

УДК 544.653.3

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОДНОЙ РЕАКЦИИ НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ АЛЮМИНИЙ-ИОННОГО ИСТОЧНИКА ТОКА С 1-ЭТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛХЛОРИДОМ

© 2023 г. К. В. Дружинин<sup>a, b, \*</sup>, А. С. Кукин<sup>b</sup>, К. Ю. Балакин<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>b</sup>Институт новых материалов и технологий Уральского федерального университета,  
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: druzginin@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2023 г.

После доработки 02.06.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

В рамках подхода стандартной химической кинетики предложен способ определения предельной скорости сорбции хлоралюминатных комплексов на графитном материале, как основной катодной реакции в алюминий-ионных источниках тока с ионной жидкостью в качестве электролита. Способ применен к описанию скорости одноэлектронной катодной реакции, представляемой, как сорбция/десорбция комплексов на электродной поверхности без учета миграции в межслоевом пространстве графита. Экспериментальная часть основана на подборе условий измерений и соотношения компонентов измерительной ячейки таким образом, чтобы скорость катодного процесса задавала скорость генерации тока элементом в целом. При соблюдении этого условия скорость подвода/отвода электронов, как участников реакции можно связать непосредственно со скоростью реакции на графите. В этом случае точка выхода на предельный ток на поляризационной кривой будет означать предельную скорость реакции хемосорбции. В рамках подхода учтено влияние других лимитирующих процессов – скорость отвода/подвода электронов, скорость отвода/подвода ионов в/из объема электролита, скорость анодного растворения/осаждения алюминия. Рассчитанная величина скорости реакции для графитного материала марки ЕС-02 и низкотемпературной ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолхлорида в смеси с хлоридом алюминия (1 : 1.3) составила  $46 \text{ мкмоль/см}^2 \cdot \text{с}$ .

*Ключевые слова:* алюминий-ионный источник тока, углеродный катод, скорость электродной реакции

DOI: 10.31857/S0235010623050043, EDN: UZXFDD

### ВВЕДЕНИЕ

Алюминий-ионный источник тока с ионной жидкостью в качестве электролита рассматривается как один из альтернативных вариантов устройств хранения энергии [1]. Проигрывая литий-ионным аккумуляторам в удельных весовых характеристиках, он обладает более высокой удельной емкостью в отнесении на единицу объема, благодаря высокой объемной плотности заряда на атомах алюминия [2]. Кроме того, прототипы таких электрохимических устройств показывают чрезвычайно высокую стабильность при циклировании даже высокими плотностями токов, а также высокие значения кулоновской эффективности [3].

Одним из наиболее популярных типов катодных материалов для алюминий-ионных источников тока, а также электролизных ванн для восстановления алюминия, яв-

ляются углеродные материалы [4]. К преимуществам углерода можно отнести его низкую стоимость, высокую электронную проводимость, что позволяет в его случае избавиться от электрон-проводящей добавки в катодную смесь, и распространенность в природе. В настоящее время общепринятым механизмом обратимой реакции на катоде является интеркаляция–деинтеркаляция в межслоевое пространство графита хлоралюминатных комплексных ионов  $\text{AlCl}_4^-$  [5]. Данная реакция считается единственным процессом в катодной области до рабочих потенциалов 2.3 В [5, 6]. Выше потенциалов 2.5 В наблюдается процесс необратимого восстановления газообразного хлора, что накладывает верхнее ограничение на рабочий потенциал ячейки. Ранее предполагалось, что реакция положительного электрода протекает только через комплексную диссоциацию с сорбцией ионов хлора [7]:



Очевидно, что такая реакция на катоде идет до образования газообразного хлора, что приводит к сокращению срока службы и высокой опасности таких устройств. Открытие сорбционного механизма по хлоралюминатным ионам [8] дало вторую жизнь подобным электрохимическим системам.

Хорошая циклируемость и срок службы алюминий-ионного аккумулятора данного типа зависит от соблюдения верхней границы рабочего потенциала в рамках протекания единственного обратимого процесса.

Реакция протекает не только на поверхности положительного электрода, как было показано в [9]. Сорбция может происходить в межслоевых щелях между графеновыми листами графитоподобных углеродов, если эти щели достаточно широки и свободны для интеркалирования.

Расчеты DFT показывают, что предпочтительная плотность интеркаляции составляет 1 на 3 или 4 межслоевых щели. Коэффициенты диффузии комплексов в прослойках в многослойных графенах резко увеличиваются по сравнению с аналогичными величинами в графите [10].

