

**Zur Degradation und Optimierung von
nanostrukturierten Siliciumanoden
in Lithium-Ionen- und Lithium-Schwefel-Batterien**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

M. Sc. Tony Jaumann

geboren am 30.01.1988 in Bautzen

eingereicht am 06.06.2016

verteidigt am 28.11.2016

vorgelegt an der
Technischen Universität Dresden,
Fakultät Maschinenwesen,
Institut für Werkstoffwissenschaft

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Jürgen Eckert

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Edwin Kroke

"Fürchte dich nicht vor Veränderungen, fürchte dich vor dem Stillstand."

überliefert aus Japan.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Symbolverzeichnis	VIII
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Elektrochemische Energiespeicherung	6
2.1 Grundlagen	6
2.2 Kenngrößen einer Batterie	8
2.3 Überspannung und Innerer Zellwiderstand	11
2.4 Die <i>Solid-Electrolyte-Interface</i>	13
3 Stand der Forschung	14
3.1 Die Lithium-Ionen-Batterie	14
3.2 Die Lithium-Schwefel-Batterie	16
3.3 Silicium als Anodenmaterial	21
3.3.1 Vor- und Nachteile von Silicium	21
3.3.2 Vorgänge bei der Lithiierung von Silicium	23
3.3.3 Herstellungsverfahren von Siliciumanoden	27
3.3.4 Ursachen der Degradation von nanostrukturiertem Silicium	30
4 Experimentelles und Methodik	34
4.1 Materialherstellung	34
4.1.1 Synthese des <i>Hydrogensilsesquioxan</i>	35
4.1.2 Synthese der Silicium-Nanopartikel	36
4.1.3 Synthese des Silicium-Kohlenstoff-Komposites	36
4.2 Elektrochemische Charakterisierung	38
4.2.1 Präparation des Elektrodenmaterials	38
4.2.2 Elektrochemische Messzellen	39
4.2.3 Elektrochemische Testung	41
4.3 Materialcharakterisierung	43

4.3.1 Elektronenmikroskopie	43
4.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	44
4.3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	45
4.3.4 Thermogravimetrische Analyse	46
4.3.5 Stickstoffphysisorption	48
4.3.6 Fouriertransformierte-Infrarotspektroskopie	48
4.3.7 <i>Post mortem</i> Charakterisierung.....	48
5 Ergebnisse und Diskussion	50
5.1 Silicium-Nanopartikel	50
5.1.1 Struktur und Morphologie.....	50
5.2 Silicium-Nanopartikel in Lithium-Ionen-Batterien.....	55
5.2.1 Elektrochemische Charakterisierung	55
5.2.2 <i>In situ</i> Strukturanalyse	58
5.2.3 Die Zusammensetzung der <i>Solid-Electrolyte-Interface</i>	62
5.2.4 Schlussfolgerungen	65
5.3 Silicium-Nanopartikel im porösen Kohlenstoff.....	68
5.3.1 Motivation und Synthese	68
5.3.2 Struktur und Morphologie.....	69
5.4 Silicium-Nanopartikel im porösen Kohlenstoff für Lithium-Ionen-Batterien.....	78
5.4.1 Elektrochemische Charakterisierung	78
5.4.2 Stabilisierung der <i>Solid-Electrolyte-Interface</i> mit Fluoroethylencarbonat.....	84
5.4.3 Vinylencarbonat und Fluoroethylencarbonat im direkten Vergleich.....	96
5.4.4 Anwendung unter praktischen Bedingungen	103
5.5 Silicium-Nanopartikel im porösen Kohlenstoff für Lithium-Schwefel-Batterien	105
5.5.1 Elektrochemische und strukturelle Charakterisierung	105
5.5.2 Die Rolle von LiNO ₃ und 1,3-Dioxolan	111
5.5.3 Lithiierte Silicium-Schwefel-Batterien	119
5.6 Die <i>Solid-Electrolyte-Interface</i> auf Silicium-Nanopartikel im porösen Kohlenstoff ..	127
6 Zusammenfassung und Ausblick	132
Literatur	136

Abbildungsverzeichnis	152
Tabellenverzeichnis	155
Anhang	156
Publikationen	163
Danksagung	167

Abkürzungsverzeichnis

a-Li _x Si	amorphes-Li _x Si
ATR	engl. <i>attenuated total reflexion</i>
BamoSa	Batterie - mobil in Sachsen
BET	Brunauer-Emmett-Teller Modell, Berechnungsmethode zur Oberflächenbestimmung
CMC/SBR	Carboxymethylcellulose/Styren-Butadien- <i>Rubber</i> , Binder
CE	Coulomb-Effizienz
CPE (Q)	<i>Constant Phase Element</i>
CV	Zyklovoltammetrie
CVD	Chemische Gassphasenabscheidung (engl. <i>chemical vapour deposition</i>)
DoD	Entladungstiefe (engl. <i>Depth of Discharge</i>)
DMC	Dimethylcarbonat
DOL	1,3-Dioxolan
DME	Dimethoxyethan
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FEC	Fluoroethylencarbonat
GCPL	Galvanostatisches Zyklieren mit Potentiallimitierung
HSQ	<i>Hydrogensilsesquioxan</i>
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
IFW	Leibniz Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung

IR-Fall	Spannungsabfall aufgrund des Inneren Ohm'schen Zellwiderstandes
IR	Infrarot
LP30	kommerzieller Elektrolyt für LIB: 1 M LiPF ₆ in EC/DMC (1:1)
MCM	Mesoporöses Silicium-Aluminiumdioxid
MSPD	Messplatz am Synchrotron Barcelona (ALBA): <i>Materials Science Powder Diffraction</i>
Ni-Cd	Nickel-Cadmium-Akkumulator
Ni-MH	Nickel-Metallhydrid-Akkumulator
NIST	<i>National Institute for Standards and Technology</i>
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NP	Nanopartikel
Li-TFSI	Lithium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid
LIB	Lithium-Ionen-Batterie bzw. Li-Ionen-Batterie
Li-S	Lithium-Schwefel
PAA	Polyacrylsäure, Binder
PS	Polysulfide
PVDF	Polyvinylidenfluorid, Binder
QSDFT	Berechnungsmodell für Porenweiten und Porenvolumina
-R	organischer Rest in der Molekülstruktur
REM	Rasterelektronenmikroskop
Rpm	Umdrehung pro Minute (engl. <i>rounds per minute</i>)
SEI	<i>Solid-Electrolyte-Interphase</i>
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

SAED	Selektive Elektronen-Feinbereichsbeugung (engl. <i>selected area electron diffraction</i>)
Si-NP	Silicium-Nanopartikel
Si-NP@C	Silicium-Nanopartikel im porösen Kohlenstoffgerüst
Si-NW	Silicium-Nanodrähte (engl. <i>Nanowires</i>)
SBA-15	Mesoporöses Siliciumdioxid
SLS	Silicium-Lithium-Schwefel
SE	Sekundärelektronen
SHE	Standardwasserstoffelektrode
Sputtern	Abtragen der Oberfläche durch Ar-Ionenbeschuss, Ar-Ionenabtragung
VC	Vynylencarbonat
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. <i>X-ray powder diffraction</i>)

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
$U_{Red/Ox}$	V	Potential eines Redox-Paares (vs. SHE)
U°	V	Standardpotential eines Redox-Paares (vs. SHE)
U_{eq}	V	theoretische Zellspannung (engl. <i>equivalent voltage</i>)
U_{Av}	V	durchschnittliche Zellspannung (engl. <i>average voltage</i>)
U_W	V	Arbeitsspannung bei Strombelastung (engl. <i>working voltage</i>)
U_{OC}	V	Ruhespannung (engl. <i>open-circuit voltage</i>)
U	V	Zellspannung
η	V	Überspannung
Q	mAh/g	spezifische Kapazität
Q_N	Ah	Nennkapazität, absolute Anfangskapazität der Batterie
M	g/mol	molare Masse
m	mg	Masse auf Elektrode
n	-	Anzahl an Elektronen
E	Wh/kg	spezifische Energie
I	A	Strom
P	W	Leistung
C	h^{-1}	C-Faktor
CE	%	Coulomb-Effizienz
R	Ω	Widerstand
σ	Sm^{-1}	Leitfähigkeit

F	-	Freiheitsgrade
K	-	Komponenten
P_S	-	Phasen
θ	°	Braggwinkel
\emptyset	mm	Durchmesser
D_{XRD}	nm	volumetrische Kristallitgröße der jeweiligen Phase
D_{TEM}	nm	Partikelgröße bestimmt aus TEM Bildern

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die globale Reduzierung der CO₂-Emissionen bei steigendem Energiebedarf ist eine der größten Herausforderungen für die Menschheit. Die Lösung dieser komplexen Aufgabe gehört zu den dringendsten Angelegenheiten im 21. Jahrhundert, um den zukünftigen Generationen unsere Erde so zu hinterlassen, wie wir sie heute kennen.

Zum Erfolg dieses Vorhabens ist ein politisches und gesellschaftliches Umdenken in der Nutzung von fossilen Energieträgern hin zu regenerativen Energiequellen notwendig. Ein bedeutender Grundstein wurde in der Klimakonferenz 2015 in Paris gelegt, welche sich zum Ziel gesetzt hat, die durchschnittliche Erwärmung des Klimas der Erde auf deutlich unter 2 Grad Celsius zu begrenzen. Diese vertraglich vereinbarten Ziele können jedoch nur durch effiziente und kostengünstige Technologien zur Speicherung regenerativer Energie erfolgreich umgesetzt werden. Im Gegensatz zu fossilen Energieträgern wie Kohle, Erdöl und Erdgas steht regenerative Energie aus Wind und Solarenergie nur unregelmäßig, periodisch und stark inhomogen zur Verfügung, was eine effiziente Energiespeicherung notwendig macht. Diese Energiespeicherung ist jedoch in vielen Bereichen noch zu teuer, ineffizient und unflexibel. So kann derzeit nur ein geringer Teil an weltweit konsumierter Energie (weniger als ein Prozent) gespeichert werden, überwiegend in großen Pumpspeicherkraftwerken, bei der auf eine Tonne Wasser mit einem Meter Höhenunterschied weniger als drei Wattstunden verfügbar sind.¹

Der Elektromobilität wird eine Schlüsselrolle bei der Abkehr von fossilen Brennstoffen zugesprochen. Durch sie kann zum einen die CO₂-Emission des Verkehrs, welcher 2014 in Deutschland für etwa 30 % des gesamten Energieverbrauchs verantwortlich war,² gesenkt werden. Zum anderen können dadurch Schwankungen im Stromnetz über intelligente Vernetzung und Steuerung (*Vehicle to Grid*) kompensiert werden, was wiederum zu einer stabileren und ökonomischeren Energieversorgung führt. Allein die Kosten zum Regulieren von Netzschwankungen werden jährlich auf über eine Mrd. Euro geschätzt.³ Die Energiespeicherung für mobile Anwendungen stellt jedoch eine große Herausforderung dar. Es sind hier nicht nur Systeme mit hoher Lebensdauer, kostengünstiger Verfügbarkeit und extremer Sicherheit, sondern vor allem Speichersysteme mit hohen spezifischen als auch volumetrischen Energiedichten notwendig.

Nur durch eine hohe Energiedichte kann eine lange Nutzungsdauer von mobilen elektrischen Geräten garantiert und hohe Reichweiten mit Elektroautos ermöglicht werden. Trotz hoher Investitionen seitens der Industrie und enormer Fortschritte bei Fahreigenschaften und Speicherung werden Elektroautos kaum von der Gesellschaft angenommen. Wesentliche Gründe liegen in einer unzureichenden Infrastruktur, den hohen Anschaffungskosten, den langen Ladezeiten und den geringen Reichweiten.

Neben der Brennstoffzelle und der sogenannten *Redox-Flow*-Batterie sind Lithium-Ionen-Batterien (LIB) die aussichtsreichste Technik für Elektroautos aufgrund ihrer hohen und reversiblen spezifischen Energie von bis zu 200 Wh/kg, dem höchsten Wert für alle derzeit verfügbaren Akkumulatoren. Doch selbst diese Werte reichen nicht aus, um ein Mittelklasseauto von erschwinglichem Preis weiter als etwa 160 km ohne Wiederaufladung zu fahren (Abbildung 1.1).⁴ Die wesentliche Ursache der unzureichenden Energie liegt in der begrenzten spezifischen Kapazität von derzeit kommerziell genutzten Elektrodenmaterialien Graphit (372 mAh/g) und Übergangsmetalloxiden, z. B. LiCoO_2 (150 mAh/g). Um diese Hürde zu überwinden, müssen neue und kostengünstige Elektrodenmaterialien mit höheren Kapazitäten und günstigeren Entladepotentialen entwickelt werden.

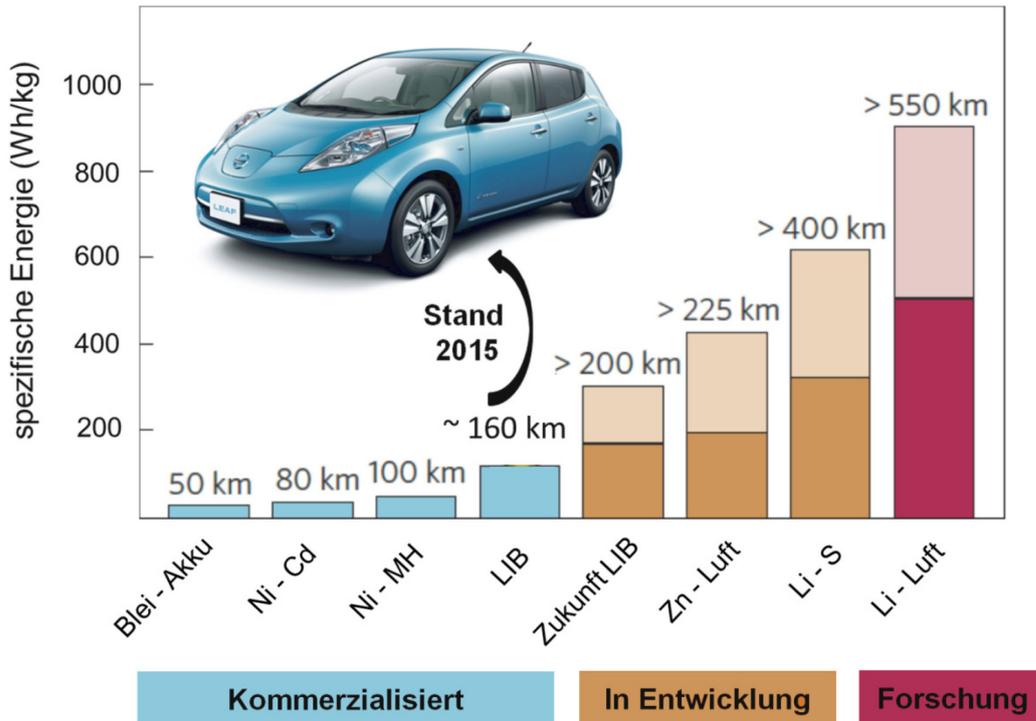


Abbildung 1.1: Kommerzielle und zukünftige wiederaufladbare Batterien mit spezifischer Energie und maximaler Fahrreichweite in einem elektrisch angetriebenem Nissan Leaf. Nachgedruckt mit Genehmigung vom Macmillan Verlag Ltd: Referenz 4, Copyright 2011.

Neben der Entwicklung von neuen Hochvoltkathodenmaterialien ist ein vielversprechender Ansatz, das bisherige Prinzip der Interkalation von Li-Ionen zu verlassen und sogenannte Konversionsmaterialien zu betrachten, in denen durch Festkörperreaktionen völlig neue Phasen entstehen.⁵ Der Vorteil ist eine wesentlich höhere Kapazität, jedoch resultiert unter Umständen eine neue Zellchemie mit völlig neuen Herausforderungen, wie es der Fall für die vielversprechende Lithium-Schwefel-Batterie (Li-S) ist. Die Li-S-Batterie kann unter optimalen Bedingungen bis zu 600 Wh/kg auf Zellebene erreichen (Abbildung 1.1) und damit etwa doppelt so viel wie momentane LIB. Die neue Zellchemie birgt jedoch einige Probleme, welche den kommerziellen Einsatz bisher schwierig gestalten.⁶ Um die Hürden zu überwinden und den Weg für die nächste Generation von lithiumbasierten Batterien zu ebnet, fördert das Bundesministerium für Bildung und Forschung das sächsische Projekt BamoSa (Batterie - mobil in Sachsen), ein Konsortium aus verschiedenen Forschungsinstituten in Dresden. Das Ziel des Verbundprojektes ist eine schwefelbasierte und wiederaufladbare Lithium-Batterie, die eine höhere Energiedichte besitzt als derzeitige Li-Ionen-Batterien. Die vorliegende Arbeit ist aus diesem Projekt hervorgegangen.

In Zukunft wird Silicium als Anodenmaterial eine Schlüsselrolle einnehmen. Es zeigt ein Entladungspotential vergleichbar zu dem des Graphits und eine extrem hohe spezifische Kapazität von bis zu 3600 mAh/g, etwa das Zehnfache des Graphitwertes (Abbildung 1.2).

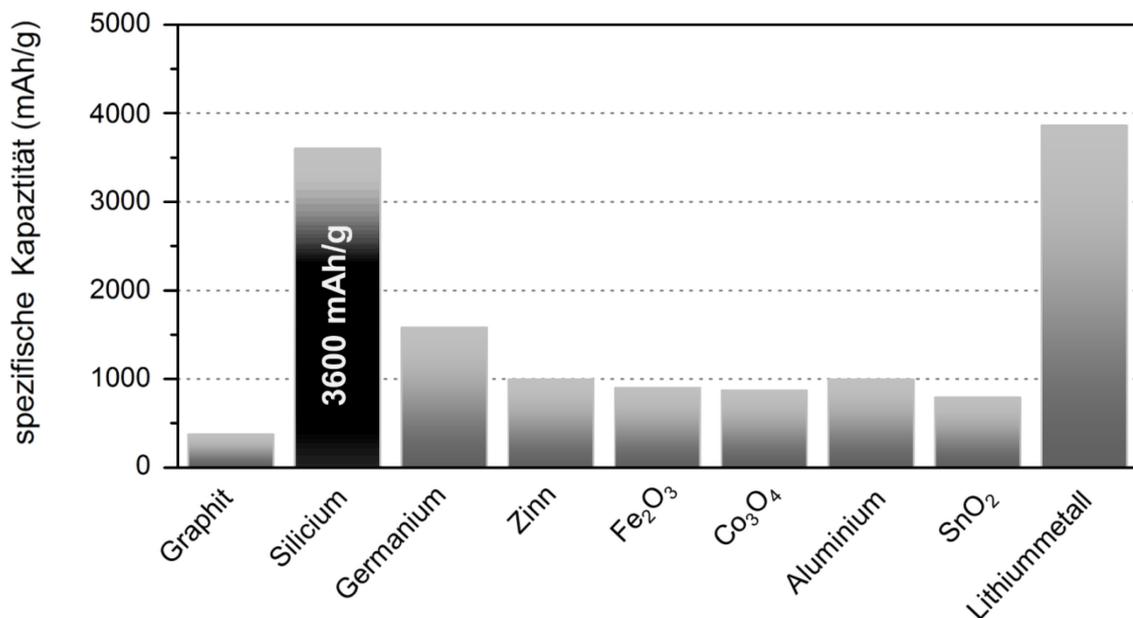


Abbildung 1.2: Spezifische Kapazitäten potentieller Anodenmaterialien für wiederaufladbare Lithium-Batterien.⁵

Kein anderes Material, mit Ausnahme von metallischem Lithium, besitzt solch hohe spezifische Kapazitäten. Zudem ist es das zweithäufigste Element in der Erdkruste und eine gut entwickelte Siliciuminfrastruktur, bestehend aus Firmen aus der Mikrochip- und Solarindustrie, steht bereits zur Verfügung. Silicium eignet sich deshalb hervorragend als Anodenmaterial nicht nur in zukünftigen LIB, sondern auch in Li-S-Batterien⁷ als Alternative für das schwer kontrollierbare und äußerst reaktive metallische Lithium, welches in der Theorie jedoch die beste Wahl wäre (Abbildung 1.2).⁸ Das Prinzip der Lithiumspeicherung beruht auf der reversiblen Legierungsbildung von Lithium mit Silicium. Diese Legierungsbildung führt jedoch aufgrund der enormen Volumenänderung des Siliciums und der daraus resultierenden Spannung im Partikel zu einer schnellen Degradation. Nanostrukturierte Siliciumanoden können die ungünstigen Spannungsverhältnisse aus der Volumenausdehnung besser kompensieren und weisen verbesserte Eigenschaften auf. Jedoch kommt es auch hier zu einer ausgeprägten Degradation, weshalb ein kommerzieller Einsatz nur zögerlich vorankommt.

Aus diesem Problem resultiert folgende Aufgabenstellung: Es soll ein detailliertes Verständnis über die Degradationsmechanismen von nanostrukturierten Siliciumanoden in wiederaufladbaren LIB und Li-S-Batterien erlangt werden. Gegenstand der Untersuchungen sind Silicium-Nanopartikel (Si-NP), welche maßgeschneidert über einen *Hydrogensilsesquioxan* (HSQ) hergestellt werden. Diese monodispersen Silicium-Nanopartikel mit einstellbarer Partikelgröße werden systematisch mit und ohne Kohlenstoffbeschichtung in verschiedenen Zellsystemen und Elektrolyten untersucht, um wesentliche Ursachen für Kapazitätsverluste zu identifizieren. Um dieses Vorhaben qualitativ umzusetzen, werden in dieser Arbeit als Besonderheit verschiedene präparative und elektrochemische Methoden in Verbindung mit strukturellen Charakterisierungstechniken angewendet:

- I) Synthese von Si-NP mit und ohne Kohlenstoffbeschichtung.
- II) Charakterisierung der Si-NP durch XRD, SEM, TEM, XPS, TGA und FTIR-Spektroskopie.
- III) Elektrochemische Untersuchung der präparierten Elektroden durch GCPL, CV und EIS.

Als Elektrolytsystem für die LIB kommt Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat mit LiPF_6 als Leitsalz zum Einsatz. Für die Li-S-Batterien wird das bewährte Elektrolytsystem 1,3-Dioxolan und Dimethoxyethan mit $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ als

Leitsalz genutzt. Zusätzlich werden die Elektrolytadditive Fluoroethylencarbonat, Vinylencarbonat und LiNO_3 aufgrund ihrer positiven Eigenschaften auf die Reversibilität untersucht.

IV) *In situ* Strukturuntersuchung der Elektroden durch XRD.

V) *Post mortem* Charakterisierung der Elektroden durch XPS, XRD, SEM und TEM.

Nach erfolgreicher Identifizierung der Ursachen für Degradation, werden Lösungsansätze erarbeitet und getestet. Schritt für Schritt wird so die Lebensdauer und Leistungsfähigkeit der nanostrukturierten Siliciumanode verbessert. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollen zum gezielten Optimieren leistungsfähiger siliciumbasierter Anodenmaterialien mit hoher Lebensdauer in LIB und Li-S-Batterien beitragen. Aus den finalen Ergebnissen wird eine kostengünstige Strategie zur Etablierung eines Anodenmaterials demonstriert, welches derzeitige kommerzielle Systeme sowohl in spezifischer Kapazität als auch in der Lebensdauer bei vergleichbaren Bedingungen übertreffen kann.

2 Elektrochemische Energiespeicherung

2.1 Grundlagen

Elektrochemische Energiespeicher dienen der Speicherung elektrischer Energie in Form von chemischer Energie, die bei Bedarf an einen externen Stromkreis abgegeben wird. Das einfachste Bauteil zur Speicherung von elektrischer Energie ist eine galvanische Zelle, welche eine Zellspannung von bis zu 5 V zur Verfügung stellen kann.⁹ Höhere Spannungen bzw. Kapazitäten können durch Zusammenschluss in Serie bzw. parallel von mehreren galvanischen Zellen erreicht werden. Dabei wird üblicherweise von einer Batterie gesprochen. Die galvanische Zelle besteht aus zwei räumlich getrennten Elektroden, die über einen Elektrolyt verbunden sind. Im Elektrolyt befinden sich dissoziierte und frei bewegliche Ionen. Bei Entnahme von elektrischer Energie durch einen elektrischen Zusammenschluss beider Elektroden findet eine freiwillige Reduktions-Oxidations-Reaktion (Redoxreaktion) mit einem Stoff- und Ladungstransport über den Elektrolyten statt. Die Elektrode, welche oxidiert, wird Anode genannt und die Elektrode, an der die Reduktion stattfindet, wird Kathode genannt (Abbildung 2.1).

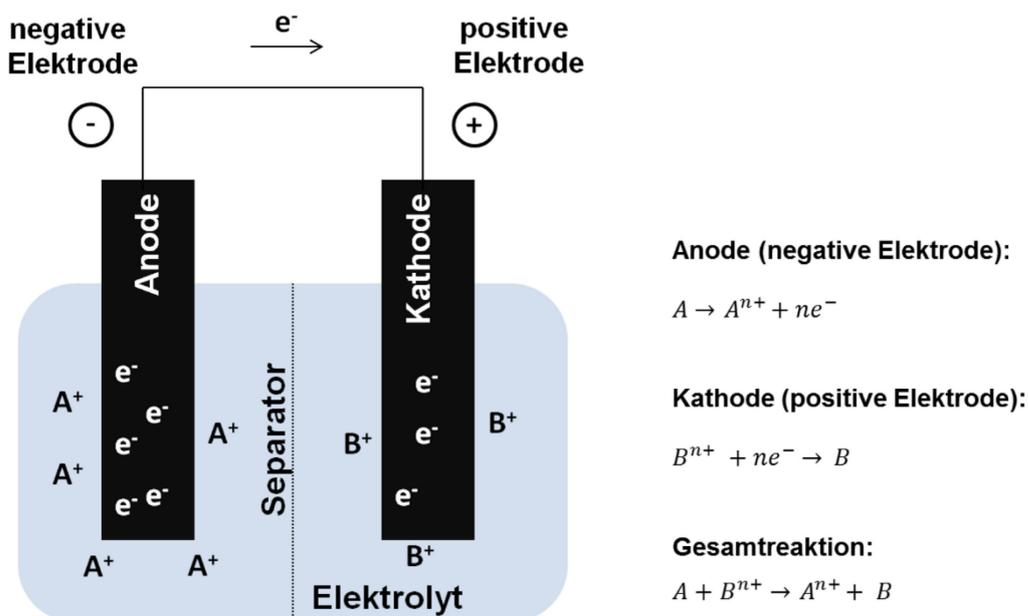


Abbildung 2.1: Vereinfachter Aufbau und Funktionsprinzip einer galvanischen Zelle.

Bei wiederaufladbaren Batterien im Entlademodus wird häufig die Bezeichnung der Anode und Kathode unabhängig von der Umkehrung der Stromrichtung beibehalten. Diese Nomenklatur wird auch in dieser Arbeit so fortgeführt. In einer Zelle finden auf beiden Elektroden Reaktionen gleichzeitig statt, wobei im einfachsten Fall an der Anode eine Verbindung A n Elektronen abgibt und an der Kathode eine Verbindung B n Elektronen aufnimmt.⁹⁻¹⁰ Die theoretische Spannung U_{eq} im stromlosen Gleichgewichtszustand zwischen beiden Elektroden (Gleichung 2.1), und damit die maximale elektromotorische Antriebskraft, kann thermodynamisch über die Änderung der Freien Enthalpie ΔG bei der Redoxreaktion an beiden Elektroden berechnet werden (Gleichung 2.2), wobei für eine freiwillige Reaktion $\Delta G < 0$ sein muss.

$$U_{eq} = U_{B/B^+}^\circ - U_{A/A^+}^\circ \quad (2.1)$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot U_{eq} \quad (2.2)$$

F ... Faradaykonstante

Da das absolute Potential an einer Elektrode nicht gemessen werden kann, werden Potentiale von verschiedenen Redox-Paaren gegen eine Standardwasserstoffelektrode H_2/H^+ (SHE) angegeben. Eine Auflistung der Potentiale $U_{Red/Ox}^\circ$ unter Standardbedingungen befindet sich in der elektrochemischen Spannungsreihe. Daraus kann letztendlich die theoretische Spannung U_{eq} berechnet werden. Wenn die Bedingungen von den Standardbedingungen abweichen, kann das tatsächliche Elektrodenpotential über die Nernst-Gleichung (Gleichung 2.3) berechnet werden.

$$U_{Red/Ox} = U_{Red/Ox}^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2.3)$$

R ... Gaskonstante

T ... Temperatur in Kelvin

a ... Aktivität des Redox-Partners

Die Stoffmenge, die an den Elektroden umgesetzt wird, ist direkt proportional mit der elektrischen Ladung Q und wird durch das Farady'sche Gesetz beschrieben (Gleichung 2.4).

$$Q = \frac{m}{M} \cdot n \cdot F \quad (2.4)$$

m ... Masse

M ... Molare Masse

Beide Elektroden sind durch einen elektrisch isolierenden Separator räumlich voneinander getrennt, um einen Kurzschluss zu verhindern. Der Separator ist gewöhnlich im Elektrolyt getränkt. Der Elektrolyt sorgt für den Strom- und Stofftransport durch Wanderung von Ladungsträgern in Form von solvatisierten Ionen im elektrischen Feld zwischen beiden Elektroden. Ist die Reaktion an beiden Elektroden irreversibel, wird von einer primären Batterie gesprochen. Ist die Reaktion reversibel, so wird von einer sekundären bzw. wiederaufladbaren Batterie oder Akkumulator gesprochen. Daneben existiert das Prinzip der Brennstoffzelle, welche durch kontinuierliche Zulieferung von Reaktanden an die Elektrodenoberfläche elektrische Energie liefert.

2.2 Kenngrößen einer Batterie

Die Leistungsfähigkeit einer Batterie wird durch viele Parameter bestimmt und hängt stark von der jeweiligen Anwendung ab. So haben sich verschiedene Konfigurationen und Zellgrößen (zylindrische, prismatische und Pouch-Zellen) am Markt etabliert (Abbildung 2.2).

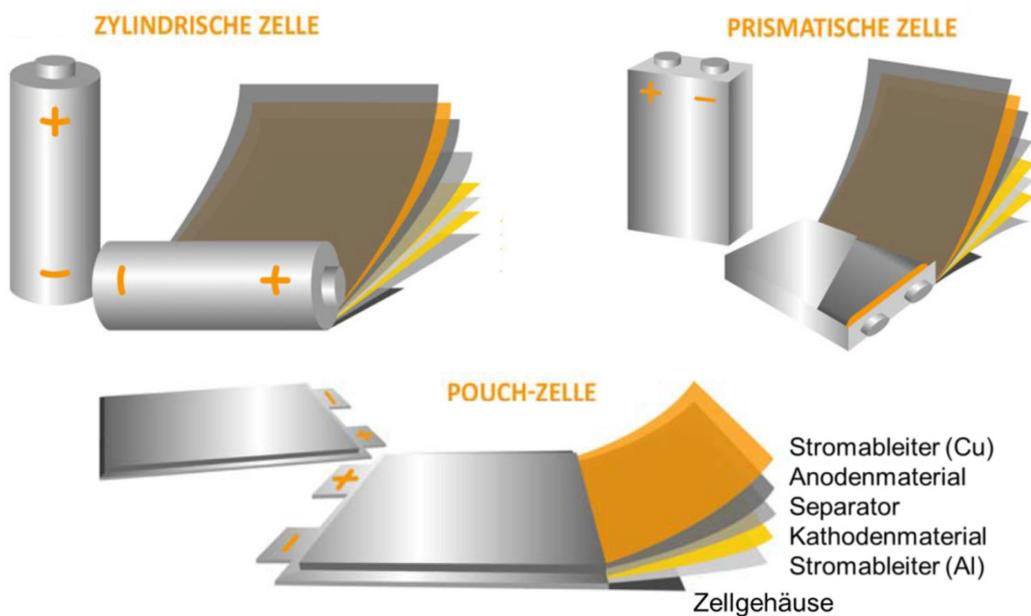


Abbildung 2.2: Aufbau von typischen, kommerziell-erhältlichen Zellformen: zylindrische Zelle (oben links), prismatische Zelle (oben rechts) und Pouch-Zelle (unten).¹¹

Es hat sich bisher kein Batteriesystem durchgesetzt, welches für alle Anwendungen optimal abgestimmt ist. Umso wichtiger ist es Kenngrößen zu etablieren, die eine Einordnung eines Batteriesystems für eine spezifische Anwendung zulässt.⁹

Die **spezifische Kapazität** Q [Ah/kg oder mAh/g] einer Batterie der Masse m gibt an, wie viel elektrische Ladung in einer bestimmten Zeit verschoben werden kann. In der Praxis wird die spezifische Kapazität galvanostatisch mit Potentiallimitierung durch das Anlegen eines Stromes I über die Zeit t bestimmt (Gleichung 2.5). Die absolute Kapazität einer Batterie zu Beginn der Lebensdauer wird als Nennkapazität Q_N bezeichnet und in Ah angegeben.¹⁰⁻¹¹

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I \cdot m^{-1} \cdot dt \quad (2.5)$$

Die **Energie** E [Wh/kg oder Wh/l] einer Batterie gibt an, wie viel Energie durch Verschiebung von elektrischer Ladung verfügbar ist. Die spezifische Energie einer Batterie der Masse m berechnet sich aus dem Produkt der durchschnittlichen Zellspannung U_{Av} während der Entladung und der entnommenen Kapazität Q (Gleichung 2.6). Für die volumetrische Energie wird das Volumen der Batterie berücksichtigt. Die Energie wird nicht immer vollständig abgegeben und ist unter anderem abhängig von der Stromrate und der Umgebungstemperatur.⁹

$$E = \int_{t_1}^{t_2} U \cdot I \cdot m^{-1} \cdot dt = U_{Av} \cdot Q \quad (2.6)$$

Dabei sind je nach Anwendung volumetrische oder spezifische Werte von Relevanz. So ist für die Luftfahrt besonders eine hohe spezifische Energie wichtig, da das Volumen allgemein eine untergeordnete Rolle spielt. Für die Automobilindustrie sind hingegen hohe volumetrische Energiedichten wichtig, da nur begrenzter Raum im Auto verfügbar ist. Zudem wird häufig zwischen theoretischer und praktischer Energie auf Zellebene unterschieden. Die theoretische Energie liegt weit höher als die praktisch erreichbare Energie, da viele Zellkomponenten der Batterie (Stromkollektor, Elektrolyt, Separator, etc.) nicht berücksichtigt und nur die Aktivmaterialien einbezogen werden.

