

Anionen-Einlagerungschemie organischer Kathoden für zweiwertige Metallbatterien mit hoher Energie und hoher Leistungsdichte

Yanlei Xiu, Anna Mauri, Sirshendu Dinda, Yohanes Pramudya, Ziming Ding, Thomas Diemant, Abhishek Sarkar, Liping Wang, Zhenyou Li, Wolfgang Wenzel, Maximilian Fichtner, und Zhirong Zhao-Karger*

Abstract: Multivalente Batterien sind sehr vielversprechend für nachhaltige Energiespeicheranwendungen der nächsten Generation. Hier berichten wir über eine Polytriphenylamin (PTPAN)-Verbundkathode, die in der Lage ist, Tetrakis(hexafluoropropoxy)borat $[B(hfip)_4]^-$ Anionen in sowohl Magnesium- (Mg) als auch Calcium- (Ca) Batteriesystemen hochreversibel zu speichern. Spektroskopische und Computerstudien zeigen den Redoxreaktionsmechanismus des PTPAN-Kathodenmaterials. Die Mg- und Ca-Zellen weisen eine Zellspannung von ~ 3 V, eine hohe Leistungsdichte von ~ 3000 W kg $^{-1}$ bzw. eine hohe Energiedichte von ~ 300 Wh kg $^{-1}$ auf. Darüber hinaus könnte die Kombination der PTPAN-Kathode mit einer Anode aus einer Calcium-Zinn-Legierung (Ca-Sn) eine lange Batterielebensdauer von 3000 Zyklen bei einer Kapazitätserhaltung von 60 % ermöglichen. Die Anionenspeicherchemie in Verbindung mit dem elektrochemischen Doppelionenkonzept demonstriert einen neuen gangbaren Weg zu Hochleistungsbatterien mit zweiwertigen Ionen.

Einleitung

Die wachsende Nachfrage nach Elektrofahrzeugen und die Implementierung intermittierender erneuerbarer Energien haben das Interesse an der Erforschung nachhaltiger, hochenergetischer und leistungsstarker elektrochemischer Speichersysteme angeregt.^[1] Von wiederaufladbaren Mg- und Ca-Batterien wird erwartet, dass sie aufgrund der Vorteile von zweiwertigen Arbeitsionen und Metallanoden, die sich durch hohe Kapazität, geringe Neigung zur Dendritenbildung und reichlich vorhandene natürliche Ressourcen auszeichnen, effiziente, sichere und kostengünstige Batterielösungen bieten.^[2,3] Die Entwicklung von Batterien mit zweiwertigen Ionen wird jedoch durch das Fehlen kompatibler Elektrolyt-Kathoden-Systeme behindert, die ein reversibles Laden/Entladen mit hohen Spannungen ermöglichen.^[3]

Angesichts der hohen Ladungsdichte der Mg-Ionen (120 Cmm $^{-3}$ von Mg $^{2+}$ gegenüber 54 Cmm $^{-3}$ von Li $^{+}$) wird die Interkalation von Mg-Ionen in einen anorganischen Wirt durch starke Polarisierung und träge Kinetik eingeschränkt.^[4] Infolgedessen leiden die meisten konventionellen Insertionsmetalloxidmaterialien unter schlechter Reversibilität,^[5] und nur wenige Chalkogenide mit weichen Anionen und offenen Strukturen ermöglichen eine reversible Mg-Ionenspeicherung, wie z.B. die Chevrel-Phase Mo $_6$ S $_8$,^[6] TiS $_2$,^[7] MoS $_2$.^[8] Ihre niedrige Betriebsspannung (~ 1.1 V) und ihre geringe Energiedichte schränken jedoch das Anwendungspotenzial ein. Anders als anorganische ionische Feststoffe bieten organische Materialien aufgrund der relativ schwachen intermolekularen Kräfte innerhalb organischer Verbindungen flexiblere Ionenmigrationswege.^[9] Außerdem basiert die Ladungsspeicherung organischer Materialien auf der Redoxreaktion der funktionellen Gruppen, die für mehrwertige Metallionen energetisch günstiger ist als anorganische Materialien vom Insertionstyp.^[9b,10] Darüber hinaus können die redoxaktiven Stellen der organischen Materialien einen mehrfachen Elektronentransfer pro Einheit ermöglichen und bieten somit das Potenzial für hohe Kapazitäten auf Zellebene.^[10] Zudem ziehen organische Elektrodenmaterialien aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt, einstellbaren Eigenschaften und Umweltfreundlichkeit zunehmend Aufmerksamkeit für nachhaltige multivalente Ionenbatterien auf sich.^[11] Kathoden auf Chinonbasis mit dem Redoxmechanismus reversibler Enolierungsreaktionen wurden in Mg- und Ca-Batteriesystemen untersucht und zeigten eine ver-

[*] Y. Xiu, Dr. S. Dinda, Dr. T. Diemant, Dr. L. Wang, Dr. Z. Li, Prof. Dr. M. Fichtner, Dr. Z. Zhao-Karger
Helmholtz Institute Ulm (HIU) Electrochemical Energy Storage
Helmholtzstrasse 11, 89081 Ulm (Deutschland)

A. Mauri, Dr. Y. Pramudya, Z. Ding, Dr. A. Sarkar,
Prof. Dr. W. Wenzel, Prof. Dr. M. Fichtner, Dr. Z. Zhao-Karger
Institute of Nanotechnology (INT), Karlsruhe Institute of Technology (KIT)
P.O. Box 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)
E-mail: zhirong.zhao-karger@kit.edu

Z. Ding
Technical University of Darmstadt
64289 Darmstadt (Deutschland)

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

bessere Zyklenleistung im Vergleich zu den meisten anorganischen Kathodengegenstücken.^[11a,12,13] Dennoch weisen die üblichen organischen Kathodenmaterialien vom n-Typ im Allgemeinen eine relativ niedrige Entladungsspannung (<2 V) auf, was auf ihr intrinsisch hohes Energieniveau des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) und relativ niedrige Reduktionspotentiale zurückzuführen ist.^[14] Selbst wenn die Spannung durch molekulares Design angepasst werden könnte, ist es immer noch eine Herausforderung, organische Kathodenmaterialien vom n-Typ zu finden, die eine Zellspannung von über 3 V (gegenüber Mg/Mg²⁺) bieten.^[16]

Im Gegensatz dazu können organische Materialien auf der Grundlage von Anionenspeicherchemien und Dual-Ionen-Arbeitsprinzipien potenziell hohe Spannungen liefern.^[17] Polytriphenylamin (PTPAN) wurde in auf Lithium (Li), Natrium (Na) und Kalium (K) basierenden elektrochemischen Systemen als kostengünstiges und skalierbares organisches Kathodenmaterial vom p-Typ untersucht.^[18] Allerdings ist die Wahl geeigneter Anoden der limitierende Faktor für diese Batterien, was die Vorteile der Kathoden mit hohem Potential und schneller Kinetik schmälert.^[18] Im Gegensatz dazu kann das Koppeln einer PTPAN-Kathode mit einer brauchbaren metallischen Anode wie Mg und Ca die Vorzüge sowohl der Kathode als auch der Anode in Bezug auf Energiedichte, Kosten und Sicherheit kombinieren. Die Kombination einer PTPAN-Kathode mit einer organischen Anode (d. h. Perylendiimid-Ethylendiamin) in einem Magnesiumperchlorat-Mg(ClO₄)₂-Elektrolyten zeigte eine ziemlich niedrige Zellspannung (~1.1 V).^[19] Tatsächlich spielen Elektrolyte mit effizienten Ionen- und Ladungstransporteigenschaften und ausreichender Stabilität eine entscheidende Rolle, um Hochenergiebatterien zu erreichen. In den letzten Jahrzehnten wurden erhebliche Forschungsanstrengungen auf das rationale Design von Mg- und Ca-Elektrolyten mit hoher oxidativer Stabilität und effizienter Metallabscheidung ausgerichtet.^[20,3a] Jüngste Fortschritte bei der Entwicklung stabiler, nicht korrosiver Elektrolyte bieten neue Perspektiven für die Realisierung von Hochleistungs-Mg- und Ca-Batterien.^[21,20c] Insbesondere auf Magnesiumtetrakis(hexafluoropropoxy)borat (Mg[B(hfip)₄]₂) basierende Elektrolyte, die eine hohe oxidative Stabilität (> 4.3 V) und eine hohe Ionenleitfähigkeit (~11 mS cm⁻¹) besitzen, eignen sich für die Untersuchung von Hochspannungskathoden.^[22] Darüber hinaus ermöglicht die analoge Calciumverbindung Calciumtetrakis(hexafluoropropoxy)borat (Ca[B(hfip)₄]₂) ein reversibles Ca-Stripping/Plating bei Raumtemperatur und zeigt geeignete Eigenschaften zur Verbesserung von Ca-Batterien.^[23]

Hier demonstrieren wir ein Dual-Ionen-Batteriekonzept durch die Integration von Polytriphenylamin/Graphen-Nanoplättchen (als PTGNP bezeichnet) Verbundkathoden und [B(hfip)₄]⁻-basierten Elektrolyten für wiederaufladbare Mg- und Ca-Hochspannungsbatterien (> 3 V). Die Konfiguration mit zwei Ionen kann das Problem der trägen Diffusionskinetik zweiseitiger Ionen umgehen und ermöglicht eine hohe elektrochemische Reversibilität. Erstmals wurde der reversible Ladungsspeichermechanismus über die Wechselwirkung von PTPAN mit [B(hfip)₄]⁻-Anionen aufgeklärt.