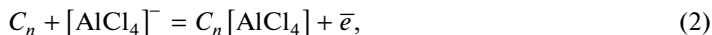
Более подробные расчеты [6, 11] показывают, что размер комплекса  $\text{AlCl}_4^-$  (3.1 Å) позволяет внедрение в межслоевую щель большинства графитовых материалов (обычно 3.3 Å), но не всех. То же размерное ограничение приводит к более низким емкостям катодных материалов на основе углерода не в  $sp^2$ -гибридизации [12].

Последние результаты показывают, что для сорбции хлоралюминатных комплексов не требуется доступная межслоевая щель – реакция протекает более эффективно (с точки зрения плотности тока) на односторонней поверхности графеновых материалов или высокопористых углеродах [13]. Предположительно, в расчете на доступную для сорбции поверхность, емкость положительного электрода одинакова как для графита, так и для графеновых материалов.

Известно, что основные условия, повышающие емкость и скорость реакции на графитовом электроде – это: 1) доступность межслоевого пространства, сорбирующего ионные группировки  $\text{AlCl}_4^-$  в ходе предполагаемой электрохимической реакции; и 2) большая площадь поверхности углеродного катода, задающая большую площадь протекания реакции [14]. При этом опорных точек, позволяющих оценивать от каких параметров зависит скорость электродной реакции и насколько ее еще можно повысить, используя материалы с другими физическими характеристиками, на настоящий момент в литературе нет. Целью данной работы является определение скорости электрохимической реакции на графитовом катоде алюминий-ионного источника тока с 1-этил-3-метилимидазолхлоридом в качестве электролита.

## ОПИСАНИЕ ПОДХОДА

Предлагаемое решение поставленной задачи основано на принципах химической кинетики с распространением их на процесс генерации/акцепции электронов. Представляя электродную реакцию на графите как [15]



мы полагаем электроны такими же участниками химической реакции, как и химические вещества — реагенты и продукты. По правилам химической кинетики реакция идет в том случае, если реагенты подводятся, а продукты выводятся из зоны реакции со скоростью не ниже скорости реакции. При этом, если скорость подвода/отвода любого из компонентов ниже скорости реакции, то данный компонент будет задавать общую кинетику процесса.

В нашем случае поверхность углерода является зоной реакции, то есть скорость его подвода можно не учитывать, электролит также находится в зоне реакции, поверхность углерода всегда находится в контакте с ионной жидкостью. Для незначительных времен протекания основной реакции подводом хлоралюминатных комплексов также можно пренебречь, особенно, если учесть, что в ходе основной реакции они претерпевают олигоморфные переходы с эстафетной передачей заряда, в ходе которых могут обладать минимальной подвижностью [16]. Аналогично, мы полагаем, что химический продукт реакции — интеркаляционное соединение хлоралюминат-ионов с графеновыми листами графитного катода — не выводится из зоны реакции. При достаточно больших временах протекания реакции, очевидно, этот компонент задает лимитирование кинетики процесса. Однако при небольших временах протекания реакции скоростью его отвода можно пренебречь (если ограничить время только этапом первичного внедрения иона в приповерхностную зону межслоевой щели графита). В системе остаются два процесса — это скорость отвода электронов, как продукта реакции, и непосредственно скорость процесса хемосорбции хлоралюминат-ионов на углероде. Предельная скорость реакции — величина постоянная для данной системы, а скоростью отбора электронов мы можем управлять извне. Если скорость отвода электронов будет ниже скорости хемосорбции, то общая кинетика процесса будет задаваться скоростью электрического тока (см. уравнение (3)). Если скорость отвода электронов будет выше скорости хемосорбции, то на данном электроде будет нарастать поляризация.

$$v = \frac{dC}{d\tau} = \frac{d[e]}{d\tau} = \frac{I}{z \cdot S \cdot d\tau} = \frac{j}{z \cdot d\tau}, \quad (3)$$