Die **Hochstromfähigkeit** ist eine wichtige Eigenschaft für Anwendungen, bei denen hohe Energiemengen in kurzer Zeit und somit hohe Ströme zur Verfügung stehen müssen. Sie wird über die elektrische Leistung P bestimmt und ist das Produkt von Entladestrom und Entladespannung (Gleichung 2.7). Die elektrische Leistung wird typischerweise in W/kg angegeben.

$$\frac{dE}{dt} = P = U \cdot I \cdot m^{-1} \quad (2.7)$$

Über die C-Rate [h^{-1}] kann der Strom während des Lade- und Entladevorganges unabhängig von der Kapazität bestimmt werden (Gleichung 2.8). 1C besagt, dass die Batterie innerhalb von einer Stunde entladen bzw. geladen wird. Hohe C-Raten bei gleichzeitigem Erhalt der Kapazität sind wichtig für Hochleistungsanwendungen und Schnellladevorgänge.¹⁰⁻¹¹

$$C = \frac{I}{Q_N} \quad (2.8)$$

Die **Zellspannung** U einer Batterie ist die elektromotorische Antriebskraft und steht unmittelbar im Zusammenhang mit der Energie. Aufgrund von Überspannungen hängt die Zellspannung einer Batterie von der Strombelastung ab (siehe Kapitel 2.3). Die Spannung bei offener Schaltung U_{OC} ist ein wichtiger Parameter von praktischer Relevanz und wird unter hohen Widerständen ($I \approx 0$) gemessen. Die Arbeitsspannung U_W wird unter Strombelastung gemessen und ist immer kleiner als die Ruhespannung.⁹

Die **Coulomb-Effizienz** CE einer wiederaufladbaren Batterie wird aus dem Quotienten aus verbrauchter elektrischer Ladung für den Ladevorgang und entnommener Ladung während des Entladens berechnet (Gleichung 2.9). Die CE ist im Normalfall immer kleiner 1, da unerwünschte Nebenprozesse wie z. B. Elektrolytzersetzung und Verlustprozesse mit Hitzentwicklung stattfinden.

$$CE = \frac{Q_{Entladen}}{Q_{Laden}} \quad (2.9)$$

Als Maß für die **Lebensdauer** wird zwischen Zykluslebensdauer und kalendarischer Lebensdauer differenziert.¹¹ Mit der Zykluslebensdauer wird der Kapazitätsverlust bezüglich des Anfangswertes bzw. der Nennkapazität mit fortschreitender Zyklusanzahl bezeichnet. Die kalendarische Lebensdauer, welche in dieser Arbeit nicht näher betrachtet wird, gibt den Kapazitätsverlust nach längerer Lagerung der Batterie ohne Strombelastung an. Idealerweise bleibt die verfügbare Energie konstant mit fortschreitender Ent/-Ladung bzw. Zykluszahl. In realen Batteriesystemen sinkt die Kapazität jedoch mit jedem Zyklus und typischerweise wird bei weniger als 80 % der Nennkapazität nach DIN 43539 das Ende der Lebensdauer festgelegt. Je höher die Zyklusanzahl ist, um die 80 % der Nennkapazität zu erreichen, desto ökonomischer ist das Batteriesystem. Da der Wert stark von der Anwendung abhängt (z. B. von der Strombelastung oder der Umgebungstemperatur), sollte neben der Zyklusanzahl immer die Tiefe der Entladung (DOD) und die C-Rate mit angegeben werden.

Weiterhin ist die **Sicherheit** eines Batteriesystems ausschlaggebend, ob es eine breite Anwendung findet. Dazu zählt das Verhalten bei hohen Entladungsraten, Kurzschluss, falscher Ladeschlussspannung und Laden bei tiefen bzw. hohen Temperaturen.

2.3 Überspannung und Innerer Zellwiderstand

Beim Anlegen eines Stromes kommt es zu einem Abfall der Ruhespannung U_{OC} aufgrund von Überspannungen η an den Elektrodenoberflächen und Ohm'schen Widerständen η_{Ohm} in der Zelle. Die Arbeitsspannung U_W weicht von der Ruhespannung U_{OC} , entsprechend der Gleichung 2.10 ab:

$$U_W = U_{OC} - \sum |\eta| \quad (2.10)$$

Der Ohm'sche Widerstand η_{Ohm} resultiert aus dem Elektrolytwiderstand, Kontaktwiderständen und dem Stromableiter (z. B. die Kupferfolie) in der Zelle. Da sich diese Innenwiderstände gemäß dem Ohm'schen Gesetz linear verhalten, wird allgemein der daraus resultierende Stromabfall als IR-Fall bezeichnet (engl. *Internal Resistance*).

Die Durchtrittsüberspannung η_{CT} ist eine Folge des limitierten Ladungstransfers durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt. Sie ist spezifisch für die beteiligten Spezies und das Elektrodenmaterial (z. B. Metallart). Eine Beeinflussung durch das Design der Elektrode ist kaum möglich. Zur Beschreibung der Durchtrittsüberspannung wird die Butler-Volmer-Gleichung angewendet.¹²⁻¹³

Die Konzentrationsüberspannung η_{Conc} , auch bekannt unter Diffusionsüberspannung, tritt bei hohen Strombelastungen auf (Abbildung 2.3) und ist die Folge einer Verarmung von Reaktionssubstanzen an der Grenzschicht von Elektrode und Elektrolyt. Dies hat eine Konzentrationsüberspannung zur Folge. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Fall durch Diffusionsprozesse in der sogenannten Nernst-Zone bestimmt.

Die Reaktionsüberspannung kann durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse zur kinetisch geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion werden. Eine weitere Überspannung ist die Kristallisationsüberspannung, welche bei einem Phasenübergang, z. B. bei der Interkalation von Li-Ionen in ein Gitter, auftreten kann.^{9, 13}

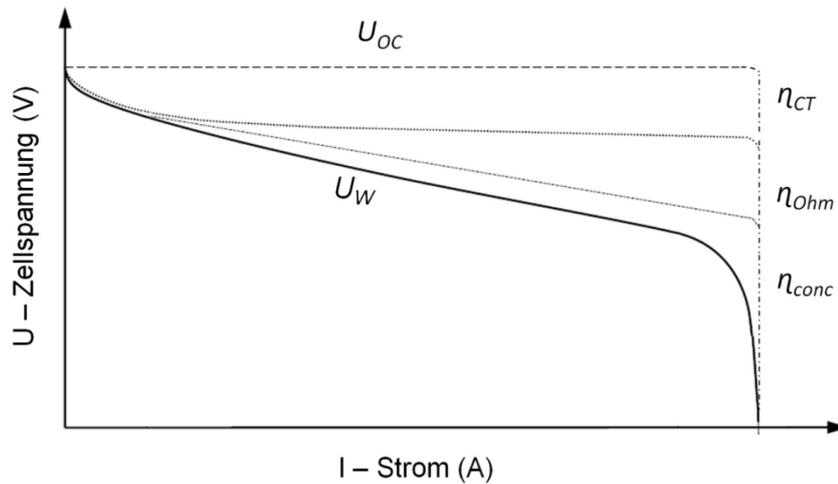


Abbildung 2.3: Verlauf der Zellspannung in Abhängigkeit der Strombelastung mit Entwicklung der verschiedenen Überspannungen.⁹

Abbildung 2.3 veranschaulicht die Abhängigkeit der Zellspannung vom Auftreten verschiedener Überspannungen mit der Strombelastung. Je höher die Strombelastung, desto stärker fällt die Zellspannung und kommt letztendlich völlig zum Erliegen. Daher kann bei hohen Strömen die theoretisch verfügbare Energie der Zelle nicht entnommen werden. Dies wird leicht aus der Gleichung zur Berechnung der Energie (Gleichung 2.6) ersichtlich, da sowohl die durchschnittliche Zellspannung als auch die Kapazität Q aufgrund des schnelleren Erreichens der Entladeschlussspannung sinkt. Ein Teil der Verlustenergie äußert sich in einer erhöhten Zelltemperatur wegen der Joule'schen Wärmeentwicklung durch den elektrischen Widerstand der Elektrodenmaterialien.

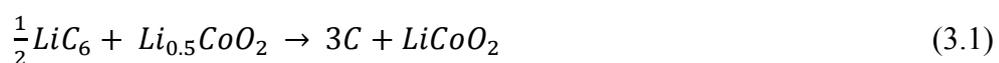
2.4 Die *Solid-Electrolyte-Interface*

Die *Solid-Electrolyte-Interface* (SEI) ist eine extrem dünne Grenzflächenschicht zwischen Elektrode/Elektrolyt, welche idealerweise nur wenige Nanometer dick ist. Sie ist ein wesentlicher Bestandteil auf Anodenmaterialien in alkali- und erdalkalibasierten Batterien.⁹ Besonderes Interesse hat die SEI in LIB erfahren, da sie einen entscheidenden Faktor für deren Erfolgsgeschichte darstellt. Sie entsteht aus der Zersetzung von Elektrolytkomponenten, weil viele Hochenergiebatterien außerhalb des Stabilitätsfensters der meisten Elektrolyte operieren. Die Stabilität der SEI ist ein wesentliches Kriterium, um eine hohe Reversibilität, gute Lebensdauer und zuverlässige Sicherheit der Batterie zu garantieren. Sie verhindert weitere Elektrolytzersetzung und, im Falle von Graphit, die strukturzerstörende Co-Interkalation von Elektrolytmolekülen. Eine wenig stabile SEI führt gewöhnlich zu einer raschen Degradation der Zelle. Die Eigenschaften und Zusammensetzung der SEI hängen maßgeblich von der Elektrolytzusammensetzung ab. Im Fall der lithiumbasierten Batterien besteht diese aus einer unteren anorganischen Schicht mit Verbindungen wie z. B. Li_2CO_3 , Li_2O und LiF und einer oberen semi-organischen Salzsicht aus z. B. ROCO_2Li Verbindungen ($\text{R} = \text{Alkyl}$).¹⁴⁻¹⁵ Da vor allem Li-Ionen schnell durch diese Schicht müssen, um mit dem Aktivmaterial zu reagieren, beeinflusst die SEI grundlegend die elektrochemischen Eigenschaften, wie Selbstentladung, Leistung, Stromratenbelastung, Sicherheit und Effizienz. Eine gute SEI sollte deshalb im Allgemeinen eine hohe Ionen- und eine geringe Elektronenleitfähigkeit besitzen. Zudem sollte sie flexibel sein, eine hohe Affinität zur Anode und eine große Homogenität aufweisen.⁹

3 Stand der Forschung

3.1 Die Lithium-Ionen-Batterie

Lithium-Batterien sind seit den 1960er Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Die Motivation liegt bis heute darin begründet, das äußerst niedrige Standardpotential von -3,04 V und die geringe Dichte metallischen Lithiums zu nutzen. Eine Kommerzialisierung hat sich lange Zeit nicht durchgesetzt, da es aufgrund von Sicherheitsbedenken und geringer Effizienz nicht möglich war, metallisches Lithium in wiederaufladbaren Batterien einzusetzen.^{9, 16} Erst im Juni 1991 kam die erste kommerziell erhältliche Lithium-Ionen-Batterie (LIB) von Sony auf den Markt. Grundvoraussetzung war die Entdeckung der reversiblen Einlagerung von Lithium in bestimmten Übergangsmetalloxiden und Kohlenstoffmaterialien, die eine Konstruktion von einer hochreversiblen und sicheren LIB ermöglichten. Die Batterie wies zum damaligen Zeitpunkt mit etwa 135 Wh/kg bis zu dreimal mal höhere spezifische Energie als damals übliche Ni-Cd-Batterien auf.¹⁶ Dieser Durchbruch gelang durch die Nutzung des sogenannten „*rocking-chair*“ Konzepts. Dabei wird als positive Elektrode LiCoO₂ und als negative Elektrode Graphit, mit einer Zellspannung von 3,6 V, und damit etwa dem Dreifachen von Ni-Cd-Batterien. Das Prinzip wird bis heute verwendet und beruht auf der Interkalation von Lithium in Schichtstrukturen (Abbildung 3.1a). Dabei bleiben die Strukturen des Wirtsgitters der Anode bzw. der Kathode im Wesentlichen erhalten. Während der Entladung migrieren Li-Ionen aus den Basalebene des Graphits hin zur Schichtstruktur des LiCoO₂, gemäß Gleichung 3.1. In Abbildung 3.1b ist die Anordnung des Lithiums im Graphit im höchsten interkalierten Zustand dargestellt. Der höchste Lithiierungsgrad von Graphit ist die Verbindung LiC₆, der einer Kapazität von 372 mAh/g entspricht. LiCoO₂ besitzt ebenfalls eine Schichtstruktur (Abbildung 3.1c) mit dem Unterschied, dass Lithium nicht vollständig aus dem LiCoO₂ entzogen werden kann, da sonst die Struktur kollabiert und keine reversible Einlagerung mehr möglich wäre. Die reversible Kapazität von LiCoO₂ beträgt somit nur etwa 150 mAh/g von theoretischen 274 mAh/g.



Heutige LIB erreichen bis zu 243 Wh/kg,¹⁷ was nahezu einer Verdopplung der Energie innerhalb der letzten 25 Jahre entspricht. Dabei wurde im Wesentlichen das Zelldesign optimiert. Zum Teil wurden aber auch neue Kathodenmaterialien eingeführt, allerdings nur mit geringer Erhöhung der Kapazität. So erreichen neuere Entwicklungen wie $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) oder $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) etwa 170 mAh/g bzw. 200 mAh/g, was keine großen Sprünge in der Energie von LIB zulässt.^{5, 18} Daneben werden bereits Spinelle, wie z. B. LiMn_2O_4 , und Olivine, wie z. B. LiFePO_4 , als Kathodenmaterialien mit etwa 150 mAh/g - 170 mAh/g reversibler Kapazität kommerziell eingesetzt.^{5, 11} Der Vorteil gegenüber LiCoO_2 liegt in der günstigeren Herstellung, der höheren thermischen Stabilität und der besseren Hochstromfähigkeit. Als Elektrolyte kommen standardmäßig carbonatbasierte Lösungsmittel zum Einsatz. Aufgrund ihrer guten thermischen Stabilität, der exzellenten Kompatibilität mit Graphit und der sehr guten Ionenleitfähigkeit haben sich Mischungen aus Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat mit LiPF_6 als Leitsalz durchgesetzt.

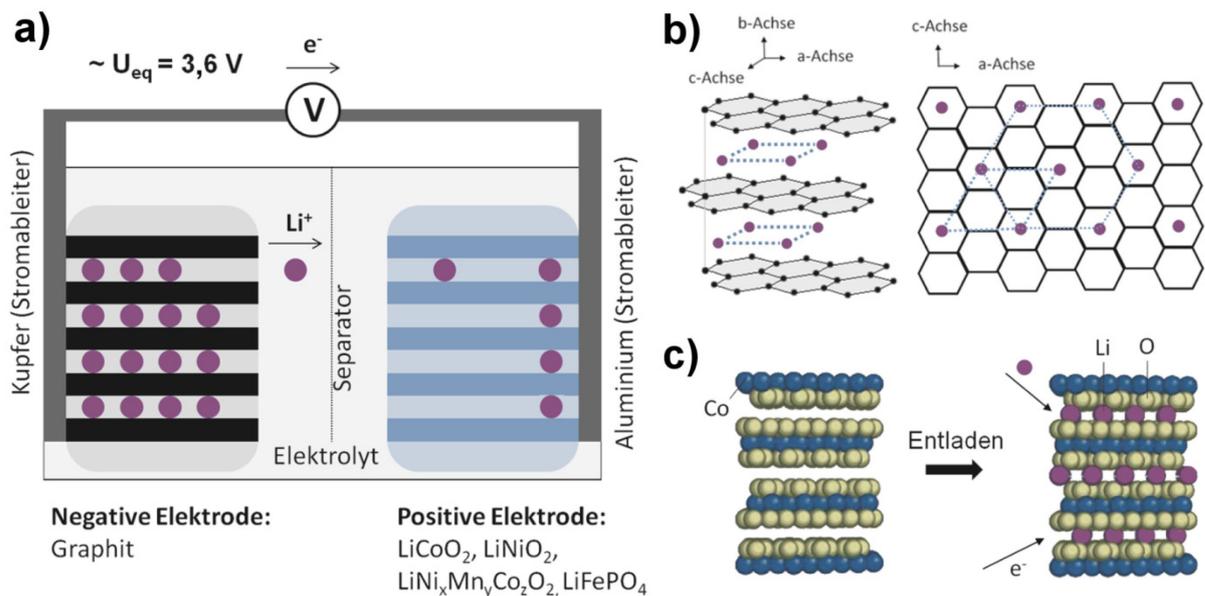


Abbildung 3.1: a) Schematischer Aufbau einer LIB während des Entladens mit typischen Elektrodenmaterialien, b) Anordnung der Lithiumatome im Graphit bei höchster Lithiierung (LiC_6) und c) schematische Darstellung der Einlagerung von Li-Ionen (Li^+) in LiCoO_2 beim Entladen.¹⁶

3.2 Die Lithium-Schwefel-Batterie

Die Li-S-Batterie ist seit den 70er Jahren Gegenstand der Forschung, die Idee wurde jedoch aufgrund der hohen Irreversibilität wiederholt verworfen.¹⁹ Erst Anfang des 21. Jahrhunderts wurde das System wiederentdeckt, da nun leistungsfähige etherbasierte Elektrolyte und poröse Kohlenstoffe zur Verfügung standen. In den letzten zehn Jahren wurden wesentliche Fortschritte erzielt und erste Hersteller, wie z. B. Sion Power und Oxis, berichten bereits von erfolgreichen Prototypen von Li-S-Zellen mit beachtlichen spezifischen Energien von 350 Wh/kg. Das hohe Interesse resultiert vor allem aus der enormen theoretischen Energie von bis zu 2500 Wh/kg, etwa dem fünffachen Wert von LIB (Abbildung 3.2). Zwischen Theorie und Praxis liegen jedoch große Unterschiede. Es ist abzusehen, dass die spezifische Energie auf Zellebene im optimistischsten Fall 600 Wh/kg nicht übersteigen wird, was allerdings immer noch ein außergewöhnlich hoher Wert ist.^{4, 20} Die volumetrische Energie, welche besonders für Automobilhersteller bedeutend ist, wird vermutlich 500 Wh/l auf Zellebene nicht übersteigen. Derzeitige LIB stellen jedoch bereits über 600 Wh/l zur Verfügung (Vergleich dazu Abbildung 3.2). Somit wird vermutlich auch in Zukunft die Li-S-Batterie der LIB niemals in allen Belangen überlegen sein und nur Teilbereiche der Anwendungen abdecken.

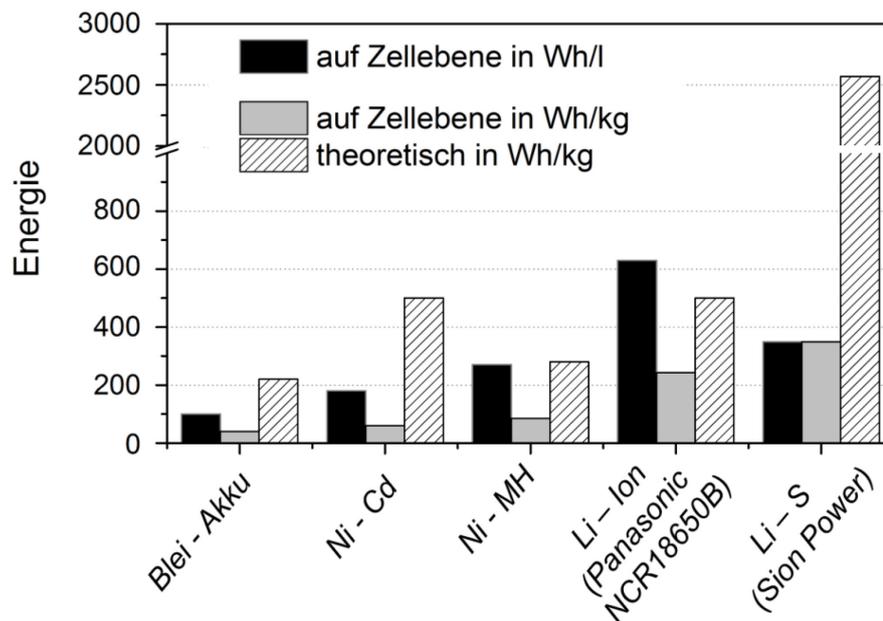


Abbildung 3.2: Spezifische (theoretisch/auf Zellebene) und volumetrische Energie (auf Zellebene) von kommerziell erhältlichen Batteriesystemen.⁹

Stand der Technik einer Li-S-Batterie ist eine metallische Lithiumanode und ein Kohlenstoff-Schwefel-Komposit als Kathode (Abbildung 3.3a). Dabei kommen meist poröse Kohlenstoffe, deren Poren mit Schwefel infiltriert sind, zum Einsatz. Dies hat den Vorteil, dass der Isolator Schwefel ($\sigma \approx 10^{-30} \text{ Sm}^{-1}$) durch den Kohlenstoff ($\sigma \approx 10^6 \text{ Sm}^{-1}$) elektrisch exzellent kontaktiert ist, eine Grundvoraussetzung für elektrochemische Aktivität.²¹ Während der Entladung wird der Schwefel in der Kathode reduziert. Dabei werden die typisch vorliegenden S_8 -Ringe zunächst zu Li_2S_8 , Li_2S_6 und Li_2S_4 aufgebrochen (Abbildung 3.3b). Diese sogenannten Lithium-Polysulfide (PS) lösen sich sehr gut im Elektrolyt. Aus diesem Grund kommen Ether als Elektrolytlösungsmittel zum Einsatz, da diese, im Gegensatz zu organischen Carbonaten für LIB, kompatibel mit löslichen PS sind.²² Als vorteilhaft haben sich Gemische aus Dimethoxyethan und 1,3-Dioxolan mit Li-TFSI als Leitsalz herausgestellt. Zum einen ist 1,3-Dioxolan mit metallischem Lithium sehr kompatibel, da es eine relativ stabile SEI auf diesem ausbildet. Zum anderen ist 1,3-Dioxolan ein sehr gutes Lösungsmittel für das Leitsalz.^{15, 23} Dimethoxyethan dient zum Herabsetzen der Viskosität und damit der Erhöhung der Ionenleitfähigkeit. Nachdem der Schwefel vollständig zu PS reduziert wurde und sich teilweise im Elektrolyt befindet, erfolgt eine weitere Reduktion zu festem Li_2S_2 und Li_2S , was eine Ausfällung aus dem Elektrolyt zurück auf das Kohlenstoffgerüst zur Folge hat. Der Ladevorgang verläuft komplementär und beginnt mit der Oxidation von Li_2S zu Li_2S_2 und löslichen Polysulfiden. Diese komplexe Redoxchemie äußert sich sehr deutlich im Verhalten der Elektrochemie. Während bei der LIB gewöhnlich nur ein Plateau in der Entladung erscheint, treten bei der Entladung der Li-S-Batterie zwei charakteristische Phasen auf. Die Entladung beginnt typischerweise bei etwa 2,4 V vs. Li/Li^+ und fällt mit fortschreitender Entladung auf etwa 2,1 V ab. Diese Region ist als Phase 1 in Abbildung 3.3b gekennzeichnet und charakteristisch für die Reduktion von Schwefel zu PS. Danach beginnt die Ausfällung zu $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ und äußert sich in einem horizontalem Plateau bei etwa 2,1 V (Phase 2 in Abbildung 3.3b). Bei etwa 1,8 V ist die Reaktion beendet. Der Ladevorgang läuft aufgrund von Überspannungen bei höheren Potentialen vs. Li/Li^+ ab. In Abbildung 3.3a wird ein großes Problem der Li-S-Systeme erkennbar. Die löslichen PS im Elektrolyt, die beim Entladen entstehen, können zur Anode diffundieren und werden dort reduziert. Dieser Vorgang kontaminiert die Anode mit sulfidischen Verbindungen, führt zu einer beträchtlichen Degradation durch Schwefelverlust und verringert die Lebenszeit als auch die Effizienz der Zelle. Beim Laden der Li-S-Batterie werden die Sulfide teilweise wieder zu PS oxidiert und können zurück zur Kathode diffundieren. Dieser Vorgang wird in der Fachliteratur als

Shuttle-Effekt bezeichnet und ist ein wesentlicher Grund für eine geringe Coulomb-Effizienz von Li-S-Batterien.²¹

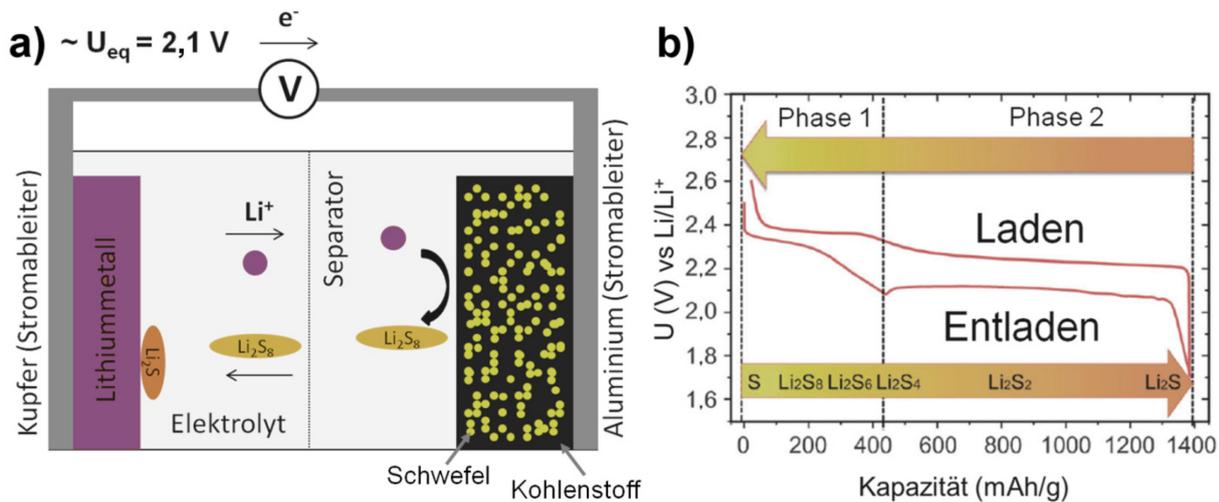


Abbildung 3.3: a) Schematischer Aufbau einer Li-S-Batterie während des Entladens mit vereinfachtem Funktionsprinzip des *Shuttle-Effekts* und b) typische Ent-/Ladekurve gegen die spezifische Kapazität einer Li-S-Batterie mit Reduktionsmechanismus des Schwefels.²⁴

Um den *Shuttle-Effekt* zu unterdrücken und die Lithiumanode besser zu schützen, wurden einige Entwicklungen vorangetrieben, unter anderem die Beschichtung der Lithiumanode,²⁵⁻²⁸ des Separators,²⁹⁻³⁰ die Modifikation der Kathode, um die PS festzuhalten,³¹ und die Zugabe von Additiven zum Elektrolyt.³² Die bedeutendste Entdeckung ist die Zugabe von LiNO_3 zum Elektrolyt.³³⁻³⁴ LiNO_3 bildet eine schützende Schicht bzw. eine stabilere SEI auf der Lithiumanode aus und erhöht die Coulomb-Effizienz deutlich. Die Lebenszeit und Leistungsfähigkeit wird signifikant gesteigert. LiNO_3 wird heutzutage fast überall als Standardadditiv in Elektrolyten von Li-S-Batterien verwendet.

Metallisches Lithium stellt jedoch weiterhin eine sehr große Hürde für die kommerzielle Anwendung der Li-S-Batterie dar. Die beträchtlichen Probleme von Lithium sind seit mehr als 40 Jahren bekannt,³⁵ und resultieren aus der extremen Reaktionsfreudigkeit und der unkontrollierbaren Dendritenabscheidung auf der Lithiumoberfläche. Schon bei Berührung des Lithiums mit Elektrolyt, kommt es zur Zersetzung unter Bildung einer passiven SEI-Schicht. Diese SEI ist jedoch nur wenig flexibel und instabil. Beim Ent-/Laden der Li-S-Batterie wird die SEI aufgebrochen und sofort mit neuen reduzierten Elektrolytkomponenten überzogen. Weiterhin kommt es zur Abscheidung von Lithiumdendriten (Abbildung 3.4a), welche durch ihre große Oberfläche eine weitaus höhere Elektrolytzersetzung verursachen. Es

kommt zu einer Elektrolytverarmung in der Batterie, was eine geringe Effizienz zur Folge hat und letztendlich zu einem Ausfall der Zelle führt. Um die Elektrolytverarmung zu verdeutlichen, wurde im Rahmen des Verbundprojektes BamoSa eine Li-S-Zelle mit unterschiedlichen Elektrolytmengen getestet (Abbildung 3.4b). Je mehr Elektrolyt in einer Li-S-Zelle vorhanden ist, desto länger ist die Lebenszeit. Hohe Elektrolytmengen wirken sich durch ihr Gewicht jedoch negativ auf die spezifische Energie der Batterie aus und stellen somit keine befriedigende Lösung dar. Ein weiteres Problem der Lithiumdendriten ist das daraus resultierende hohe Sicherheitsrisiko: Lithiumdendriten können den Separator durchdringen. Dies führt zu einem Kurzschluss zwischen Anode und Kathode und der Freisetzung enormer Energiemengen in kurzer Zeit. Große Mengen von brennendem Lithiummetall müssen jedoch unter allen Umständen ausgeschlossen werden, bevor es zur Kommerzialisierung energiereicher Li-S-Batterien kommen kann. Alternative Anodenmaterialien (z. B. Silicium)³⁶ und Festkörperelektrolyte⁸ werden als vielversprechende Strategien zur Lösung des Problems angesehen.

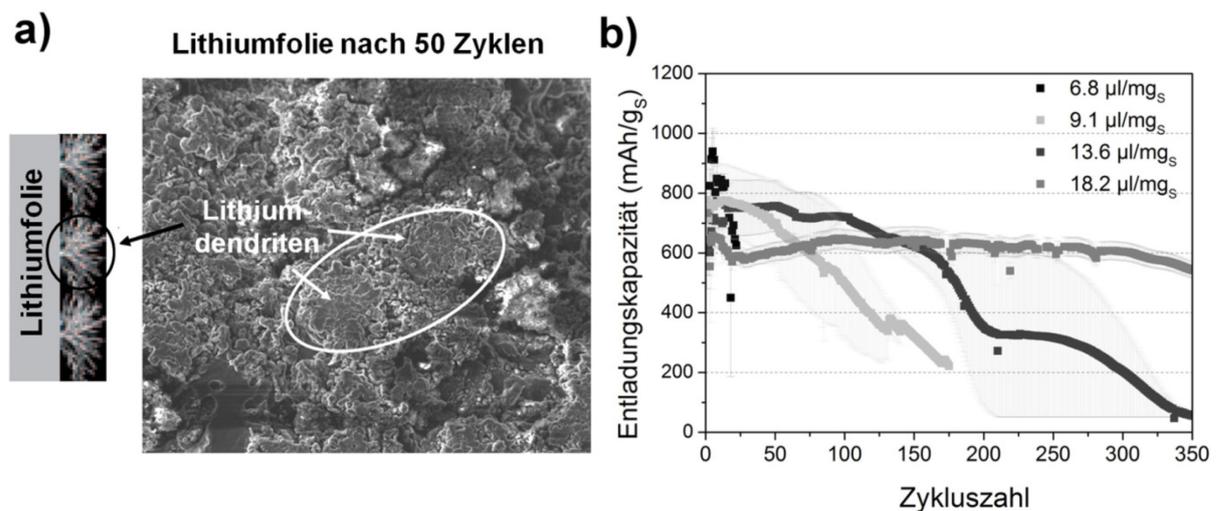


Abbildung 3.4: a) REM-Bild einer Lithiumfolie nach 50 Zyklen in einer Li-S-Batterie. Deutlich zu erkennen sind die schwammartigen Lithiumdendriten, die durch den Druck des Separators platt gedrückt sind. b) Galvanostatisches Zyklieren einer Li-S-Batterie mit unterschiedlichen Elektrolytmengen. Mit steigender Elektrolytmenge nimmt die Stabilität zu.^{4, 36-37}

Aus dem Stand der Technik lassen sich die hohen Abweichungen zwischen theoretisch und praktisch möglichen Energien in Abbildung 3.2 ableiten. Neben dem Stromableiter und dem Separator, führen vor allem große Mengen an Elektrolyt und ein hoher Kohlenstoffanteil in der Kathode zu beträchtlich geringeren spezifischen Energien auf Zellebene. Zudem ist die

Packungsdichte von porösen Schwefelkathoden gering und wirkt sich negativ auf die volumetrische Energie aus.²⁰

3.3 Silicium als Anodenmaterial

3.3.1 Vor- und Nachteile von Silicium

Silicium stellt eine attraktive Alternative zu Graphit- und gefährlichen Lithiummetallanoden dar. Es besitzt eine spezifische Kapazität von theoretisch 4200 mAh/g, wenn die Bildung der am höchsten lithiierten Phase aus dem Li-Si Phasendiagramm von $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ angenommen wird (siehe Abbildung 3.7a). Diese Kapazität ist, verglichen mit Graphit und anderen Elementen, der mit Abstand höchste Wert bei der Lithiumspeicherung und übertrifft theoretisch sogar Lithiummetall (vergl. Abbildung 1.2). Vorteilhaft ist weiterhin die weltweite günstige Verfügbarkeit (das zweithäufigste Element in der Erdkruste) und die gut entwickelte industrielle Infrastruktur zur Siliciumherstellung. Allerdings bleibt die Frage, welchen Nutzen eine hohe spezifische Kapazität einer Siliciumanode hat und wie hoch diese mindestens sein sollte, um eine optimale Leistung, z. B. in einer LIB, zu erreichen. Dazu hat Wacker Chemie Berechnungen unter Berücksichtigung der gesamten Kapazität einer LIB bei konstanter Masse durchgeführt (Abbildung 3.5).³⁸ Die prozentuale Steigerung der Kapazität einer LIB wurde in Abhängigkeit üblicher und zukünftiger Kathodenmaterialien durchgeführt. Als Referenz wurde eine derzeit übliche Graphitanode angenommen. Es stellt sich heraus, dass für LIB eine Anode mit etwa 1000 - 1500 mAh/g optimal ist und eine Steigerung der Kapazität bzw. der Energie (in dem Fall etwa gleichzusetzen, da sich die Zellspannung unwesentlich ändert) um etwa 30 - 35 % erzielt werden kann. Kapazitäten der Anode höher als 1500 mAh/g bringen nur einen unwesentlichen Energiegewinn für die Zelle. Dies lässt sich aus der Steigung des Kapazitätswachses der Zelle ablesen, welche sich asymptotisch etwa 40 % annähert, mit dem größten Zuwachs im Bereich von 1000 bis 1500 mAh/g Anodenkapazität. Grund dafür ist, dass der eigentlich limitierende Faktor nicht die Anode, sondern vielmehr die Hochvoltkathode ist, welche auch in Zukunft nicht mehr als etwa 180 mAh/g zur Verfügung stellen wird. Beim Konstruieren einer optimierten LIB muss die Kapazität der Kathode gegenüber der Anode annähernd ausbalanciert werden. Daher werden auch zukünftige LIB nicht mehr als etwa 300 Wh/kg Energie zur Verfügung stellen können (Abbildung 1.1). Im Gegensatz zu Graphit erfährt Silicium jedoch eine enorme Volumenausdehnung von bis zu 310 % bei vollständiger Lithiierung.³⁹ Dies wirkt sich nachteilig auf die volumetrische Energie aus und kann Probleme in der Konstruktion der Zellen verursachen. So ist die maximale volumetrische Kapazität von Silicium nur noch

2400 mAh/cm³, was aber immer noch mehr als doppelt so hoch ist wie Graphit (900 mAh/cm³). Außerdem sind die Energieeffizienz und das Delithierungspotential von Silicium ungünstiger als für Graphit.⁵

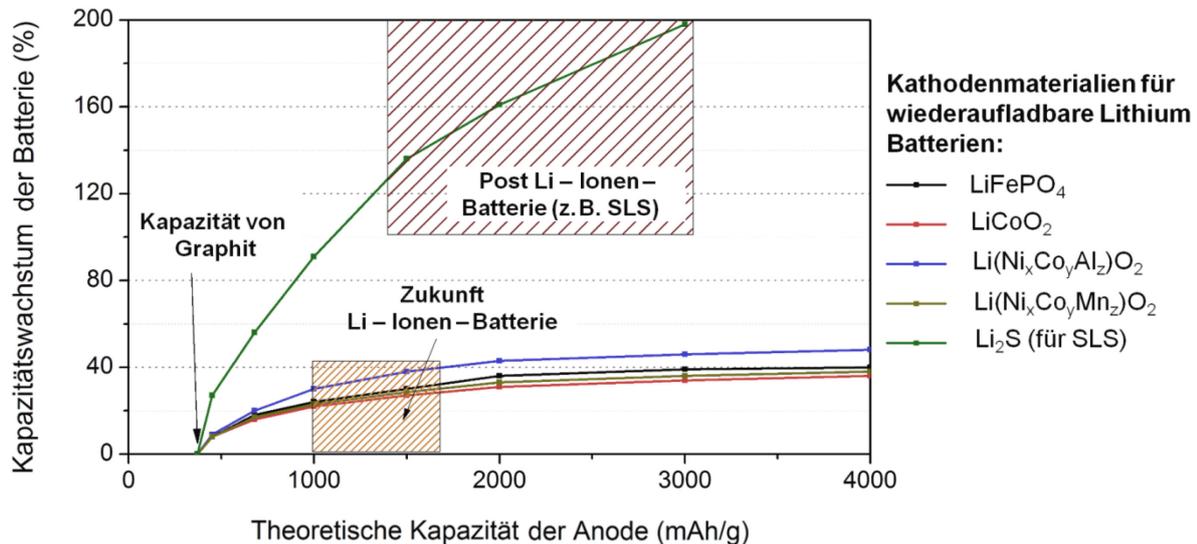


Abbildung 3.5: Kapazitätssteigerung einer Li-Ionen-Batterie in Abhängigkeit des Kathodenmaterials und der theoretischen Kapazität der Anode mit Graphit als Referenzanodenmaterial.³⁸

Schwefel steigert die Kapazität von derzeitigen Kathodenmaterialien auf theoretisch über 1600 mAh/g. Deshalb wird auch eine deutlich höhere Steigerung der Batteriekapazität erreicht, wenn Anoden mit weit über 2000 mAh/g entwickelt werden (Abbildung 3.5 grüne Linie). In diesem Fall muss der Batterie jedoch Lithium zugeführt werden, weshalb Li₂S in Abbildung 3.5 aufgeführt ist.⁴⁰ Es ist auch denkbar die Silicumanode lithiiert gegen Schwefel zu verbauen.^{36, 41} In der Literatur hat sich der Name SLS als Synonym für Silicium-Lithium-Schwefel-Batterie etabliert.⁴² Bisher wurde Silicium mit Graphit verglichen. Es stellt sich jedoch die Frage, ob Silicium auch vorteilhaft gegenüber metallischem Lithium in Li-S-Batterien in Bezug auf Energie sein kann. Silicium ist ein potentieller Kandidat, um die Sicherheitsbedenken und die anfällige Reversibilität von Lithiummetall zu lösen, wie bereits in zahlreichen Studien demonstriert.^{36, 41-43} Silicium besitzt jedoch ein höheres Delithierungspotential von etwa 0,4 V vs. Li/Li⁺. Damit sinkt die Zellspannung der Li-S-Batterie von 2,1 V auf etwa 1,7 V und die Energie entsprechend um etwa 20 %. Hinzu kommen Faktoren, die nur schwer abgeschätzt werden können, wie die Überdimensionierung der Anode, Elektrolytmengen und absolute Volumenausdehnung. Diese führen zu sehr unterschiedlichen Berechnungen, inwieweit die hohe Energie einer konventionellen Li-S-

Batterie durch eine SLS-Batterie aufrechterhalten werden kann. Die Volkswagen AG hat die Energie von Li-S-Batterien auf Zellebene mit unterschiedlichen Anodenmaterialien unter bestimmten Annahmen abgeschätzt (Abbildung 3.6).⁴⁴ Mit einer kohlenstoffbasierten Anode kann nur etwa die Hälfte der Energiedichte einer konventionellen Li-S-Batterie erreicht werden. Mit einer Siliciumanode kann im optimistischen Fall hingegen eine spezifische Energie erreicht werden, die nur leicht geringer als mit Lithiummetall ist. Die volumetrische Energie könnte sogar besser ausfallen. Im realistischen Fall ist die Energie einer SLS- bzw. Li-S-Batterie mit einer Siliciumanode jedoch etwa 20 % geringer.