Darüber hinaus wurde die Entwicklung von Resonanzstrukturen für das redoxaktive PTPAN und seinen gebildeten Koordinationskomplex durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Operando-Raman-Spektroskopie und Berechnungen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) aufgezeigt.

Ergebnisse und Diskussion

Polytriphenylamin (PTPAN) wurde nach Literaturangaben durch eine einstufige Oxidationspolymerisation von Triphenylamin (TPA) synthetisiert.^[24,18a] Als elektrisch leitfähiges Substratmaterial zum Beladen von PTPAN wurde Graphen-Nanoplättchen(GNPs)-Pulver verwendet. Das PTGNP-Komposit wurde durch Umfällung von PTPAN in Chloroform (CHCl₃), gemischt mit den GNPs, hergestellt. (Abbildung 1a). Die chemische Struktur des so hergestellten PTGNP-Komposits, PTPAN und des Monomers TPA wurde jeweils durch die Fourier-Transformations-Infrarotspektren (FT-IR) charakterisiert (Abbildung S1). Die charakteristischen IR-Schwingungsbänder bei 1585 cm⁻¹, 1487 cm⁻¹ und 1315 cm⁻¹ der Proben können der C=C-, C-C-Streckschwingung bzw. C-H-Biegeschwingung der Phenylringe in der TPA-Einheit zugeordnet werden. Außerdem weist das starke Signal bei 1273 cm⁻¹ auf die C-N-Streckschwingung des tertiären Amins hin. Die deutlichen Bänder bei 813 cm⁻¹ in den Spektren der PTPAN- und PTGNP-Proben entsprechen der C-H-Krümmung aus der Ebene heraus von para-disubstituierten Benzolringen.^[24,25,18b] Somit kann die Polymerisation der Ausgangs-TPA-Monomere manifestiert werden. Außerdem wurde festgestellt, dass die Intensität des Peaks bei 813 cm⁻¹ für das PTGNP-Komposit niedriger ist als die für PTPAN, was auf die π-π-Wechselwirkung von redoxaktivem PTPAN mit der Graphenmatrix zurückzuführen sein könnte und auf eine verbesserte elektronische Leitfähigkeit der PTGNP-Kathode hinweist. Darüber hinaus stimmen die NMR-Spektren von PTPAN und TPA wie hergestellt auch mit den zuvor berichteten überein,^[18b] was die erfolgreiche Herstellung des PTPAN-Kathodenmaterials bestätigt (Abbildung S2).

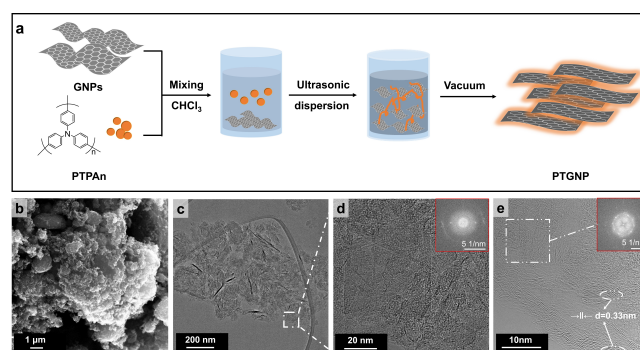


Abbildung 1. a) Schema des PTGNP-Verbundherstellungsverfahrens; Morphologische Merkmale des so hergestellten PTGNP-Verbundstoffs: b) SEM-Bild, c-e) TEM-Bilder (Einschübe zeigen die aus HRTEM-Bildern extrahierten FFT-Muster).

Die morphologische Struktur des so hergestellten PTGNP-Verbundstoffs wurde dann durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert. Wie in Abbildung 1b und Abbildung S3 gezeigt, bestehen die Kompositpartikel aus massiven Aggregaten primärer PTGNP-Schichten in der Größe von ca. 30–200 nm. Zahlreiche Agglomerations-abgeleitete Poren (> 50 nm) wurden beobachtet, was auf eine Makroporosität des PTGNP-Verbundstoffs hindeutet, die für das Eindringen des Elektrolyten und den Ladungstransfer in der Kathode vorteilhaft ist. Nach dem Laden auf die GNP-Matrix nahm die Partikelgröße des PTPAN-Polymer signifikant ab, wie die TEM-Bilder zeigen (Abbildung S4a–f). Darüber hinaus könnten die verschlungenen Polymerkompositpartikel einige mikro-/mesoporöse Hohlräume erzeugen und die Oberfläche der Graphen-Nanoplättchen weitgehend aufrechterhalten. Das TEM-Bild in Abbildung 1c zeigt die Homogenität des amorphen PTGNP-Verbundpartikels. Die graphitische und amorphe Struktur des Verbundstoffs kann in den hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie(HRTEM)-Bildern und den entsprechenden Mustern der schnellen Fourier-Transformation (FFT) erkannt werden (wie in Abbildung 1d und Abbildung S4c,f gezeigt). Es zeigt, dass das aktive PTPAN-Polymer gleichmäßig und eng an die Kohlenstoffmatrix gebunden war, was eine ausreichende elektronische Leitfähigkeit und eine hohe redoxaktive Oberfläche des Polymerkathodenmaterials gewährleistet (Abbildung 1e).

Weiterhin wurden die Oberfläche und Porosität des PTGNP-Verbundstoffs durch Brunauer–Emmett–Teller (BET)-Methoden charakterisiert. Die Stickstoffadsorptions-Desorptionsisothermen und Porengrößenverteilungsplots sind in Abbildung S5 dargestellt. Die Oberfläche des Komposits wurde mit etwa $456 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ gemessen, was weitgehend die Oberfläche des ursprünglichen GNP ($750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) beibehält und die schnelle Ionendiffusion innerhalb der aktiven Polymerelektrode sicherstellt. Außerdem besitzt das PTGNP-Komposit Mesoporosität (5 bis 45 nm) und Mikro- zu-Mesoporosität (1.7–5 nm). Das große inkrementelle Volumen der Mesoporen könnte vorteilhaft sein, um die Volumenänderung der Kathoden bei der Wechselwirkung mit den Anionen zu kompensieren und somit die elektrochemische Reversibilität zu verbessern.