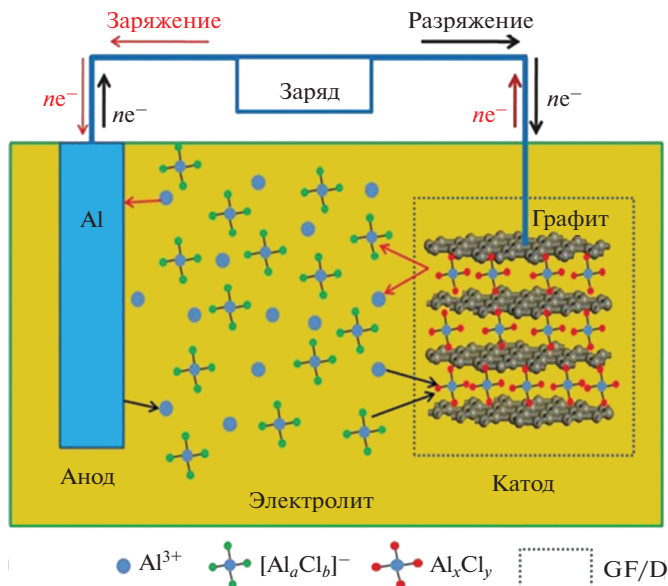
здесь  $v$  — скорость электродной реакции,  $C$  — концентрация компонента (для поверхностной реакции моль/см<sup>2</sup>),  $\tau$  — время, за которое генерируется ток силой  $I$  или плотностью  $j$ ,  $z$  — заряд электрона,  $S$  — площадь поверхности электрода.

Поляризация на электроде может быть представлена как (4)

$$\eta = v\eta_0 + \Delta C\eta_1, \quad (4)$$

здесь  $\eta_0$  — поляризация электрода при стационарной протекании токогенерирующей реакции со скоростью  $v$ ,  $\eta_1$  — поляризация электрода, вызванная избытком одного из переносимых компонентов  $\Delta C$ , в данном случае электронов.

При стационарном течении электродной реакции второе слагаемое становится равным нулю и поляризация линейно связана с плотностью тока, которая задает лимитирование кинетики в рассматриваемой системе. Когда скорость подвода электронов превышает предельную скорость хемосорбции, появляется второе слагаемое с другим коэффициентом пропорциональности между общей величиной поляризации и концентрацией электронов/плотностью тока. Зависимость поляризации от плотности



**Рис. 1.** Принцип работы алюминиев-ионного источника тока с 1-этил-3-метилимидазолхлоридом в качестве электролита и углеродным катодом [9].

тока на этом участке может быть нелинейной, но в любом случае, на ее графическом изображении будет наблюдаться точка перехода из стационарного режима в режим перенапряжения, он же – режим предельного тока, как точка излома прямой линии.

Для того, чтобы корректно поставить предлагаемый эксперимент, необходимо соблюсти следующие условия:

1. Реакция на графитовом катоде должна лимитировать кинетику генерации тока в ячейке.
2. Зона реакции должна быть достаточно большой, чтобы можно было пренебречь диффузией хлоралюминатных ионов в межслоевом пространстве графита.
3. Реакция должна протекать достаточно медленно, а времена регистрации поляризации должны быть достаточно малыми.
4. Необходимо обеспечить отсутствие посторонних химических процессов в ячейке.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Графитовый катодный материал и электролит аттестовали методами рамановской спектроскопии, которая выполнена на спектрометре RENISHAW U-1000 (Ag-излучение,  $\lambda = 514$  нм).

Удельную площадь поверхности графитного катода определяли методом сорбции холодного азота на Sorbi-II.

Определение пористости проводили методом гидростатического взвешивания в керосине с помощью весов ВЛГЭ-1100.

Исследование поверхности проведено с помощью электронного микроскопа TESCAN Miga с приставкой для проведения энергодисперсионного анализа.

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата P-40X Elins с модулем импеданса FRA24.

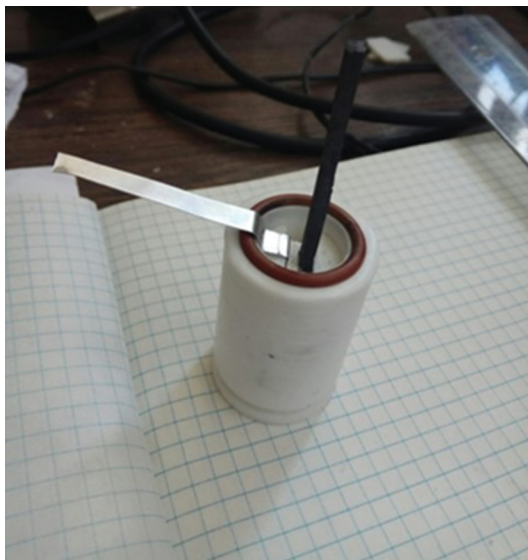


Рис. 2. Внешний вид измерительной ячейки в сборке без электролита.