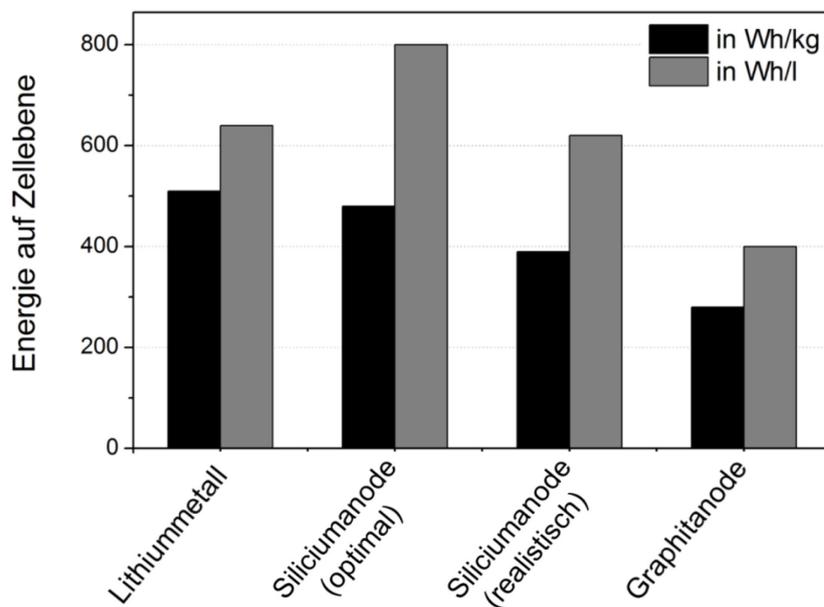


Abbildung 3.6: Geschätzte spezifische und volumetrischer Energie auf Zellebene einer Li-S-Batterie in Abhängigkeit der eingesetzten Anode.⁴⁴

3.3.2 Vorgänge bei der Lithiierung von Silicium

Bei der Reaktion von Lithium (Lithiierung) in die Struktur des Siliciums muss zunächst zwischen kristallinem und amorphem Zustand unterschieden werden. Die Lithiierung von kristallinem Silicium erfolgt über eine Zwei-Phasen-Grenze, bei der zunächst die kristalline Struktur des Siliciums aufgebrochen und das Silicium in amorphes Li_xSi umgewandelt wird. Das Aufbrechen der kristallinen Struktur erfordert eine große Aktivierungsenergie und eine hohe Konzentration an Lithium an der Reaktionsfront, um die Si-Si-Bindungen zu schwächen. Die amorphe Li_xSi Phase ist dabei mit etwa $x = 3,4$ hoch angereichert an Lithium,

was nahe am Zustand der am höchsten lithiierten Phase ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) bei Raumtemperatur liegt (Abbildung 3.7a).³⁹

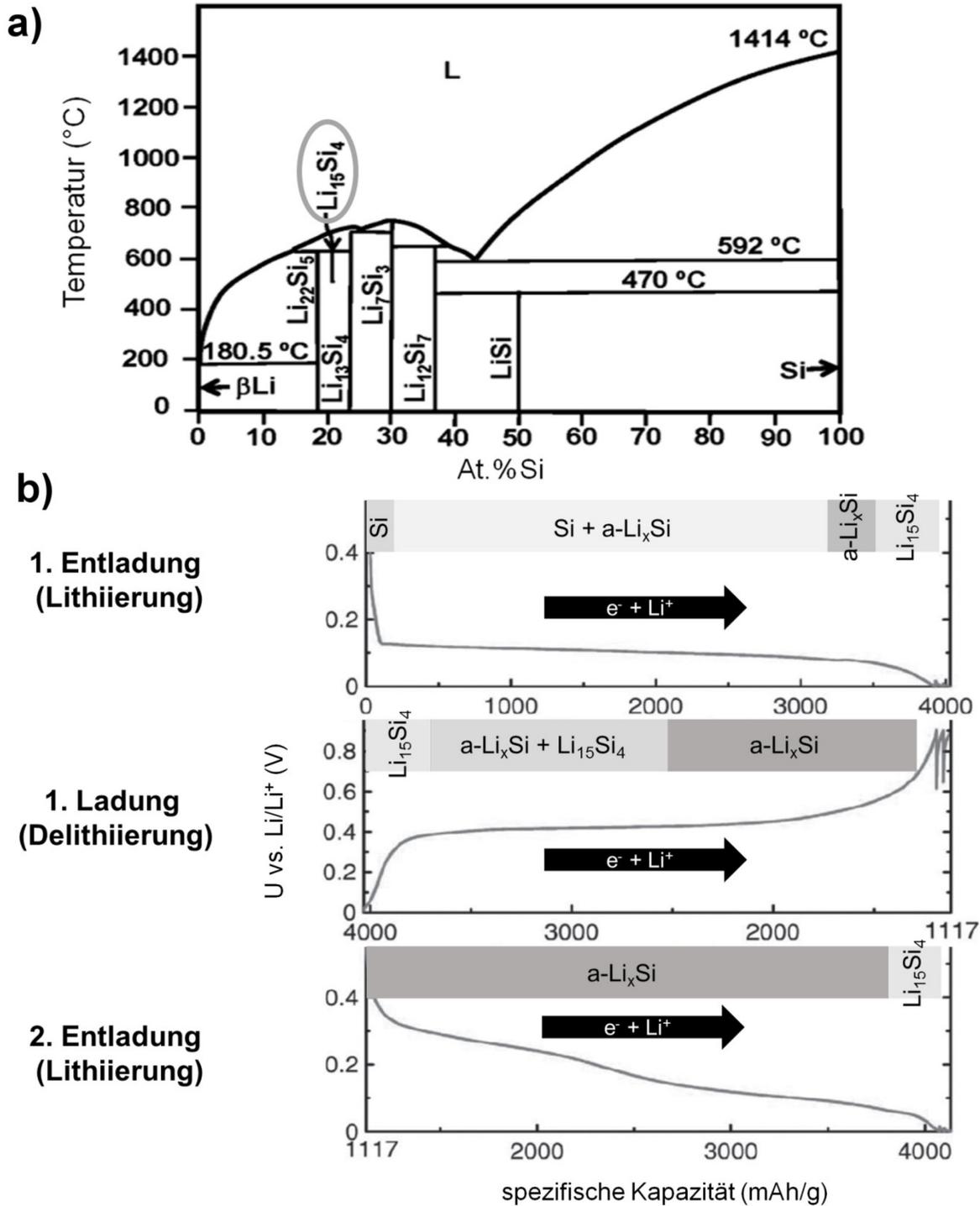


Abbildung 3.7: a) Das Li-Si-Phasendiagramm. $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ wurde bisher nur elektrochemisch beobachtet.

b) Der galvanostatische Spannungsverlauf von kristallinem Silicium während der De-/Lithiierung gegen Li/Li^+ mit dem dazugehörigen Schema der Phasenänderungen des Siliciums.^{39, 45}

Dieser Zwei-Phasen-Verlauf äußert sich in einem sehr charakteristischen horizontalen Plateau bei etwa 0,1 V vs. Li/Li^+ während der Einlagerung von Lithium in Silicium (Abbildung 3.7b erste Entladung). Beim Erreichen der vollständigen Amorphisierung des Siliciums zu Li_xSi und damit einer Sättigung des Siliciums mit Lithium, kommt es zur Kristallisation einer metastabilen $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ Phase ($x = 3,75$) bei etwa 50 mV vs. Li/Li^+ (Abbildung 3.7a), was sowohl durch *in situ* XRD als auch durch *in situ* TEM unabhängig beobachtet werden konnte.⁴⁶⁻⁴⁷ Es ist noch nicht genau verstanden, warum keine anderen kristallinen Li_xSi Phasen entstehen. Laut Li-Si-Phasendiagramm (Abbildung 3.7a) gibt es zahlreiche kristalline Phasen, deren Bildung thermodynamisch begünstigt sind.⁴⁵ Die Bildung kristalliner Gleichgewichtsphasen muss demnach kinetisch gehemmt sein. Theoretische Berechnungen haben ergeben, dass die elektronische Struktur der amorphen und kristallinen Phase mit x gegen 3,75 immer ähnlicher wird. Deshalb kommt es zu einer kongruenten Phasentransformation zu kristallinem $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ($x = 3,75$).⁴⁵ Die laut Phasendiagramm am höchsten lithiierte Siliciumphase $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ konnte bisher nicht beobachtet werden. Daraus lässt sich ableiten, dass Silicium unter praktischen Aspekten lediglich eine Kapazität von etwa 3600 mAh/g besitzt und nicht wie häufig angenommen 4200 mAh/g. Bei der Delithiierung wird die kristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ Phase wieder zu amorphen Li_xSi umgewandelt. Am Ende der Delithiierung liegt amorphes Silicium vor. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass nach einem Zyklus das kristalline Silicium vollständig in amorphes Silicium umgewandelt wird, vorausgesetzt die Reaktion hatte genug Zeit zum Fortschreiten.

Wird dagegen amorphes Silicium zu Beginn vorgelegt, ähnelt das Spannungs-Kapazitäts-Diagramm der ersten Entladung, dem Profil der zweiten Entladung in Abbildung 3.7b. Es tritt ein Gefälle im Spannungs-Kapazitäts-Diagramm auf, welches für eine Ein-Phasen-Reaktion spricht.³⁹ Zunächst reagiert amorphes Silicium zu amorphen Li_xSi durch Einlagerung von Lithium. Am Ende der Lithiierung wurde, wie beim kristallinen Silicium, die kristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ Phase beobachtet. Die Delithiierung findet komplementär zum kristallinen Silicium statt. Diese Beobachtung lässt die Schlussfolgerung zu, dass es nach dem ersten Zyklus keinen Unterschied zwischen kristallinem und amorphem Zustand im Silicium gibt.⁴⁵ Beide Zustände sind bzw. bleiben nach dem ersten Zyklus amorph. Auch die Volumenausdehnung ist mit etwa 311 % für kristallines Silicium und 300 % für amorphes Silicium sehr ähnlich.³⁹ Es gibt jedoch bedeutende morphologische Unterschiede, die auftreten und ursächlich für die unterschiedlich verlaufende Degradation sind. Es konnte durch zahlreiche Studien gezeigt werden, dass die Einlagerung von Lithium in Silicium an bevorzugten Kristallebenen verläuft.

So penetrieren die Lithiumatome kinetisch günstiger entlang der $\{110\}$ und $\{112\}$ Kristallebenen des Siliciums, da diese einfacher aufgebrochen werden können als die $\{111\}$ Ebenen.⁴⁷⁻⁴⁹ Dieser Vorgang führt zu einem Wachstum in bevorzugte Kristallrichtungen und damit zu einer anisotropen Volumenausdehnung von kristallinem Silicium, was zu enormen Spannungen im Partikel führt. Weiterhin kommen nachteilige Spannungsverhältnisse im Partikel durch den Zwei-Phasen-Übergang aufgrund von Druck-Radialspannung im Siliciumkern und Zug-Radialspannung in der lithiierten Siliciumhülle hinzu. Diese Vorgänge führen zu so großen Verzerrungen im Partikel, dass es letztendlich zu Bruchstellen und zum Aufbrechen des Siliciumpartikels kommt (siehe Abbildung 3.8 kristallin).^{47, 50}

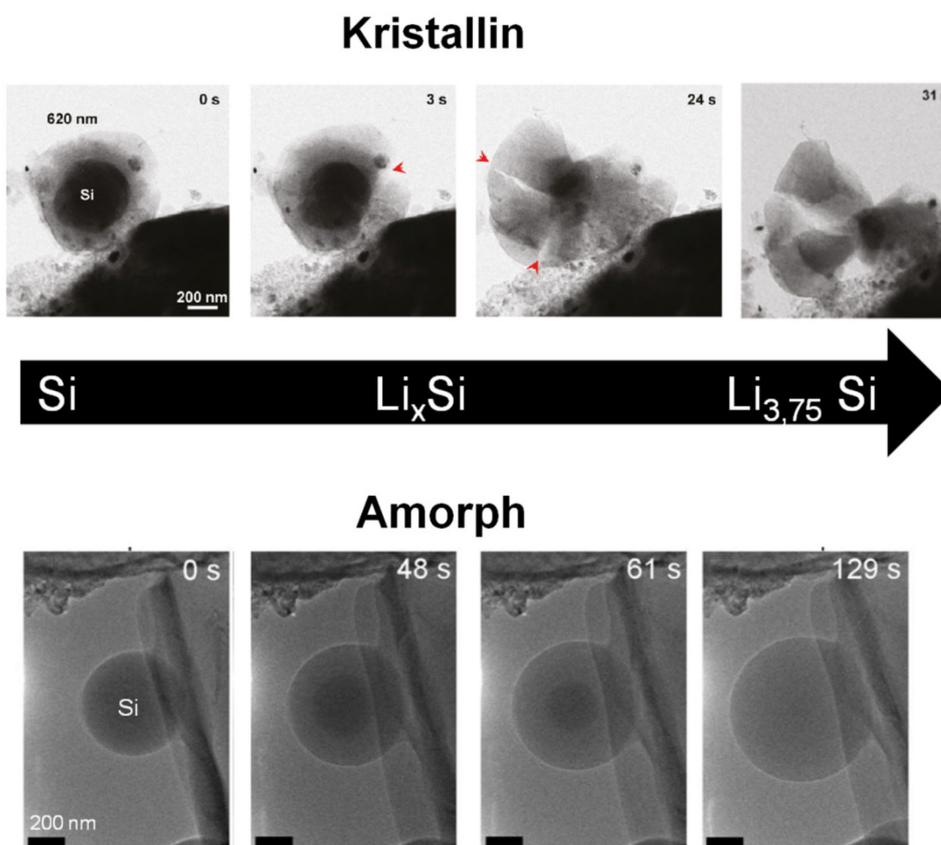


Abbildung 3.8: Verhalten von Silicium in LIB. *In situ* TEM Untersuchungen an kristallinen und amorphen Siliciumpartikeln während der Lithiierung. Deutlich zu erkennen sind die Bruchstellen des kristallinen Partikels (rote Markierung). Nachgedruckt mit Genehmigung von den Referenzen 47, 50, Copyright 2012 und 2013 American Chemical Society.

Durch das Aufbrechen kommt es zum Kontaktverlust zum Stromableiter, einer Hauptursache der Degradation von Siliciumanoden. Im amorphen Silicium gibt es jedoch keine periodische Anordnung der Siliciumatome und damit auch keine bevorzugte Diffusionsrichtung des

Lithiums. Die Volumenausdehnung erfolgt isotrop und die Spannungsverhältnisse im Partikel sind durch den Ein-Phasen-Übergang vorteilhafter, um Bruchstellen zu vermeiden. Somit wird die Pulverisierung verhindert (Abbildung 3.8 amorph) und es kommt zu keinem Kontaktverlust. Aufgrund dieser Tatsachen weisen amorphe Siliciumstrukturen allgemein verbesserte elektrochemische Reversibilität als kristalline Strukturen auf, obwohl nach dem ersten Zyklus in beiden Materialien der amorphe Zustand vorliegt.

3.3.3 Herstellungsverfahren von Siliciumanoden

In den vergangenen drei Jahrzehnten wurden zahlreiche Herstellungsverfahren von strukturierten Siliciumanoden entwickelt. Viele Ansätze zielen darauf ab, amorphes Silicium aufgrund der vorteilhaften isotropen Volumenausdehnung bereit zu stellen (Kapitel 3.3.2).

Durch ein Sputterprozess wurden im Jahr 2002 amorphe Silicium-Dünnschichtanoden hergestellt und in LIB mit vielversprechenden Ergebnissen untersucht.⁵¹⁻⁵² Die Herstellung ist relativ günstig und kann in großtechnische Anlagen überführt werden. Zudem müssen keine Binder und Lösungsmittel zur Herstellung der Elektroden verwendet werden. Hohe Lebensdauern von bis zu 200 Tiefentladungszyklen bei geringer Degradation (weniger 10 %) konnten aufgrund der exzellenten Haftung des Siliciums am Stromableiter demonstriert werden.⁵³ Die größten Herausforderungen sind jedoch das Erreichen von hohen Flächenkapazitäten bei gleichbleibend hoher Lebensdauer und die Verbesserung der geringen Strombelastbarkeit. Sobald Dünnschichtanoden aus Silicium eine Dicke von etwa 1 μm erreichen, nimmt die elektrochemische Leistung drastisch ab.⁵³ Bisher wurden Anoden mit einer Schichtdicke von etwa 1 - 3 μm und einer Flächenkapazität von weniger als 1 mAh/cm^2 demonstriert.^{43, 53-54} Für praktische Anwendungen werden jedoch etwa 4 mAh/cm^2 benötigt.⁵⁵ Ursache der starken Abhängigkeit von der Schichtdicke ist zum einen die schlechte elektrische Leitfähigkeit von Silizium ($\sigma \approx 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ bei 20 °C),⁵⁶ weshalb das vom Stromableiter weit entfernte Aktivmaterial elektrisch isoliert ist. Zum anderen führen dicke Schichten zu vermehrter Brüchigkeit und damit zum Kontaktverlust.^{52, 57}

Hochenergiekugelmühlen werden ebenfalls eingesetzt, um amorphe Siliciumpartikel fein verteilt im Kohlenstoff herzustellen.⁵⁸⁻⁶⁰ Als Ausgangsmaterial kann mikrokristallines Silicium genommen werden, welches z. B. in großen Mengen als Abfallprodukt bei der Siliciumwaferproduktion anfällt. Hohe spezifische Kapazitäten und Packungsdichten mit guter Reversibilität wurden aus gemahlten Siliciumpartikeln erzielt.⁶¹⁻⁶³ Die zeitintensive

Hochenergiemahlung führt jedoch zu einem hohen Verschleiß der Geräte und einer Verunreinigung der Elektrodenmaterialien.⁶⁰ Zudem ist die bisher demonstrierte elektrochemische Leistung nicht ausreichend für eine praktische Anwendung.

Ein weiteres aussichtsreiches Material sind amorphe Siliciumhohlstrukturen, die durch ihr spezielles Design die Volumenausdehnung und die daraus resultierenden Spannungen besser widerstehen können. Cui *et al.* synthetisierten etwa 0,5 µm große hohle Siliciumpartikel über die Zersetzung von Monosilan (SiH_4) auf einem Harttemplat (SiO_2 -Partikel) mit anschließender Ätzung.⁶⁴ Chen *et al.* nutzten magnesiothermische Reduktion von SiO_2 zur Herstellung solcher Strukturen.⁶⁵ Der prozesstechnische Aufwand ist jedoch sehr hoch.

Unter bestimmten Voraussetzungen kann, trotz der Brüchigkeit, auch mikrokristallines Silicium teilweise reversibel elektrochemisch zyklisiert werden. Obrovac *et al.* konnten kristallines Siliciumpulver reversibel durch eine Kapazitätslimitierung zyklieren.⁶⁶ Cui *et al.* haben einen Binder entwickelt, der das reversible Zyklieren von Siliciumpulver ohne Kapazitätslimitierung erlaubt.⁶⁷ Der Einsatz von Siliciumpulver ist sehr attraktiv, da die Produktionskosten drastisch gesenkt werden können. Jedoch sind auch hier die Ergebnisse bisher weit von einer praktisch relevanten Anwendung entfernt.

Die höchste elektrochemische Leistung haben bisher Silicium-Nanostrukturen geliefert. Durch die Reduktion der Partikelgröße können die hohen mechanischen Spannungen so weit verringert werden, dass auch kristalline Siliciumpartikel eine zerstörungsfreie Volumenausdehnung aufweisen (Abbildung 3.9a). Der kritische Durchmesser befindet sich bei etwa 150 nm.⁴⁷ Durch Anwendung von Silicium-Nanostrukturen kann demnach die Degradation durch Kontaktverlust infolge von Bruchstellen erfolgreich verhindert werden.⁶⁸ Außerdem garantieren Nanostrukturen kurze Diffusionswege und schnellen Ladungstransport, vorteilhaft für Hochleistungsanwendungen.

Zahlreiche Verfahren wurden entwickelt, um nanostrukturierte Silicium- bzw. Silicium-Kohlenstoff-Hybrid-Anoden herzustellen.⁶⁹ Die Präparation erfolgt häufig über die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) und in flüssig Phase mit diversen Silanen (z. B. SiH_4 , HSiCl_3 , Si_6H_{12}) als Präkursoren.^{56, 70, 71} Oft werden auch kommerzielle Si-NP (erhältlich z. B. bei *Sigma-Aldrich* und *Alpha Aesar*) als Ausgangsmaterial eingesetzt und weiterverarbeitet zu nanostrukturierten Silicium-Kohlenstoff-Elektroden. Auch die magnesiothermische Reduktion von SiO_2 -Strukturen findet verstärktes Interesse.^{65, 72} Dahn *et al.* demonstrierten

bereits 1995 die ersten nanostrukturierten Silicium-Kohlenstoff-Anoden, hergestellt über einen CVD-Prozess mit Carbosilanen.⁷³

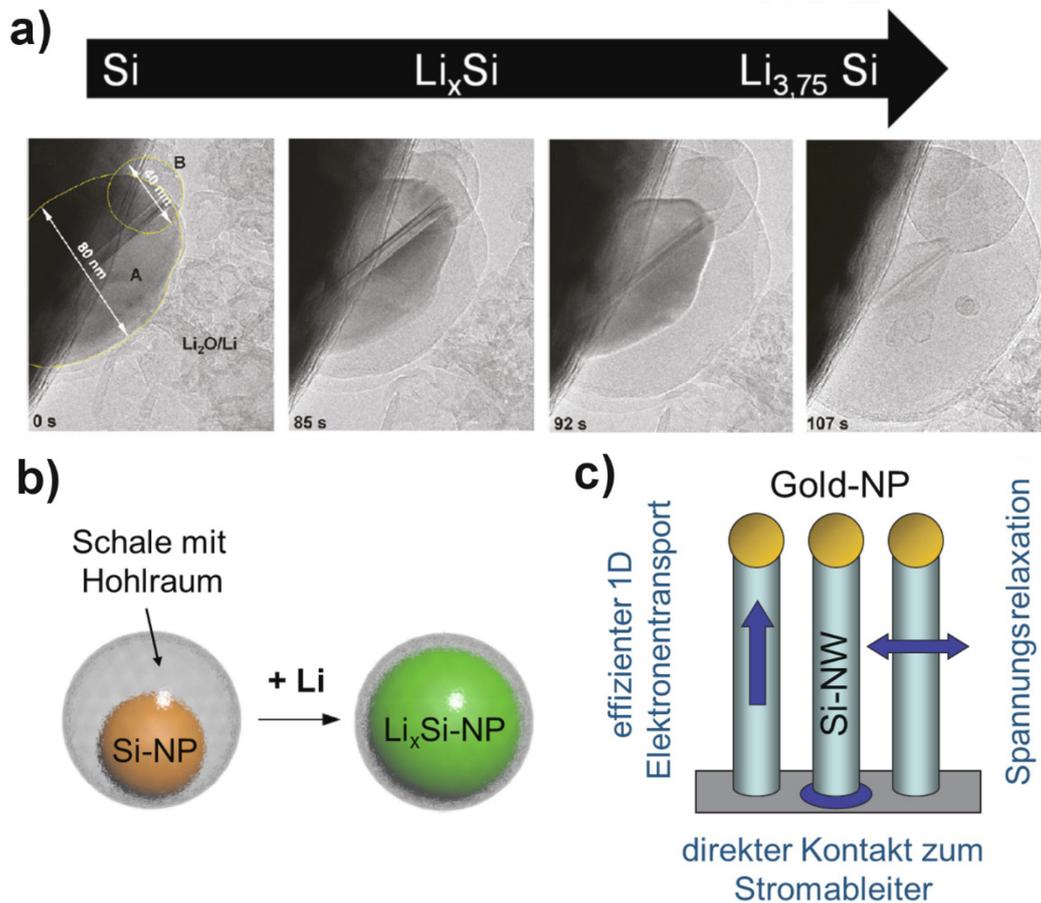


Abbildung 3.9: Verhalten von Silicium-Nanostrukturen in LIB. a) *In situ* TEM Aufnahmen von zwei kristallinen Si-NP (80 nm und 40 nm Durchmesser) während der Lithiierung. Deutlich sichtbar wird der Zwei-Phasen-Verlauf und die zerstörungsfreie Volumenexpansion.⁴⁷ b) Modellvorstellung der vorteilhaften Kern-Schale-Struktur mit Hohlraum in LIB⁷⁴ und b) Schematische Darstellung des vorteilhaften Designs von Si-NW in LIB.⁵⁷ Nachgedruckt mit Genehmigung vom Macmillan Verlag Ltd und der American Chemical Society, Copyright 2012 und 2007.

Unter den Nanostrukturen stellen Si-NP aufgrund der relativ günstigen Verfügbarkeit und der beeindruckenden Ergebnisse für LIB ein vielversprechendes Material dar. Die elektrochemische Leistung hängt jedoch stark von den Eigenschaften der Si-NP, dem Design im Kohlenstoff, dem Elektrolyt und dem Binder ab.⁵⁶ Die Ursachen dafür werden im Kapitel 3.3.4 genauer erläutert. Für das Erreichen von exzellenter elektrochemischer Leistung sind sogenannte Kern-Schale-Strukturen hervorzuheben, in denen ein Kern aus einem Si-NP von einer Schale umgeben ist.⁷⁴⁻⁷⁵ Vorteilhaft ist dabei ein Hohlraum zwischen Si-NP und der Schale, damit das Silicium die Möglichkeit hat sich frei auszudehnen ohne dabei die Schale

zu beschädigen (Abbildung 3.9b). Die Funktion der Schale ist vielseitig. Zum einen stellt diese einen idealen elektrischen Kontakt dar, der über die kontinuierliche Volumenausdehnung des Siliciums erhalten bleibt. Zum anderen wird vermutet, dass die Schale eine künstliche und stabile *Solid-Electrolyte-Interface* (SEI) darstellen könnte. Es konnten durch diese Strukturen beeindruckende Ergebnisse erzielt werden. Cui *et al.* demonstrierten 6000 Tiefentladungszyklen ohne Kapazitätsverlust⁷⁶ und hochreversible Flächenkapazitäten von etwa 3 mAh/cm² über 100 Zyklen.⁷⁷ Die Produktion von Kern-Schale-Strukturen ist jedoch sehr aufwändig und kostenintensiv.

Eine Besonderheit unter den Silicium-Nanostrukturen stellen die Silicium-*Nanowires* (Si-NW) dar, 2008 von Chan *et al.* in LIB vorgestellt.⁵⁷ Exzellente Zyklusstabilitäten und eine hohe Flächenkapazitäten wurden mit Si-NW demonstriert.^{55, 78-80} Wesentliche Ursache neben der bruchfreien Volumenausdehnung ist der direkte Kontakt vom Silicium zum Substrat, welcher über die Dauer der Volumenausdehnung erhalten bleibt. Dadurch steigt die Effizienz des Ladungstransports (Abbildung 3.9c). Zudem werden keine Binder für die Elektrodenprozessierung benötigt. Nachteilig der Si-NW ist die kostenintensive und nicht ungefährliche Herstellung, da Goldnanopartikel als Katalysator und hochreaktives Monosilan eingesetzt werden müssen. Zudem können Si-NW nicht auf Kupferfolie, dem typischen Stromableitermaterial für Anoden in LIB, aufgewachsen werden, da der Goldkatalysator mit Kupfer reagiert.⁸¹ Außerdem ist die geringe Packungsdichte aufgrund der hohen Porosität nachteilig.

3.3.4 Ursachen der Degradation von nanostrukturiertem Silicium

Alle Silicium-Nanostrukturen weisen trotz der bruchfreien Volumenausdehnung üblicherweise deutliche Kapazitätsverluste mit fortlaufender Zykluszahl auf. Besonders bei Si-NP liegt eine Hauptursache hierfür in der Bildung der SEI, welche aufgrund der enormen Volumenänderungen des Siliciums extrem schwierig zu stabilisieren ist. Ist eine SEI auf einem vollständig lithiierten Siliciumpartikel ausgebildet, wird die SEI beim Delithieren wieder zerstört, da diese durch die Volumenkontraktion und dem entstandenen Hohlraum einfach in sich zusammenfällt. Beim erneuten Lithieren bildet sich eine neue SEI auf dem Siliciumpartikel. Daraus folgt eine wachsende SEI durch kontinuierliche Elektrolytzerersetzung.⁷⁶ Da die SEI elektrisch wenig leitfähig ist, kommt es durch einen steigenden elektrischen Widerstand zu einem stetigen Kontaktverlust. Das Ergebnis ist ein

isoliertes Partikel, das nicht mehr an der Lithiumspeicherung teilnehmen kann. Der Vorgang der wachsenden SEI ist in Abbildung 3.10a veranschaulicht. Um die SEI stabiler zu gestalten und damit die Degradation zu reduzieren, muss ihre Zusammensetzung und Veränderung über die Dauer der Belastung verstanden werden. Zahlreiche Arbeiten haben sich dem Verhalten der SEI auf Silicium gewidmet. So wurden bereits viele Studien zu diversen Siliciumstrukturen, z. B. Dünnschichtfilme,⁸²⁻⁸⁴ Siliciumwafer,⁸⁵⁻⁸⁶ Silicium-Mikropartikel,⁸⁷ -Nanowires⁸⁸⁻⁸⁹ und -Nanopartikel⁹⁰⁻⁹², in überwiegend kommerziellen Elektrolyten für LIB durchgeführt. Es wurde herausgefunden, dass die SEI auf Silicium in zwei Bereiche gegliedert werden kann.⁹¹ Zum einem liegt eine organische Elektrolytschicht vor, die im Wesentlichen aus semi-organischen Lithiumsalzen (z. B. $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$) besteht, und der des Graphits unter gleichen Bedingungen ähnelt (siehe Abschnitt 2.4). Darunter befindet sich eine anorganische Schicht, die aus Reaktionen von SiO_2 mit Elektrolytbestandteilen entsteht und Verbindungen wie Li_2O und Li_xSiO_y enthält (Abbildung 3.10b).⁹¹

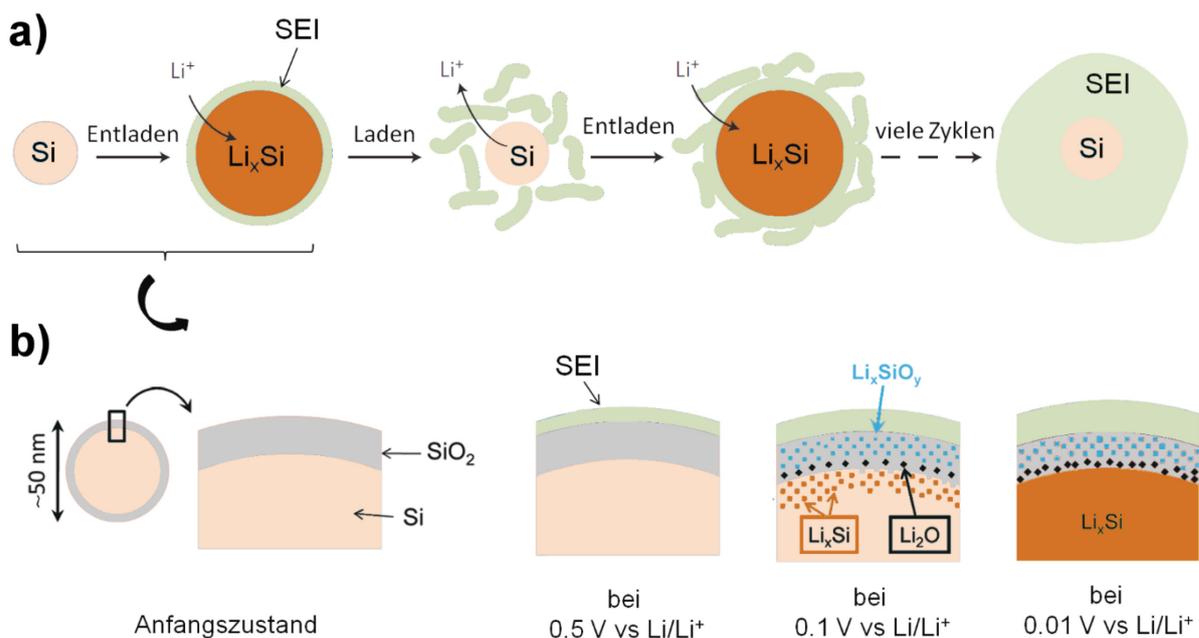


Abbildung 3.10: a) Schema der Isolierung von Silicium-Nanopartikel (Si-NP) während des Zyklierens in einer LIB. Durch ständiges Aufbrechen und Regeneration der SEI auf Silicium, kommt es zum Kontaktverlust. b) Struktureller Aufbau der SEI auf einem Si-NP nach vollständiger Lithiierung. Nachgedruckt mit Genehmigung vom Macmillan Verlag Ltd und der American Chemical Society: Referenzen 76, 91, Copyright 2012.