Um die elektrochemische Leistung der PTGNP-Kathode in Mg-Batterien zu untersuchen, wurde eine Dual-Ionen-Mg | PTGNP-Vollzellkonfiguration konstruiert, wie in Abbildung 2a dargestellt. Zyklische Voltammetrie (CV) wurde anfangs unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Zelle mit der PTGNP-Kathode als Arbeitselektrode (WE) und polierter Mg-Folie sowohl als Gegenelektrode (CE) als auch als Referenzelektrode (RE) in 0.5 M $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{DME}$ -Elektrolytlösung durchgeführt. Wie in Abbildung 2b dargestellt, erschien im ersten anodischen Scan ein breiter Oxidationspeak bei 3.2 V mit einem Schulterpeak bei 2.9 V, was auf das Einfügen von $[\text{B}(\text{hfp})_4]^-$ -Anionen in die PTGNP-Kathode hindeutet. In den folgenden Messungen verschoben sich diese Oxidationspeaks auf 3.1 V bzw. 2.8 V. Die leichte Peakverschiebung könnte der verbesserten Kinetik im Zusammenhang mit den erweiterten elektrochemisch aktiven

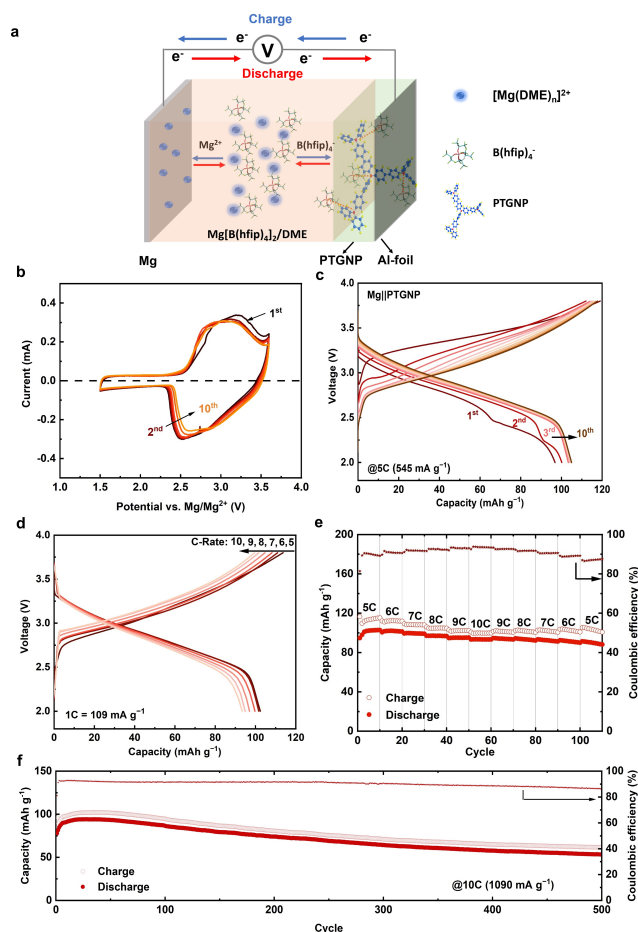


Abbildung 2. Elektrochemische Leistung der PTGNP-Kathode in Mg-Batterien mit 0.5 M $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{DME}$ -Elektrolyt. a) Schema der Konfiguration und des Arbeitsprinzips der Mg | PTGNP-Dual-Ionen-Zelle; b) CV-Kurven der PTGNP-Kathode vs. Mg_{RE} bei einer Scanrate von 1 mV s^{-1} ; c) galvanostatische Spannungsprofile der Verbundkathode bei 5C; d, e) Ratenfähigkeit der PTGNP-Kathode bei verschiedenen C-Raten (5 bis 10C); f) Zyklusverhalten der Mg | PTGNP-Zelle bei 10C bei längerer Zyklisierung. ($1\text{C} = 109 \text{ mA g}^{-1}$).

Stellen während des Zyklisierens zugeschrieben werden. In den kathodischen Messungen liegen die entsprechenden Reduktionspeaks an 2.8 V bzw. 2.5 V. Diese zwei Paare von Redox-Peaks mit reduzierter Potentialdifferenz ($\sim 0.3 \text{ V}$) weisen auf hochgradig reversible, schnelle Ladungsspeicherprozesse hin, die den Redoxreaktionen der beiden isomeren chemischen PTPAN-Strukturen zugeordnet werden könnten^[18a]

Anschließend wurden die elektrochemischen Eigenschaften der PTGNP-Kathode durch galvanostatische Lade-/Entlademethoden untersucht. Abbildung 2c zeigt typische Spannungsprofile der Mg | PTGNP-Vollzelle bei einer Stromdichte von 545 mA g^{-1} (5C). Im ersten Zyklus entstand ein großes Entladungsplateau im Bereich von 3.2 bis 2.5 V, das sich in den folgenden Zyklen auf 3.4 bis 2.5 V nach oben verschob. Gleichzeitig nahm auch die Spannungshysterese zwischen den Lade-/Entladekurven allmählich ab. Nach den ersten drei Zyklen zeigten die Spannungsprofile nahezu symmetrische Eigenschaften. Das hauptsächlich grundsätz-

liche Lade-Entlade-Verhalten und die abgeleiteten differentiellen Kapazitätsdiagramme, d.h. die in Abbildung S6 gezeigten dQ/dV -Plots, stimmten alle mit den CVs überein. Bemerkenswerterweise wurde mit der Kombination aus PTGNP-Kathode und Mg-Metallanode eine durchschnittliche Betriebsspannung von ~ 3 V realisiert, die die der zuvor beschriebenen Kathodenmaterialien übertrifft. Außerdem konnte im 10. Zyklus eine Entladekapazität von 105 mAh g^{-1} geliefert werden, was fast 96 % des theoretischen Werts (109 mAh g^{-1}) und einem Ein-Elektronen-Transfer pro TPA-Einheit entspricht. Dies zeigt eine hohe Energiedichte von 315 Wh kg^{-1} . Zu erwähnen ist, dass sich in dieser Arbeit die spezifische Kapazität und Leistungsdichte auf die Masse des aktiven Kathodenmaterials bezieht. Die Energiedichte von Dual-Ionen-Systemen auf Zellebene könnte generell durch den Bedarf einer relativ großen Elektrolytmenge begrenzt werden, da sowohl Kation als auch Anion als Ladungsträger wirken.^[26,17b] Aufgrund des Zwei-Elektronen-Transfers pro zweiwertigem Mg/Ca-Kation und des doppelten Molverhältnisses der $[\text{B}(\text{hfp})_4]_2^-$ -Anionen des Leitsalzes kann die Elektrolytmenge für die zweiwertigen Zweiionensysteme jedoch erheblich reduziert werden, was zu einer verbesserten Energiedichte im Vergleich zu den einwertigen Ionengegenstücken führt. Außerdem sind die natürliche Häufigkeit und Machbarkeit der zweiwertigen Metallanoden (d.h. Mg und Ca) besonders vorteilhaft für kostengünstige stationäre Energiespeicheranwendungen.^[27]

Weiterhin wurde die Ratenfähigkeit der PTGNP-Kathode untersucht. Wie in Abbildung 2d gezeigt, behielten die Lade-/Entladekurven fast die gleiche Form bei, mit einem geringfügigen Abfall der Entladekapazität für eine Erhöhung der C-Rate von 5 auf 10C, was einen schnellen Elektronen- und Ionentransport widerspiegelt. Inzwischen erreichte der Coulomb-Wirkungsgrad (CE) ebenfalls bis zu 92 % bei 10C (1090 mA g^{-1}), wie in Abbildung 2e gezeigt. Bemerkenswerterweise wurde eine Leistungsdichte von 2820 W kg^{-1} bei einer Kapazität von 94 mAh g^{-1} bei 10C erreicht, was die meisten Kathodenmaterialien übertrifft und für Hochleistungs-Mg-Energiespeichersysteme erwünscht ist.^[28]

Unter Berücksichtigung des verbesserten CE bei einer höheren C-Rate wurde die langfristige Zyklenstabilität der PTGNP-Kathode bei 1090 mA g^{-1} (10C) getestet, wie in Abbildung 2f dargestellt. Nach den ersten 20 Zyklen lieferte die Zelle eine maximale Entladekapazität von $\sim 93 \text{ mAh g}^{-1}$ und behielt 53 mAh g^{-1} nach 500 Zyklen, was auf eine Kapazitätsabfallrate von 0.86 % pro Zyklus hindeutet. Beachten Sie, dass der leitfähige Kohlenstoff (d.h. GNP) einen vernachlässigbaren Kapazitätsbeitrag in der PTGNP-Kathode hat, wie in Abbildung S7 gezeigt. Der Grund für den Kapazitätsschwund und die reduzierte CE (weniger als 90 % nach 300 Zyklen) wird in den Folgestudien weiter untersucht.