Измерительная ячейка представляла собой тefлоновую ванну с инертным пористым сепаратором, пропитанным электролитом (рис. 2). Для обеспечения достаточно большой зоны реакции на катоде и устранения лимитирования по подводу реагентов из электролита, ионную жидкость брали со значительным запасом, а графит перед проведением электрохимических испытаний пропитывали в бестоковом режиме в течение суток. Сепаратор надежно разделял катодный и анодный материал, поджим осуществлялся с помощью тefлоновых вкладышей. Сборка ячеек и все операции по проведению измерений осуществлялись в аргоновом боксе M-BROWN.

Электрохимическая схема ячейки может быть представлена как  $Al|EMImCl-AlCl_3|C$ . Токывыводы соответствовали электродному материалу, состав электролита соответствовал традиционному для данных ячеек –  $EMImCl: AlCl_3 = 1 : 1.3$ . В качестве анода использовали алюминий в виде флажка с геометрическими параметрами рабочей зоны, соответствующими площади графитного катода. В качестве материала катода использовали графит спектральной чистоты марки С-02. Эксперимент проводили на графитовых электродах различной площади – от 0.25 до 2.25 см<sup>2</sup>. Для всех вариантов площади электрода эксперимент проводили на трех толщинах – 0.5, 1.0 и 1.5 мм. Все образцы пропитывались электролитом единообразно в течение 1 сут до начала электрохимических измерений. Никаких отклонений в величине поляризации для электродов с одинаковыми геометрическими параметрами (пересчитанными на общую доступную площадь поверхности графита) не выявлено.

Все эксперименты по циклированию проводили в рамках окна 1.5–2.3 В во избежание протекания посторонних необратимых реакций, токами плотностью 0.7, 1.0, 1.2, и 1.5 мА/см<sup>2</sup> (здесь имеется в виду видимая площадь электрода).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный графит марки ЕС-02 имеет удельную площадь поверхности  $0.78 \pm 0.05$  м<sup>2</sup>/г (коэффициент корреляции 0.9931). Пористость его составляла  $20.4 \pm 1.7\%$ , при этом

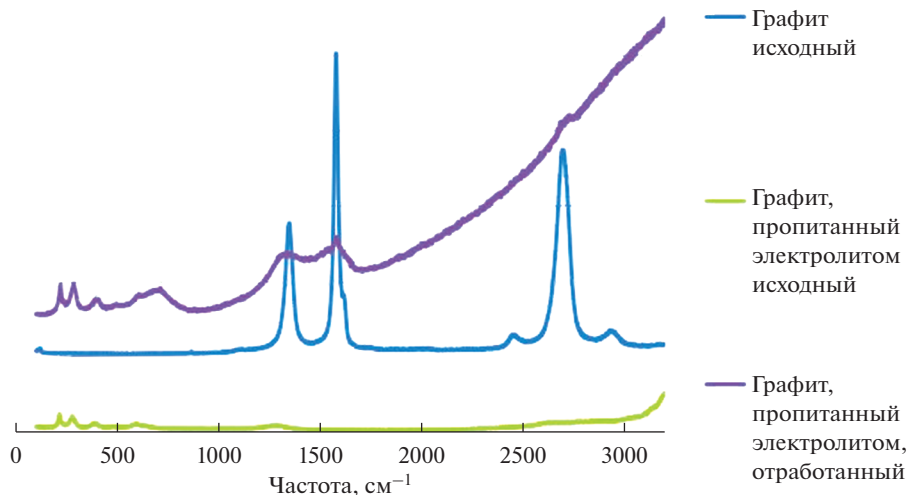


Рис. 3. Рамановские спектры графита после эксперимента, исходного графита и исходного электролита.

поверхность в свободном состоянии имела влажность около 1%. Химический состав графита не содержит значимых примесей посторонних элементов, после прокаливания содержание химически связанного кислорода составляло не более 2%.

По результатам рамановской спектроскопии отработанного графитового катода не было обнаружено значимых изменений положения и количества характеристических полос по сравнению с исходным графитом и исходным электролитом (рис. 3).

В ходе циклирования образец не менял свою геометрическую форму или размеры, не разрушался, не отслаивался, как это часто бывает при проведении процессов интеркаляции/деинтеркаляции в межслоевое пространство несвязанного углерода.

Пористость после проведения испытаний составила  $18.3 \pm 1.6\%$ .