Das SiO_2 ist auf allen Siliciumanoden als natürliche oxidierte Oberflächenschicht von Silicium vorhanden. Dessen Verständnis könnte von entscheidender Bedeutung sein, denn es

beeinflusst die Struktur der SEI auf Silicium und damit deren Stabilität. Dies wirkt sich auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit aus, wie bereits durch Variation der SiO₂-Schichtdicke auf Silicium nachgewiesen wurde.⁹³ Es ist jedoch weitgehend unbekannt, wie sich Schicht und Struktur der SEI während des Lade-/Entladevorganges verändert und wie deren Stabilität beeinflusst werden kann. Zudem wurden kaum Untersuchungen an Siliciumanoden in Etherelektrolyte für Li-S-Batterien durchgeführt.⁹⁴ Der Aufbau der SEI auf Silicium in Ethern ist daher nahezu unbekannt.

Als weitere Degradationsursache von Nanostrukturen wird vermutet, dass sich die Bildung der metastabilen kristallinen Li₁₅Si₄ Phase am Ende des Lithierens nachhaltig auf die Stabilität auswirkt. Li₁₅Si₄ konnte auch in Si-NP beobachtet werden.⁴⁷ Rohrer *et al.* führten dichtefunktionaltheoretische Berechnungen durch und postulierten eine inhomogene Volumenänderung in der Zwei-Phasen-Region Li₁₅Si₄ / α-Li_xSi, die zu erhöhten Spannungen und damit zur Brüchigkeit des Partikels führen könnte.⁹⁵ In der Tat kann durch Kapazitätslimitierungen die Zyklusstabilität bei Nanostrukturen deutlich erhöht werden, was an der Vermeidung dieser kristallinen Phase liegen könnte.⁹⁶ Wang *et al.* untersuchten ebenfalls Si-NP und beobachteten eine bevorzugte Lithiierung entlang von Korngrenzen und an Defekten im Partikel, was weiterhin zu hoher Anisotropie und damit erhöhten Spannungen im Nanopartikel führen kann.⁹⁷

Um den Kontaktverlust von Silicium durch eine instabile SEI oder deren Brüchigkeit zu vermeiden, bieten sich unterschiedliche Strategien an. Dazu zählen Kohlenstoffhohlstrukturen in denen sich Si-NP befinden, welche bereits in Kapitel 3.3.3 erläutert wurden.^{74, 76-77, 98} Weiterhin wurden diverse Binder (z. B. Alginate) entwickelt, welche die Siliciumstrukturen durch eine elastische Einbettung besser am Leitadditiv fixieren.^{67, 99} Die Zugabe von Elektrolytadditiven oder eine Modifizierung des Elektrolyts ist eine weitere vielversprechende Strategie, um die SEI auf Siliciumstrukturen zu stabilisieren, da die Zusammensetzung der SEI direkt von dem Elektrolyt abhängt.¹⁴ Besonders beeindruckende Ergebnisse konnten mit Fluoroethylencarbonat (FEC) bei nanostrukturierten Siliciumanoden erzielt werden.^{89, 100} Weiterhin sind Vinylencarbonat (VC), Lithium bisoxalatoborate (LiBOB)⁸³ und Lithium bis(fluorosulfonyl)imid (LiFSI)¹⁰¹ zur Verbesserung der Lebensdauer von Siliciumanoden bekannt. Die Ursachen werden kontrovers diskutiert und sind aktuell Gegenstand intensiver Forschung. Detaillierte Ausführungen zu den Auswirkungen von FEC und VC werden in Kapitel 5.4.2 und 5.4.3 behandelt.

Zusammenfassend sollten Siliciumstrukturen folgende Eigenschaften besitzen, um eine möglichst hohe Reversibilität und Kapazität zur Verfügung stellen zu können:

- direkter Kontakt von Silicium zu einem Stromableiter (z. B. Kohlenstoff oder Kupfer), um möglichst kurze Elektronentransferwege zu ermöglichen
- eine extrem flexible SEI mit hervorragender Li-Ionen-Leitfähigkeit
- bruchfreie Siliciumstrukturen (amorph oder nanostrukturiert)
- Vermeidung von kristallinen Phasen

Diese Faktoren hängen jedoch von vielen unterschiedlichen Parametern ab und es wurde bisher noch kein Rezept gefunden, um diese Probleme ökonomisch zu lösen.

4 Experimentelles und Methodik

4.1 Materialherstellung

Zur Herstellung der Silicium-Nanopartikel (Si-NP) wurde ein Syntheseverfahren von Veinot *et al.* verwendet, welches die Präparation von monodispersen und maßgeschneiderten Si-NP, ursprünglich für optoelektronische Anwendungen, ermöglicht.¹⁰² Ein Schema zur Herstellung der Si-NP ist in Abbildung 4.1 zu sehen.

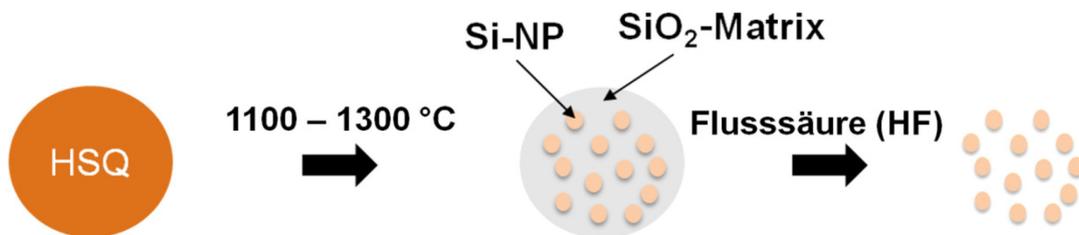


Abbildung 4.1: Schema zur Herstellung von Si-NP über die Temperaturbehandlung von HSQ ($(\text{HSiO}_{1,5})_n$) und anschließender Ätzung mit HF zur Entfernung des SiO_2 .

Zunächst wird ein *Hydrogensilsesquioxan* (HSQ) vorgelegt, welches sowohl wasserstoffterminierte Si-H-Bindungen als auch Si-O-Si-Bindungen mit der Stöchiometrie $(\text{HSiO}_{1,5})_n$ besitzt. HSQ ist in wohldefinierter und löslicher Form ($\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$) kommerziell gut verfügbar. Wenn die lösungsmittelbasierte Aufarbeitung und strukturelle Integrität keine Rolle spielt, kann eine lösungsmittelfreie Polykondensation von Trichlorosilan (HSiCl_3) mit Wasser zur kostengünstigen Herstellung herangezogen werden.¹⁰³ Durch die rasche Reaktion von HSiCl_3 mit Wasser entsteht ein weißer HSQ Feststoff aus ungeordneten $(\text{HSiO}_{1,5})_n$ Ketten. Beim Erhitzen des HSQs kommt es bei etwa 250 °C zur Neuordnung bzw. Zersetzung der -Si-O- und Si-H-Bindungen mit den Produkten Monosilan (SiH_4) und SiO_2 . Das SiH_4 reagiert bei Temperaturen über 450 °C weiter zu Wasserstoff und Silicium, welches sich in der SiO_2 -Matrix abscheidet (Gleichungen 4.1 und 4.2). Der Temperaturübergang von 250 °C bis etwa 500 °C sollte demnach möglichst schnell erfolgen, damit SiH_4 nicht aus der SiO_2 -Matrix diffundiert und damit verloren geht.



Durch die SiO₂-Matrix wird das Wachstum der Si-NP effektiv kontrolliert und kann durch Temperaturen von 1000 - 1350 °C auf 2 bis 40 nm selektiv eingestellt werden. Durch Ätzen der SiO₂-Matrix mit Flusssäure können die reinen Si-NP freigesetzt werden, da Flusssäure überwiegend die polaren Si-O-Bindungen angreift, und nur sehr langsam die unpolaren Si-Si- und Si-H-Bindungen.¹⁰⁴⁻¹⁰⁵ Die Si-NP sind Hydrid-terminiert und metastabil in Luft. Aus Gleichung 4.1 und 4.2 kann eine Ausbeute von etwa 13 Gew.% Si-NP berechnet werden.

4.1.1 Synthese des *Hydrogensilsesquioxan*

Ein Dreihalsrundkolben, bestückt mit magnetischen Rührstäbchen, wird an den äußeren Hälsen mit einem Septum verschlossen. Der mittlere Hals ist mit einem Schlauch verbunden, welcher in ein 1 M NaOH Bad führt. Die Apparatur wird über einem Magnetrührer positioniert und zunächst für 2 h mit Argon gespült, um eine inerte Atmosphäre zu garantieren. Der Rundkolben wird in einem Eisbad auf - 5 °C gekühlt. 10 ml HSiCl₃ (Sigma-Aldrich, > 99 %) werden durch das Septum mittels einer Kanüle in den Rundkolben injiziert. Anschließend werden unter starkem Rühren 0,3 ml Ethanol (VWR, > 99,8 %) vorsichtig hinzugegeben. Dies soll das Wachstum der Si-NP in der SiO₂-Matrix fördern.¹⁰⁶ Nach 10 min Rühren wird vorsichtig deionisiertes Wasser hinzugegeben. Für die Herstellung von Si-NP@C_Gen1 wurde vorher ein Tensid (Sigma-Aldrich, Pluronic P123) im Wasser aufgelöst. Nachfolgend sind die Mengen an Wasser für die Herstellung von Si-NP, Si-NP@C_Gen1 und Si-NP@C_Gen2 aufgelistet:

Tabelle 4.1: Verwendete Mengen an Chemikalien zur Synthese des HSQ Präkursors für die Herstellung der Elektrodenmaterialien.

Material	HSiCl ₃ (ml)	H ₂ O (ml)	Pluronic P123 (g)
Si-NP	10	7,5	-
Si-NP@C_Gen1	10	7,5	1
Si-NP@C_Gen2	10	7,5	-

Nach der Injektion des Wassers rührt der bereits weiße Feststoff für eine weitere Stunde bei -5 °C . Anschließend wird der Kolben unter Argonspülung langsam auf zunächst 25 °C erwärmt und dann auf etwa 60 °C für weitere 3 Stunden geheizt. Danach wird der weiße Feststoff in einen Exsikkator transferiert und für ein Tag unter Vakuum getrocknet. Das hergestellte HSQ ist stabil in Luft und kann bei Raumtemperatur gelagert werden. Nach abgeschlossener Trocknung wird der Feststoff gemörsert und in einem Infrarotofen (Gero LHTG 150-200/30-1G) bei 1100 °C bis $1300 \pm 20\text{ °C}$ (je nach Si-NP Größe) für 2 h unter Argonatmosphäre getempert. Die Heizrate betrug etwa 50 K/min bis 800 °C und danach etwa $12,5\text{ K/min}$. Anschließend wird der nun braune Feststoff noch einmal gemörsert.

4.1.2 Synthese der Silicium-Nanopartikel

Es wird 1 g des braunen Feststoffs aus Kapitel 4.1.1 in einen Teflonbecher mit magnetischen Rührstäbchen gegeben und über einen magnetischen Rührer positioniert. Dazu werden 16 ml Flusssäure (Merck KGaA, 40 Gew.% HF) und 2 ml konz. Salzsäure (Merck KGaA, 37 Gew.% HCl) gegeben und für 1 h unter Lichtausschluss geätzt, um SiO_2 vollständig zu entfernen.^{107, 108} Die Si-NP werden bei 9000 rpm für 5 min zentrifugiert und dekantiert. Zum Waschen der Si-NP werden 15 ml deionisiertes Wasser hinzugegeben und nochmals bei 9000 rpm für 5 min zentrifugiert/dekantiert. Dieser Vorgang wird mit Wasser und anschließend mit Ethanol wiederholt. Die Si-NP werden im Vakuum getrocknet und unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Die Ausbeute lag im Durchschnitt bei etwa $110 \pm 15\text{ mg}$ und beträgt damit $11 \pm 1,5\text{ Gew.}\%$, wobei die Ausbeute für größere Si-NP tendenziell etwas höher lag. Dieser Wert entspricht ungefähr dem theoretischen Wert von $13\text{ Gew.}\%$ und deutet auf eine vollständige und selektive Ätzung des SiO_2 hin.

4.1.3 Synthese des Silicium-Kohlenstoff-Komposites

Si-NP im porösen Kohlenstoffgerüst (Si-NP@C) wurden wie folgt hergestellt. Nach der Temperaturbehandlung des HSQs aus Kapitel 4.1.1 bei $1150 \pm 20\text{ °C}$ werden 1,5 g des braunen Feststoffes in einen Rundkolben mit magnetischem Rührstäbchen gegeben und mit 150 mg Saccharose (Merck KGaA, für biochemische Zwecke) in 5 ml verdünnter Schwefelsäure (Merck KGaA, 2 Gew.% H_2SO_4) vermischt. Die Mischung wird für 1 h in ein Ultraschallbad (VWR USC100T) bei 50 °C behandelt. Anschließend wird die Mischung unter starkem Rühren bei 100 °C eingedampft. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit wird der

Rundkolben über Nacht bei 150 °C in einem Ofen getrocknet. Dieser Beschichtungsvorgang wird einmal wiederholt. Anschließend wird der Feststoff gemörsert und bei 900 °C für 5 h (5 °C/min Heizrate) unter Argonatmosphäre getempert, um die Saccharose zu carbonisieren. Die 1,5 g des nun schwarzen Feststoffes werden in ein Teflonbecher mit einem magnetischen Rührstäbchen über einem Magnetrührer positioniert. Es wurde folgende Prozedur angewendet:

Ätzmethode I: Die Ätzung des **Si-NP@C_Gen1** erfolgte entsprechend den Bedingungen von reinen Si-NP aus Kapitel 4.1.2. Es werden direkt 20 ml HF (40 Gew.%) und 3 ml konz. HCl (37 Gew.%) zum Komposit gegeben und anschließend für 1 h unter Lichtausschluss gerührt.

Ätzmethode II: Zur Herstellung des **Si-NP@C_Gen2** wird zunächst 15 ml deionisiertes Wasser und 3 ml konz. HCl (37 Gew.%) zum Komposit gegeben. Unter starkem Rühren werden vorsichtig 7,5 ml HF (40 Gew.%) hinzugegeben und für insgesamt 21 - 23 min unter Lichtausschluss gerührt.

Anschließend wurde die Suspension über ein Filterpapier (Schleicher & Schuell, Papier) filtriert und zwei Mal mit 10 ml deion. Wasser und einmal mit 10 ml Ethanol gewaschen. Der Filtriervorgang beanspruchte etwa 30 ± 10 min. Das Material wird unter Vakuum (10^{-3} mbar) für 12 h getrocknet und in einer Handschuhbox unter Argon aufbewahrt.

Die Ätzzeit beeinflusst wesentlich den Siliciumgehalt im Kohlenstoff-Komposit. Um dies zu verdeutlichen wurde die Abhängigkeit der Ätzzeit auf die Si-NP@C-Ausbeute pro 1 g Ausgangsmaterial (temperaturbehandelter HSQ mit carbonisierter Saccharosebeschichtung) untersucht (Abbildung 4.2). In den ersten 15 bis 20 min erfolgt aufgrund des steilen Gefälles überwiegend die Ätzung des SiO₂. Nach etwa 20 min scheint die Ätzung von SiO₂ abgeschlossen und es kommt zur langsamen Auflösung der Si-NP. Die optimale Ätzzeit liegt daher etwa bei 15 - 25 min. Die theoretisch berechnete Ausbeute an Si-NP@C beträgt etwa 160 - 200 mg bei 1 g Ausgangsmaterial. Dieser Wert ergibt sich aus der Annahme, dass etwa 30 bis 40 Gew.% Kohlenstoff aus der Carbonisierung von Saccharose (Summenformel C₁₂H₂₂O₁₁) entstehen und 13 Gew.% Si-NP im temperierten HSQ vorliegen. Daraus ergeben sich 60 mg bis 80 mg Kohlenstoff und 100 mg bis 120 mg Si-NP pro g temperaturbehandelter HSQ mit carbonisierter Saccharosebeschichtung. Der theoretische Siliciumgehalt liegt damit bei etwa 60 Gew.%.

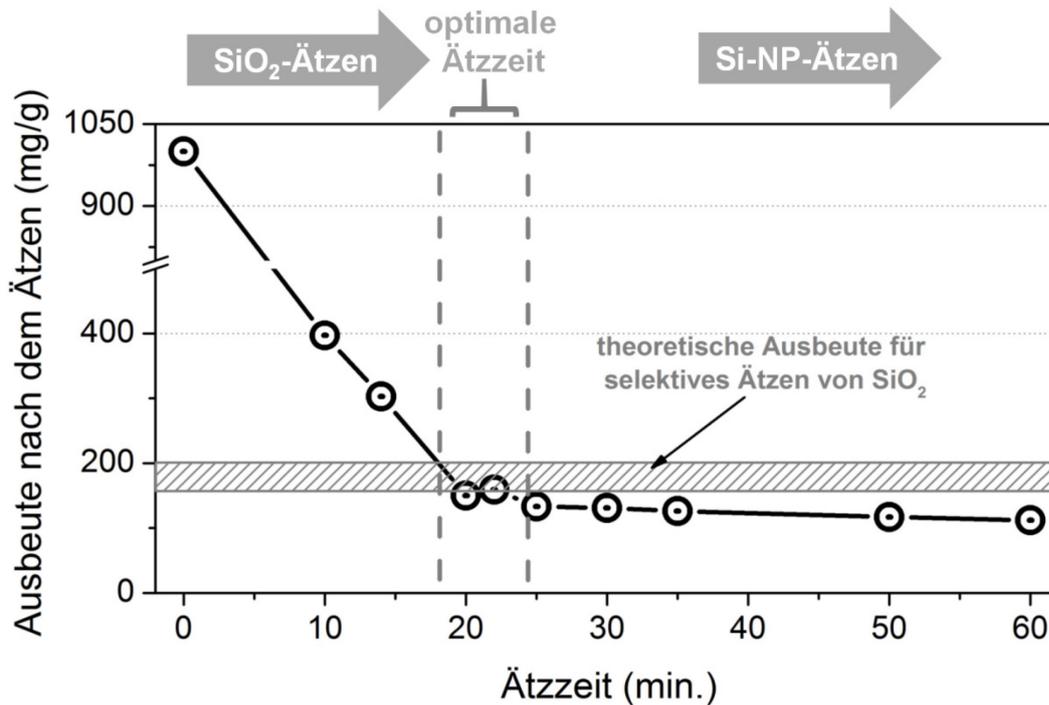


Abbildung 4.2: Ausbeute an Si-NP@C in mg pro g des temperaturbehandelten HSQs mit carbonisierter Saccharosebeschichtung in Abhängigkeit der Ätzzeit nach Methode II.

4.2 Elektrochemische Charakterisierung

4.2.1 Präparation des Elektrodenmaterials

Alle Elektroden wurden über einen Schlickerprozess hergestellt. Dazu wurde ein Binder, Aktivmaterial und Leitruß (Super P Li, TIMCAL) im Lösungsmittel homogenisiert und anschließend auf einer Metallfolie aufgetragen.

Die Si-NP (80 Gew.%) wurden mit Super P Li (10 Gew.%) und Polyvinylidenfluorid (PVDF, 10 Gew.%, Solef 21216, Solvay) als Binder, gelöst in einer Acetonlösung, (PVDF vorher aufgelöst in Aceton) mit fünf Zirkoniumkugeln durch eine Schwingmühle für 15 min homogenisiert und anschließend 5 min in einem Ultraschallbad (VWR USC100T) behandelt. Auf etwa 100 mg (Si-NP/Super P/Binder) wurden 2 ml Aceton eingesetzt. Die Temperatur des Schlickers darf nicht über 30 °C steigen. Der homogenisierte Schlicker wurde auf Kupferelektroden mit $\varnothing = 12$ mm (MTI Corp. 10 μm Dicke) getropft, sodass eine Flächenbeladung von etwa $1,8 \text{ mg/cm}^2 \pm 0,3 \text{ mg/cm}^2$ Elektrodenmasse bzw. etwa $1,4 \text{ mg/cm}^2 \pm 0,2 \text{ mg/cm}^2$ Siliciummasse entstand. Nach dem Trocknen wurden die Elektroden unter Argonatmosphäre gelagert.

Das **Si-NP@C** (85 Gew.%) wurde mit Super P Li (10 Gew.%, Timcal) und Polyacrylsäure (PAA, 5 Gew.%, Sigma-Aldrich)¹⁰⁹ als Binder in Ethanol (VWR, > 99,8 %) mit 5 Zirkoniumkugeln in einer Schwingmühle für 15 min homogenisiert und anschließend 5 min im Ultraschallbad (VWR USC100T) behandelt. Auf etwa 100 mg (Si-NP@C/Super P/Binder) wurde 1 ml Ethanol eingesetzt. Die Temperatur des Schlickers blieb unter 30 °C. Der homogenisierte Schlicker wurde auf einer Kupferfolie (MTI Corp. 10 µm Dicke) mit einer Schichtdicke von 350 µm gerakelt, sodass eine Flächenbeladung von etwa $1,7 \pm 0,4 \text{ mg/cm}^2$ Elektrodenmasse bzw. $0,4 - 0,9 \text{ mg/cm}^2$ Silicium entstand. Innerhalb von 30 min wurde der Schlicker getrocknet. Elektroden ($\varnothing = 12 \text{ mm}$) wurden ausgestanzt und unter Argon gelagert. Für hohe Flächenbeladungen von bis zu 5 mg/cm^2 wurden zelluläre Kupfernetze ($\varnothing = 12 \text{ mm}$, 500 µm Dicke, hergestellt vom Fraunhofer IFAM mit einer Porosität von 80 %) genutzt. Diese wurden mit dem Schlicker infiltriert und nach Trocknung im Vakuum unter Argonatmosphäre gelagert. Bei der Verarbeitung des Aktivmaterials zur Elektrode sollte beachtet werden, dass insbesondere das Si-NP@C Material anfällig für Oxidation ist und bei zeitaufwändiger Bearbeitung in Luft geringere Aktivität aufweist.

Da die Silicium-Komposite in Abhängigkeit des Binders unterschiedliche Hafteigenschaften zur Kupferfolie aufweisen, musste für Si-NP@C ein anderer Binder als für die Si-NP eingesetzt werden. So wurde bei Si-NP@C mit PVDF nur eine geringe Haftung auf Kupferfolie erzielt. Nur durch eine sehr aufwendige Präparation durch Tropfbeschichtung konnten Elektroden mit struktureller Unversehrtheit hergestellt werden. Der Binder PAA in Ethanol hat sich dagegen für das oxidationsanfällige Si-NP@C am praktikabelsten herausgestellt, da PAA mit Si-NP@C eine gute Haftung zur Kupferfolie aufweist, Ethanol schnell verdampft und die Si-NP nicht angreift. Beide Bindersysteme (PVDF und PAA) wurden mit dem Si-NP@C_Gen1 getestet, um eventuelle Einflüsse der Binder auf die elektrochemische Leistung zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung A1 dargestellt und verdeutlichen, dass die gewählten Binder einen vernachlässigbaren Einfluss auf die elektrochemische Leistung von Si-NP@C haben.

4.2.2 Elektrochemische Messzellen

Alle Siliciumelektroden wurden zunächst über Nacht bei 100 °C unter Vakuum getrocknet und anschließend in einer Swagelok[®]-Zelle mit Schraubverschluss verbaut. Der Aufbau dieser Zellen wurde bereits in anderen Arbeiten ausführlich beschrieben.^{60, 110} Der Zusammenbau

erfolgte in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre ($O_2 < 0,1$ ppm; $H_2O < 1$ ppm). Als Separator dienten zwei Lagen Whatman[®] Glasfaserfließ ($\varnothing = 13$ mm). Als Gegenelektrode wurde Lithiumfolie ($\varnothing = 12$ mm, 250 μ m Dick, Chempur) gewählt. Lithiumfolie wird standardmäßig als Gegenelektrode zur Testung von Elektrodenmaterialien in LIB genutzt.^{46, 76, 110} Aufgrund des hohen Kapazitätsüberschusses der Lithiumfolie von etwa 2000 %, ist der limitierende Faktor stets die zu testende Elektrode (hier nanostrukturiertes Silicium), welche somit als freigelöst betrachtet werden kann. Kapazitätsverluste aus galvanostatischen Messungen können direkt auf die Siliciumelektrode zurückgeführt werden. Alle Zellen mit Lithiumfolie werden in dieser Arbeit als Halbzelle bezeichnet. Für LIB kam ein kommerzielles Gemisch aus 1 M $LiPF_6$ in Ethylencarbonat (EC)/Dimethylcarbonat (DMC) mit einem Volumenverhältnis von 1:1, auch bekannt als LP30, als Elektrolyt zum Einsatz (BASF, Selectilyte). Zur Testung des Elektrolytadditivs Fluoroethylencarbonat (FEC, Solvay Chemicals oder Sigma-Aldrich, > 99,9 %) in Kapitel 5.4.2 wurde eine Mischung aus DMC/EC/FEC mit einem Volumenverhältnis von 2:1:1 mit 1 M $LiPF_6$ (ABCR Chemiclax, > 99,999 %) verwendet, um eine Vergleichbarkeit mit LP30 zu gewährleisten.

Für den Vergleich von Vinylencarbonat (VC, Sigma-Aldrich, > 99,9 %) mit FEC in Kapitel 5.4.3 wurden 20 Vol.% FEC bzw. 10 Vol.% VC zum LP30-Elektrolyt hinzugefügt. Diese Mischungen scheinen sich, laut der Literatur, als Optimum herausgestellt zu haben.^{100, 111} GCPL-Messungen wurden mit 10 Vol.% und 20 Vol.% FEC in LP30 an Si-NP@C-Elektroden durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit mit VC zu gewährleisten. Es wird deutlich, dass die FEC-Konzentration im Bereich von 10 bis 20 Vol.% (Abbildung A2) die elektrochemische Leistung von Si-NP@C kaum beeinflusst. Damit ist eine Vergleichbarkeit zwischen FEC und VC auch bei unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen im Bereich von 10 Vol.% bis 20 Vol.% gegeben.

Die Testung der Siliciumelektroden für Li-S-Batterien erfolgte in einem etherbasierten Elektrolyt mit 1 M Li-TFSI (BASF, > 99,99%, getrocknet bei 100 °C unter Vakuum) in 1,3-Dioxolan (DOL, Sigma-Aldrich, > 99,9 % wasserfrei)/Dimethoxyethan (DME, Sigma-Aldrich, > 99,9 % wasserfrei) mit 1:1 Volumenverhältnis. Die Konzentration an $LiNO_3$ (Merck, > 99,95 %, getrocknet bei 100 °C unter Vakuum) im Elektrolyt wurde durch den Konsortiumsführer (Fraunhofer IWS) aufgrund von Leistungstests auf 0,25 M festgesetzt. Die Schwefelkathoden wurden vom Fraunhofer IWS zur Verfügung gestellt und beinhalten 60 Gew.% Schwefel ($0,8$ mg/cm²) infiltriert mittels Schmelzinfiltration bei 155 °C³⁶ in Printex-Ruß (25 Gew.%) mit *Multi-Walled Carbon Nanotubes* (10 Gew.%) und CMC/SBR

(5 Gew.%) als Binder. Für die elektrochemische Testung der Schwefelkathoden sowohl gegen Lithiumfolie als auch gegen lithiiertes Silicium (Vollzellen) wurden 2025 Knopfzellen mit 0,2 mm Abstandshalter und Feder aus Stahl von der Firma MTI Corporation genutzt. Knopfzellen sind für Li-S-Batterien aufgrund des geringeren Totvolumens wesentlich vorteilhafter als Swagelok-Zelle. Damit kann der Elektrolyt, welcher durch die Polysulfide zum Bestandteil des Aktivmaterials wird, nicht in leere Räume der Zelle fließen. Das würde wiederum zum Kapazitätsverlust führen. Die Elektrolytmenge belief sich auf 20 μl (entsprechend 25 $\mu\text{l}/\text{mg}_{\text{Schwefel}}$) pro Knopfzelle. Celgard 2500 ($\varnothing = 16 \text{ mm}$) wurde als Separator genutzt aufgrund der höheren Ausnutzung der Elektrolytmenge. Lithiierte Si-NP@C-Elektroden wurden durch einmaliges galvanostatisches Entladen bis 0,01 V vs. Li/Li⁺ bei $I = 250 \text{ mA/g}$ in einer Swagelok-Zelle hergestellt. Der Aufbau der Swagelok-Zelle erfolgte wie oben beschrieben mit dem Ethernitrolyt für Li-S-Batterien.

4.2.3 Elektrochemische Testung

Galvanostatisches Zyklieren mit Potentiallimitierung (GCPL) bei definierten Ladungsmengen ist ein Standardverfahren, um Batterien praxisnah zu testen. Es wurde im Bereich von 0,01 - 1,2 V vs. Li/Li⁺ für die Si-NP und Si-NP@C Elektroden in Halbzellkonfiguration gegen Lithiumfolie durchgeführt. Die Stromrate wurde zwischen 250 mA/g_{Si-NP@C} und 4 A/g_{Si-NP@C} gewählt. Die Schwefelelektroden gegen Lithiumfolie wurden zwischen 1,8 V und 2,6 V zyklisiert und die Vollzellen mit lithiierten Si-NP@C-Elektroden gegen Schwefel im Bereich von 1,3 - 2,6 V bzw. 0,8 - 2,6 V.

Zyklovoltammetrie (CV) ist eine Methode, um die Lage der Redoxpaare im Spannungs-Diagramm zu bestimmen. Die Technik wurde für die Siliciumelektroden im Bereich von 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺ bei einer Vorschubrate von 0,05 mV/s eingesetzt.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine Methode, um Impedanzen in der Batterie in Abhängigkeit der Frequenz zu separieren und analysieren. Dazu wird eine Wechselspannung mit kleiner Amplitude an die Batterie angelegt und die Stromantwort gemessen. Die Auswertung erfolgt über die komplexe Wechselstromrechnung und üblicherweise in einem Diagramm mit anschließender Auftragung der Widerstände von Real- gegen Imaginärteil (Nyquist-Diagramm). Aus der Auftragung ist es möglich, Ohm'sche Widerstände (z. B. Elektrolyt und Kontaktwiderstände), Filmwiderstände (z. B. Li-Ionendiffusion durch die SEI) und Ladungsdurchtrittswiderstände (z. B. Elektronentransfer

von Partikel zu Kohlenstoff) zu unterscheiden. Dazu wird ein sogenanntes Ersatzschaltbild (Abbildung 4.3) aus der Literatur verwendet.^{15, 112-113} In diesem Fall wird der Elektrolytwiderstand durch einen einfachen Ohm'schen Widerstand R_{EI} repräsentiert. Andere Ohm'sche Widerstände (z. B. Kontaktwiderstände) werden vernachlässigt. Die Film- und Ladungsdurchtrittsimpedanzen werden durch eine Parallelschaltung von einem kapazitiven "Constant Phase Element" (CPE) Q und einem Widerstand R_{Film} bzw. R_{CT} beschrieben. Anschließend erfolgt die Anwendung eines Warburgelements W und eines kapazitiven Elements C_0 , um die Festkörperdiffusion zu simulieren.

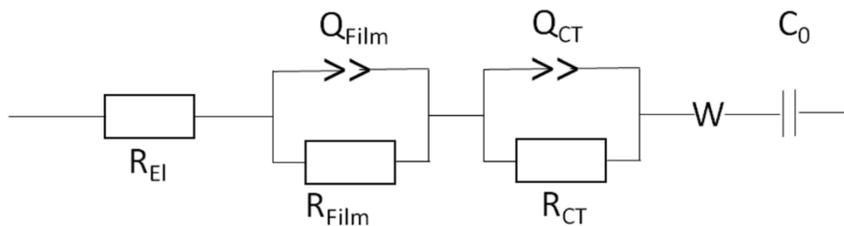


Abbildung 4.3: Ersatzschaltbild zur Berechnung des Elektrolytwiderstandes (R_{EI}), des Filmwiderstandes (R_{Film}) und des Ladungsdurchtrittswiderstandes (R_{CT}) mit einem Warburgelement (W) und Kondensator (C_0) am Ende, um die Festkörperdiffusion zu simulieren.

Dabei tritt R_{EI} im Bereich von 1 MHz - 100 kHz, R_{Film} bei 1 kHz - 10 Hz und R_{CT} bei 10 Hz - 0,1 Hz auf. Bei sehr kleinen Frequenzen unter 0,1 Hz wird die Impedanz der Festkörperdiffusion beschrieben. Die Messungen wurden immer im delithiierten Zustand der Si-NP-Elektroden durchgeführt. Der Frequenzbereich für EIS wurde in dieser Arbeit zwischen 1 MHz und 10 mHz festgelegt.¹¹⁴ Die Anregungsamplitude wurde auf 5 mV (voreingestellt in EC-Lab) und die Spannung auf 1 V vs. Li/Li^+ gesetzt, welches etwa der Ruhespannung der delithiierten Siliciumelektroden entspricht. Die Anpassungen der Ersatzschaltbilder an das Nyquist-Diagramm erfolgten mittels der EC-Lab-Software von Biologic.

4.3 Materialcharakterisierung

4.3.1 Elektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist die erste Wahl, um die Morphologie eines Materials zu bestimmen und eine Abschätzung über Elementkonzentrationen zu erhalten.¹¹⁵ Dafür wurde ein LEO Gemini 1530 der Firma Zeiss mit einer Feldemissionselektronenkanone genutzt. Soweit nicht anders im Text erwähnt, wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 keV benutzt. Aufnahmen wurden mit dem seitlich angeordneten Sekundärelektronendetektor (SE) bei einem Arbeitsabstand von 5 mm und einer Apertur von 30 μm aufgenommen. Die EDX Analyse wurde bei einem Arbeitsabstand von 13 mm und einer Apertur von 120 μm durchgeführt, um einen möglichst hohen Strom und starkes Signal zu garantieren. Ein EDX-Detektor Model XFlash® 6 der Firma Bruker wurde für die Messungen verwendet. Es wurde eine Fläche von 10 \times 20 μm bestrahlt. Zur Analyse der Elementkonzentrationen wurde das Programm Quantax genutzt. Die Pulver wurden auf ein Kohlenstoffpad geklebt, um es für die Analyse zu fixieren. Dadurch kann es teilweise zur Detektierung des Kohlenstoffes vom Pad kommen. Die Messungen wurden jedoch nur für qualitative Aussagen herangezogen. Zyklisierte Elektroden aus Kapitel 5.4.3 wurden mit Kupferfolie, die als Stromableiter in der Zelle dient, auf dem Kohlenstoffpad geklebt. Somit kann die Detektierung vom Kohlenstoff des Pads und eine dadurch hervorgerufene Ergebnisverfälschung ausgeschlossen werden. Quantitative Aussagen sind somit möglich. Während des Transfers zum Elektronenmikroskop musste das Material etwa 1 min der Luft ausgesetzt werden.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde an einem Tecnai F30 mit Feldemissionselektronenkathode (FEG) der Firma FEI durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung lag bei 300 keV. Proben wurden zunächst in Aceton mit einem Ultraschallbad dispergiert und anschließend auf ein Kupfernetz mit löchrigem Kohlenstofffilm getropft, welcher als Probenträger im Halter in das TEM eingeführt wurde. Die durchschnittliche Partikelgröße der Si-NP wurde durch Ausmessen von 50 Partikeln bestimmt. Zyklisierte Elektroden wurden analog behandelt, jedoch in DMC anstatt in Aceton. Dabei kam es unweigerlich zum Luftkontakt von nicht mehr als 3 h.

4.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) wurde an einem STOE Stadi P Diffraktometer mit einem gekrümmten Ge(111) Kristallmonochromator und einem 6°-Positionsdetektor durchgeführt. Die Röntgenstrahlung Cu $K\alpha_1$ mit einer Wellenlänge von 1,54059 Å oder Co $K\alpha_1$ mit einer Wellenlänge von 1,78896 Å wurde genutzt. Das synthetisierte Material wurde zwischen zwei Acetatfilmen mittels Kollodiumkleber fixiert. Zyklisiertes Elektrodenmaterial wurde unter Argonatmosphäre zwischen Kapton[®]-Film gepresst, um Luftkontakt während der Messung zu vermeiden. Der Messbereich wurde von $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ mit einer Schrittweite von $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$ gewählt. Für die Rietveldanalyse wurde das Programm MAUD verwendet.¹¹⁶ Es wurde eine isotrope Kristallitform angenommen und eine Popa-Profilfunktion, um die Kristallitgröße und Spannungen der kristallinen Phasen zu berechnen. Als Untergrundfunktion wurde ein Polynom 4. Grades angewendet. Die Cagliotifaktoren wurden durch einen Siliciumstandard (NIST Standard) bestimmt. Die genutzten Strukturmodelle sind im Text angegeben. Folgende Parameter wurden verfeinert: Intensität, Untergrund, Gitterkonstanten, Nullpunkt-*Shift*, Mikrostruktur und der Auslenkungsfaktor.