Darüber hinaus haben wir auch die Machbarkeit des Dual-Ionen-Batteriekonzepts für Ca-Systeme untersucht. Die $\text{Ca}||\text{PTGNP}$ -Zelle wurde mit einer Ca-Metall-Anode, einer PTGNP-Kathode und einem $0.25 \text{ M Ca}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{DME}$ -Elektrolyten zusammengebaut. Bei galvanostatischen

Zyklen dieser Zellen zeigten die Lade-Entlade-Spannungsprofile bei einer Stromdichte von 1090 mA g^{-1} (10C) ein ähnliches Verhalten wie im $\text{Mg}||\text{PTGNP}$ -System (Abbildung 3a). Im ersten Zyklus lag das Entladeplateau im Bereich von 3.5 bis 3.1 V, verschob sich jedoch in den folgenden vier Zyklen allmählich auf 3.7 bis 3.2 V, was eine durchschnittliche Betriebsspannung von etwa 3.5 V impliziert. Dies ist unseres Wissens nach die höchste Zellspannung unter den bisher gemeldeten Kathodenmaterialien für Ca-Batterien. Die zunehmende Entladespannung und -kapazität könnte dem frisch abgeschiedenen Ca auf der Anode zugeschrieben werden, das auch den Spannungsabfall im Anfangszyklus teilweise beseitigte.^[29] Anschließend wurde im 5. Zyklus eine Entladekapazität von 85 mAh g^{-1} geliefert, was zu einer Energiedichte von $\sim 300 \text{ Wh kg}^{-1}$ und einer Leistungsdichte von 3000 Wh kg^{-1} führte (Abbildung 3c). Allerdings litt das Ca-PTGNP -System im Vergleich zum Mg-System unter einer geringeren zyklischen Stabilität. Die Überspannung zwischen den Lade-/Entladekurven stieg nach 20 Zyklen an, gefolgt von einem starken Kapazitätsabfall (Abbildung S8). Als potentielle alternative Anode für Ca-Ionen-Batterien wurden Ca-Sn -Legierungen vorgeschlagen.^[12c] Weitere Experimente wurden durchgeführt, indem die PTGNP-Kathode mit einer CaSn_3 -Legierungsanode integriert wurde. Die aus der CaSn_3 -Anode und einer Sn-Gegenelektrode bestehende Halbzelle zeigte eine günstige Stabilität und Kompatibilität mit dem Boratelektrolyten (Abbildung S9). Darüber hinaus zeigten die CVs der PTGNP-Kathode in Verbindung mit der CaSn_3 -Referenzelektrode ähnliche elektrochemische Eigenschaften wie das Mg-System (Abbildung S10). Aufgrund des relativ höheren Kalzinierungs-/Entkalzinierungspotentials der CaSn_3 -Legierung zeigte die $\text{CaSn}_3||\text{PTGNP}$ -Zelle ein Entladungsplateau in einem niedrigeren Spannungsbereich von 3.5 bis 2.3 V, was einer durchschnittlichen Arbeitsspannung von 2.8 V entspricht (Abbildung 3b). Bemerkenswerterweise

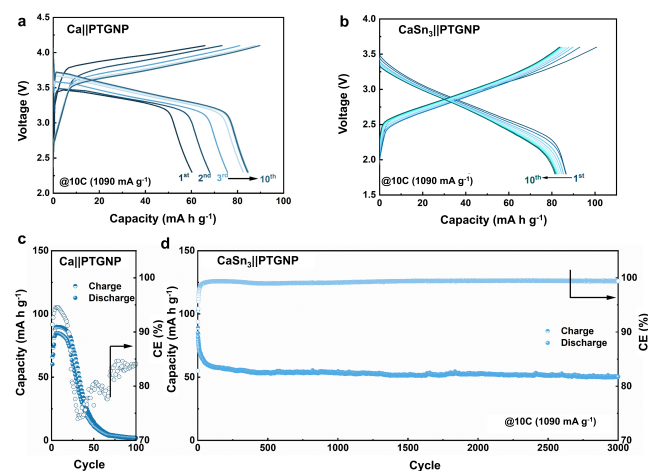


Abbildung 3. Elektrochemische Leistung der PTGNP-Kathode in einer Ca-Batterie mit $0.25 \text{ M Ca}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{DME}$ -Elektrolyt. Galvanostatische Spannungsprofile der Verbundkathode bei 10C mit a) Ca-Metallanode und b) CaSn_3 -Legierungsanode; Zyklenleistung von c) $\text{Ca}||\text{PTGNP}$ -Zelle und d) $\text{CaSn}_3||\text{PTGNP}$ -Zelle bei 10 C ($1\text{C} = 109 \text{ mA g}^{-1}$)

konnten diese Zellen eine ultralange Zyklenlebensdauer aufweisen und eine reversible Kapazität von $\sim 50 \text{ mAhg}^{-1}$ nach 3000 Zyklen mit einer Kapazitätserhaltung von etwa 60 % ihres Anfangswerts (86 mAhg^{-1}) liefern, wie in Abbildung 3d gezeigt. Darüber hinaus zeigte die $\text{CaSn}_3 \parallel \text{PTGNP}$ -Zelle einen höheren CE im Vergleich zum Mg-System aufgrund der niedrigeren Grenzspannung im geladenen Zustand (3.6 V), was die parasitären Nebenreaktionen im Oxidationsprozess abschwächen könnte.^[30] Es zeigt, dass die PTGNP-Kathode eine hohe Zyklenstabilität und Leistungsfähigkeit mit einer hohen Zellspannung für Ca-Batterien liefern kann.

Um den Mechanismus der Speicherung der $[\text{B}(\text{hfp})_4]^-$ -Anionen in der PTGNP-Kathode aufzuklären, wurde Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) eingesetzt, um die Post-Mortem-PTGNP-Kathoden in verschiedenen Zuständen während des anfänglichen Lade-Entlade-Prozesses zu charakterisieren. In den Übersichtsspektren (Abbildung S11) wurden drei deutliche Spitzenwerte beobachtet: C1s (285 eV), O1s (533 eV) und F1s (688 eV). Für die unberührte Elektrode könnte das Vorhandensein von O1s- und F1s-Peaks den verbleibenden C–O/C=O-Bindungen der Graphenmatrix bzw. den CF_2 -Gruppen des PTFE-Bindemittels in der so hergestellten Kathode zugeschrieben werden. Im vollgeladenen Zustand (3.8 V) nahm die Spitzenintensität von F 1s stark zu, hochauflösende detaillierte Spektren im F1s-Bereich sind in Abbildung 4a dargestellt. Der neue Spitzenwert bei 687.6 eV kann der C–F-Bindung von $[\text{B}(\text{hfp})_4]^-$ -Anionen zugeordnet werden. Außerdem wurde in den B1s-Spektren ein offensichtliches Signal in Bezug auf die B–O-Bindung (192.4 eV) identifiziert, was auf die Insertion des $[\text{B}(\text{hfp})_4]^-$ -Anions in die PTGNP-Kathode hinweist. Beim Entladen auf 2.0 V nahm die Peakintensität sowohl von F1s als auch von B1s wieder ab, da $[\text{B}(\text{hfp})_4]^-$ -Anionen von der Kathode extrahiert wurden. Während in der entladenen Kathode kein B1s-Signal detektiert werden

konnte, war der F1s-Peak bei 687.6 eV höchstwahrscheinlich aufgrund des hohen F-Gehalts im Anion vorhanden; allerdings war seine Intensität im Vergleich zum geladenen Zustand deutlich geringer. Diese Ergebnisse zeigen, dass die meisten $[\text{B}(\text{hfp})_4]^-$ -Anionen während des Entladens von der Kathode entfernt werden konnten, während ein kleiner Teil zersetzt wurde. Dies könnte einer der Gründe für die relativ niedrige CE in den Anfangszyklen sein, wie in Abbildung 2e gezeigt. Darüber hinaus konnten leicht erhöhte CF_x -Konzentrationen in den entladenen Proben aus den verlängerten Zyklen bestätigt werden, wie in Abbildung S12, Tabelle S1 gezeigt. Darüber hinaus könnte auch die reversible Extraktion des Anions $[\text{B}(\text{hfp})_4]^-$ mit der Peakentwicklung des redoxaktiven N-Zentrums in Verbindung gebracht werden. Die N1s-Spektren wurden durch die Insertion von $[\text{B}(\text{hfp})_4]^-$ -Anionen verbreitert und wiederhergestellt, als die Anionen von der Kathode freigesetzt wurden. Das ursprüngliche N1s-Spektrum kann in zwei Peaks bei 401.0 und 399.6 eV zerlegt werden, die von den C–N-Bindungen in den zuvor erwähnten PTPAn-Isomeren stammen (para- oder meta-Substitution).^[18a] Für die geladene Kathode nahm die Intensität dieser N-Peaks leicht ab, während zwei neue Peaks bei höherer Bindungsenergie (d.h. 402.6 eV und 405.7 eV) auftauchten, was darauf hindeutet, dass das neutrale Ionenpaar am N-Zentrum zu positiv geladenen Radikalen oxidiert wurde.^[31] Gleichzeitig konnten diese neuen Peaks der gebildeten N–B(hfp)₄-Bindung zugeordnet werden, die dem zuvor berichteten Koordinationseffekt zwischen PF_6^- -Anionen und PTPAn^+ ähnelt.^[18c] Somit kann der Speichermechanismus für $[\text{B}(\text{hfp})_4]^-$ -Anionen wie in Abbildung 4b dargestellt verifiziert werden.