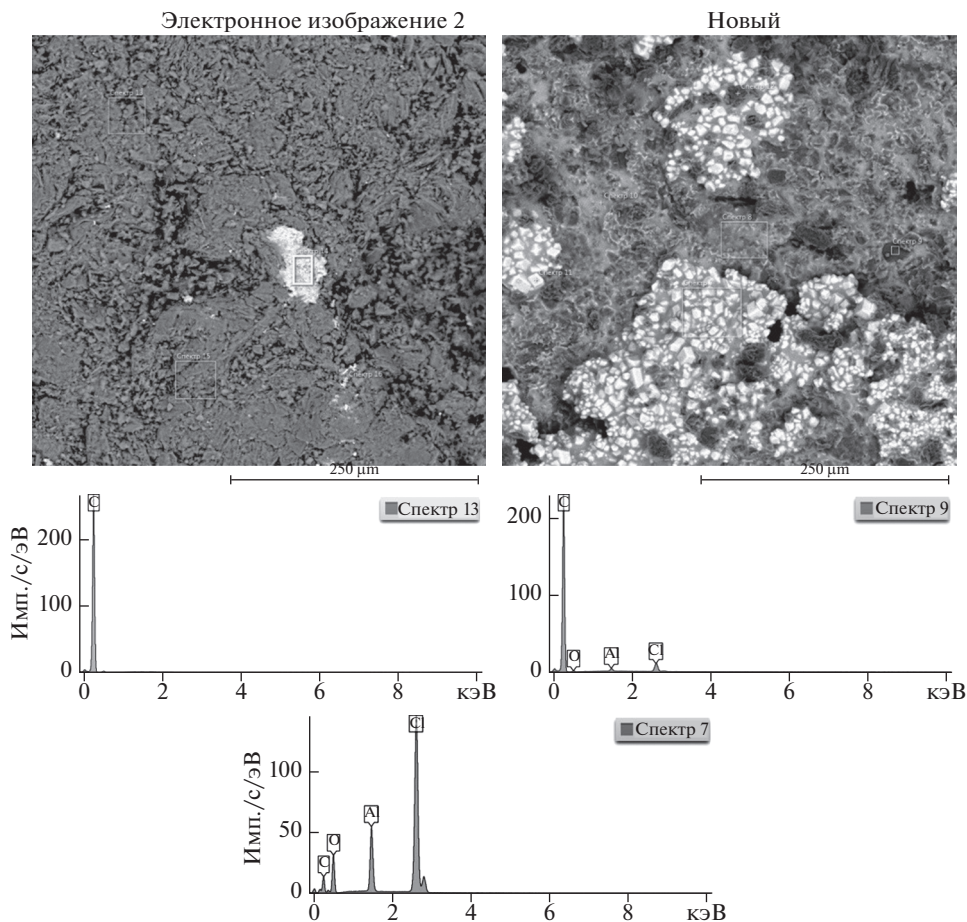
По микрофотографиям графита заметно некоторое изменение рельефа поверхности катода после циклирования (рис. 4). Также заметно большое количество осевших на поверхности частиц хлорида алюминия из электролита после просушки отработанного катода.

После проведения основных измерений стабильность работы графитного электрода проверяли классическим циклированием. Образец зарядно-разрядных кривых для разных циклов приведен на рис. 5.

Во всех случаях кривые имели похожий вид и хорошо воспроизводили друг друга в течение 100 циклов при выбранной плотности тока для каждого образца со своими геометрическими параметрами. В рассматриваемом диапазоне электрохимическая емкость составляла около  $4 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ , поскольку диффузия ионов в межслоевом пространстве не наблюдалась, а значит масса катода не полностью участвовала в электродной реакции. Кулоновская эффективность варьировалась от 90 до 96%.

По данным анализа структуры и химического состава, а также по электрохимическому поведению ячеек можно сделать вывод, что единственным процессом, идущим в катодном пространстве измерительной ячейки в условиях эксперимента является хемосорбция/десорбция хлоралюминатных ионов на поверхности графита. Посторонних процессов, искажающих анализ электрохимических измерений, не выявлено.

Проверку лимитирования общего процесса генерации тока катодной реакцией проводили с привлечением метода электрохимического импеданса. Все годографы импеданса в исследованных ячейках имели вид трех последовательных дуг (рис. 6).



**Рис. 4.** Микрофотографии поверхности графита до (а) и после (б) электрохимических измерений, а также спектры EDS исходного графита (в), отработанного графита (г) и инородного включения на поверхности графита (д).