In situ XRD wurde in Barcelona am CELLS-ALBA Synchrotron durchgeführt. Ein Aufbau an der *Beamline* BL04-MSPD ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Abgebildet ist der 6-Modul Mythen Detektor, die Einfallsrichtung des Röntgenstrahls und das Kugellager für den 8-fach Multizellenhalter. Eine Anleitung der Durchführung von ähnlichen Experimenten wurde bereits ausführlich beschrieben.^{110, 117-118} Zunächst wurden spezielle 2025 Edelstahlknopfzellen von Frau Liuda Mereacre am Karlsruhe Institut für Technologie (KIT IAM-ESS) angefertigt. Die Knopfzellen hatten auf beiden Seiten ein Loch ($\varnothing = 4$ mm), welches erodiert wurde. Beide Löcher waren durch ein Kapton[®]-Fenster abgedichtet, damit keine Luft eindringt oder Elektrolyt entweicht. Auch im Abstandshalter, der als Stromableiter für das Lithium dient, wurde ein Loch gebohrt. Die Löcher erlauben es, die störenden Signale vom Edelstahl der Knopfzellohülle zu verringern. Die Detektion der Kupferfolie und der Lithiumfolie kann jedoch aus elektrochemischen Gründen nicht vermieden werden. Knopfzellen wurden mit den entsprechenden Siliciumelektroden ($m_{Si} \approx 2$ mg/cm²) gegen Lithiumfolie und einem Celgard[®] 2500 Separator mit 100 μ l LP30 unter Argonatmosphäre verbaut. Die zusammengebauten Knopfzellen wurden im Multiknopfzellhalter eingesetzt, der die Messung von acht Zellen zugleich erlaubt und mit einem Potentiostaten (VMP3 – Biologic) verbunden ist.¹¹⁸ Die Zellen wurden bei $I = 200$ mA bis 0,01 V entladen und bis

1,2 V vs. Li/Li^+ geladen. Der Halter wurde mittels eines sichtbaren Laserstrahls justiert. Der Röntgenstrahl, mit dem die Beugungsexperimente durchgeführt wurden, hatte eine Wellenlänge von $0,4312 \text{ \AA}$. Die Cagliotifaktoren wurden mit einem Siliciumstandard (NIST Standard) bestimmt. Nach dem Starten der elektrochemischen Testung wurde alle 10 min ein Diffraktogramm der Knopfzelle innerhalb von 30 Sekunden aufgenommen.

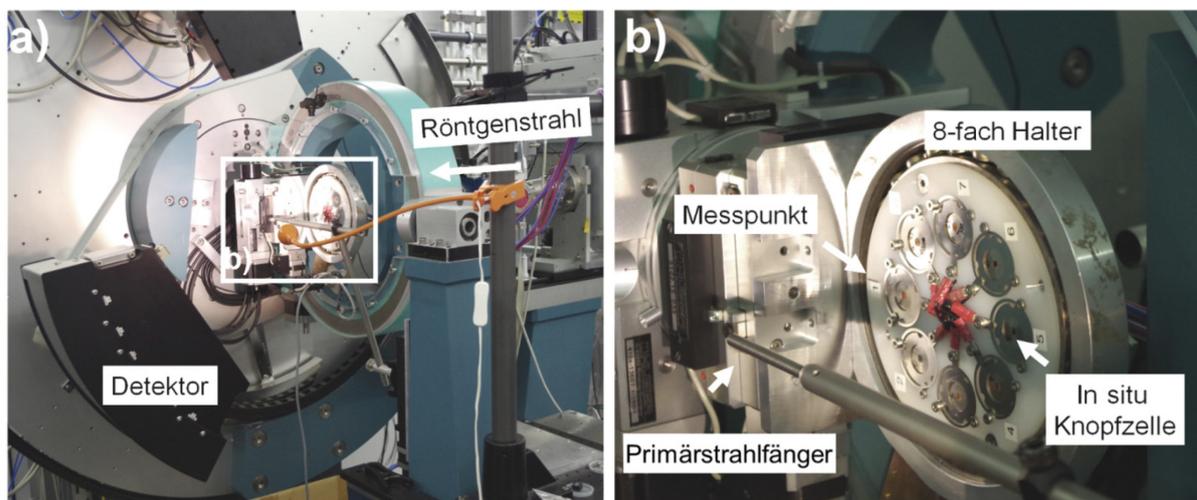


Abbildung 4.4: *In situ* XRD Messplatz an der MSPD, Synchrotron ALBA in Barcelona mit Kennzeichnung ausgewählter Komponenten.

4.3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine oberflächensensitive Technik und erlaubt die Analyse der chemischen Struktur und Zusammensetzung von wenigen Nanometern der Oberfläche. Das Prinzip beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, bei dem Photoelektronen aus den inneren Atomorbitalen eines Elements durch Röntgenstrahlen herausgelöst werden. Dadurch kommt es zum Austritt von Photoelektronen einer spezifischen Energie, die vom Element und dessen Bindungszustand abhängt. Die Technik ist damit ideal zur Bestimmung der *Solid-Electrolyte-Interface* auf dem Elektrodenmaterial.¹¹⁹ Zur Messung wurde ein 5600 CI Physical Electronics, Inc. (PHI) benutzt. Als Anregungsstrahl wurde die Mg $K_{\alpha 1}$ Quelle (350 W) mit einer Energie von $1253,6 \text{ eV}$ genutzt, was einer Informationstiefe von etwa 4 nm entspricht.¹²⁰ Die Durchlassenergie der Photoelektronen entsprach 29 eV bei einer Schrittweite von $0,1 \text{ eV}$ pro Messpunkt. Auf Monochromator oder Neutralisator wurde verzichtet. Elementkonzentrationen wurden über die Standard-Einzelementsensitivitätsfaktoren

berechnet. Um ein Tiefenprofil aufzunehmen, wurde die Oberfläche für 5 min mit einem 3,5 keV Breitstrahl aus Ar-Ionen abgetragen (Sputtern), was einem Abtrag von 15 nm, kalibriert auf SiO₂, entspricht. Die Auswertung der Daten wurde mit dem Programm MagicPlot durchgeführt. Eine lineare Untergrundsubtraktion und eine Gauß-Profilfunktion wurden angewandt. Die Intensitäten der einzelnen Spektren wurden auf 1 normiert. Für zyklisierte und luftempfindliche Proben wurde eine Transferkammer (PHI Model 04-110) zum XPS Gerät genutzt, um Luftkontakt auszuschließen.

4.3.4 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde verwendet, um den Gewichtsanteil von Silicium im Si-NP@C zu bestimmen. Die TGA wird aufgrund der einfachen Handhabung häufig zur routinemäßigen Bestimmung des Siliciumgehalts in Silicium-Kohlenstoff-Kompositen eingesetzt.⁷³⁻⁷⁴ Dabei wird der Umstand genutzt, dass Silicium-Nanopartikel in Sauerstoff bei hohen Temperaturen zu SiO₂ verbrennen, wohingegen der Kohlenstoff sich in Form von CO bzw. CO₂ verflüchtigt. Da beide Prozesse gleichzeitig stattfinden, kann nicht aus dem plötzlich auftretenden Masseverlust zwischen 400 °C und 600 °C auf den Kohlenstoffgehalt zurückgeschlossen werden. Stattdessen wird aus der Masse nach und vor der Verbrennung über nachfolgender Formel der Siliciumanteil m_{Si} berechnet:

$$m_{Si}(\%) = m_{SiO_2} \cdot \frac{w_{Si}}{m_{Si@C}} \cdot 100 \% \quad (4.3)$$

$$w_{Si} = \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}} = \frac{28,09 \text{ gmol}^{-1}}{60,1 \text{ gmol}^{-1}} = 0,467 \dots \text{Masseanteil von Silicium in SiO}_2$$

m_{SiO_2} ... Masse nach Verbrennung

$m_{Si@C}$... Masse vor Verbrennung

Für die thermogravimetrische Verbrennung wurde ein Netzsch Jupiter STA 449C benutzt. Die kontrollierte Verbrennung wurde in synthetischer Luft (25 % O₂/75 % N₂) bei 900 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min und einer Haltezeit von 10 min bei 900 °C durchgeführt.

Um die Präzision der TGA-Methode zu evaluieren, wurden verschiedene Si-NP@C-Komposite mit unterschiedlichem Kohlenstoffanteil durch Variation der Menge an Saccharose und der Ätzzeit hergestellt (vgl. Kapitel 4.1.3). Der Siliciumgehalt der Proben wurde sowohl mit TGA als auch mit Elementaranalyse bestimmt. Für die Elementaranalyse

wurde die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) verwendet. Dazu wurde das Silicium im Si-NP@C zunächst in konz. HNO_3/HF in einer Mikrowelle bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ aufgelöst. Anschließend wurde der Gehalt an Silicium in der Lösung gemessen, welcher direkt proportional zum Siliciumgehalt im Si-NP@C ist. Die ICP-OES wurde an einem Thermo Scientific IRIS Intrepid II XUV durchgeführt. In Abbildung 4.5 ist der Siliciumgehalt, bestimmt durch TGA und ICP-OES, von verschiedenen Si-NP@C-Proben dargestellt. Es wird deutlich, dass beide Verfahren ähnliche Ergebnisse liefern. Besonders bei Gehalten von 10 - 30 Gew.% Silicium kommen nahezu identische Ergebnisse raus. Bei höheren Gehalten sind Abweichungen von etwa 2 Gew.% Silicium zu beobachten. Es lässt sich nicht eindeutig aufklären, welche Methode die genaueren Werte liefert. Hohe Konzentrationen an SiO_2 im Si-NP@C führen zu Abweichungen bei der TGA-Methode. Bei ICP-OES kann eine unvollständige Auflösung der Siliciumverbindungen (z. B. SiC) zu Fehlern führen. Der wahre Wert liegt vermutlich im Mittel beider Methoden. Aufgrund des hohen Aufwands wurde auf die ICP-OES-Methode im weiteren Verlauf der Arbeit verzichtet.

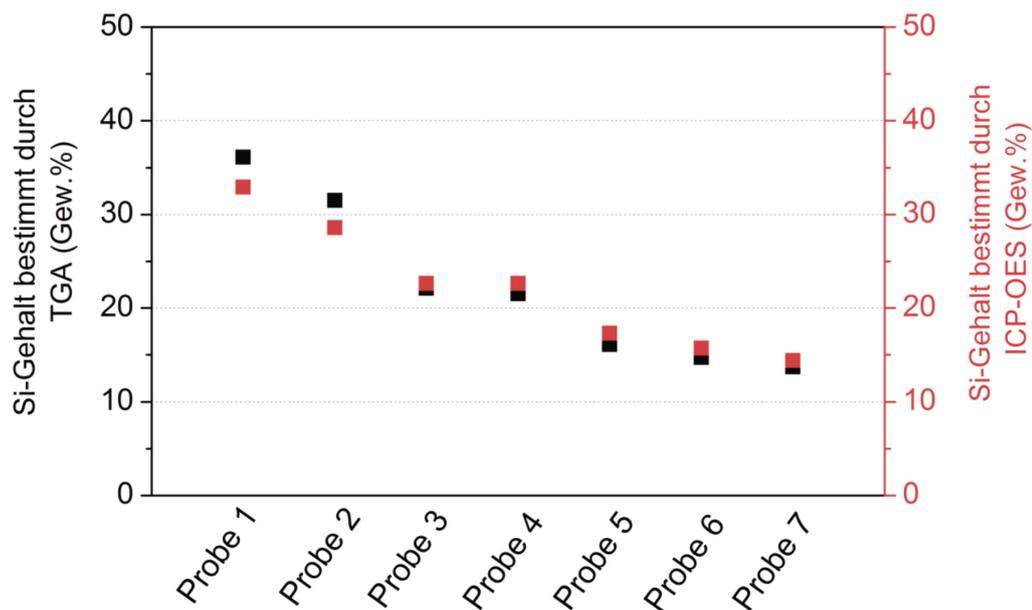


Abbildung 4.5: Bestimmung des Siliciumgehaltes (Gew.%) in verschiedenen Si-NP@C-Proben durch TGA und ICP-OES. Die Si-NP@C-Proben wurden mit unterschiedlichen Mengen an Saccharose beschichtet und verschieden lang geätzt, um den Siliciumgehalt im Kohlenstoff-Komposit zu ändern.

4.3.5 Stickstoffphysisorption

Durch die Stickstoffphysisorption kann, auf dem Prinzip der Adsorption von Stickstoffmolekülen an der Oberfläche eines Materials und der Ausbildung einer Monoschicht beruhend, die Oberfläche eines Materials bestimmt werden. Durch Kapillarkondensation in den Poren bestimmter Größe treten besondere Effekte bei der Desorption des Stickstoffs auf. Dadurch können Aussagen über Porengrößenverteilung und Porenvolumen getroffen werden. Für die Messungen wurde ein Quantachrome Quadrasorb SI Gerät genutzt. Alle Proben wurden vorher unter Vakuum entgast und bei 150 °C für 24 h getrocknet, um störende Wasserreste zu entfernen. Die spezifische Oberfläche wurde bei einem relativen Druck von $p/p_0 = 0,05 - 0,2$ mit der Multipunkt Brunauer-Emmett-Teller (BET) Methode berechnet.¹²¹ Das Porenvolumen wurde bei $p/p_0 = 0,97$ bestimmt. Die Porengrößenverteilung wurde mittels der "*Quenched Solid Density Functional Theory*" (QSDFT) mit einem hybrid Kernel für schlitzartige, zylindrische und sphärischen Poren zu den Adsorptionsästen von den dargestellten Isothermen berechnet.¹²²

4.3.6 Fouriertransformierte-Infrarotspektroskopie

Zur Charakterisierung des HSQs und der Si-NP wurde die Fouriertransformierte-Infrarotspektroskopie (FTIR) herangezogen. Diese erlaubt die qualitative Bestimmung von funktionellen Gruppen in einem Molekül bzw. Material durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung (hier mittlere Infrarotstrahlung mit einer Wellenzahl von 3000 – 600 cm^{-1}). Die absorbierte Strahlung einer bestimmten Wellenzahl ist spezifisch für bestimmte Schwingungen von Atomgruppen in einem Molekül. Die Untersuchungen wurden mit einem Thermo Scientific Nicolet 6700 mittels der abgeschwächten Totalreflektion (ATR) durchgeführt. Dazu wurde das Smart-Orbit-Modul genutzt. Die Intensitäten der Spektren wurden auf 1 normiert.

4.3.7 *Post mortem* Charakterisierung

Für Kapitel 5.2.3, 5.4.2 und 5.5 wurden die Swagelok- bzw. Knopfzellen nach dem vollständigen Zyklieren in der Handschuhbox unter Argonatmosphäre zerlegt und die delithiierten Siliciumelektroden separiert. Die Elektroden wurden zweimal mit je 2 ml DMC (BASF, Selectilyte) für LIB oder DOL (Sigma-Aldrich, > 99,9 %, wasserfrei) für Li-S-

Batterien gewaschen. Diese Prozedur erfolgte anschließend ein weiteres Mal mit 2 ml DMC bzw. DOL in einem Ultraschallbad (VWR USC100T) für 2 - 5 min. Für die Ultraschallbehandlung wurde ein Probengläschen mit Elektrode und Lösungsmittel gut mit Parafilm abgedichtet. Der Vorgang war notwendig, um Elektrolytbestandteile wie LiPF_6 , EC, FEC oder Li-TFSI komplett zu entfernen und damit eine Unterscheidung zwischen SEI-Komponenten und den Elektrolytbestandteilen mittels XPS zu ermöglichen. Nach der Ultraschallbehandlung wurden die Probengläschen über Nacht in der Handschuhbox stehen gelassen. Abschließend wurde das Lösungsmittel verworfen und der Feststoff für 30 min unter Vakuum getrocknet.

Für die REM und XRD Untersuchungen in Kapitel 5.4.3 wurden die Siliciumelektroden lediglich einmal mit 5 ml DMC gewaschen, um die strukturelle Unversehrtheit der Elektroden zu erhalten. Eventuell auftretende Elektrolytrückstände spielten hierbei eine untergeordnete Rolle, da keine oberflächensensitive XPS-Messungen durchgeführt wurden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Silicium-Nanopartikel

Zunächst wurden Silicium-Nanopartikel (Si-NP) verschiedener Größe hergestellt und für den Einsatz in Li-Ionen-Batterien untersucht. Die Aufklärung struktureller Veränderungen der Si-NP während der elektrochemischen De-/Lithiierung und der Einfluss der Siliciumpartikelgröße auf die elektrochemische Leistung sollen zum Verständnis der Degradation des Elektrodenmaterials beitragen. Als Motivation dieser Untersuchung dient ein Bericht von Cho *et al.*, welche über einen kritischen Durchmesser von Si-NP bei 5 - 30 nm berichtet haben. So existiert neben der kritischen Größe von 150 nm zur Verhinderung der Pulverisierung (Abbildung 3.9a) scheinbar ein zweiter kritischer Durchmesser für verbesserte elektrochemische Reversibilität. Die Beobachtung wird auf die erhöhte Oberflächenenergie und damit Reaktivität von kleinen Nanopartikeln zurückgeführt.¹²³ Der HSQ-Präkursor zur Herstellung der Si-NP wurde zunächst mittels Infrarotspektroskopie analysiert (Abbildung A3). Es werden die typischen O-Si-H-, Si-O-Si- und Si-H-Schwingungen bei $820 - 860 \text{ cm}^{-1}$, $1020 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ und 2250 cm^{-1} beobachtet und deuten auf eine erfolgreiche Polykondensation von Trichlorosilan mit Wasser hin.¹⁰³ Aus diesem Präkursor wurden drei verschiedene Chargen Si-NP mit verschiedener Partikelgröße durch Temperaturbehandlung bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Wie zu erwarten war, verschwinden die Si-H-Schwingungen nach der Temperaturbehandlung nahezu vollständig. Lediglich die Si-O-Si-Schwingungen bleiben übrig, da eine ausgeprägte SiO_2 -Matrix gebildet wurde. Durch Ätzen mit HF kann das SiO_2 entfernt und die Si-NP frei gesetzt werden.

5.1.1 Struktur und Morphologie

Zur Charakterisierung der Si-NP wurde TEM, XRD, FTIR-Spektroskopie und XPS durchgeführt. TEM-Hellfeldaufnahmen (Abbildung 5.1) zeigen monodisperse sphärische Partikel, deren Größe mit steigender Temperaturbehandlung zunimmt. Bei einer Temperatur von $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ werden Si-NP mit einem durchschnittlichen Durchmesser von $5,9 \text{ nm}$ beobachtet.

Diese Si-NP besitzen eine extrem große Oberflächenenergie und neigen zu starker Agglomeration, gut sichtbar in Abbildung 5.1a im Vergleich zu den anderen Temperaturen in Abbildung 5.1b/c.

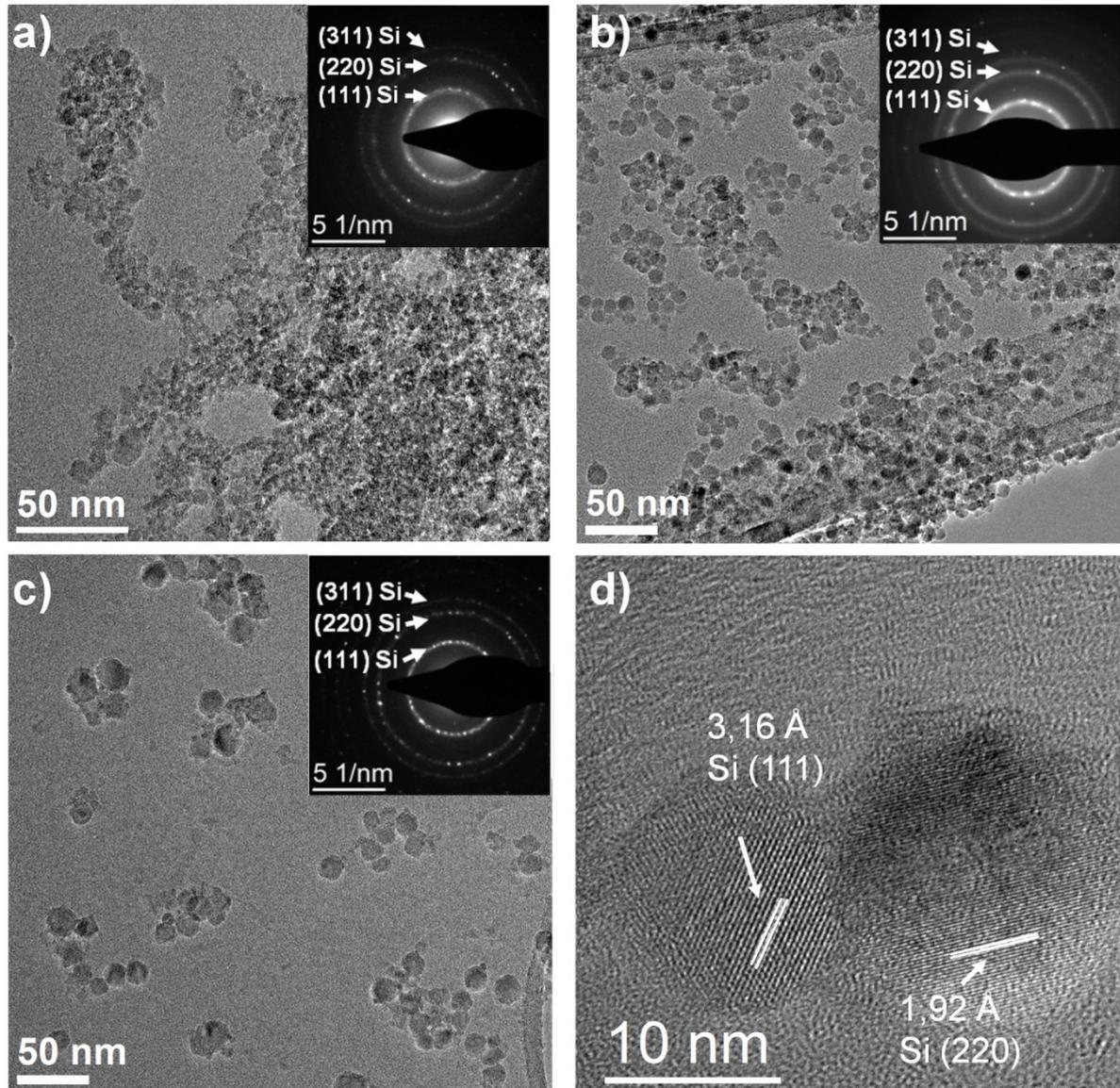


Abbildung 5.1: TEM-Hellfeldaufnahmen von Si-NP in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung bei a) 1100 °C, b) 1250 °C und c) 1300 °C mit Feinbereichsbeugungsbild (Einschiebung) von den abgebildeten Positionen. d) Hochauflösende Aufnahme zweier Si-NP aus c).

Durch ein Tensid könnte die Agglomeration verhindert werden, war jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.^{105, 107} Wird die Temperatur auf 1250 °C erhöht, steigt die durchschnittliche Größe auf 10,4 nm an. Daraus resultiert eine wesentlich kleinere Oberflächenenergie, wodurch die Si-NP bei der TEM gut separiert dargestellt werden können. Bei einer

Temperaturbehandlung von 1300 °C werden überwiegend Partikel einer durchschnittlichen Größe von 15,8 nm beobachtet. Selektive Elektronen-Feinbereichsbeugung (SAED) beweist, dass alle Si-NP im kristallinen Zustand sind, da die typischen Ringbeugungsmuster der (111), (220) und (311) Netzebenen der kubischen Siliciumkristallstruktur (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) beobachtet werden können. Eine hochauflösende Aufnahme von zwei repräsentativen Si-NP ist in Abbildung 5.1d zu sehen. Deutlich erkennbar sind zwei aggregierte Si-NP, von denen ein Partikel entlang der (111) Kristallebene und ein zweiter entlang der (220) Ebene orientiert ist. Die untersuchten Partikel bestehen aus einem Kristallit. Eine bevorzugte Lithiierung entlang von Korngrenzen innerhalb der Partikel, welche üblicherweise in hoher Konzentration in kommerziellen Si-NP auftreten und zu hohen Spannungen innerhalb des Partikels führen kann, ist demnach unwahrscheinlich.⁹⁷

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden angefertigt, um die Phasenreinheit der Probe und die durchschnittliche Kristallitgrößen der Si-NP aus TEM-Untersuchungen zu bestätigen. Die jeweiligen Diffraktogramme sind in Abbildung 5.2 (rot) dargestellt. Neben der Hauptphase des kubischen Siliciums (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$), sind geringe Anteile von SiC (Raumgruppe $F\bar{4}3m$) zu erkennen. Eine Rietveld-Verfeinerung auf Grundlage beider Strukturtypen wurde durchgeführt. Dadurch konnte ein SiC Anteil von weniger als 4 Gew.% berechnet werden. Das SiC resultiert möglicherweise aus der Reaktion von SiO₂ mit organischen Resten in dem HSQ Material. Die Kristallitgrößen (D_{XRD}) der Si-NP weisen einen sehr ähnlichen Trend auf, wie bereits mit dem TEM beobachtet. Diese nimmt mit steigender Temperatur zu und beträgt für die Probe bei 1300 °C etwa 13 nm, bei 1250 °C etwa 8 nm und bei 1100 °C etwa 3 nm. Zudem sind in der Probe, welche bei 1250 °C behandelt wurde, etwa 10 Gew.% von 60 nm großen Kristalliten enthalten. Die Ursache dafür ist unbekannt. Die Mehrheit der Si-NP besitzt jedoch einen einheitlichen Durchmesser. Die durchschnittliche volumetrische Kristallitgröße ist etwas kleiner als die Si-NP-Größe bestimmt durch die TEM (D_{TEM}). Der Unterschied lässt sich darauf zurückführen, dass die Si-NP an den Randbereichen keine Periodizität der Atome mehr aufweisen (siehe Abbildung 5.1d) und damit die Kristallitgröße kleiner als das Partikel selbst wird ($D_{\text{XRD}} < D_{\text{TEM}}$). Die Ergebnisse stimmen gut mit der Literatur überein. Hessel *et al.* haben durch ihre Synthese etwa 3 bis 20 nm große Si-NP bei einer Temperaturbehandlung des HSQ im Bereich von 1100 °C bis 1300 °C erhalten.¹²⁴

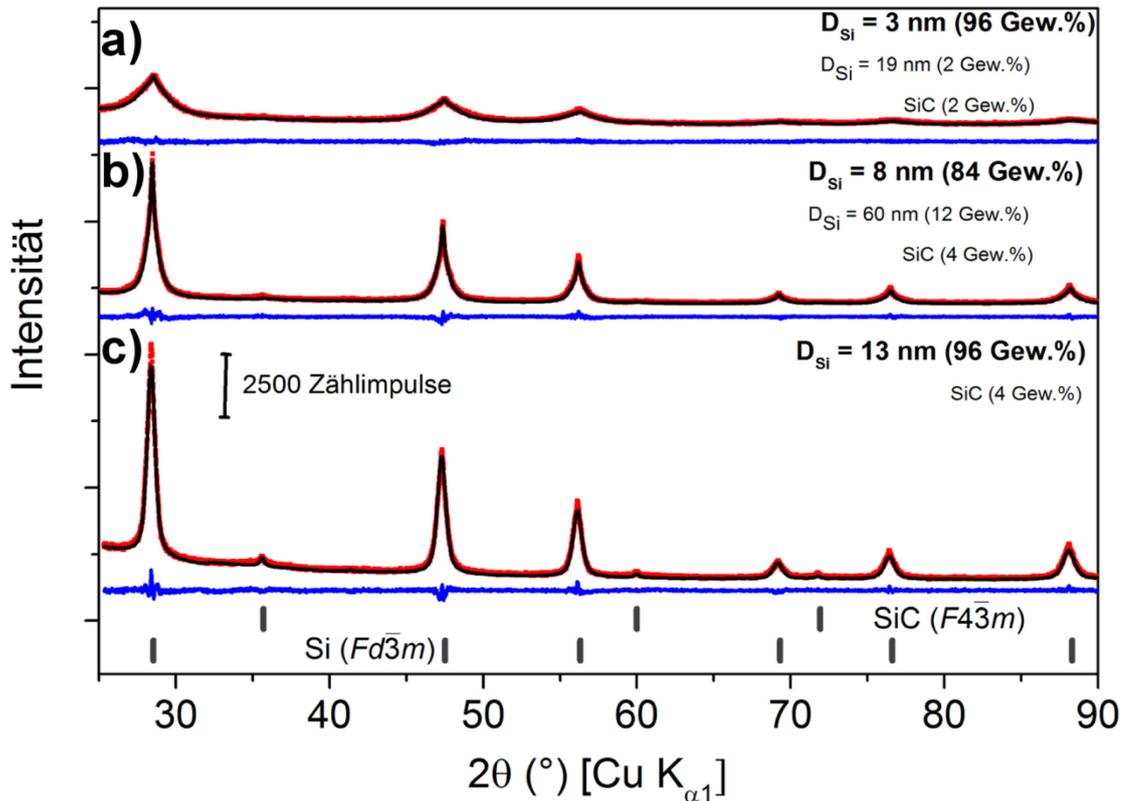


Abbildung 5.2: Röntgenpulverdiffraktogramme (rot) von Si-NP behandelt bei a) 1100 °C, b) 1250 °C und c) 1300 °C mit dazugehörigen berechneten Diffraktogrammen (schwarz) und der Differenzlinie (blau) für die Qualität der Berechnung. Die Bragg-Positionen der einzelnen Phasen sind als vertikale schwarze Striche gekennzeichnet.

Typischerweise oxidieren metallische und halbmolekulare Nanopartikel bei Kontakt mit Luft sehr schnell. Die vorliegenden Si-NP scheinen jedoch eine gewisse Umweltstabilität aufzuweisen. Laut Literatur sind diese Si-NP auf der Oberfläche Hydrid-terminiert (Si-H) und damit in einem stabilisierten Zustand.^{102,104} Dieses Erkenntnis kann mittels FTIR-Spektroskopie bestätigt werden. So werden bei 970 cm^{-1} und 2080 cm^{-1} die typischen Schwingungsbanden von H-Si-H und Si-H auf Si-NP sichtbar (Abbildung A3 - Si-NP).¹⁰² Jedoch werden zusätzlich auch Si-O-Si-Schwingung bei etwa $1000 - 1150\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, welche auf eine gewisse Oberflächenoxidation oder unvollständige Ätzung hindeuten. Eine quantitative Aussage ist mit FTIR-Spektroskopie jedoch nur bedingt möglich. Da die Si-NP nicht nur in Luft hergestellt, sondern auch in Luft zu fertigen Elektroden weiterverarbeitet wurden, kann es möglicherweise zu einer beträchtlichen Aufspaltung der Si-H-Bindungen und damit zu einer fortgeschrittenen Oxidation der Si-NP kommen. Dieser Sachverhalt wurde mittels XPS quantitativ untersucht. In Abbildung 5.3 ist die Bindungsenergie des Siliciums

(Si 2p Niveau) vor (a) und nach (b) der Verarbeitung zur Elektrode zu sehen. Bei einer Bindungsenergie von etwa 99,5 eV wird deutlich erkennbar, dass die Oberfläche der Si-NP unabhängig von der Partikelgröße zum größten Teil im elementaren Si⁰ Zustand¹²⁰ vorliegt. Es wurden hierbei je zwei Gaußfunktionen für den Si⁰ Zustand aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung des p-Orbitals verwendet. Oxidiertes Silicium (SiO_x und SiO₂) bei Bindungsenergien über 101 eV ist dagegen in deutlich geringerer Konzentration anwesend. Auch nach der Elektrodenpräparation in Luft kann nur etwa 1 – 2 % mehr an Oberflächenoxidation beobachtet werden, was im Fehlerbereich der XPS liegt. Damit kann der stabilisierte Zustand von Hydrid-terminierten Si-NP in oxidierender Atmosphäre bestätigt werden.¹⁰⁴ Eine Verarbeitung von reinen Si-NP in Luft ohne wesentliche Veränderung der Eigenschaften ist demnach möglich. Die kleineren Si-NP (hergestellt bei 1100 °C) weisen mit 24 % SiO_x/SiO₂ am Si 2p Spektrum eine etwas höhere Oberflächenoxidation auf, als größere Si-NP (hergestellt bei 1250 °C) mit 18 % SiO_x/SiO₂ am Si 2p Spektrum. Ursache ist wahrscheinlich die höhere Oberflächenenergie und damit eine gesteigerte Reaktivität kleinerer Partikel. Die Ergebnisse sind mit der Literatur übereinstimmend.¹²⁴ Durch Radikale werden die Si-H Bindungen mit der Zeit aufgebrochen und oxidieren zu Siliciumsuboxiden (SiO_x). Deshalb steigt die SiO_x-Konzentration leicht an. Es empfiehlt sich trotz der möglichen Verarbeitung in Luft eine Lagerung der Si-NP unter Schutzatmosphäre, so wie das auch in dieser Arbeit gehandhabt wurde.

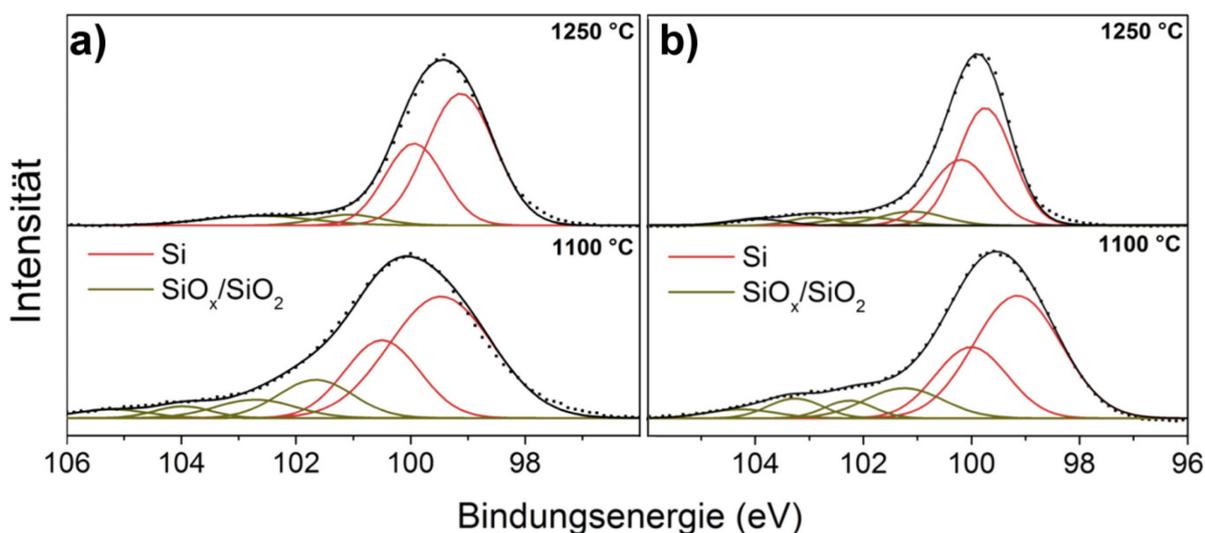


Abbildung 5.3: XP-Spektren des Si 2p Niveaus der Si-NP hergestellt bei 1100 °C und 1250 °C.

a) vor und b) nach der Elektrodenpräparation (referenziert auf 284,7 eV C-H).