Das Raman-Spektrum von reinem PTPAn ist in den Hintergrundinformationen (Abbildung S13) dargestellt. Die charakteristischsten Raman-Merkmale können wie folgt umrissen werden: (i) zwei scharfe und stark überlappende Bänder, zentriert bei 1600 cm^{-1} und 1610 cm^{-1} , können der $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ -Streckschwingung eines aromatischen Systems zugeschrieben werden; (ii) eine Band bei 1286 cm^{-1} kann eindeutig der $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ -Streckschwingung in einer aromatischen Aminstruktur zugeordnet werden; (iii) ein scharfes Band bei 1170 cm^{-1} kann der $\nu_{(\text{C}=\text{H})}$ -Biegeverformung in der Ebene im aromatischen Ring zugeordnet werden; (iv) das 785 cm^{-1} -Band entspricht der $\nu_{(\text{C}=\text{H})}$ -Schwingung außerhalb der Ebene. Diese Beobachtungen stimmen ziemlich gut mit früheren experimentellen und berechneten Ergebnissen zu Polyanilin und Polyanilinderivatmaterialien überein.^[32]

Die Redox-Reaktionswege von Polyanilin-Derivaten durchlaufen mehrere topologische Formen, die Radikalkationen an N-Amin-Zentren enthalten, was durch UV/Vis- und Raman-Spektroskopie abgeleitet werden kann.^[33] Um einen tieferen Einblick in das Wesen des elektrochemischen Verhaltens von PTGNP-Kathoden zu erhalten, haben wir folglich Operando-Raman-Messungen durchgeführt, um die strukturelle Entwicklung und den Redoxmechanismus von Amingruppen in PTPAn zu untersuchen. Abbildung 5a zeigt das Lade-/Entladeprofil der $\text{Mg} \parallel \text{PTGNP}$ -Zelle im ersten Zyklus sowie ein Isoplot der Raman-Scans an der PTGNP-Kathode. Das Konturdiagramm zeigt das Erscheinen und Verschwinden mehrerer spektraler Merkmale im ersten

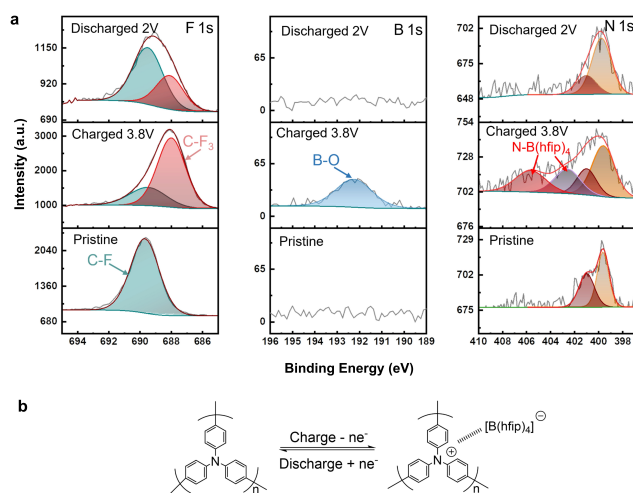


Abbildung 4. a) Hochaufgelöste XPS-Spektren von PTGNP-Kathoden in verschiedenen Zuständen: F1s-, B1s-, N1s-Regionen, b) Schematische Darstellung des $[\text{B}(\text{hfp})_4]^-$ -Anionenspeichermechanismus basierend auf einem Einzelelektronen Übertragung von PTPAn.

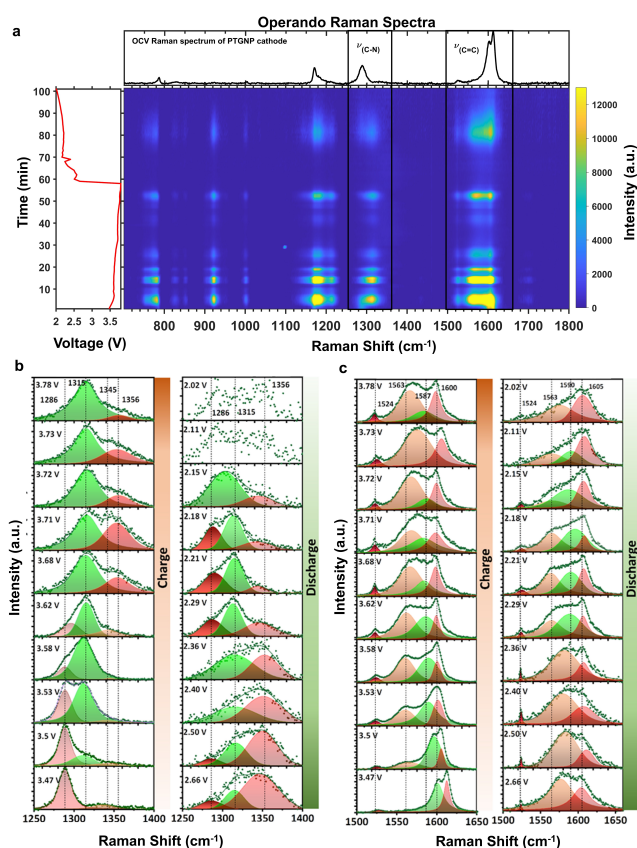


Abbildung 5. a) Isoplots der Operando-Raman-Scans, aufgenommen von der Kathodenseite der Mg || PTGNP-Zelle während des ersten Lade-/Entladezyklus bei 1 C. Raman-Spektren in ausgewählten Regionen für die PTGNP-Kathode im ersten Lade-/Entladezyklus: b) 1250–1400 cm^{-1} ($\nu_{(C-N)}$), c) 1500–1650 cm^{-1} ($\nu_{(C=C)}$).

Ladungszyklus, die als aus dem PTPAn extrahierte Elektronen interpretiert werden können. Es schwankt von aromatischen zu nichtaromatischen elektronischen Konfigurationen, was seine elektronischen Absorptionsmaxima verschiebt. Daher zeigt die oxidierte Einheit manchmal Resonanz-Raman und fällt manchmal vom Resonanz-Raman-Übergang in Bezug auf die 532-nm-Anregung ab.

Die Spektralbereiche bei 1600 cm^{-1} ($\nu_{(C=C)}$) und 1300 cm^{-1} ($\nu_{(C-N)}$) wurden entfaltet, um der Radikalbildung und dem gleichzeitigen $[\text{B}(\text{hfip})_4]^-$ zu folgen Anionen-Wechselwirkungsprozesse während des Zyklisierens. Abbildung 5b zeigt entfaltete Raman-Bänder von $\nu_{(C-N)}$ während des Lade-/Entladezyklus. Das entfaltete Raman-Spektrum der PTGNP-Kathode im Zustand der Leerlaufspannung (OCV) bei 3.47 V zeigt eine intensive Bande bei 1286 cm^{-1} ($\nu_{(C-N)}$). Beim Laden werden die Elektronen aus dem Stickstoffzentrum herausgezogen, eine Bande bei 1315 cm^{-1} $\nu_{(C-N)}$ erscheint. Bei höherer Spannung (ab 3.68 V) verschwindet das Band bei $\nu_{(C-N)}$ vollständig und ein neues Band bei 1356 cm^{-1} ($\nu_{(C-N)}$) entsteht. Die Intensität des Bandes $\nu_{(C-N)}$ nimmt gegenüber $\nu_{(C-N)}$ zu und nimmt bei höheren Ladepotentialen (ab 3.7 V) wieder ab. Frühere Studien zeigten, dass die Bildung von oxidierten Polyanilin-derivaten mit kationischen Radikalen am Stickstoffzentrum