Меня площадь алюминиевого электрода установили, что первый, низкорезистивный арк соответствует сопротивлению реакции на алюминии. Меня толщину слоя электролита определили, что второй арк соответствует сопротивлению электролита. Сопротивление катодной реакции описывается третьим арком.

Основной эксперимент проводили быстрым переключением направления тока с определением разницы в конечном значении напряжения ячейки в момент переключения и первым значением напряжения ячейки после переключения. Дискретизация сигнала составляла 0.3 с. Данную разницу понимали, как удвоенное значение “моментальной поляризации электрода” (поляризацию электрода при протекании реакции в положительную и в отрицательную сторону относительно выбранного рабочего электрода считали равными друг другу). При таком подходе из величины поляризации исключались более замедленные поляризационные вклады.

После определения предельной плотности тока (в нашем случае  $1 \text{ mA/cm}^2$ ), по формуле (3) рассчитывали предельную скорость процесса хемосорбции, т.е. предельную

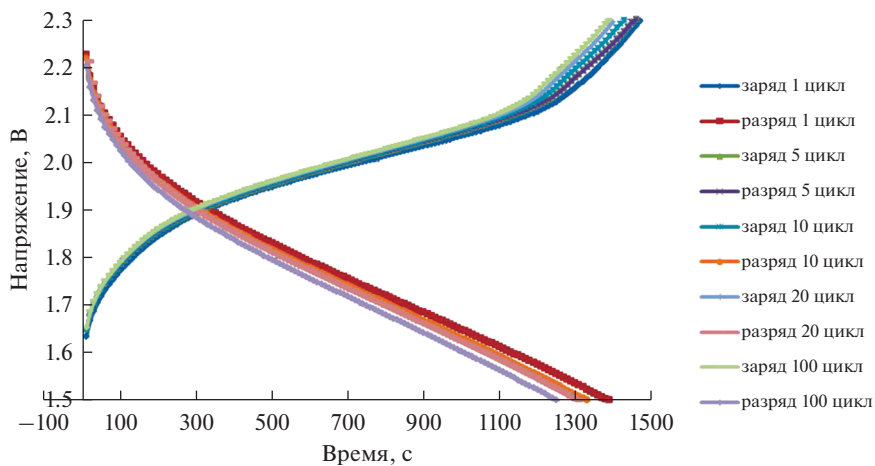


Рис. 5. Зарядные и разрядные кривые исследуемой ячейки с графитовым катодом площадью  $0.36 \text{ см}^2$  под током  $1 \text{ мА/см}^2$ .

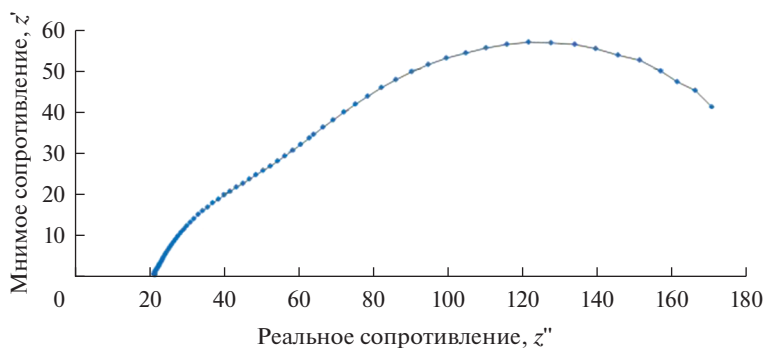


Рис. 6. Образец годографа импеданса графитового катода площадью  $1.0 \text{ см}^2$ .

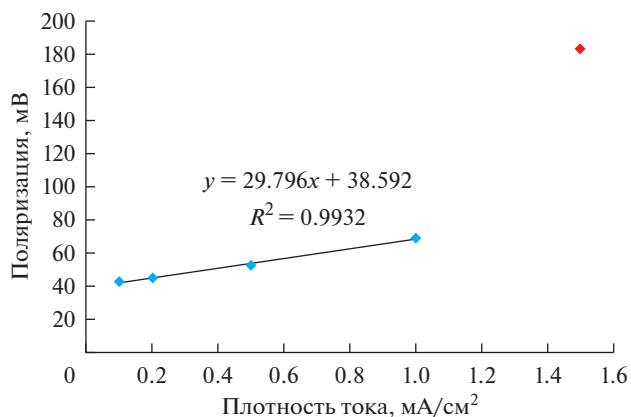


Рис. 7. Зависимость величины “моментальной поляризации” от плотности тока в ячейках  $\text{Al}|\text{EMImCl}-\text{AlCl}_3|\text{C}$ .