5.2 Silicium-Nanopartikel in Lithium-Ionen-Batterien

5.2.1 Elektrochemische Charakterisierung

Der Siliciumanteil im Elektrodenmaterial wurde zunächst mit 80 Gew.% bewusst hoch gewählt, damit Veränderungen der Struktur und der Oberfläche der Si-NP deutlich sichtbar werden. Die Probenbezeichnungen und die wichtigsten strukturellen Eigenschaften der Si-NP sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung von wichtigen Eigenschaften der Si-NP in Abhängigkeit der Temperaturbehandlungen.

Probenname	Temperaturbehandlung (°C)	D_{TEM} (nm)	D_{XRD} (nm)
Si-NP_5	1100	5,9	3
Si-NP_10	1250	10,4	8
Si-NP_15	1300	15,8	13

Für LIB wird gewöhnlich ein carbonatbasierter Elektrolyt aus 1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1) genutzt und kommerziell unter dem Namen LP30 erhältlich.¹⁴ Dieser Elektrolyt wird auch in dieser Arbeit unter der gleichen Bezeichnung verwendet. In Abbildung 5.4 ist der Spannungsverlauf beim galvanostatischen Ent-/Laden zwischen 0.01 V - 1.2 V vs. Li/Li^+ (GCPL) gegen die Kapazität zu sehen. Bei der Entladung kommt es zur Lithiierung des Siliciums bzw. der Bildung von Li_xSi , wohingegen beim Laden Lithium aus der Struktur entfernt wird (Delithiierung). Bei der ersten Entladung (Abbildung 5.4a) von Si-NP tritt zunächst ein steiler Spannungsabfall mit steigender Ladung auf, was auf die Bildung der SEI auf Si-NP durch EC/DMC Zersetzung zurückgeführt werden kann und nur im ersten Entladevorgang signifikant auftritt.^{91, 125} Es folgt ein charakteristisches Plateau bei etwa 0.1 V vs. Li/Li^+ , welches durch das Aufbrechen der kristallinen Siliciumstruktur und die Bildung von amorphen Li_xSi durch Einlagerung von Lithium entsteht. Das Plateau ist charakteristisch für eine Zwei-Phasen-Reaktion und folgt aus der Gibb'schen Phasenregel:

$$F = K - P_S + N \quad (5.1)$$

F ... Anzahl der Freiheitsgrade

K ... Komponenten im System

P_S ... Phasen im System

N ... Variablen um das System zu beschreiben

In den vorliegenden Si-NP liegen mit Si und Li_xSi zwei Komponenten (K) während der Lithiierung vor. Da Temperatur und Druck bei der hier vorliegenden langsamen Reaktion konstant sind, wird N zu null.¹²⁶ Daraus folgen bei zwei Phasen (kristallin und amorph) null Freiheitsgrade und damit eine konstante Spannung. Die Plateaus treten bei Spannungen von etwa 0,1 V vs. Li/Li^+ unabhängig von der Partikelgröße auf. Geringfügige Unterschiede in der Lage der Plateaus sind auf Überspannungen zurückzuführen.

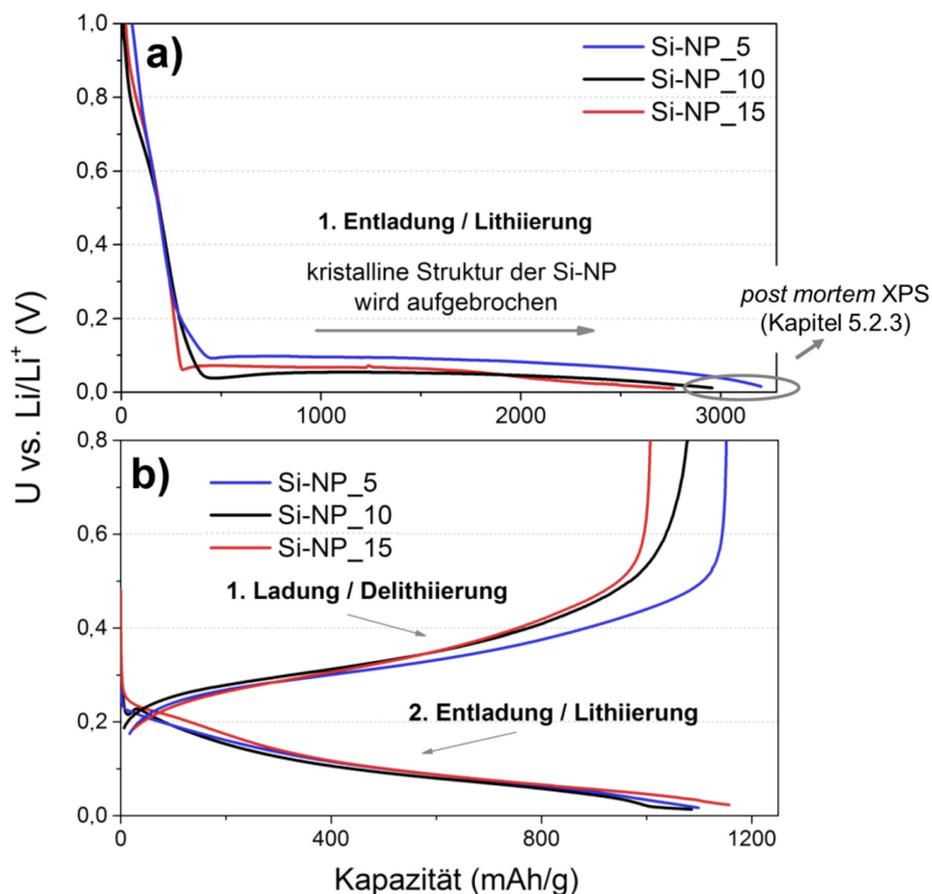


Abbildung 5.4: Galvanostatischer Spannungsverlauf der Si-NP a) beim 1. Entladen (mit Zeitpunkt der *post mortem* XPS-Messung anderer Zellen gleicher Bauart) und b) beim 2. Entladen und 1. Laden (Messbedingungen: 0,01 - 1,2 V vs. Li/Li^+ bei $I = 200 \text{ mA/g}$ mit LP30).

Beim Ladevorgang wird Lithium aus der Struktur der amorphen Li_xSi Partikel entnommen und das Elektrodenmaterial zu amorphen Silicium umgewandelt.^{46, 97} Da nun keine Zwei-Phasen-Reaktion von kristallin zu amorph auftritt, äußert sich der Ladevorgang als eine leichte Steigung im Spannungs-Kapazitäts-Diagramm (Abbildung 5.4b). In der zweiten Entladung tritt ebenfalls ein leichtes Gefälle unter 0,2 V vs. Li/Li^+ auf und damit ein unterschiedlicher Spannungsverlauf im Vergleich zur ersten Entladung (Abbildung 5.4b). Auch hier liegt der Grund in der Abwesenheit von kristallinem Silicium, da bereits durch die erste Entladung das kristalline Silicium vollständig amorphisiert sein sollte.⁴⁶ Die erste Entladungskapazität der Si-NP beträgt etwa 2900 - 3100 mAh/g unabhängig von der Partikelgröße. Davon entfällt ein beträchtlicher Teil auf die irreversible Bildung der *Solid-Electrolyte-Interface* (SEI) aus Elektrolytkomponenten, welcher bei Si-NP bis zu 40 % der ersten Entladungs- bzw. Lithierungskapazität betragen kann.^{91, 127} Die erste Delithierungskapazität beträgt unabhängig von der Partikelgröße etwa 1100 mAh/g und damit nur ca. 30 % vom theoretischen Wert für Silicium (3600 mAh/g mit $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ als höchste lithiierte Phase). Weiterhin ist die Coulomb-Effizienz (CE) im ersten Zyklus nur etwa 35 % und deutet auf hohe irreversible Reaktionen hin. Ein Hauptgrund dafür ist die bereits erwähnte Bildung der SEI auf den Si-NP. Weitere Gründe für die geringe Kapazität der Si-NP sind das inaktive SiC und das SiO_2 an der Oberfläche der Si-NP, welches im vorliegenden Spannungsbereich eine deutlich geringere Kapazität (≈ 300 mAh/g SiO_2) als Silicium besitzt.¹²⁸ Zudem könnte eine unvollständige Lithierung und Ausnutzung des Siliciums Ursache sein.⁹⁷ Durch die elektrisch isolierende und wachsende SEI, während der ersten Entladung, kann es zu einem Kontaktverlust individueller Partikel zum elektrischen Leiter kommen. Dadurch werden die Si-NP elektrochemisch inaktiv. Diese Sachverhalte werden in Kapitel 5.2.2 und 5.2.3 untersucht.

In Abbildung 5.5 ist die galvanostatische Zykluszahl gegen die Kapazität aufgetragen, um die Degradation der Si-NP während der Lithiumeinlagerung zu analysieren. Zunächst wird eine sehr geringe Zyklusstabilität der Si-NP deutlich und es treten beträchtliche Kapazitätsverluste bereits nach wenigen Zyklen auf. Jedoch gibt es einen deutlichen Trend zu erhöhter Stabilität mit kleinerer Partikelgröße. So weisen die kleinsten Si-NP mit etwa 5 nm Durchmesser die höchste Stabilität auf, gefolgt von jenen mit 10 nm bzw. 15 nm. Nach 20 Zyklen werden 290 mAh/g bei einem Durchmesser von 5 nm erreicht, wohingegen bei einem Durchmesser von 10 nm nur noch 140 mAh/g und 56 mAh/g bei 15 nm erzielt werden. Zudem kann die höchste CE bei den kleinsten Partikeln mit 5 nm Durchmesser beobachtet werden. Zwar ist

die CE zu Beginn noch am geringsten, wahrscheinlich aufgrund erhöhter Elektrolytzerersetzung zur Bildung einer stabilen SEI, in den nachfolgenden Zyklen jedoch weitaus höher als bei größeren Partikeln. Diese Beobachtung könnte auf eine stabilere SEI auf kleinen Si-NP zurückgeführt werden, die einen verbesserten Kapazitätserhalt erlaubt. Dieser Mechanismus wurde auch von Cho *et al.* postuliert.¹²³ Um die Degradationsursachen von Si-NP zu identifizieren und die bessere Reversibilität in Abhängigkeit der Partikelgröße genauer zu verstehen, werden *in situ* und *post mortem* Untersuchungen durchgeführt.

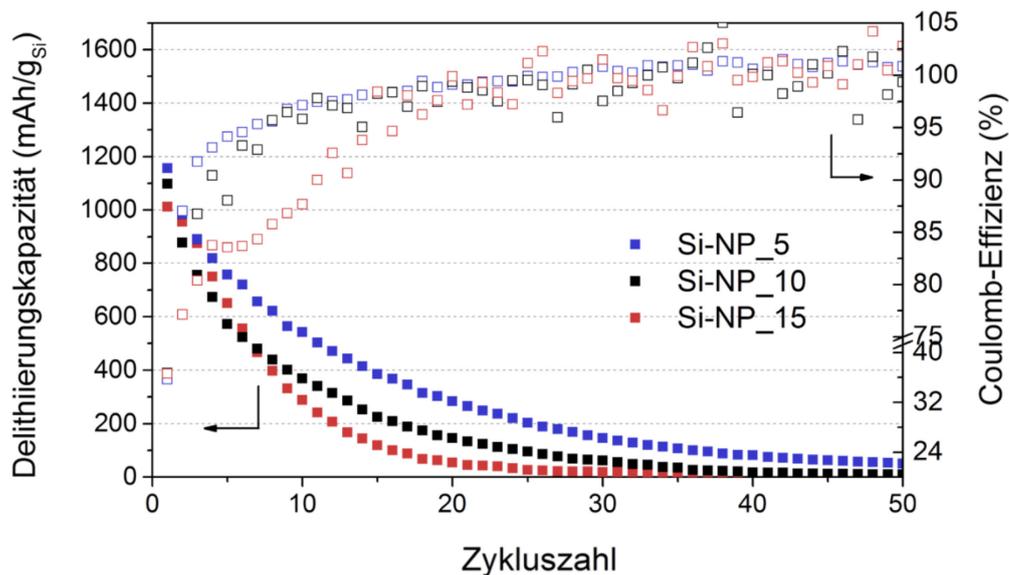


Abbildung 5.5: GCPL der Si-NP in Abhängigkeit der Partikelgröße (Messbedingungen: 0,01 - 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 200 mA/g mit LP30) .

5.2.2 *In situ* Strukturanalyse

Eine mögliche Degradationsursache von Silicium in LIB ist die Bildung der kristallinen Li₁₅Si₄ Phase am Ende der Lithiierung (Kapitel 3.3.4). Diese Phase kann zu hohen Spannungen in einzelnen Partikeln und damit zu Bruchstellen und zum elektrischen Kontaktverlust führen. Weiterhin könnte die unvollständige Umsetzung des Siliciums Ursache für eine geringe Kapazität sein. Um diese Sachverhalte zu untersuchen, wurden *in situ* XRD-Messungen am CELLS-ALBA Synchrotron durchgeführt. Damit kann der Zustand der Si-NP über die Dauer der elektrochemischen Lithiierung/Delithiierung zu jedem Zeitpunkt charakterisiert werden. *In situ* XRD ist damit eine leistungsfähige Charakterisierungsmöglichkeit von Materialien während des Einsatzes in einer Applikation.¹¹⁸

Für wiederaufladbare Batterien wird diese Technik deshalb bereits seit vielen Jahren erfolgreich eingesetzt, um ein besseres Verständnis der Abläufe in den Elektrodenmaterialien zu erzielen.^{46, 52, 129} In dieser Arbeit wurden Si-NP mit Durchmesser von 5 nm und 10 nm bei einer Stromrate von 200 mA/g in einer Zeit von etwa 16 h lithiiert und danach wieder delithiiert. Die Laderate wurde bewusst gering gewählt, damit metastabile Phasen die notwendige Zeit bekommen sich ausbilden zu können. Alle 10 min wurde ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen. Zunächst wird die Bildung der $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ Phase überprüft. In Abbildung 5.6 ist ein Ausschnitt der Ergebnisse als ein Wasserfall von Diffraktogrammen dargestellt, welche am Ende der Lithiierung bei etwa 100 - 50 mV vs. Li/Li^+ nach 14 h aufgenommen wurden. Nur bei diesem geringen Potential ist eine Bildung der kristallinen $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ Phase möglich.^{46, 52} $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ kristallisiert in einer kubischen Struktur mit der Raumgruppe $\bar{I}43d$ und einem Gitterparameter $a = 10.777 \text{ \AA}$.⁵² Der Ausschnitt des 2θ Winkels wurde so gewählt, dass mit 332 und 422 sehr starke Reflexe der kristallinen $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ Phase in Erscheinung treten sollten. Es wird deutlich, dass weder bei 5 nm noch bei den 10 nm Si-NP eine kristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ Phase bzw. die dazugehörigen Reflexe auftreten.

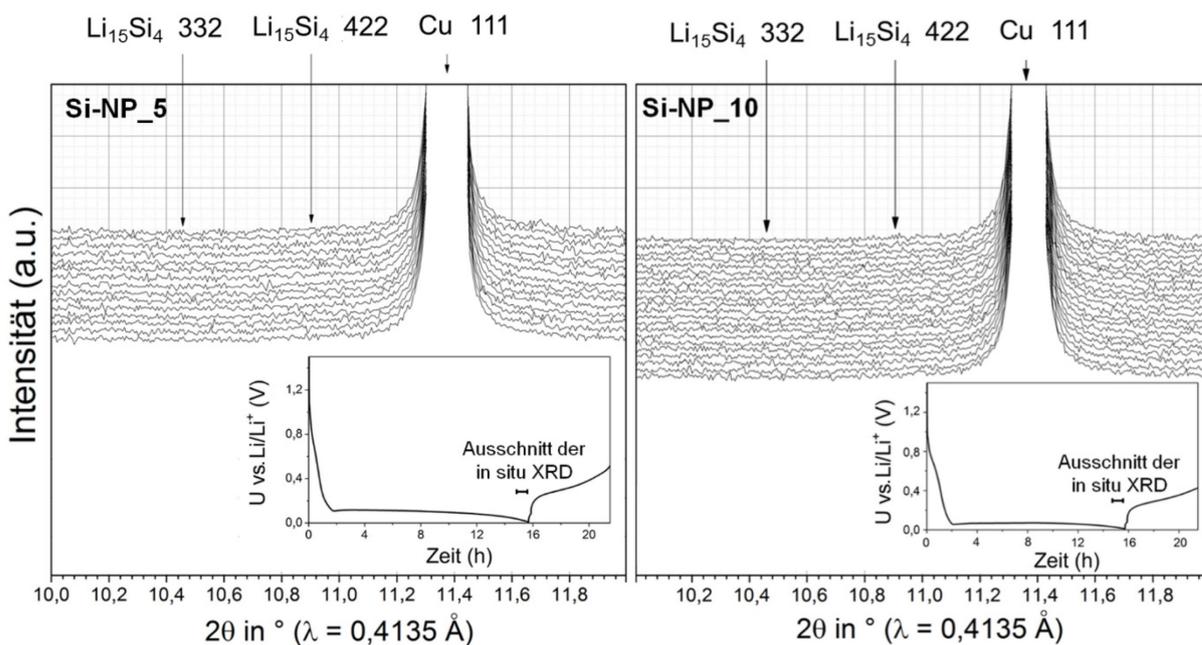


Abbildung 5.6: *In situ* XRD an Si-NP mit 5 nm (Si-NP_5) und 10 nm (Si-NP_10) Partikelgröße während des galvanostatischen Lithiervorganges ($I = 200 \text{ mA/g}$ mit LP30). Die dargestellten Diffraktogramme korrespondieren mit der Zeit zwischen 14 und 16 h der elektrochemischen Lithiierung (siehe Einschiebung). Der Ausschnitt wurde dem Bereich starker Reflexe der $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ Phase angepasst.

Der starke 111 Kupferreflex bei $11,35^\circ 2\theta$ stammt vom Stromableiter, auf dem die Si-NP befestigt sind. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Wang *et al.*, welche Si-NP mit etwa 50 - 100 nm Durchmesser untersucht haben, überein.⁹⁷ Auch hier wurde keine $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ Phase beobachtet. Andere Studien dagegen konnten kristallines $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ bei Si-NP bzw. Si-NW mit etwa 50 - 100 nm Größe nachweisen.^{47, 129} Dahn *et al.* untersuchten sowohl amorphe als auch kristalline Silicium-Dünnschichtstrukturen und beobachteten, dass amorphe Schichten weniger dazu neigen kristallines $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ auszubilden.^{46, 52} Die vorliegenden Si-NP sind nah am amorphen Zustand, denn die Periodizität der Netzebenen in den Kristalliten beschränkt sich auf extrem kleine Räume und ist kaum ausgeprägt (Abbildung 5.1), wie es typischerweise im amorphen Zustand der Fall ist. Daraus resultiert möglicherweise die Abwesenheit dieser Phase. Die Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Bildung von kristallinem $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ keine Ursache der Degradation in vorliegenden Si-NP darstellen kann. Folglich müssen für die kontinuierliche Abnahme der Kapazität mit fortschreitender Zykluszahl andere Phänomene verantwortlich sein.

In Abbildung 5.7 sind die Diffraktogramme der Si-NP im unterschiedlichen Lithiierungszustand mit dem Ausschnitt des stärksten 111 Reflexes der kubischen Siliciumstruktur zu sehen. Bei Si-NP_5 ist der Si 111 Reflex nicht sichtbar. Die Si-NP mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 10 nm erzeugen dagegen einen deutlich erkennbaren Si 111 Reflex. Mit Fortschreiten der Lithiierung von Si-NP_5 erscheinen erwartungsgemäß keine Veränderungen im Diffraktogramm, da die Siliciumkristallite nicht sichtbar sind. Die Amorphisierung der kristallinen Struktur von Si-NP_10 zu Li_xSi wird dagegen erkennbar, da die Intensität des Si 111 Reflex kontinuierlich mit der Lithiierung abnimmt. Interessanterweise ist am Ende der Lithiierung bei etwa 20 mV der Si 111 Reflex noch deutlich vorhanden. Die Intensität hat hier lediglich um etwa 25 % abgenommen und die Reflexintensität der großen Kristallite von bis zu 60 nm (vgl. Abbildung 5.2 Si-NP_10) ist nahezu konstant geblieben. Auch die 220 und 311 Reflexe des Siliciums verändern sich kaum. Laut Literatur sollte die kristalline Struktur komplett aufgebrochen werden und die Intensität des Si 111 Reflexes linear mit dem Lithiierungsgrad abnehmen.^{46, 129} Bei vorliegenden Daten muss jedoch beachtet werden, dass die gemessene Intensität der Reflexe keinesfalls den gesamten Bestand aller Siliciumkristallite in der Elektrode repräsentiert und die Reflexintensität teilweise im Untergrund verschwindet. So werden bei Si-NP_5 am Synchrotron keine Siliciumreflexe gemessen, obwohl am Labordiffraktometer deutliche Reflexe gezeigt werden konnten (Abbildung 5.2). Möglicherweise war zu wenig

Aktivmaterial auf der Elektrode. Dadurch könnten die Reflexe im ausgeprägten Untergrundsignal durch diverse Zellkomponenten verschwinden.

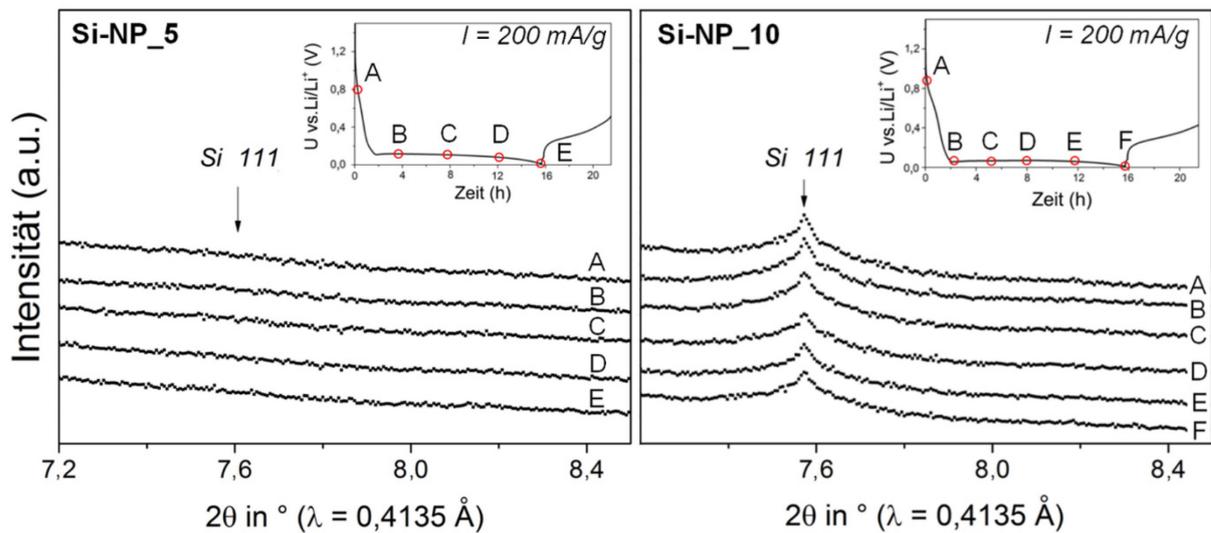


Abbildung 5.7: *In situ* XRD an Si-NP mit 5 nm (Si-NP_5) und 10 nm (Si-NP_10) Partikelgröße während des galvanostatischen Lithiierungsvorganges ($I = 200 \text{ mA/g}$ mit LP30). Die Diffraktogramme zu bestimmten Zeiten bzw. Lithiierungszuständen (siehe Einsatz oben rechts) mit dem Ausschnitt des Si 111 Reflexes sind abgebildet.

Aus den vorliegenden Daten wird geschlussfolgert, dass über die moderate Lithiierungsdauer von 16 h (entspricht einer Kapazität von 3200 mAh/g bei $I = 200 \text{ mA/g}$) eine unvollständige Einlagerung von Lithium in Silicium stattfindet. Besonders große Kristallite von bis zu 60 nm in Probe Si-NP_10 verweilen im kristallinen Zustand. Somit kann eine Teilnahme an der Lithiierung bzw. Lithiumeinlagerung ausgeschlossen werden.³⁹ Die unvollständige Umsetzung ist ein Grund dafür, dass nur etwa 1200 mAh/g von theoretisch 3600 mAh/g mit der ersten Delithiierung erreicht werden. Dies lässt auf eine schlechte elektrische Kontaktierung der Si-NP schließen. So bleiben wahrscheinlich auch kleinere Si-NP elektrochemisch inaktiv, da die geringe Delithiierungskapazität unabhängig von der Partikelgröße beobachtet wurde. Der fehlende elektrische Kontakt könnte ein wesentlicher Grund der unvollständigen Ausnutzung von Si-NP sein. Durch die starke Agglomeration der Si-NP (vgl. TEM Aufnahmen - Abbildung 5.1) kommt es zu einer ungenügenden elektrischen Kontaktierung. Die unvollständige Lithiierung von nanostrukturiertem Silicium wurde unlängst auch von Wang *et al.* beobachtet und scheint ein allgemeines Problem der Si-NP zu sein.⁹⁷ Nur durch eine extrem langsame Entladung ($t > 50 \text{ h}$) kann möglicherweise eine vollständige Lithiierung von Siliciumnanostrukturen erzielt werden. Diese Vermutung wird

durch die Ergebnisse von Ogata *et al.* bestätigt: Durch *in situ* NMR-Spektroskopie wurde eine unterschiedliche Phasenbildung in Abhängigkeit der Lithiierungsgeschwindigkeit von Si-NW beobachtet.¹³⁰

5.2.3 Die Zusammensetzung der *Solid-Electrolyte-Interface*

Post mortem Untersuchungen zielen darauf ab, die chemische Zusammensetzung und Struktur der *Solid-Electrolyte-Interface* (SEI) auf den Si-NP in Abhängigkeit der Partikelgröße zu charakterisieren. Erkenntnisse über den Zustand der SEI können Aufschlüsse über die unterschiedliche elektrochemische Reversibilität und Effizienz geben und damit Rückschlüsse auf Degradationsmechanismen liefern. Zunächst wurden Si-NP mit 5 und 10 nm Durchmesser unter gleichen Bedingungen wie in Abschnitt 5.2.1 lithiiert und anschließend mittels XPS untersucht. Die Elementverteilung der Si-NP-Elektroden ist in Tabelle 5.2 abgebildet.

Tabelle 5.2: Elementare Zusammensetzung (At.%) der Oberfläche von Si-NP aus XPS-Messungen nach einer Entladung (bis 0,01 V vs. Li/Li⁺ bei I = 200 mA/g in LP30) mit und ohne Oberflächenbehandlung durch Ar-Ionenabtragung (Sputtern). Wasserstoff wurde nicht berücksichtigt, da durch XPS nicht nachweisbar.

	Si-NP_5		Si-NP_10	
	<i>unbehandelt</i>	<i>nach Sputtern</i>	<i>unbehandelt</i>	<i>nach Sputtern</i>
Si	0	0,8	0,4	1,3
C	31,1	17,6	26,5	12,6
O	40,4	36,1	34,2	30,5
F	4,7	4,6	3,1	2,8
P	0	0	0	0
Li	23,9	41	35,9	52,8
Σ	100	100	100	100
C/O	0,8	0,5	0,8	0,4

In beiden Proben ist die Siliciumkonzentration sehr gering bis nicht detektierbar, jedoch mit 0,4 At.% Si bei größeren Si-NP (10 nm) etwas höher. Aufgrund der maximalen Informationstiefe von 4 nm, kann auf eine SEI von mindestens 4 - 5 nm Dicke geschlossen werden. Die SEI ist vermutlich dicker auf kleineren Si-NP (5 nm) aufgrund der geringeren Siliciumkonzentration, welche auf einen höheren SEI Anteil hindeutet. Philippe *et al.* haben etwa 0,4 At.% Si durch XPS auf Si-NP von 50 - 100 nm Durchmesser nach der ersten

Entladung unter ähnlichen Bedingungen detektiert, was dem Gehalt von Probe Si-NP_10 entspricht und auf eine ähnliche SEI Dicke hindeutet.⁹¹ Jedoch kann der Bindungszustand von Silicium aufgrund des schwachen Signal/Rausch-Verhältnisses hier nicht analysiert werden. Nach dem Beschuss der Elektrode mit Ar-Ionen (Sputtern), um ca. 15 nm der Oberfläche zu entfernen, kann in beiden Proben, wie zu erwarten, mehr Silicium detektiert werden. Es wird deutlich mehr Silicium bei einer Partikelgröße von 10 nm als bei 5 nm detektiert, vermutlich weil eine dünnere SEI in Probe Si-NP_10 vorliegt.

Das C/O-Verhältnis ist mit 0,8 in beiden Fällen vergleichbar gering und resultiert aus hohen Anteilen von organischen Zersetzungsprodukten aus EC und DMC, den Hauptbestandteilen des vorliegenden Elektrolyts. Diese Zersetzungsprodukte können durch die Bindungsenergie des Kohlenstoffs im C 1s Spektrum (Abbildung 5.8a) bestimmt werden. So werden typische anorganische als auch semi-organische Lithiumsalze als Zersetzungsprodukte von EC und DMC bei etwa 286 eV bis 290 eV sichtbar, wie z. B. Li_2CO_3 , $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$, $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ und CH_3OLi .¹²⁵ Diese Verbindungen entstehen auf allen Anodenmaterialien, die in carbonatbasierten Elektrolyten für LIB eingesetzt werden.

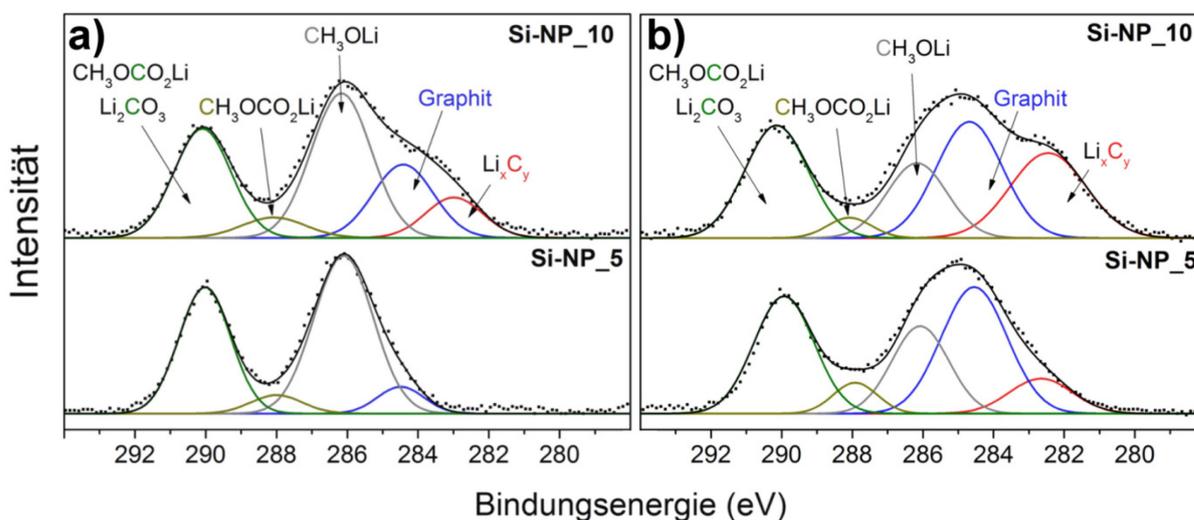


Abbildung 5.8: XP-Spektren des C 1s Niveaus der Si-NP_5 und Si-NP_10 Elektroden nach der ersten Entladung (bis 0,01 V vs. Li/Li^+ bei $I = 200 \text{ mA/g}$ in LP30). a) vor und b) nach dem Sputtern mit ca. 15 nm Oberflächenentfernung (referenziert auf 685,5 eV LiF).

Interessanterweise ist der Graphit/Kohlenstoff vom Leitadditiv bei 284,5 eV in Probe Si-NP_10 deutlich erkennbar, während bei Probe Si-NP_5 kaum Graphit auftaucht. Dieses Resultat verdeutlicht nochmals, dass die SEI auf Si-NP mit 5 nm Partikelgröße deutlich dicker sein muss, da hier das Kohlenstoffsignal von der ausgeprägten SEI des Siliciums überdeckt

wird. Nach Entfernung von ca. 15 nm der Oberfläche durch Sputtern wird in beiden Proben deutlich mehr Graphit/Kohlenstoff und lithiiertes Kohlenstoff (Li_xC_y) sichtbar, jedoch aufgrund der dünneren SEI deutlich höhere Anteile bei 10 nm Si-NP als bei 5 nm Si-NP (Abbildung 5.8b). Der lithiierte Kohlenstoff resultiert überwiegend aus der Interkalation von Lithium im Graphit bzw. dem Leitadditiv.¹¹⁹ Es wird kein Phosphor detektiert und die geringen Fluorkonzentrationen können im Wesentlichen auf den Binder (PVDF) zurückgeführt werden. Dies wird aus der Lage des absoluten Intensitätsmaximums bei 687,5 eV im F 1s Niveau (Abbildung A4) deutlich, charakteristisch für CF_x -Gruppen im PVDF. Es tritt nur eine geringe Intensität bei 685,5 eV für LiF in Erscheinung. Aus diesen Gründen kann die Zersetzung von LiPF_6 (Leitsalz) nach der ersten Entladung vernachlässigt werden.

Weitere wichtige Erkenntnisse können aus der Bindungsenergie des 1s-Orbitals des Sauerstoffes (Abbildung 5.9a) gewonnen werden. Erkennbar ist die Verbindung Li_xSiO_y bei etwa 530,5 eV, die laut Philippe *et al.* wahrscheinlich als Li_4SiO_4 vorliegt.⁹¹

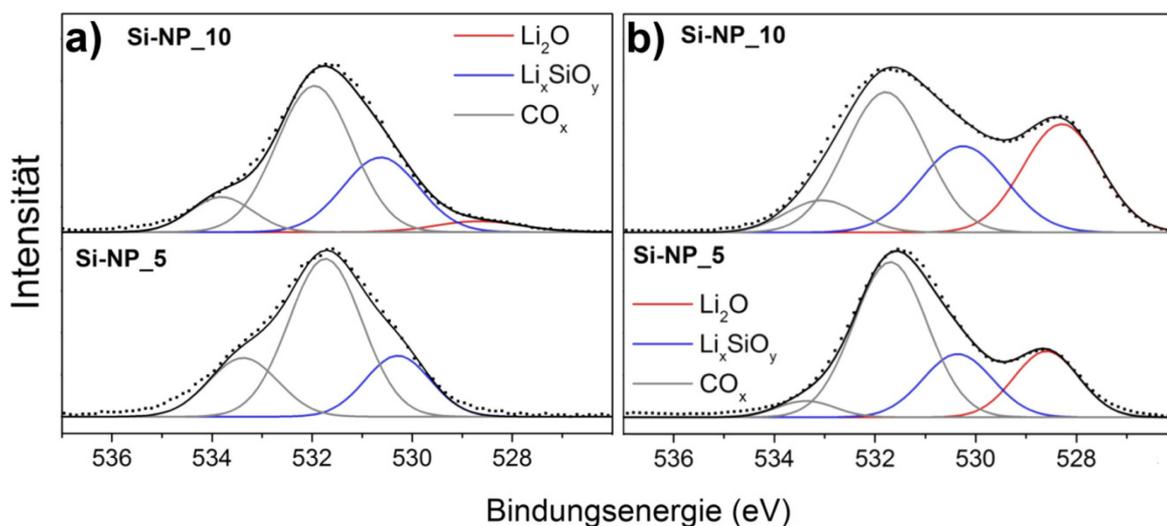


Abbildung 5.9: XP-Spektren des O 1s Niveaus der Si-NP_5 und Si-NP_10 Elektroden nach der ersten Entladung (bis 0,01 V vs Li/Li^+ bei $I=200$ mA/g in LP30). a) vor dem Sputtern und b) nach dem Sputtern mit ca. 15 nm Oberflächenentfernung (referenziert auf 685,5 eV LiF).

