01$	$7,20E-03$	0,5337	9,811	$7,11E-04$	/	19,3
1,0	Red.	4,677	0,03418	0,4382	3,058	$1,89E-03$	0,1269	0,8877	4,097	$1,17E-01$	$4,69E-04$	1	1,243	$4,69E-04$	/	8,4
	Ox.	4,728	$8,69E-03$	0,5463	5,527	$6,98E-04$	0,04228	0,9535	2,474	$3,79E-02$	0,1484	1	6,472	$1,48E-01$	/	14,5
2,0	Red.	4,589	0,0781	0,6774	2,237	$3,40E-02$	0,1309	0,9990	2,277	$1,31E-01$	$2,18E-03$	0,7763	1,699	$4,34E-04$	0,378	6,2
	Ox.	4,714	0,1181	0,4346	15,18	$2,52E-01$	$6,82E-03$	0,6535	2,528	$7,92E-04$	/	/	/	/	3,166	17,7

Tabelle A 11-6 EIS Fitting Ergebnisse der Al Abscheidung & -Auflösung auf Al6082 in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  bei 25 °C.

j / mA cm <sup>2</sup>	Reakt.	R <sub>1</sub> / Ω	Q <sub>1</sub> / F s <sup>(α<sub>1</sub>-1)</sup>	α <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> / Ω	C <sub>eq.1</sub> / F	Q <sub>2</sub> / F s <sup>(α<sub>2</sub>-1)</sup>	α <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> / Ω	C <sub>eq.2</sub> / F	Q <sub>3</sub> / F s <sup>(α<sub>3</sub>-1)</sup>	α <sub>3</sub>	R <sub>n</sub> / Ω	C <sub>eq.3</sub> / F	W Ω s <sup>(α<sub>3</sub>-1)</sup>	R <sub>CT</sub> / Ω
0,1	Red.	2,837	0,03162	1	3,553	3,16E-02	1,43E-03	0,6505	0,7315	3,57E-05	5,22E-03	0,78	8,171	2,15E-03	5,769	12,5
	Ox.	2,804	2,18E-03	0,6091	5,180	1,22E-04	9,85E-03	0,6644	22,78	4,63E-03	0,05116	1	23,76	5,12E-02	/	51,7
0,5	Red.	2,468	9,54E-04	0,773	3,108	1,73E-04	0,1857	0,06184	0,4801	2,20E-17	0,04412	0,9893	1,838	4,29E-02	1,388	5,4
	Ox.	2,798	0,2113	1	4,389	2,11E-01	9,33E-03	0,5031	1,464	1,34E-04	0,03483	0,6372	7,81	1,66E-02	/	13,7
1,0	Red.	2,847	0,1143	0,7665	2,870	8,14E-02	9,80E-04	0,7996	1,853	2,01E-04	/	/	/	/	0,6917	4,7
	Ox.	2,916	8,52E-04	0,7919	0,765	1,24E-04	0,06936	0,6484	9,581	5,56E-02	/	/	/	/	/	10,3
2,0	Red.	2,819	7,83E-04	0,8848	0,9467	3,06E-04	0,1393	0,5548	8,272	1,56E-01	/	/	/	/	0,1325	9,2
	Ox.	2,990	5,77E-04	0,8662	0,6277	1,70E-04	0,09168	0,6136	12,81	1,01E-01	/	/	/	/	1,613	13,4

Tabelle A 11-7 Übersicht über verwendete Ersatzschaltbilder die zum Anpassen der Impedanzspektren genutzt worden sind.

Stromdichte / mA cm <sup>-2</sup>		Reines Al	Al5083	Al6082
0,1	Absch.	R1 + Q2/R2 + Q3/R3	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + Q4/R4 + W	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + Q4/R4 + W
	Auflsg.	R1 + Q2/R2 + Q3/R3	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + Q4/R4 + W	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + Q4/R4 + W
0,5	Absch.	R1 + Q2/R2 + Q3/R3	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + Q4/R4 + W	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + Q4/R4 + W
	Auflsg.	R1 + Q2/R2 + Q3/R3	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + Q4/R4 + W	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + Q4/R4 + W
1,0	Absch.	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + W	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + Q4/R4 + W	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + W3
	Auflsg.	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + W	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + Q4/R4 + W	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + W3
2,0	Absch.	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + W	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + Q4/R4 + W	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + W3
	Auflsg.	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + W	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + W	R1 + Q2/R2 + Q3/R3 + W3

---

## 11.8 Publikationsliste & Tagungsbeiträge

### **Publikationen:**

Eckert, M.; Suthar, H.; Drillet, J.-F. Influence of Resorcinol to Sodium Carbonate Ratio on Carbon Xerogel Properties for Aluminium Ion Battery, *Materials*, **2022**, 15, 2597. <https://doi.org/10.3390/ma15072597>

Mukundan, C.; Eckert, M.; Drillet, J.-F. Impact of Aluminium Electrode Potential during Charging on Aluminium-Ion Battery Performance with TEA- $\text{AlCl}_3$  Electrolyte, *Batteries & Supercaps*, **2023**, 6, <https://doi.org/10.1002/batt.202300042>

### **Posterbeiträge**

“Xerogel as intercalation material for the Al-ion battery” 1. *DFI Tag lab2industry Dezember 2018*

“Kinetics of Al stripping/deposition on pure Al and Al alloy & test of carbon-xerogel as intercalation material in Al-ion cell” *Batterietagung NRW April 2019*

“Kinetics of plating/stripping in Al-Ion Batteries” 2. *DFI Tag lab2industry Dezember 2019*

“Determination of plating / stripping kinetics parameters in EmimCl /  $\text{AlCl}_3$  by pulsed voltammetry for Al-Ion battery” *71<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*

### **Vorträge**

“New graphite-based cathode materials for the Aluminium-ion battery” *GDCh Electrochemistry September 2018*

“Elektroden und Elektrolyte für die Interkalation von multivalenten Ionen” *DFI Tag lab2industry Dezember 2018*