скорость основной электродной реакции на графите. Для этого величину плотности тока пересчитывали на реальную доступную для сорбции поверхность графитного материала через определенную величину удельной поверхности по формуле (5):

$$j^* = \frac{I}{S_{\text{реал}}} = \frac{I}{S_{\text{уд}} \cdot m}. \quad (5)$$

Рассчитанное таким образом предельное значение скорости реакции составило 46 мкмоль/см<sup>2</sup> · с.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применением подхода стандартной химической кинетики вычислена предельная скорость реакции поверхностной сорбции хлоралюминта-ионов с генерацией электрона на графите, как основной катодной реакции алюминий-ионных источников тока. Для исследованного графитного материала марки ЕС-02 в 1-этил-3-метилимидазолхлориде эта величина составила 46 мкмоль/см<sup>2</sup> · с.

Физико-химические исследования выполнены в Центре Коллективного пользования “Состав вещества” Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук “Разработка научных основ создания и совершенствования химических источников тока с расплавленными, твердыми и жидкими электролитами” № гос. рег. 122020100210-9.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muldoon J., Bucur C.B., Gregory T. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond // *Chem. Rev.* 2014. **114**. № 23. P. 11 683–11 720.
2. Licht S., Marsh C. A Novel aqueous aluminum/ferricyanide battery // *J. Electrochem. Soc.* 1992. **139**. № 12. P. L109–L111.
3. Lee S., Cho J. Critical requirements for rapid charging of rechargeable Al- and Li-ion batteries // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. **54**. № 33. P. 9452–9455.
4. Zafar Z.A., Imtiaz S., Razaq R., Ji S., Huang T., Zhang Z., Huang Y., Anderson J.A. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress // *J. Mater. Chem. A.* 2017. **5**. P. 5646–5660.
5. Foulletier M., Armand M. Electrochemical method for characterization of graphite-aluminium chloride intercalation compounds // *Carbon.* 1978. **17**. P. 427–429.
6. Gao Y., Zhu C., Chen Z., Gang L. Understanding ultrafast rechargeable aluminum-ion battery from first-principles // *J. Phys. Chem. C.* 2017. **121**. P. 7131–7138.
7. Gifford R., Palmisano B. An aluminum/chlorine rechargeable cell employing a room temperature molten salt electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1987. **134**. P. 650–654.
8. 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**. № 7547. P. 324–328.
9. Sun H., Wang W., Yu Z., Yuan Y., Wang S., Jiao S. A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost // *Royal Soc. Chem.* 2015. **65**. P. 15–18.
10. Jung S.C., Kang Y.-J., Yoo D.-J., Choi J.W., Han Y.-K. et al. Flexible few-layered graphene for the ultrafast rechargeable aluminum-ion battery // *J. Phys. Chem. C.* 2016. **120**. № 25. P. 13384–13389.
11. Wu M., Xu B., Chen L.Q., Ouyang C. Geometry and fast diffusion of AlCl<sub>4</sub> cluster intercalated in graphite // *El. Acta.* 2016. **195**. P. 158–165.
12. Pham H.D., Horn M., Fernando J.F.S., Patil R., Phadatare M., Golberg D., Olin H., Dubal D.P. Spent graphite from end-of-life Li-ion batteries as a potential electrode for aluminium ion battery // *Sus. Mater. Tech.* 2020. **26**. P. e00230-1–e00230-6.
13. 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**. P. 9218–9222.

14. Wang D.-Y., Wei C.-Y., Lin M.-C., Pan C.-J., Chou H.-L., Chen H.-A., Gong M., Wu Y., Yuan C. et al. Advanced rechargeable aluminium ion battery with a high-quality natural graphite cathode // *Nat. Commun.* 2017. **8**. P. 14283.
15. Agiorgousis M.L., Sun Y.-Y., Zhang S. The role of Ionic Liquid electrolyte in an aluminum–graphite electrochemical cell // *ACS Energy Lett.* 2017. **2**. P. 689–693.
16. 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**. P. 2331–2334.