Zudem werden Li_2O bei etwa 528,5 eV und diverse organische Verbindungen (CH_xO_y), typischerweise bei rund 532 eV, sichtbar.⁹¹ Li_2O ist besonders gut zu identifizieren, da nur wenige Verbindungen in Frage kommen, die eine solch geringe Bindungsenergie des Sauerstoffatoms aufweisen. Der Li_2O Peak ist in Probe Si-NP_10 gut erkennbar, wohingegen in der Probe Si-NP_5 kaum bis gar kein Li_2O beobachtet wird. Nach Entfernen von 15 nm der

Oberfläche durch Sputtern (Abbildung 5.9b), wird in beiden Proben wesentlich mehr Li_2O beobachtet. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass Li_2O teilweise auch durch beschießen mit hochenergetischen Ar-Ionen von Li_2CO_3 und LiOH (3,5 keV) entstehen kann. Jedoch wird in Kapitel 5.4.2 gezeigt, dass dieser Anteil hier vernachlässigt werden kann. Sowohl Li_2O als auch Li_4SiO_4 sind laut Fachliteratur Reaktionsprodukte der oberen SiO_2 -Schicht auf Si-NP mit dem Elektrolyt, gemäß den Gleichungen 5.2 und 5.3: ⁹¹⁻⁹²



Diese Reaktionen können anhand der vorliegenden Ergebnisse bestätigt werden. Die Beobachtung von Li_2O lässt demnach Rückschlüsse auf die Dicke der SEI zu, da Li_2O nur an der Schnittstelle von Si-NP und SEI vorkommen kann. In der Probe Si-NP_10 wird wesentlich mehr Li_2O detektiert und folglich ist die SEI auf größeren Si-NP dünner. Diese Erkenntnis konnte bereits durch die Lage der Bindungsenergie des Kohlenstoffes und durch den Siliciumanteil bestätigt werden.

5.2.4 Schlussfolgerungen

Aus den *in situ* XRD und *post mortem* XPS-Untersuchungen an Si-NP in Verbindung mit elektrochemischen Messungen können folgende Rückschlüsse gezogen werden:

- a) Die SEI auf Si-NP mit 5 nm Durchmesser ist dicker und stabiler als auf größeren Si-NP. Diese Erkenntnis konnte bisher nicht bewiesen werden und stellt eine wesentliche Neuheit dieser Arbeit dar.¹²³
- b) Initiale Reaktionsprodukte, wie Li_2O und Li_xSiO_y , konnten nachgewiesen werden und bestätigen somit die Beobachtungen anderer kürzlich erschienenen Studien.⁹⁰⁻⁹²
- c) Eine Degradation von Si-NP unter ca. 20 nm Durchmesser aufgrund der Bildung einer metastabilen kristallinen $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ Phase kann durch *in situ* XRD-Messungen ausgeschlossen werden.
- d) Die Hauptursache der Degradation ist ein schlechter elektrischer Kontakt zu den aktiven Si-NP im Elektrodenmaterial, welcher nicht an die Si-NP mit starker Volumenänderungen während der Lithiierung/Delithiierung angepasst ist. So ist der Einfluss der SEI bei

die wachsende SEI auf Si-NP früher oder später zu einem Kontaktverlust zwischen den Leitadditivpartikeln, auch bei wesentlich erhöhter Konzentration und damit zu einer unverändert hohen Degradation.

In Abbildung 5.11b ist das galvanostatische Zyklusverhalten von Si-NP₅ mit geringem (10 Gew.%) und hohem Anteil (40 Gew.%) Leitadditiv dargestellt. Zunächst wird deutlich, dass die Ausnutzung mit Erhöhung des Leitadditives wesentlich verbessert ist. Es werden nun etwa 2000 mAh/g_{Si} mit 40 Gew.% Super P Li erreicht, statt bisher 1200 mAh/g_{Si}. Die Reversibilität verhält sich jedoch sehr ähnlich und ist nahezu unabhängig vom Kohlenstoffgehalt. Es tritt in beiden Fällen bereits nach 25 Zyklen ein Kapazitätsverlust von 70 – 80 % auf. Das schlichte Erhöhen des Leitadditivs stellt somit keine befriedigende Lösung des Problems dar.

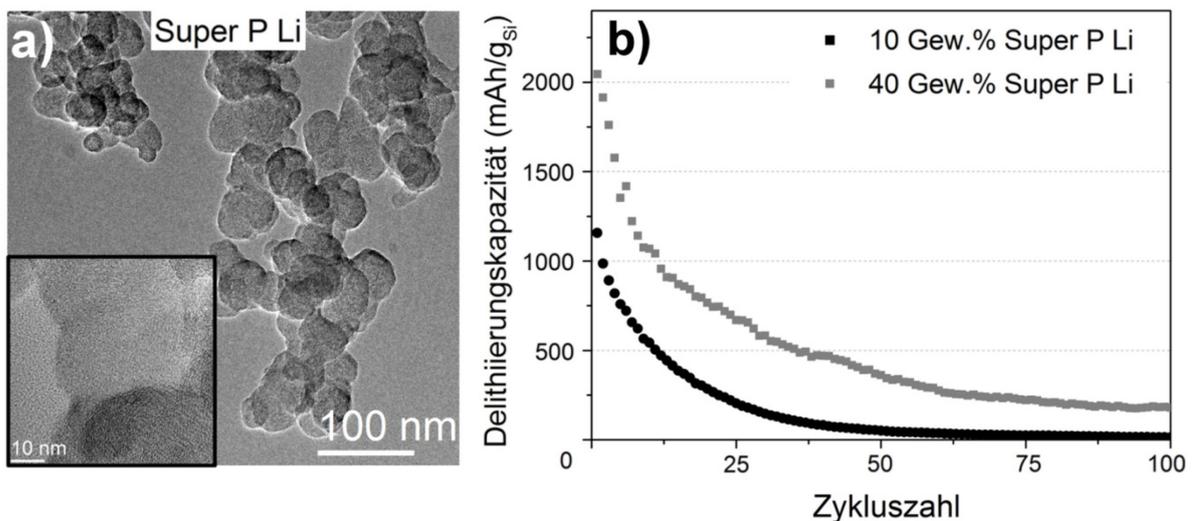


Abbildung 5.11: a) TEM-Hellfeldaufnahmen vom Leitadditiv (Super P Li) mit einer eingeschobenen hochauflösenden Aufnahme und b) GCPL von Si-NP₅ mit 10 Gew.% und 40 Gew.% Super P Li in der Elektrode (Messbedingungen: 0,01 – 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 250 mA/g in LP30).

5.3 Silicium-Nanopartikel im porösen Kohlenstoff

Teilergebnisse des folgenden Abschnittes wurden in der Fachzeitschrift *Chemistry of Materials* (2015, Vol. 27, S. 37 – 43) vorab publiziert.

5.3.1 Motivation und Synthese

Um die elektrochemische Reversibilität und den genutzten Anteil an Si-NP zu erhöhen, haben sich hohle Kohlenstoffstrukturen bzw. poröse Kohlenstoffe, in denen Si-NP eingelagert sind, als hervorragendes Elektrodendesign herausgestellt.^{70, 74, 76-77, 131} Die elektrisch leitfähige Kohlenstoffhülle stellt zum einen eine exzellente elektrische Kontaktierung der Si-NP dar. Zum anderen bewirkt der Hohlraum, dass sich das Silicium während des Lithierens ausdehnen kann, ohne dass die wichtige Kohlenstoffhülle aufplatzt und damit der elektrische Kontakt verloren geht. Der in dieser Arbeit gewählte Syntheseansatz zur Herstellung von Si-NP, bietet eine ausgezeichnete Grundlage, um dieses Anodendesign zu realisieren. So muss nur ein weiterer Prozessschritt eingeführt werden, damit die Si-NP eine hohle und poröse Kohlenstoffhülle erhalten. Dazu wird eine Beschichtung mit Kohlenstoff auf dem Si-NP@SiO₂-Komposit aufgebracht (Abbildung 5.12) und erst dann die Si-NP von der SiO₂-Matrix durch eine Flusssäurebehandlung (HF-Ätzen) freigesetzt.

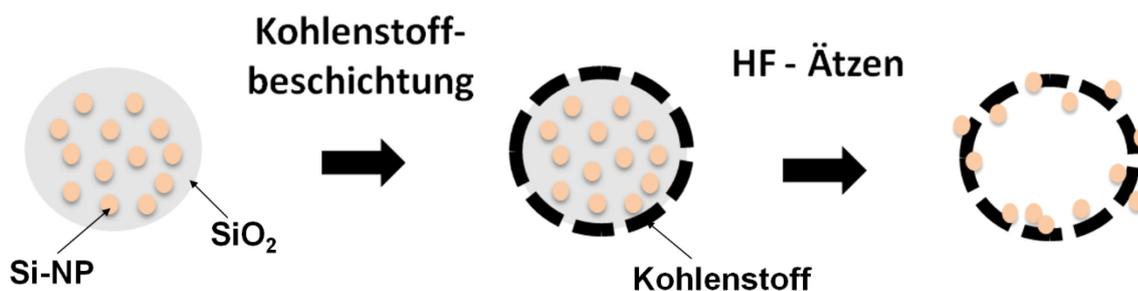


Abbildung 5.12: Schema zur Herstellung von Si-NP@C.

Vorteilhafterweise diffundiert die Flusssäure sehr leicht durch den Kohlenstoff hindurch und löst das SiO₂ auf. Das Verfahren wird standardmäßig zur Herstellung poröser Kohlenstoffe verwendet. Dabei werden SiO₂-Nanopartikel oder periodisch angeordnete SiO₂-Strukturen, wie SBA-15 oder MCM, als Harttemplate genutzt und mit Kohlenstoff beschichtet. Anschließend wird das SiO₂ durch HF aufgelöst und der poröse Kohlenstoff bleibt erhalten.¹³²

5.3.2 Struktur und Morphologie

Aus Kapitel 5.2 gehen Si-NP mit 5 nm (entsprechend einer Temperaturbehandlung von etwa 1100 °C) als optimale Partikelgröße für höchste Reversibilität hervor. Deshalb wurde diese Temperatur zur Bildung der Si-NP aus HSQ in allen weiteren Untersuchungen angewendet. Es wurden zwei verschiedene Generationen von Si-NP@C hergestellt, die sich in der Herstellung des HSQ-Präkursors und dem Ätzverfahren mit Flusssäure unterscheiden. Das Material der ersten Generation (Si-NP@C_Gen1) wird über einen HSQ hergestellt, welches durch eine Polykondensation von HSiCl_3 mit Wasser in Gegenwart eines Tensides (Pluronic P123) synthetisiert wurde. Mit Hilfe des Tensides sollte eine hohe Oberfläche des Kohlenstoffgerüsts erzeugt werden, um somit eine verbesserte elektrische Kontaktierung der Si-NP zu ermöglichen. Es wurde das gleiche Ätzverfahren verwendet, wie für die Herstellung der reinen Si-NP. Zur Herstellung des Materials der zweiten Generation (Si-NP@C_Gen2) wurde auf das Tensid verzichtet und ein milderes Ätzverfahren angewendet, um den Siliciumanteil im Kohlenstoff-Komposit zu erhöhen.

Zunächst wird das Material der ersten Generation durch verschiedene elektronenmikroskopische Verfahren (REM/TEM) charakterisiert. Die Morphologie des temperaturbehandelten HSQ ist in Abbildung 5.13a durch ein REM-Bild im Sekundärelektronenkontrastmodus (SE) dargestellt. Es werden Kugeln sichtbar, deren Durchmesser im Bereich von 50 - 200 nm liegen. In diesen Kugeln sind Si-NP in einer SiO_2 -Matrix eingebettet, bildhaft dargestellt in Abbildung 5.12 (links).¹⁰⁶ Nach der Kohlenstoffbeschichtung durch die Carbonisierung von Saccharose und anschließender Ätzung mit konzentrierter Flusssäure wurde das finale Si-NP@C_Gen1 erhalten. Durch REM (Abbildung 5.13b) werden im SE-Kontrast stark agglomerierte und zusammengewachsene Kohlenstoffkugeln von etwa 50 - 200 nm Durchmesser beobachtet. Sowohl eine Elementenkarte von Silicium und Kohlenstoff des Ausschnittes im SE-Kontrast als auch ein daraus resultierendes EDX-Spektrum sind in Abbildung 5.13c/d dargestellt. Aus der Elementenkarte geht hervor, dass die Kugeln in der Tat aus Kohlenstoff (grün) bestehen, in denen fein verteilt Silicium (rot) vorliegt. Das EDX-Spektrum zeigt deutlich, dass fast nur Kohlenstoff und Silicium im Si-NP@C vorhanden sind. Geringe Konzentrationen von Fluor sind auf einen unvollständigen Waschvorgang nach dem Ätzen zurückzuführen. Das

Auftreten von Sauerstoff resultiert aus der Oberflächenoxidation des Siliciums und von adsorbiertem Sauerstoff im Kohlenstoffgerüst.

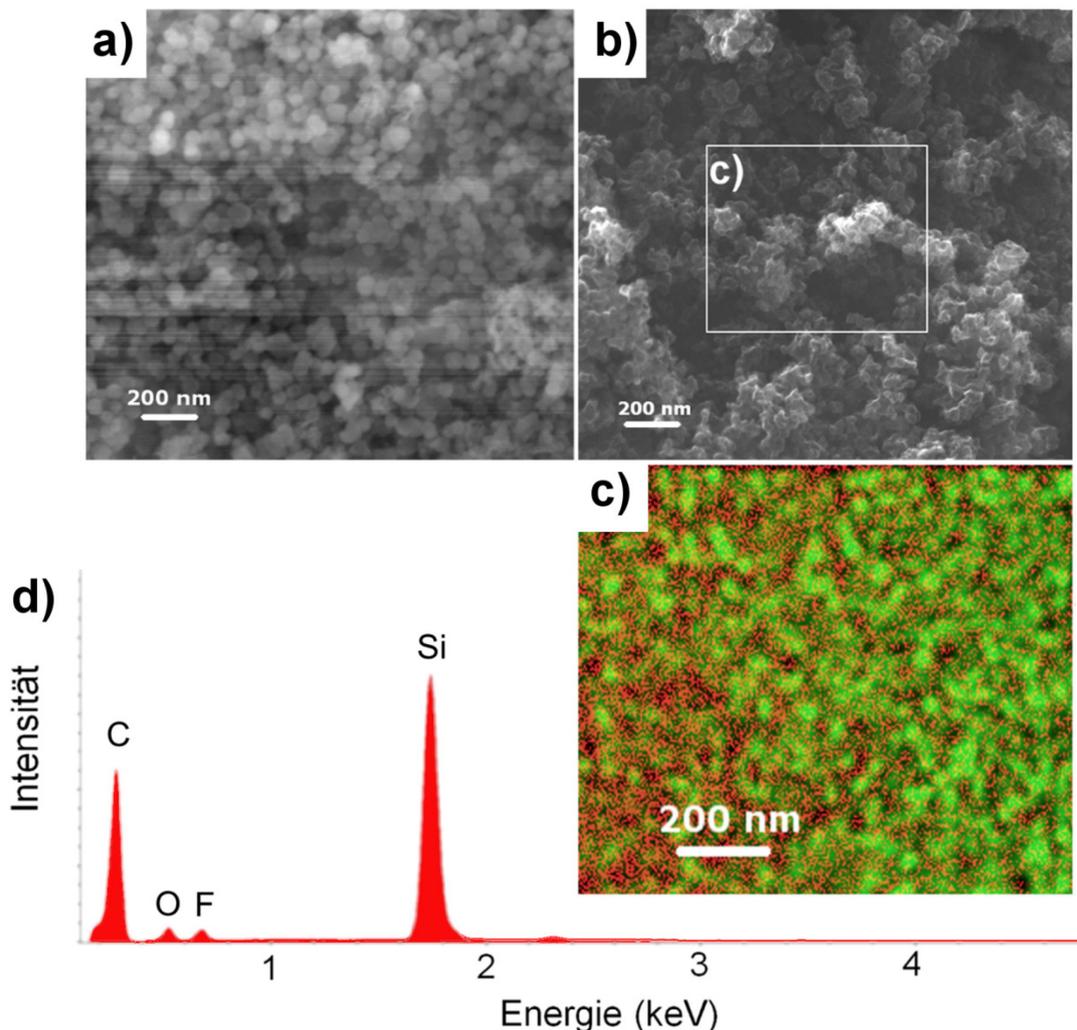


Abbildung 5.13: REM Analyse von Si-NP@C_Gen1: a) SE-Bild des HSQ nach Behandlung bei 1100 °C, b) SE Bild nach Kohlenstoffbeschichtung und Ätzung, c) eine Elementkarte des SE Bildes von (b) mit Si (rot) und C (grün) und d) das dazugehörige EDX-Spektrum.

Die Hohlraumstruktur des Kohlenstoffgerüsts, die Porengrößenverteilung und die Lage der Si-NP im Kohlenstoffgerüst wurden mittels TEM charakterisiert. In Abbildung 5.14a sind mehrere Kohlenstoffkugeln aneinandergereiht und durch die Synthesebedingungen zusammengewachsen. Aus den Aufnahmen geht hervor, dass die unter dem REM beobachteten Kohlenstoffkugeln hohl und teilweise geöffnet sind, vermutlich als Folge des intensiven Ätzprozesses und der unvollständigen Beschichtung mit Saccharose. Aus dem eingeschobenen Elektronenbeugungsbild (SAED) lässt sich schlussfolgern, dass sehr kleine Si-NP in den Kohlenstoffkugeln vorliegen müssen. Die breiten Ringe im Beugungsbild lassen

sich auf die kubische Struktur von Silicium (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) und sehr kleine, zufällig orientierte Kristallite zurückführen. Im Vergleich zu Si-NP_5 (Abbildung 5.1a) tritt eine deutlichere Verbreiterung der Reflexringe im Elektronenbeugungsbild auf, welche auf kleinere Kristallite in Si-NP@C_Gen1 hindeutet. Hochauflösende Aufnahmen (Abbildung 5.14b) von diesen Si-NP zeigen jedoch, dass deren Partikelgröße mit etwa 5 nm in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus Kapitel 5.1.1 ist. In den vorliegenden hochauflösenden Aufnahmen unterscheiden sich die Si-NP deutlich von der Struktur des Kohlenstoffgerüsts. So erscheint der Kohlenstoff als ein gewölbter, dunkler Strang, während die Si-NP aneinander gestapelt und an dem Kohlenstoff fixiert sind entsprechend dem Schema in Abbildung 5.12 (rechts). Allerdings werden auch Si-NP sichtbar, die sich außerhalb der hohlen Kohlenstoffkugeln befinden. Die Ursache liegt an den teilweise geöffneten und porösen Kohlenstoffstrukturen. Diese führen dazu, dass die Si-NP während des Ätzprozesses in wässriger Lösung praktisch herausgespült worden und sich an anderer Stelle abscheiden. Aus diesem Grund ist es sinnvoller von einem porösen Kohlenstoffgerüst zu sprechen, anstatt von hohlen Kohlenstoffkugeln. Das Material der zweiten Generation wurde ebenfalls mittels Elektronenmikroskopie untersucht und weist ähnliche strukturelle Merkmale auf (Abbildung A5).

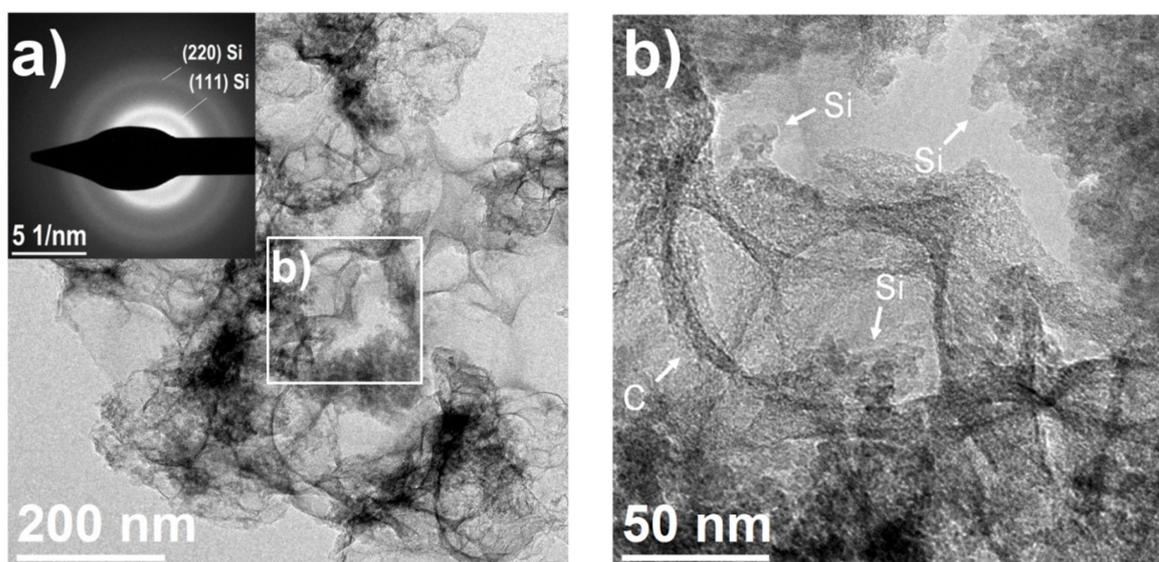


Abbildung 5.14: TEM-Hellfeldaufnahmen von Si-NP@C_Gen1. a) Übersichtsaufnahme mit eingeschobenem Feinbereichsbeugungsbild (SAED) und b) hochauflösende Aufnahme mit Kennzeichnung der Si-NP und des Kohlenstoffgerüsts.

Unterschiede in der Struktur beider Materialien werden mittels TGA, N₂-Physisorption und XRD bestimmt. Mit diesen Messmethoden werden nicht nur ausgewählte Probenstellen charakterisiert, sondern auch repräsentative Eigenschaften über das ganze Material ermittelt. Durch thermogravimetrische (TG) Verbrennung in synthetischer Luft ist es möglich, den Siliciumgehalt im Si-NP@C zu bestimmen. In Abbildung 5.15 sind die thermogravimetrischen Kurven beider Materialien dargestellt. Zunächst kommt es zu einer Gewichtszunahme, da die Si-NP durch den Sauerstoff oxidiert werden. Ab einer Temperatur von etwa 500 °C entzündet sich der Kohlenstoff und es kommt zu einem rapiden Gewichtsverlust durch Bildung von CO/CO₂, gefolgt von einer Gewichtszunahme durch die weitere Oxidation von Silicium. Gegen Ende der Verbrennung stellt sich ein stabiles Gewicht ein. Über Gleichung 4.3 kann ein Siliciumgehalt von etwa 38 Gew.% in Si-NP@C_Gen1 berechnet werden. Der Rest sollte Kohlenstoff sein. Genauere Ausführungen zur Berechnung des Siliciumgehalts und eine Evaluierung der Messgenauigkeit sind in Kapitel 4.3.4 erläutert.

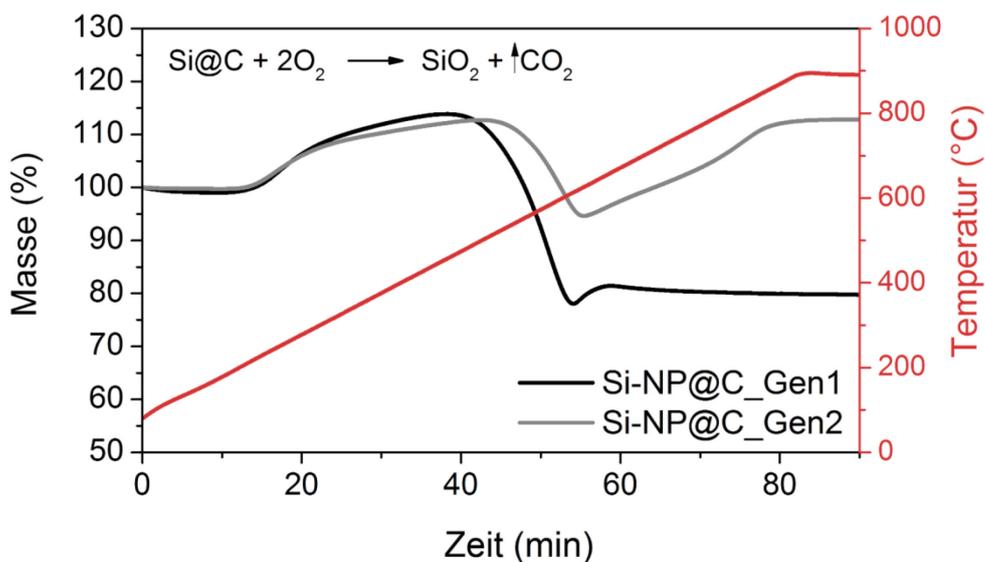


Abbildung 5.15: Thermogravimetrische (TG) Verbrennung der Si-NP@C Komposite in synthetischer Luft.

Der Siliciumanteil ist mit 38 Gew.% deutlich geringer als erwartet und sollte etwa 60 Gew.% betragen (siehe Kapitel 4.1.3). Die Ursache des geringen Wertes liegt wahrscheinlich in der aggressiven Ätzmethode, welche in konzentrierter Flusssäure für etwa eine Stunde durchgeführt wurde und somit zu einer teilweisen Auflösung von fein verteilten Si-NP führen kann. Aus diesem Grund wurde ein milderes und kürzeres Ätzverfahren für das Material der zweiten Generation verwendet, mit dem Ziel die partielle Auflösung von Si-NP zu verhindern. In der Tat stellte sich besonders die Ätzzeit als kritischer Parameter zum

kontrolliertem Einstellen des Siliciumgehaltes im Kohlenstoff-Komposit heraus (Abbildung 4.2). Der Siliciumgehalt im Si-NP@C_Gen2 beträgt 53 Gew.%. Dieser Wert kommt der theoretischen Berechnung von etwa 60 Gew.% Silizium im Si-NP@C (siehe Kapitel 4.3.4) nahe. Somit konnte der Siliciumgehalt im Material der zweiten Generation durch Optimierung der Synthese erfolgreich erhöht werden. Zudem wurde auf das Tensid während der Trichlorosilankondensation verzichtet, um eine mögliche Bildung von elektrochemisch inaktiven und somit unerwünschten SiC zu unterbinden.

Eine auftretende Hysterese bei der Adsorption/Desorption während der N₂-Physisorptionsmessungen bestätigt, dass beide Materialien mesoporös sind (Abbildung A6). Es kann eine relativ hohe Oberfläche von 560 m²/g und ein Porenvolumen von 0,73 cm³/g für das Material der ersten Generation (Si-NP@C_Gen1) bestimmt werden. Diese hohen Werte können auf das offene Kohlenstoffgerüst zurückgeführt werden. Das Si-NP@C_Gen2 weist mit 425 m²/g und einem Porenvolumen von 0,47 cm³/g geringere Werte auf, da die Poren des Kohlenstoffes mit mehr Si-NP gefüllt sind. Außerdem wurde kein Tensid, welches die Oberfläche des HSQ und damit des Kohlenstoffgerüsts erhöht, bei der Polykondensation von HSiCl₃ mit Wasser benutzt. Aus Abbildung 5.16 wird ersichtlich, dass eine sehr inhomogene, jedoch in beiden Materialien ähnliche Porengrößenverteilung vorliegt. Sowohl im Material der ersten als auch der zweiten Generation können hohe Anteile an Mikroporen (< 2 nm) und Mesoporen mit Porengrößenmaxima von 2,9 nm und 6 nm ermittelt werden. Diese Poren sind das Ergebnis der Ätzung mit Flusssäure und der unvollständigen Kohlenstoffbeschichtung. Die Mikroporen sind wahrscheinlich in den Wänden des Kohlenstoffes zu finden, wohingegen die Mesoporen aus den Hohlräumen und den Öffnungen des Kohlenstoffgerüsts resultieren. Zudem wird ein Porenmaximum bei etwa 16 nm für Si-NP@C_Gen1 beobachtet. Im Material der zweiten Generation liegen zwei Maxima bei etwa 21 nm und 36 nm vor. Dieser Unterschied lässt sich auf die Verwendung des Tensides während der Polykondensation des HSiCl₃ mit Wasser zurückführen. Die Form der HSQ-Partikel ist von hoher Bedeutung für die Porengröße, da die Partikel als Harttemplat dienen. Deshalb sind die Poren beim Si-NP@C_Gen1 deutlich kleiner, da das Tensid durch kontrolliertes HSQ-Wachstum die Partikelgröße reduziert hat. Beim Material Si-NP@C_Gen2 sind die Porendurchmesser dagegen größer. Dies lässt sich auf die größeren HSQ-Partikel als Folge der Abwesenheit des Tensides während der Polykondensation von HSiCl₃ zurückführen. In beiden Proben führen die Porenweiten von mehr als 2 nm dazu, dass der Elektrolyt in die Hohlräume des Kohlenstoffgerüsts eindringt und die Si-NP mit einer SEI überdeckt.

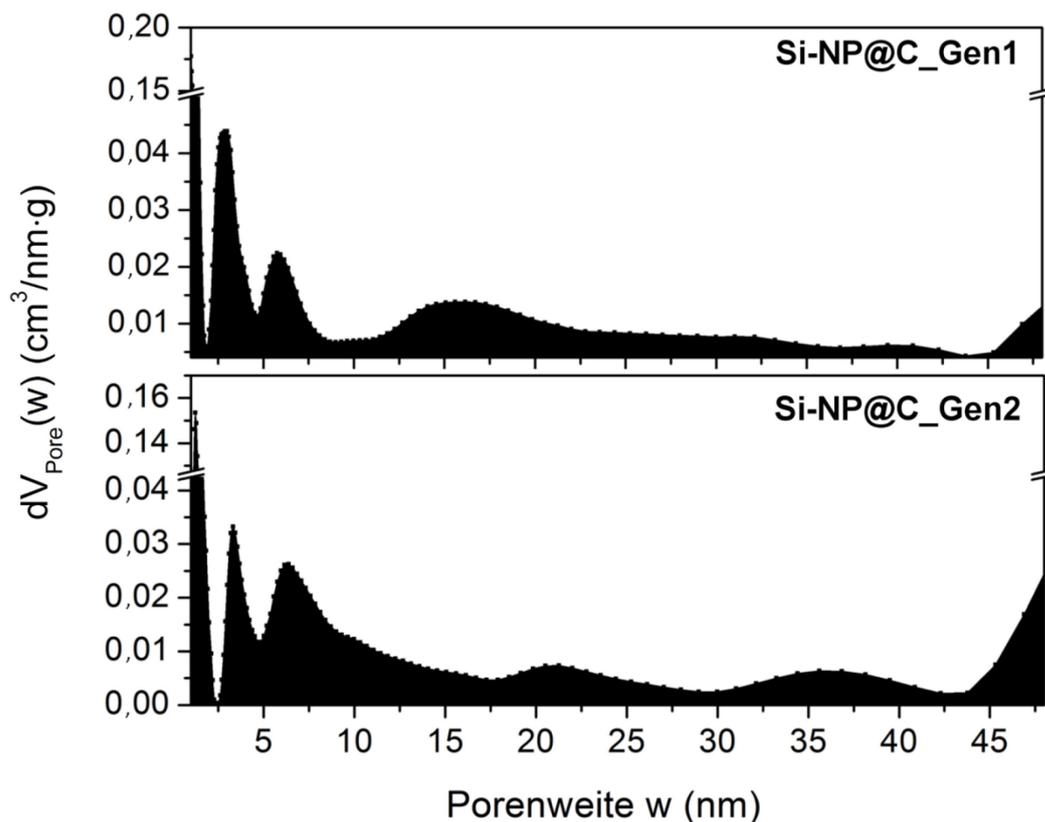


Abbildung 5.16: Porengrößenverteilung aus N₂-Physisorptionsmessungen der Si-NP@C Komposite berechnet durch ein QSDFT Model.

Die Röntgendiffraktogramme beider Materialien sind in Abbildung 5.17 zu sehen. Es sind sehr breite Reflexe sichtbar, deren Lage auf die kubische Struktur von Silicium mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ schließen lässt. Die Siliciumreflexe des Materials der ersten Generation sind wegen des hohen Anteils an Kohlenstoff, welcher ein geringes Signal/Rausch-Verhältnis verursacht, kaum sichtbar. Jedoch kann eine zufriedenstellende Strukturverfeinerung angefertigt und mit der Scherrer-Gleichung eine Si-NP-Kristallitgröße von etwa 2 nm berechnet werden. Diese stimmt gut mit den reinen Si-NP ($D_{\text{XRD}} = 3 \text{ nm}$) in Kapitel 5.1.1 überein. Die Siliciumreflexe für das Material der zweiten Generation sind wesentlich deutlicher zu erkennen, weil der Siliciumanteil größer ist. Eine Strukturverfeinerung führt zu einem ähnlichen Ergebnis in der Morphologie des Siliciums. Es wurde eine Kristallitgröße von 3 nm berechnet und ist damit ebenfalls in guter Übereinstimmung zum Material der ersten Generation und den reinen Si-NP. Die leicht variierende Kristallitgröße ist auf die Temperaturschwankungen im Infrarotofen zurück zu führen. Wahrscheinlich lag die Calciniertemperatur bei Si-NP@C_Gen2 etwa 20 – 40 °C über 1100 °C. Auch die Entstehung einiger großer Kristallite von bis zu 55 nm Durchmesser könnte aus dieser

Temperaturschwankung hervorgehen. Aus den XRD Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass das Tensid nahezu keinen Einfluss auf die Struktur der Si-NP hat.

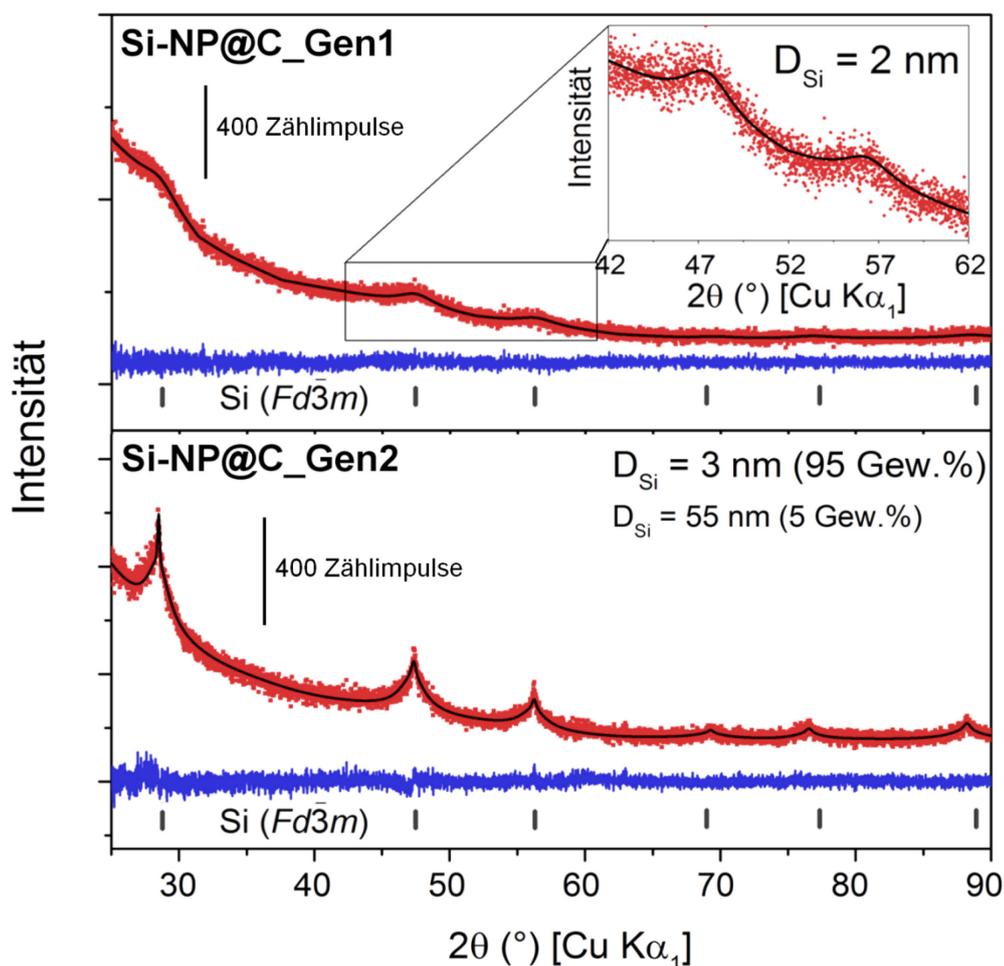


Abbildung 5.17: Röntgenpulverdiffraktogramme (rot) der Si-NP@C Komposite mit dazugehörigen berechneten Diffraktogrammen (schwarz) und der Differenzlinie (blau). Die Bragg-Positionen der Siliciumphase sind als schwarze vertikale Striche gekennzeichnet.