zu einer Verschiebung von $\nu_{(C-N)}$ von $\sim 1280 \text{ cm}^{-1}$ auf $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ führt.^[33a,b] Wenn dieses kationische Radikal mit einem anionischen Gegenstück des Elektrolyten dotiert wird, verschiebt sich $\nu_{(C-N)}$ zu einem niedrigeren Wert bei $\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$. In PTPAn führt die Entfernung eines Elektrons vom Amin (N1 in Abbildung S14) zur Bildung eines kationischen Radikals, das unmittelbar von einem $[\text{B}(\text{hfip})_4]^-$ -Anion koordiniert wird, was in Raman Messungen zu einer $\nu_{(C-N)}$ \rightarrow $\nu_{(C-N)}$ Verschiebung führt. Das zweite Elektron wird vom benachbarten Aminzentrum (N2 in Abbildung S14) entfernt, was zur Bildung eines bloßen kationischen Radikals führt. Die Sperrigkeit des Anions $[\text{B}(\text{hfip})_4]^-$ verhindert jedoch die sofortige Dotierung, daraus resultiert die Zunahme der Intensität von $\nu_{(C-N)}$. Stattdessen verschiebt sich das Radikalkation aufgrund der Ladungsabstoßung und des Vorhandenseins konjugierter Aminsegmente zu N3 (N3 in Abbildung S14), um eine thermodynamisch stabile Konformation zu bilden, und dieses Zentrum wird dann von einem $[\text{B}(\text{hfip})_4]^-$ -Anion koordiniert, das führt zu einer Verringerung der Intensität des $\nu_{(C-N)}$ -Bands. Während der Entladungsskala wird der umgekehrte Prozess durch die Raman-Spektroskopie-Analyse erfasst. Schließlich werden bei einem niedrigeren Entladungspotential alle Vibrationssignaturen von einem breiten Rauschband überlagert. Dies ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein überschüssiger Elektronen zurückzuführen, die die Wellenlänge des Resonanz-Raman-Prozesses verschieben. Während Lade-/Entladezyklen wird das kationische Radikal auch durch Delokalisierung durch die Bildung von chinoiden Strukturen stabilisiert Wie in Abbildung 5c gezeigt, liefert das Auftreten des $\nu_{(C=C)}$ und $\nu_{(C=C)}$ -Bands in den entfaltenen Raman-Spektren einen Beweis für die Bildung einer signifikanten Menge an para-substituiertem Chinon Strukturen vom Diamintyp.^[33b]

Des Weiteren wurden zur Klärung des Ladungsspeichermechanismus der PTGNP-Kathode Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen durchgeführt, in denen die TPA-Einheit als Molekül von PTPAn modelliert wurde. Wie in Abbildung 6a dargestellt, waren sowohl die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) als auch die LUMO-Energie von PTPAn im geladenen Zustand (PTPAn⁺) signifikant reduziert. Im Allgemeinen kann das HOMO-Energieniveau verwendet werden, um die Elektronendonorfähigkeit zu beurteilen. Ein reduzierter HOMO-Wert bedeutet, dass eine weitere Freisetzung von Elektronen aus PTPAn⁺ energetisch ungünstig ist, was auf eine höhere Oxidationsstabilität hindeutet, während ein niedrigeres LUMO-Energieniveau auf eine höhere Elektronenaffinität hinweist. Die resultierende Verringerung der LUMO-HOMO-Energielücke (1.68 eV) könnte die elektronische Leitfähigkeit des redoxaktiven Polymers effektiv verbessern, seine Wechselwirkung mit Ladungsträgern fördern und somit eine schnelle Reaktionskinetik ermöglichen. Zusätzlich wurden das Redoxpotential als Einzelelektronentransfer und die Bildungsenergie des PTPAn⁺- $[\text{B}(\text{hfip})_4]^-$ -Koordinationskomplexes berechnet, wie in Abbildung 6b gezeigt. Die aus der DFT erhaltene Kathodenspannung beträgt 2.37 V ($\Delta E = 2.37 \text{ eV}$). Basierend auf der Kohäsionsenergie metallischer Anoden (d.h. Mg, 1.51 eV und Ca, 1.84 eV)^[34] betra-

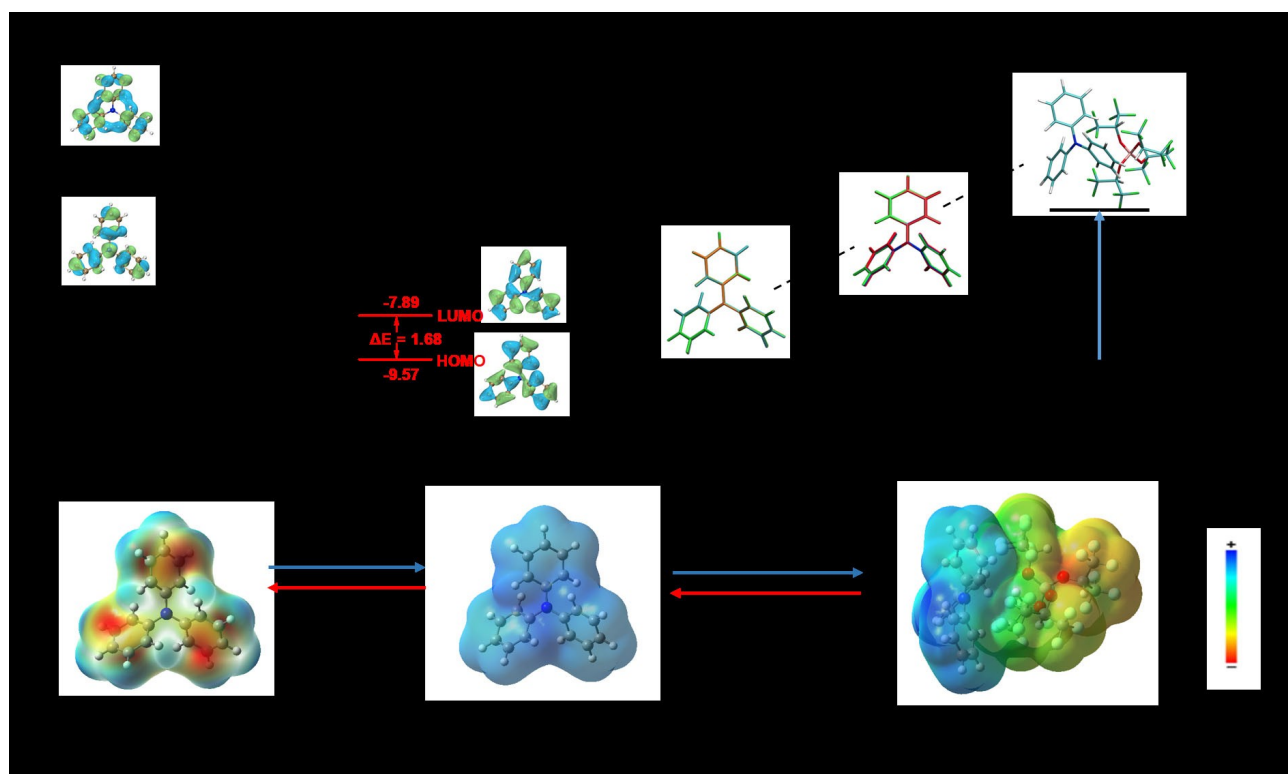


Abbildung 6. Berechnungen der Dichtefunktionaltheorie (DFT): a) Energieniveaudiagramm von reinem PTPAn (links) und PTPAn⁺ (rechts); b) berechnete drei Moleküle und die entsprechenden Bildungsenergieänderungen, ΔE (Ladungsverteilung zugeordnet als: 0 grün, -1 orange, -2 cyan, +1 blau und +2 rot); c) Karten des elektrostatischen Potentials (ESP) eines PTPAn-Moleküls und des gebildeten Koordinationskomplexes während des Ladungsspeicherprozesses.

gen die berechneten vollen Zellspannungen 3.13 V bzw. 3.29 V für Mg- bzw. Ca-Systeme,^[35] die mit den durchschnittlichen experimentellen Entladungsspannungen übereinstimmen und eine wünschenswerte Hochspannungseigenschaft für zweiwertige Mg- und Ca-Batterien zeigen. Gleichzeitig könnte die sperrige Natur von [B(hfip)₄]⁻-Anionen dazu beitragen, feste Koordinationsstrukturen bei einer höheren Betriebsspannung aufrechtzuerhalten.^[36] Weitere Informationen über die redoxaktiven Zentren in PTPAn und die Aufnahme von Ladungsträgern können durch Berechnung elektrostatischer Potentialkarten für PTPAn-Moleküle in verschiedenen Ladungszuständen erhalten werden (Abbildung 6c). Im neutralen Zustand befindet sich aufgrund von π -Konjugations- und Delokalisierungseffekten überschüssige elektronische Ladung hauptsächlich an den Benzolringen (mit roter Farbe). Nach der Freisetzung eines Elektrons war die positive Ladung (mit blauer Farbe) ungleichmäßig im Molekül verteilt und hauptsächlich um das N-Atom herum angesammelt, was darauf hinweist, dass es sich um die elektroaktive Stelle mit einer elektrophilen Tendenz handelte. Währenddessen verstärkte sich die Delokalisierung von Elektronen weiter, und um die N-Radikale herum bildete sich eine ausgedehnte π -Konjugationsstruktur, die das positiv geladene Molekül effektiv stabilisieren konnte. Während des Ladevorgangs werden [B(hfip)₄]⁻-Anionen eingebaut und mit PTPAn⁺ für den Ladungsausgleich koordiniert. Aufgrund sterischer Effekte rotierten planare aromatische

Gruppen leicht, um die Ladungsträger besser aufzunehmen, was den Schwingungsmodus des Endprodukts ändern könnte und mit den Ergebnissen der oben erwähnten Operando-Raman-Messungen übereinstimmt.