**CALCULATION OF THE ELECTRODE REACTION RATE  
ON A GRAPHITE CATHODE OF ALUMINUM-ION BATTERY  
WITH 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE**

**K. V. Druzhinin<sup>1, 2</sup>, A. S. Kukin<sup>2</sup>, K. Yu. Balakin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

A method for determining the rate of sorption of chloraluminatе complexes on graphite material as the main cathode reaction in aluminum-ion batteries with an ionic liquid as an electrolyte is proposed in terms of classic chemical kinetics approach. The method is applied to the description of the rate of a one-electron cathode reaction that is in the case the sorption/desorption of complexes on the electrode surface with no migration in the interlayer space of graphite taken into account. The experimental part is based on the selection and providing of measurement conditions and the ratio of the components of the cell to ensure that the rate of the cathode process sets the rate of current generation of the cell. The rate of supply/removal of electrons, as participants in the reaction, thus can be directly related to the reaction rate on graphite. The point of reaching the limiting current on the polarization curve in that case corresponds the limiting rate of the chemical sorption reaction. The approach takes into account the effect of other limiting processes, such as the rate of removal/supply of electrons, the rate of removal/supply of ions to/from the electrolyte volume, and the rate of anodic dissolution/deposition of aluminum. The calculated value of the reaction rate for graphite material grade EC-02 and low-temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazole chloride in a mixture with aluminum chloride (1 : 1.3) was calculated to be 46 μmol/cm<sup>2</sup> · s.

*Keywords:* aluminum-ion battery, carbon cathode, electrode reaction rate

REFERENCES

1. Muldoon J., Bucur C.B., Gregory T. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond // *Chem. Rev.* 2014. **114**. № 23. P. 11 683–11 720.
2. Licht S. Marsh C. A Novel aqueous aluminum/ferricyanide battery // *J. Electrochem. Soc.* 1992. **139**. № 12. P. L109–L111.
3. Lee S., Cho J. Critical requirements for rapid charging of rechargeable Al- and Li-ion batteries // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. **54**. № 33. P. 9452–9455.
4. Zafar Z.A., Imtiaz S., Razaq R., Ji S., Huang T., Zhang Z., Huang Y., Anderson J.A. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress // *J. Mater. Chem. A*. 2017. **5**. P. 5646–5660.
5. Foulletier M., Armand M. Electrochemical method for characterization of graphite-aluminium chloride intercalation compounds // *Carbon*. 1978. **17**. P. 427–429.
6. Gao Y., Zhu C., Chen Z., Gang L. Understanding ultrafast rechargeable aluminum-ion battery from first-principles // *J. Phys. Chem. C*. 2017. **121**. P. 7131–7138.
7. Gifford R., Palmisano B. An aluminum/chlorine rechargeable cell employing a room temperature molten salt electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1987. **134**. P. 650–654.
8. 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**. № 7547. P. 324–328.

9. Sun H., Wang W., Yu Z., Yuan Y., Wang S., Jiao S. A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost // *Royal Soc. Chem.* 2015. **65**. P. 15–18.
10. Jung S.C., Kang Y.-J., Yoo D.-J., Choi J.W., Han Y.-K. et al. Flexible few-layered graphene for the ultrafast rechargeable aluminum-ion battery // *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**. № 25. P. 13384–13389.
11. Wu M., Xu B., Chen L.Q., Ouyang C. Geometry and fast diffusion of  $\text{AlCl}_4$  cluster intercalated in graphite // *El. Acta*. 2016. **195**. P. 158–165.
12. Pham H.D., Horn M., Fernando J.F.S., Patil R., Phadatare M., Golberg D., Olin H., Dubal D.P. Spent graphite from end-of-life Li-ion batteries as a potential electrode for aluminium ion battery // *Sus. Mater. Tech.* 2020. **26**. P. e00230-1–e00230-6.
13. 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**. P. 9218–9222.
14. Wang D.-Y., Wei C.-Y., Lin M.-C., Pan C.-J., Chou H.-L., Chen H.-A., Gong M., Wu Y., Yuan C. et al. Advanced rechargeable aluminium ion battery with a high-quality natural graphite cathode // *Nat. Commun.* 2017. **8**. P. 14283.
15. Agiorgousis M.L., Sun Y.-Y., Zhang S. The role of Ionic Liquid electrolyte in an aluminum–graphite electrochemical cell // *ACS Energy Lett.* 2017. **2**. P. 689–693.
16. Jiao H., Wang C., Tu J., Tian, D., Jiao S. A rechargeable Al-ion battery: Al/molten  $\text{AlCl}_3$ –urea/graphite // *Chem. Commun.* 2017. **53**. P. 2331–2334.