Eine detailliertere Untersuchung der schnellen Kinetik zum Laden/Entladen der PTGNP-Kathoden wurde über CV-Messungen bei verschiedenen Scanraten durchgeführt (Abbildung 7a). Die Kinetik der Redoxreaktion der PTGNP-Kathode wurde gemäß Gleichung (1) analysiert:

$$i = av^b \quad (1)$$

wobei i der Spitzenstrom war, während a und b die einstellbaren Parameter für die Abtaste v waren. Wie in Abbildung 7b dargestellt, waren die angepassten b -Werte der anodischen und kathodischen Scans beide höher als 0,9, was auf eine Dominanz oberflächengesteuerter Prozesse hindeutet.^[37] Die Quantifizierung des oberflächenkontrollierten und diffusionskontrollierten Beitrags erfolgte mit Gleichung (2):

$$i = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (2)$$

wobei k_1 , k_2 zwei Konstanten waren, v die Abtaste war und k_1v , $k_2v^{1/2}$ den oberflächengesteuerten (pseudokapazitiven) bzw. diffusionsgesteuerten Anteil darstellten.^[37, 38] Es

ist ersichtlich, dass der oberflächengesteuerte Prozess signifikante Strombeiträge ($\sim 85\%$) bei einer niedrigen Scanrate von 1 mV s^{-1} hält, die sogar mit steigender Scanrate zunimmt (Abbildung 7c).

Insbesondere wurde der Beitrag der Oberflächen-Redoxaktivität auf etwa 93.5% bei einer Abtaste von 5 mV s^{-1} geschätzt, wie in Abbildung 7d dargestellt. Es legt nahe, dass die schnellen Redoxprozesse durch die große Oberfläche und die porösen Eigenschaften der PTGNP-Kathode erleichtert werden, indem die Ionenmigrationswege verkürzt werden. Darüber hinaus bietet die schwach koordinierende Natur der $[\text{B}(\text{hfp})_4]^-$ -Anionen eine hohe Mobilität der Anionen innerhalb des Elektrolytsalzes, wodurch die Migration anionischer Ladungsträger im Elektrolyten und an den Elektrodengrenzflächen verstärkt wird, und folglich zu erzielende Vorteile schnelle Kinetik.^[36]

Zusammenfassung

Zusammenfassend haben wir eine PTPAn-Verbundkathode für zweiwertige Mg- und Ca-Hochspannungsbatterien ($> 3\text{ V}$) basierend auf $[\text{B}(\text{hfp})_4]^-$ -Anionenspeicherchemie demonstriert. Verschiedene spektroskopische Analysen verdeutlichen den reversiblen elektrochemischen Redoxreaktionsmechanismus der Polymerkathode über die Wechselwirkung von funktionellen Amingruppen mit den $[\text{B}(\text{hfp})_4]^-$ -Anionen. Die Computeranalyse erarbeitete nicht nur die Ladungsspeichermechanismen, sondern offenbarte auch die schmale LUMO-HOMO-Energielücke des PTPAn-Aktivmaterials, die mit der schnellen elektrochemischen Kinetik der organischen Kathoden korreliert. Mit einem oberflächengesteuerten elektrochemischen Prozess

könnten die PTGNP-Kathoden sowohl für wiederaufladbare Mg- als auch für Ca-Batterien eine hohe Leistungsdichte von etwa 3000 Wh kg^{-1} und eine hohe Energiedichte von etwa 300 Wh kg^{-1} bereitstellen. Insbesondere die $\text{CaSn}_3 \parallel \text{PTGNP}$ -Zellen repräsentieren die modernsten Calcium-Ionen-Batterien in Bezug auf die Zellspannung (2.8 V), die lange Lebensdauer (> 3000 Zyklen) und den Kapazitätserhalt (60%). Die Strategie, die Dual-Ionen-Zellkonfiguration mit dem Anionenspeichermechanismus zu integrieren, bietet einen vielversprechenden Ansatz für Hochleistungsbatterien mit multivalenten Ionen.

Danksagung

Wir möchten das Forschungs- und Innovationsprogramm Horizon 2020 der Europäischen Union im Rahmen der Finanzhilfvereinbarung Nr. 824066 über das Projekt “E-MAGIC” anerkennen. Storage Ulm-Karlsruhe) and was partly funded by the German Research Foundation (DFG) under Project Diese Arbeit leistet einen Beitrag zur Forschung am CELEST (Zentrum für Elektrochemische Energiespeicherung Ulm-Karlsruhe) und wurde teilweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unter der Projekt-ID 390874152 (POLiS Cluster of Excellence) gefördert. Die Autoren würdigen die Unterstützung der Karlsruhe Nano Facility (KNMF) für Elektronenmikroskopie und -spektroskopie. BIN. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der deutschen Exzellenzstrategie für den Exzellenzcluster “3D Matter Made to Order” (Fördernummer EXC-2082/1-390761711) und der Carl-Zeiss-Stiftung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

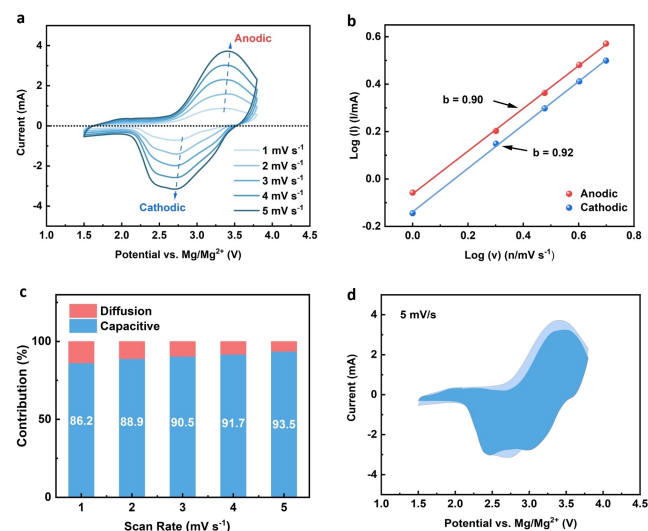


Abbildung 7. a) CV-Kurven der Mg||PTGNP-Zelle bei verschiedenen Abtastestraten von 1 bis 5 mV s^{-1} ; b) Abhängigkeit von Spitzenströmen von Abtastestraten; c) Diffusion und oberflächengesteuerter Kapazitätsbeitrag bei unterschiedlichen Abtastestraten; d) berechneter oberflächengesteuerter (blau) und Gesamtstrombeitrag (grau) der PTGNP-Kathode bei einer Scanrate von 5 mV s^{-1} .

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Anionenspeicherchemie · Divalente Metallbatterie · Organische Kathode

- [1] D. Larcher, J. M. Tarascon, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 19–29.
 [2] a) R. Mohtadi, F. Mizuno, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 1291–1311; b) Y. Tian, G. Zeng, A. Rutt, T. Shi, H. Kim, J. Wang, J. Koettgen, Y. Sun, B. Ouyang, T. Chen, et al., *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 1623–1669.
 [3] a) R. Mohtadi, O. Tutusaus, T. S. Arthur, Z. Zhao-Karger, M. Fichtner, *Joule* **2021**, *5*, 581–617; b) M. E. Arroyo-De Dompablo, A. Ponrouch, P. Johansson, M. R. Palacín, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6331–6357.

- [4] a) P. Canepa, G. Sai Gautam, D. C. Hannah, R. Malik, M. Liu, K. G. Gallagher, K. A. Persson, G. Ceder, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4287–4341; b) V. V. Kulish, S. Manzhos, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 18643–18649.
- [5] a) S. Tepavcevic, Y. Liu, D. Zhou, B. Lai, J. Maser, X. Zuo, H. Chan, P. Král, C. S. Johnson, V. Stamenkovic, et al., *ACS Nano* **2015**, *9*, 8194–8205; b) J. S. Kim, W. S. Chang, R. H. Kim, D. Y. Kim, D. W. Han, K. H. Lee, S. S. Lee, S. G. Doo, *J. Power Sources* **2015**, *273*, 210–215.
- [6] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, *Nature* **2000**, *407*, 724–727.
- [7] X. Sun, P. Bonnicksen, L. F. Nazar, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 297–301.
- [8] Z. Li, X. Mu, Z. Zhao-Karger, T. Diemant, R. J. Behm, C. Kübel, M. Fichtner, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 5115.
- [9] a) B. T. McAllister, L. T. Kyne, T. B. Schon, D. S. Seferos, *Joule* **2019**, *3*, 620–624; b) Z. Zhao-Karger, M. Fichtner, *Front. Chem.* **2019**, *6*, 656.
- [10] Y. Liang, Y. Yao, *Joule* **2018**, *2*, 1690–1706.
- [11] a) J. Xie, Q. Zhang, *Small* **2019**, *15*, 1805061; b) H. Ye, Y. Li, *Energy Fuels* **2021**, *35*, 7624–7636.
- [12] a) H. Dong, O. Tutusaus, Y. Liang, Y. Zhang, Z. Lebens-Higgins, W. Yang, R. Mohtadi, Y. Yao, *Nat. Energy* **2020**, *5*, 1043–1050; b) Y. Xiu, Z. Li, V. Bhagavathi Parambath, Z. Ding, L. Wang, A. Reupert, M. Fichtner, Z. Zhao-Karger, *Batteries Supercaps* **2021**, *4*, 1850–1857; c) Z. Zhao-Karger, Y. Xiu, Z. Li, A. Reupert, T. Smok, M. Fichtner, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3849.
- [13] a) B. Pan, D. Zhou, J. Huang, L. Zhang, A. K. Burrell, J. T. Vaughey, Z. Zhang, C. Liao, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A580–A583; b) W. Zhou, M. Zhang, X. Kong, W. Huang, Q. Zhang, *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2004490; c) B. Pan, J. Huang, Z. Feng, L. Zeng, M. He, L. Zhang, J. T. Vaughey, M. J. Bedzyk, P. Fenter, Z. Zhang, et al., *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600140; d) J. Bitenc, K. Pirnat, E. Žagar, A. Randon-Vitanova, R. Dominko, *J. Power Sources* **2019**, *430*, 90–94.
- [14] a) Y. Ding, Y. Li, G. Yu, *Chem* **2016**, *1*, 790–801; b) Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8444–8448; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8622–8626; c) S. Wang, L. Wang, Z. Zhu, Z. Hu, Q. Zhao, J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5892–5896; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6002–6006.
- [15] J. Lüder, S. Manzhos, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 83.
- [16] N. A. Tran, N. Do Van Thanh, M. L. P. Le, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9198–9217.
- [17] a) Q. Liu, Y. Wang, X. Yang, D. Zhou, X. Wang, P. Jaumaux, F. Kang, B. Li, X. Ji, G. Wang, *Chem* **2021**, *7*, 1993–2021; b) T. Placke, A. Heckmann, R. Schmuck, P. Meister, K. Beltrop, M. Winter, *Joule* **2018**, *2*, 2528–2550.
- [18] a) J. K. Feng, Y. L. Cao, X. P. Ai, H. X. Yang, *J. Power Sources* **2008**, *177*, 199–204; b) W. Ni, J. Cheng, X. Li, G. Gu, L. Huang, Q. Guan, D. Yuan, B. Wang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 9221–9227; c) L. Fan, Q. Liu, Z. Xu, B. Lu, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1614–1620; d) W. Deng, X. Liang, X. Wu, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, J. Feng, H. Yang, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2671.
- [19] D. Lu, H. Liu, T. Huang, Z. Xu, L. Ma, P. Yang, P. Qiang, F. Zhang, D. Wu, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17297–17302.
- [20] a) R. Attias, M. Salama, B. Hirsch, Y. Goffer, D. Aurbach, *Joule* **2019**, *3*, 27–52; b) Q. Wei, L. Zhang, X. Sun, T. L. Liu, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 5797–5812; c) K. V. Nielson, J. Luo, T. L. Liu, *Batteries Supercaps* **2020**, *3*, 766–772.
- [21] a) O. Tutusaus, R. Mohtadi, T. S. Arthur, F. Mizuno, E. G. Nelson, Y. V. Sevryugina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7900–7904; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8011–8015; b) Z. Zhao-Karger, M. E. Gil Bardaji, O. Fuhr, M. Fichtner, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10815–10820; c) J. Luo, Y. Bi, L. Zhang, X. Zhang, T. L. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6967–6971; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 7041–7045; d) J. T. Herb, C. A. Nist-Lund, C. B. Arnold, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 1227–1232.
- [22] Z. Zhao-Karger, R. Liu, W. Dai, Z. Li, T. Diemant, B. P. Vinayan, C. Bonatto Minella, X. Yu, A. Manthiram, R. J. Behm, et al., *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 2005–2013.
- [23] Z. Li, O. Fuhr, M. Fichtner, Z. Zhao-Karger, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 3496–3501.
- [24] C. Takahashi, S. Moriya, N. Fugono, H. C. Lee, H. Sato, *Synth. Met.* **2002**, *129*, 123–128.
- [25] C. Kvarnström, A. Petr, P. Damlin, T. Lindfors, A. Ivaska, L. Dunsch, *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *6*, 505–512.
- [26] Y. Sui, C. Liu, R. C. Masse, Z. G. Neale, M. Atif, M. AlSalhi, G. Cao, *Energy Storage Mater.* **2020**, *25*, 1–32.
- [27] a) K. V. Kravchuk, P. Bhauriyal, L. Piveteau, C. P. Guntlin, B. Pathak, M. V. Kovalenko, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4469; b) X. Lei, Y. Zheng, F. Zhang, Y. Wang, Y. Tang, *Energy Storage Mater.* **2020**, *30*, 34–41.
- [28] A. B. Ikhe, J. Y. Seo, W. B. Park, J. W. Lee, K. S. Sohn, M. Pyo, *J. Power Sources* **2021**, *506*, 230261.
- [29] J. Bitenc, A. Scafuri, K. Pirnat, M. Lozinšek, I. Jerman, J. Gradolnik, B. Fraisse, R. Berthelot, L. Stievano, R. Dominko, *Batteries Supercaps* **2021**, *4*, 214–220.
- [30] J. Xiao, Q. Li, Y. Bi, M. Cai, B. Dunn, T. Glossmann, J. Liu, T. Osaka, R. Sugiura, B. Wu, et al., *Nat. Energy* **2020**, *5*, 561–568.
- [31] a) Y. Yamada, H. Tanaka, S. Kubo, S. Sato, *Carbon* **2021**, *185*, 342–367; b) B. Russ, M. J. Robb, B. C. Popere, E. E. Perry, C. K. Mai, S. L. Fronk, S. N. Patel, T. E. Mates, G. C. Bazan, J. J. Urban, et al., *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1914–1919.
- [32] a) A. V. Szeghalmi, M. Erdmann, V. Engel, M. Schmitt, S. Amthor, V. Kriegisch, G. Nöll, R. Stahl, C. Lambert, D. Leusser, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7834–7845; b) C. Su, F. Yang, L. Ji, L. Xu, C. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 20083–20088.
- [33] a) V. F. Kalasinsky, T. S. Little, *J. Raman Spectrosc.* **1980**, *9*, 224–229; b) T. Cervantes, G. Louarn, H. De Santana, L. Skoraka, I. Kulszewicz-Bajer, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 1756–1767; c) Z. Morávková, I. Šedenková, P. Bober, *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 2091.
- [34] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley & Sons, New York, **2004**.
- [35] M. Saubanère, M. Ben Yahia, S. Lebègue, M. L. Doublet, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5559.
- [36] P. Jankowski, Z. Li, Z. Zhao-Karger, T. Diemant, M. Fichtner, T. Vegge, J. M. G. Lastra, *Energy Storage Mater.* **2022**, *45*, 1133–1143.
- [37] T. S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, Y. Gogotsi, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1902007.
- [38] X. Yang, A. L. Rogach, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900747.

Manuskript erhalten: 21. August 2022

Akzeptierte Fassung online: 21. Oktober 2022

Endgültige Fassung online: 2. Dezember 2022