Die FTIR-Spektroskopie (Abbildung A3) von Si-NP@C deutet aufgrund der Schwingungsbande bei 2090 cm^{-1} auch auf eine Hydrid-Terminierung der Si-NP im porösen Kohlenstoffgerüst hin. Der Oberflächenzustand der Si-NP hat sich damit durch Abscheidung im Kohlenstoffgerüst scheinbar nicht wesentlich verändert. XPS-Messungen wurden an Si-NP@C vor und nach der Verarbeitung zum Elektrodenmaterial durchgeführt, um Oberflächenbeschaffenheit und Stabilität in Luft quantitativ zu erfassen. In Abbildung 5.18 ist das Spektrum des Si 2p Niveaus vom Material der ersten Generation in Abhängigkeit der Verarbeitung zum Elektrodenmaterial zu sehen. Es werden hohe Konzentrationen an SiO_2 und SiO_x an der Oberfläche von 65 % am Si 2p Signal bereits vor der Verarbeitung zum

Elektrodenmaterial sichtbar, welche bei reinen Si-NP in deutlich geringeren Mengen auftreten. Zu beachten ist hierbei, dass die maximale Informationstiefe der XPS hier etwa 4 nm beträgt und somit nur Aussagen über die Oberflächenzusammensetzung getroffen werden können.

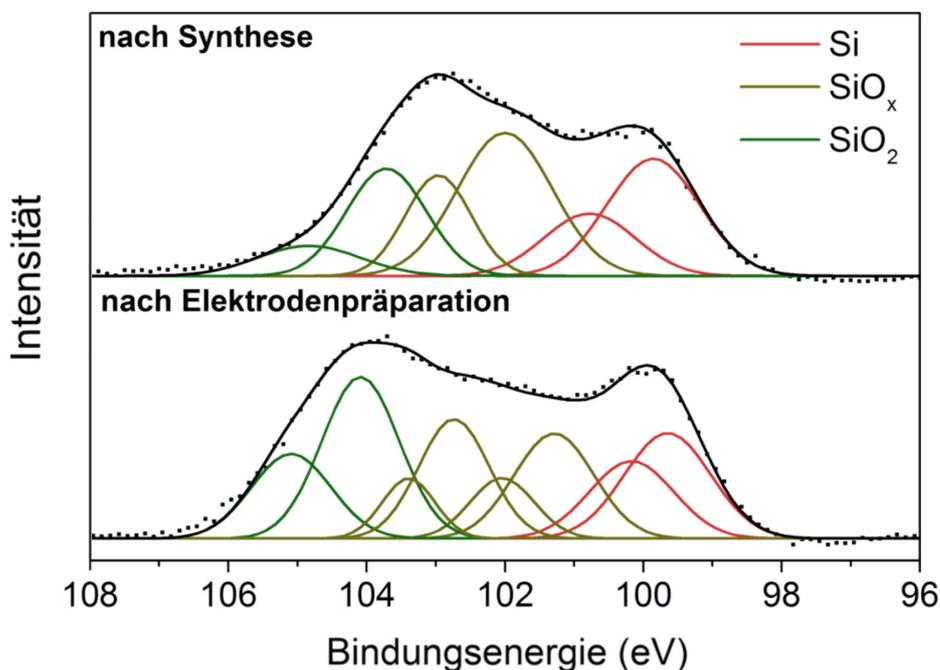


Abbildung 5.18: XP-Spektren des Si 2p Niveaus von Si-NP@C_Gen1 vor (oben) und nach der Verarbeitung (unten) zum Elektrodenmaterial (referenziert auf 284,6 eV C-H).

Nach der Verarbeitung zum Elektrodenmaterial steigt die Oberflächenoxidation auf 74 % des Si 2p Signals an. Diese hohe Konzentration an Oxiden resultiert vermutlich aus der sehr feinen Verteilung der Si-NP im Kohlenstoffgerüst, welche eine hohe Oberfläche und damit eine hohe Oberflächenenergie zur Folge haben. Dieser Umstand verursacht eine gesteigerte Anfälligkeit von Si-NP gegen Oxidation an Luft. Ohne Kohlenstoffgerüst dagegen konnten die Si-NP durch starke Agglomeration die Oberflächenenergie minimieren. Dies führte wahrscheinlich zu einer geringeren Oxidation, wie aus XPS-Messungen in Abbildung 5.3 ersichtlich. Bei fein verteilten Si-NP kommt es dagegen zur Reaktion der Si-H terminierten Si-NP-Oberfläche mit Sauerstoff.¹³³ Eine höhere Oberfläche verursacht demnach nicht nur eine bessere Zugänglichkeit für Li-Ionen und Elektronen zum Si-NP, sondern unglücklicherweise auch eine gesteigerte Anfälligkeit der Si-NP gegen Oxidation. Es ist festzuhalten, dass wesentlich mehr SiO_x im Si-NP@C vorliegt. SiC konnte durch XPS und XRD nicht beobachtet werden. Im amorphen Zustand ist SiC jedoch nicht durch XRD

nachweisbar und nur schwer von elementaren Si^0 durch XPS aufgrund der ähnlichen Bindungsenergie (SiC liegt bei etwa 100 eV und Si bei 99,5 eV im Si 2p) zu unterscheiden.¹²⁰

Eine Zusammenfassung der strukturellen Merkmale beider Materialien ist in Tabelle 5.3 aufgelistet. Der wesentliche Unterschied ist im Siliciumgehalt des Kohlenstoff-Komposites und in der Porenstruktur des Kohlenstoffgerüsts zu finden.

Tabelle 5.3: Wichtige charakteristische Eigenschaften von Si-NP@C_Gen1 (1. Generation) und Si-NP@Gen_2 (2. Generation) zusammengefasst.

	Si-NP@C_Gen1	Si-NP@C_Gen2
$D_{\text{Si,XRD}}$ (nm)	2	3
m_{Si} (Gew.%)	38	53
Spez. Oberfläche (m^2/g)	562	425
Porenvolumen (cm^3/g)	0,73	0,47

5.4 Silicium-Nanopartikel im porösen Kohlenstoff für Lithium-Ionen-Batterien

5.4.1 Elektrochemische Charakterisierung

In Abbildung 5.19a ist das Zyklovoltammogramm von Si-NP@C und Si-NP mit mehreren Durchläufen bei einer Vorschubrate von 0,05 mV/s zwischen 0,01 - 1,2 V vs. Li/Li⁺ im kommerziellen LP30-Elektrolyt dargestellt. Durch die zyklische Voltammetrie (CV) ist es möglich, die Potentiale der Redoxpaare einer aktiven Spezies, in diesem Fall des Siliciums, zu identifizieren. Die Bestimmung der Redoxpaare ist wichtig, da im Si-NP@C eine beträchtliche Menge Kohlenstoff vorhanden ist und dieser ebenfalls Beiträge zur Lithiumspeicherung leistet. Aus diesem Grund muss zunächst die Redoxaktivität des Siliciums überprüft werden. Im ersten Zyklus erscheint bei beiden Proben ein Peakminimum bei 0,7 V vs. Li/Li⁺ in kathodischer Richtung (Lithiierung). Diese Reaktion ist irreversibel, da sie im nächsten Zyklus nicht mehr zu beobachten ist und kann auf die SEI-Bildung auf Silicium und dem Kohlenstoffgerüst aus der Zersetzung von Elektrolytkomponenten zurückgeführt werden.¹³⁴ Die Formierung der SEI tritt bei Si-NP@C sehr deutlich in Erscheinung wegen der großen Oberfläche und ist zum größten Teil mit der ersten Entladung abgeschlossen. Bei den reinen Si-NP (blau) ist die Bildung der SEI aufgrund der starken Agglomeration und der damit geringeren Oberfläche wesentlich weniger ausgeprägt. Es tauchen in kathodischer Richtung die charakteristischen Strom-Spannungsverläufe für die Lithiierung von Silicium bei etwa 170 mV und < 100 mV auf. Diese Stromspitzen sind auch bei Si-NP@C (schwarz) deutlich zu erkennen. Es erscheint zusätzlich ein Peakminimum bei 320 mV, welcher ebenfalls oft bei der Lithiierung von amorphen Siliciumfilmen beobachtet wird.¹¹⁴ In anodischer Richtung (Delithiierung) erscheinen sowohl bei Si-NP als auch bei Si-NP@C zwei Strommaxima bei 370 mV und 510 mV, welche sehr charakteristisch für die Delithiierung von Li_xSi sind.^{114, 134} Die Redoxpaare für graphitischen Kohlenstoff liegen dagegen bei etwa 70 bis 140 mV und können im vorliegenden Material nicht beobachtet werden.¹³⁵

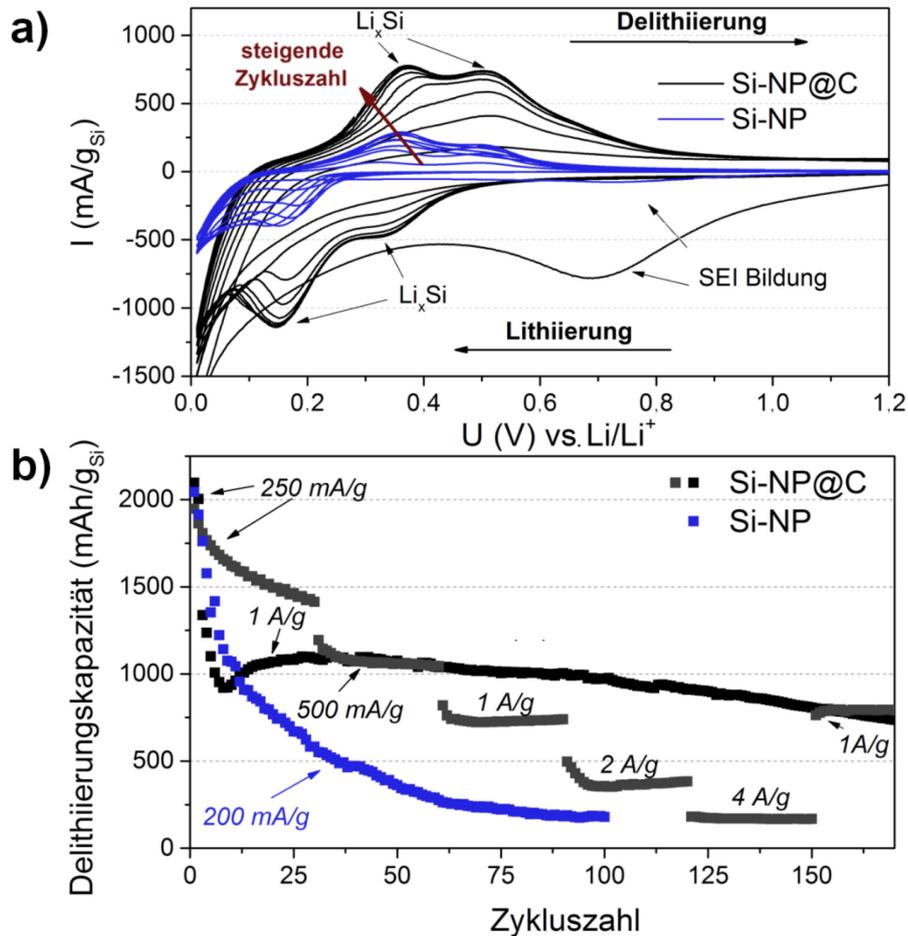


Abbildung 5.19: a) Zyklovoltammogramm mit mehreren Zyklen und b) GCPL von Si-NP und Si-NP@C_Gen1 bei verschiedenen Stromraten (Messbedingungen: 0,01 – 1,2 V vs. Li/Li⁺ in LP30). Der Kohlenstoffanteil in den Elektroden für GCPL ist vergleichbar und beträgt 40 - 50 Gew.%.

Weiterhin fällt auf, dass sowohl bei Si-NP als auch bei Si-NP@C ein Anstieg des Stromes mit fortschreitender Zykluszahl zu beobachten ist und sich nach etwa 10 Zyklen einem Maximum annähert. Diese Art von Aktivierung des Siliciums wird häufig in der Literatur beobachtet und kann auf mehrere Umstände zurückgeführt werden.^{77, 128, 136} Cui *et al.* machen ein verzögertes Einsickern von Elektrolyt in die poröse Struktur des Elektrodenmaterials verantwortlich.¹³⁶ Da diese Aktivierung auch bei unporösen Si-NP auftritt, erscheint diese Theorie weniger wahrscheinlich. Andere Literaturquellen führen die Aktivierung auf das SiO₂ auf der Oberfläche der Si-NP zurück, welches zur kontinuierlichen Bildung von aktiven Si⁰-Clustern führt (Gleichung 5.2 und 5.3).¹²⁸ Diese Theorie passt gut mit den hier beobachteten Ergebnissen zusammen. So wächst die Kapazität bei Si-NP@C mit jedem Zyklus stärker, da wesentlich mehr SiO_x als bei reinen Si-NP auf der Oberfläche nachgewiesen werden konnte. Es sollte jedoch zusätzlich berücksichtigt werden, dass auch eine überhöhte

Vorschubgeschwindigkeit der CV zu einer unvollständigen Lithiierung aufgrund von Transportlimitierungen im Material führen kann. Eine unvollständige Ausnutzung des Siliciums im ersten galvanostatischen Zyklus konnte bereits im Abschnitt 5.2.2 durch *in situ* XRD nachgewiesen werden. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass das aktive Material für die Lithiumeinlagerung in Si-NP@C das Silicium ist und der Beitrag des Kohlenstoffes vernachlässigt werden kann.

In Abbildung 5.19b ist das galvanostatische Zyklusverhalten von Si-NP und Si-NP@C in Abhängigkeit der Stromrate zu sehen. Die reinen Si-NP weisen bereits bei einer geringen Strombelastung von 200 mA/g eine rapide Degradation auf (vergleiche dazu Abschnitt 5.2.1) und verlieren etwa 80 % der Kapazität nach etwa 45 Zyklen. Die maximale Delithierungskapazität der Si-NP beträgt etwa 2000 mAh/g_{Si} und damit etwa 55 % der theoretischen Kapazität von Silicium (3600 mAh/g_{Si} für Li₁₅Si₄). Bei Si-NP@C ist die maximale Delithierungskapazität mit 2100 mAh/g_{Si} etwa vergleichbar mit der von Si-NP. Damit scheint auf den ersten Blick die Ausnutzung von Silicium im ersten Zyklus wenig vom Kohlenstoffdesign abhängig zu sein, denn beide Elektroden besitzen mit etwa 40 - 50 Gew.% einen sehr ähnlichen Kohlenstoffanteil. Es ist jedoch zu bedenken, dass der elektrochemisch wenig aktive SiO_x-Anteil im Si-NP@C-System wesentlich höher ist (vgl. Abbildung 5.3 und Abbildung 5.18) und trotzdem eine höhere Kapazität als bei reinen Si-NP erreicht wird. Diese Beobachtung spricht für eine höhere Ausnutzung von Silicium bei Si-NP@C. Bemerkenswert ist die wesentlich verbesserte elektrochemische Reversibilität bzw. Lebensdauer und die Strombelastbarkeit des Si-NP@C-Komposits. Die Reversibilität beträgt nach 100 Zyklen immer noch 970 mAh/g_{Si} und entspricht einer Abnahme der Kapazität von lediglich 15 % (bei Vernachlässigung der ersten 4 Zyklen). Die reinen Si-NP dagegen verlieren nahezu 90 % der Kapazität nach 100 Zyklen (bei Vernachlässigung der ersten 4 Zyklen), obwohl der Kohlenstoffanteil in beiden Elektroden nahezu identisch ist. Bei Erhöhung der Strombelastung auf 1 A/g für Si-NP@C sinkt die Kapazität aufgrund von wachsenden Überspannungen (siehe Kapitel 2.3) zunächst drastisch auf etwa 1000 mAh/g_{Si}. Trotzdem ist die Kapazität immer noch so hoch, wie die der reinen Si-NP nach 5 Zyklen bei einem Viertel der Strombelastung. Weiterhin wurde eine außerordentlich hohe Strombelastung von bis zu 4 A/g bei Si-NP@C angewendet. Bei dieser 16fachen Strombelastung, typisch für Hochleistungsanwendungen, bleibt nach etwa 120 Zyklen immer noch eine höhere Kapazität, als bei der Benutzung von reinen Si-NP mit wesentlich geringeren Stromraten.

Dieses Ergebnis führt zu der Schlussfolgerung, dass ein kurzer Weg für Elektronen zwischen der Kohlenstoff/Silicium-Grenzfläche Grundvoraussetzung für eine exzellente und reversible elektrochemische Leistungsfähigkeit ist. Bei starker Agglomeration der Si-NP in Verbindung mit einem konventionellen Leitadditiv ist diese Grundvoraussetzung dagegen nicht gegeben. Es kommt zu einer unzureichenden elektrischen Kontaktierung des Siliciums und folglich einer geringen Reversibilität (Abbildung 5.10). Durch die Abscheidung der Si-NP in ein poröses Kohlenstoffgerüst kann die starke Agglomeration unterbunden und die Si-NP fein dispergiert in ein dreidimensionales, leitfähiges Gerüst platziert werden. Dieses Design stellt eine exzellente elektrische Kontaktierung des Siliciums innerhalb der Elektrode dar. Das Wachstum der SEI wird mit der Abscheidung von Si-NP auf ein Kohlenstoffgerüst jedoch nicht unterbunden, da Silicium weiterhin eine Volumenausdehnung von etwa 300 % erfährt und damit die Oberflächenschicht bzw. die SEI pro Zyklus zerbricht, sich regeneriert und wächst. Somit kommt es auch hier zu einer kontinuierlichen Degradation bzw. Kapazitätsabnahme bei den Si-NP@C.

Wird die gesamte Masse der Si-NP@C_Gen1-Elektrode berücksichtigt, so wird deutlich, dass die spezifische Kapazität der Anode maximal etwa $640 \text{ mAh/g}_{\text{Anode}}$ beträgt (Abbildung 5.20) und damit lediglich etwa doppelt so hoch ist wie die des Graphits.

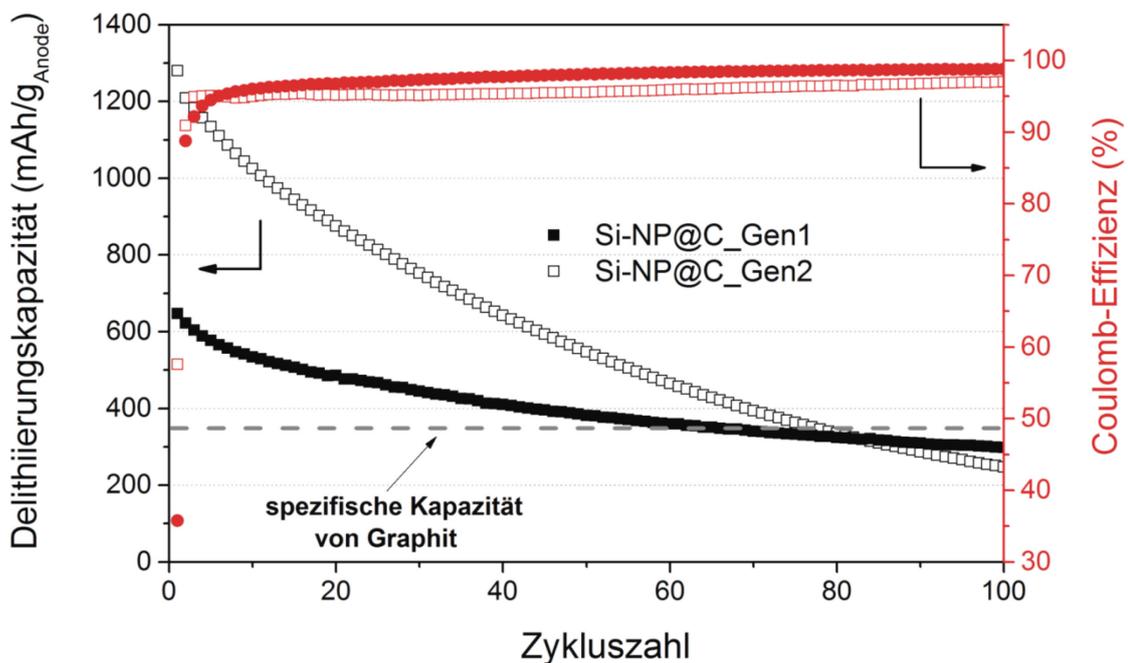


Abbildung 5.20: GCPL von Si-NP@C der ersten Generation (Gen1) und der zweiten Generation (Gen2) (Messbedingungen: 0,01 – 1,2 V vs. Li/Li⁺ mit I = 250 mA/g in LP30).

Aus diesem Grund wurde das Si-NP@C der zweiten Generation (Gen2) entwickelt, welches sich durch deutlich höhere Siliciumanteile auszeichnet. Um die Auswirkung von höheren Siliciumanteilen zu studieren und damit den Kriterien für eine praktische Anwendung in LIB zu entsprechen, wurde Si-NP@C_Gen2 unter gleichen Bedingungen untersucht, wie das Material der ersten Generation. Die Ergebnisse des galvanostatischen Zyklusverhaltens sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Die spezifische Kapazität wurde auf die Masse der gesamten Anode (ohne Kupfer) bezogen, um einen fairen Vergleich mit Graphit zu garantieren und die Auswirkungen eines hohen Siliciumanteils auf die Gesamtleistung zu verdeutlichen. Mit dem Material der zweiten Generation können mit 1280 mAh/g nahezu doppelt so hohe Kapazitäten als mit dem Material der ersten Generation erreicht werden, vor allem weil deutlich mehr Silicium enthalten ist. Die Kapazität übertrifft die von Graphit um nahezu das Vierfache und würde eine Steigerung der spezifischen Energie von bis zu 30 % im Vergleich zu herkömmlichen LIB gleichkommen (vergleich dazu Abbildung 3.5). Es wird jedoch deutlich, dass der Kapazitätsverlust beim Material der zweiten Generation stark zunimmt. Zudem ist die Coulomb-Effizienz mit etwa 96 % deutlich kleiner bei Si-NP@C_Gen2. Dies deutet auf erhöhte Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt hin und kann vor allem auf die höhere Beladung mit Si-NP zurückgeführt werden. Alle Si-NP bilden eine SEI aus, die wiederum mechanisch instabil ist, bei Volumenänderung zerbricht und sich neu generiert. Damit kommt es zu einem Wachstum und einer Isolierung der Si-NP. Bei mehr Si-NP, wie im Si-NP@C_Gen2, nehmen die Auswirkungen der wiederholten SEI-Bildung proportional zu. Die Effizienz nimmt ab und der Kapazitätsverlust steigt, da die SEI elektrisch isolierend wirkt. Eine schematische Darstellung zum vorstellbaren Degradationsmechanismus in Abhängigkeit der Siliciumbeladung ist in Abbildung 5.21 dargestellt.

Teilweise kann die erhöhte Degradation von Si-NP@C_Gen2 zudem auf eine geringere Oberfläche des Kohlenstoffgerüsts (Tabelle 5.3), welche zu einer schlechteren elektrischen Kontaktierung der Si-NP führt, zurückgeführt werden. Auch die geringfügig größeren Siliciumkristallite in Si-NP@C_Gen2 könnten aufgrund der instabileren SEI eine schlechtere Reversibilität hervorrufen, wie bereits in Kapitel 5.2.4 geschlussfolgert. Diese konträren Effekte stellen ein großes Problem für die praktische Anwendung dar, da beide Faktoren wichtig sind: eine hohe Siliciumbeladung für eine hohe Kapazität und eine hohe Reversibilität bzw. Lebensdauer. Durch die Optimierung des Anodendesigns ist eine hohe Reversibilität jedoch nur bei geringer Siliciumbeladung möglich. In der wissenschaftlichen Literatur wird dieses Problem oft verschleiert, indem die spezifischen Kapazitäten auf die Masse des

Aktivmaterials bzw. Siliciums normiert oder nur geringe Massebeladungen genutzt werden (siehe Kapitel 5.4.4). Damit sind scheinbar hohe Kapazitäten bei hoher Reversibilität möglich. Für die praktische Anwendung ist jedoch immer das Gesamtgewicht der Elektrode mit möglichst hoher Beladung wichtig. In den nachfolgenden zwei Kapiteln wird eine Strategie präsentiert, wie hohe Siliciumanteile und eine hohe Reversibilität kombiniert werden können. Dazu werden Elektrolytadditive getestet und deren Einfluss ausführlich studiert. Ziel ist es, das kontinuierliche Wachstum der SEI zu unterdrücken und damit den Verlust des elektrischen und ionischen Kontaktes zu unterbinden.

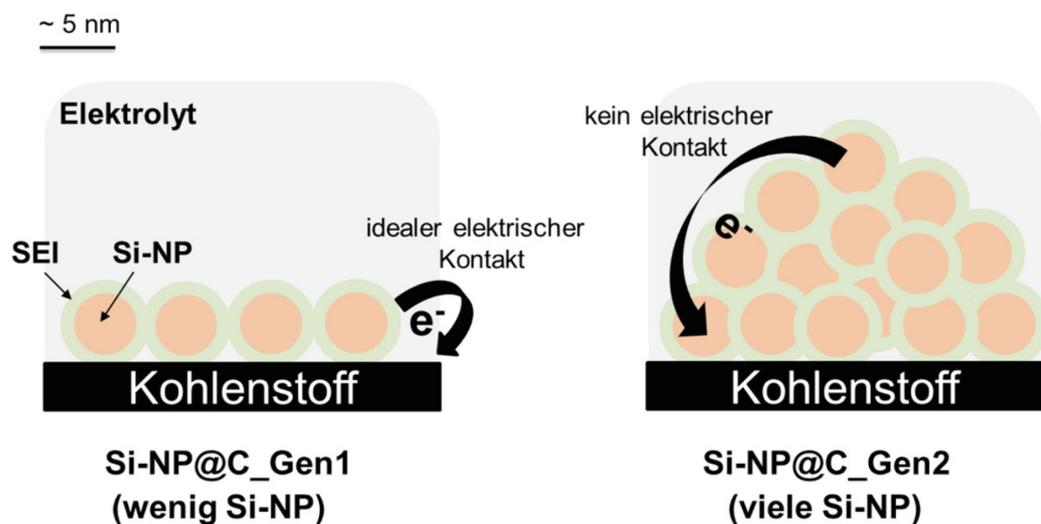


Abbildung 5.21: Mögliches Schema zur Degradation von Si-NP@C bei unterschiedlicher Si-NP-Beladung: Das SEI-Wachstum führt bereits nach wenigen Zyklen zum Kontaktverlust, besonders bei vielen Si-NP.

5.4.2 Stabilisierung der *Solid-Electrolyte-Interface* mit Fluoroethylencarbonat

Teilergebnisse des Abschnittes wurden bereits in der Fachzeitschrift *Physical Chemistry Chemical Physics* (2015, Vol. 17, S. 24956-24967) publiziert.

Die bisherigen elektrochemischen Untersuchungen wurden mit dem kommerziellen LP30-Elektrolyt durchgeführt. Einige Elektrolytadditive und Modifikationen der Elektrolytzusammensetzung haben sich als ökonomische und effiziente Strategie herausgestellt, um die Reversibilität bzw. die Lebensdauer von LIB zu verbessern.^{14, 82, 101} Die Ursache liegt in der *Solid-Electrolyte-Interface* (SEI) auf der Anodenoberfläche, deren Stabilität und Zusammensetzung vom Elektrolyt abhängt. Für Siliciumanoden in LIB hat Fluoroethylencarbonat (FEC) ein sehr großes Interesse erzeugt. Ein weiteres bekanntes Additiv, vor allem um die thermische Stabilität von Graphitanoden zu erhöhen, ist Vinylencarbonat (VC).¹¹¹ Es wird in Abschnitt 5.4.3 näher untersucht. Beide Additive sind dem Ethylencarbonat (EC), einer Hauptkomponente des LP30-Elektrolyts, chemisch als auch physikalisch ähnlich (Abbildung 5.22).

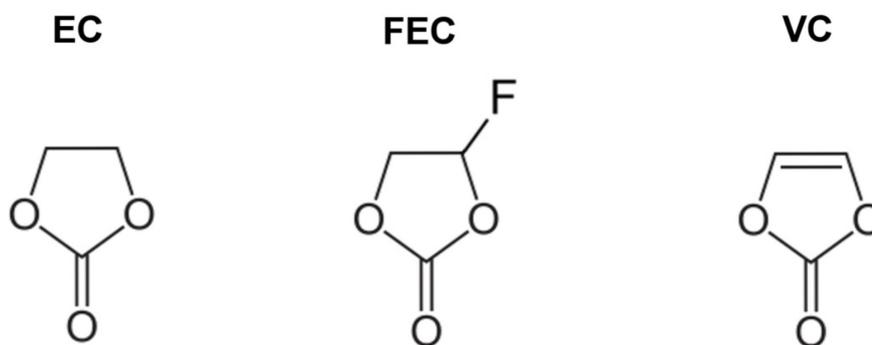


Abbildung 5.22: Chemische Struktur von Ethylencarbonat (EC), Fluoroethylencarbonat (FEC) und Vinylencarbonat (VC).

Im Zusammenhang mit Silicium als Anodenmaterial wurde über FEC zum ersten Mal 2006 bei Versuchen an Dünnschichtfilmen aus Silicium berichtet und eine wesentlich verbesserte Zyklusstabilität beobachtet.⁸² Seitdem wurden diverse nanostrukturierte und mikrostrukturierte Siliciumanoden erfolgreich mit FEC getestet und untersucht.^{89, 96, 127, 137} Es hat sich in den letzten drei bis fünf Jahren als Standardadditiv zum Elektrolyt für elektrochemische Untersuchungen an Silicium etabliert. Die Ursache der verbesserten Reversibilität ist jedoch nicht zweifelsfrei geklärt und ist immer noch Gegenstand intensiver Forschung.¹³⁸ Sicher ist, dass FEC durch Reduktion Struktur und chemische

Zusammensetzung der SEI auf Silicium vorteilhaft beeinflusst und das Wachstum signifikant unterdrückt.

Nachfolgende Untersuchungen wurden mit den Si-NP@C der ersten Generation (Gen1) durchgeführt. Zunächst werden elektrochemische Tests mit Si-NP@C in Abhängigkeit der Zugabe von FEC zum LP30-Elektrolyt durchgeführt. In Abbildung 5.23 sind die Ergebnisse der GCPL in Abhängigkeit vom FEC-Zusatz im LP30-Elektrolyt dargestellt.

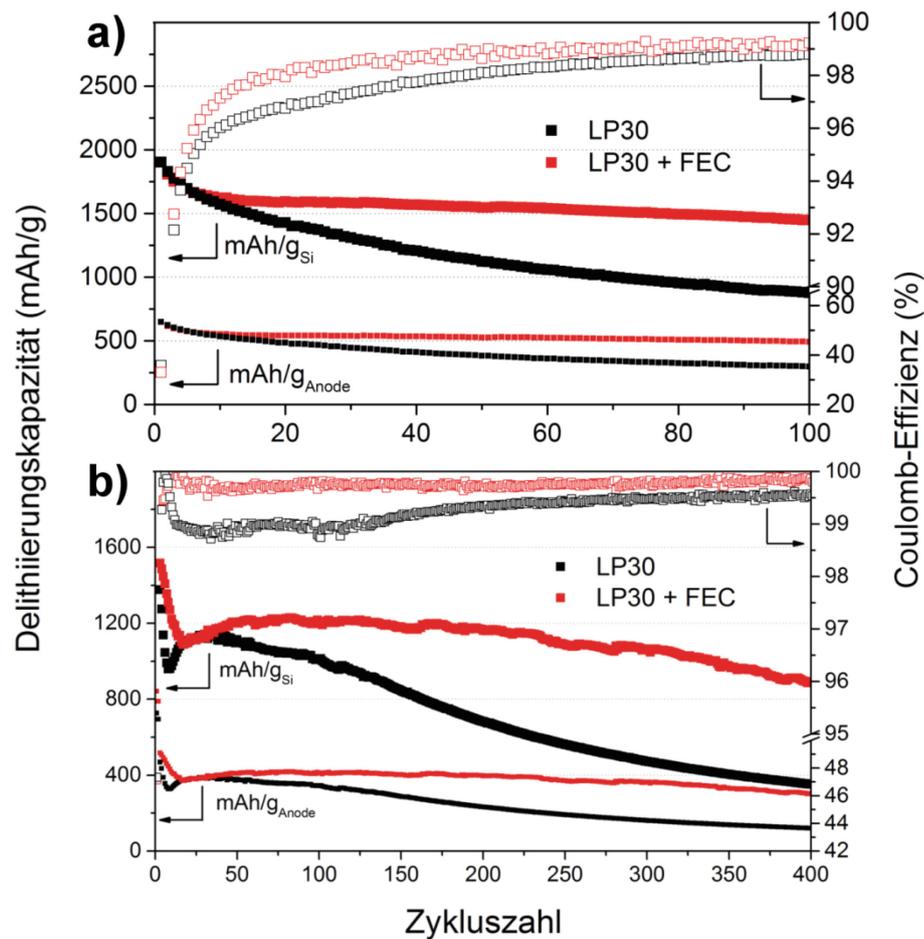


Abbildung 5.23: GCPL von Si-NP@C_Gen1 in Abhängigkeit vom FEC-Zusatz im LP30 Elektrolyt: a) bei $I = 250 \text{ mA/g}$ und b) bei $I = 1 \text{ A/g}$ (Messbedingungen: $0,01 - 1,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$). Die Kapazität wurde sowohl auf die Siliciummasse als auch auf die Anodenmasse normiert.

Die spezifische Kapazität wurde sowohl auf die Siliciummasse als auch auf die gesamte Anodenmasse normiert. Zunächst wird deutlich sichtbar, dass mit der Zugabe von FEC eine signifikant verbesserte Reversibilität erreicht wird. So fällt die Kapazität im kommerziellen LP30 nach 100 Zyklen bei einer Stromrate von 250 mA/g auf etwa $870 \text{ mAh/g}_{\text{Si}}$ bzw. $307 \text{ mAh/g}_{\text{Anode}}$. Durch Zugabe von FEC kann eine Steigerung der Kapazität nach 100 Zyklen von

etwa 80 % auf 1450 mAh/g_{Si} bzw. 490 mAh/g_{Anode} erreicht werden. Langezeittests bei hohen Stromraten von 1 A/g führen zu noch drastischeren Unterschieden. So ist die Kapazität mit FEC-Zusatz nach 400 Zyklen bei einer Kapazitätsretention von 60 % etwa 140 % höher. Ohne FEC wird nur eine Kapazitätsretention von lediglich 25 % nach 400 Zyklen erreicht. Die Coulomb-Effizienz (CE) ist mit FEC aufgrund von geringeren Nebenreaktionen während der Ent-/Ladung durchweg bis zu 1 % höher. In LP30 finden dagegen deutlich häufiger Nebenreaktionen statt, was auf eine instabilere SEI hindeutet. Der erste Zyklus stellt jedoch eine Ausnahme dar. So ist die CE zu Beginn geringer bei Verwendung des FEC Additivs. Die Ursache liegt in einer ausgeprägten Verbrauchsreaktion von FEC, um eine stabile Oberflächenschicht bzw. SEI auf den Si-NP auszubilden. Nach Bildung der stabilen Oberflächenschicht aus FEC folgt nur noch eine sehr geringe Zersetzung von Elektrolytkomponenten, deutlich erkennbar durch die hohe CE.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass das konzipierte Anodendesign aus Si-NP in einem porösen Kohlenstoffgerüst nur einen Teil zur hoher Reversibilität beitragen kann und der Elektrolyt maßgeblich an Stabilität und Lebensdauer von Siliciumelektroden beteiligt ist. Die Rolle des porösen Kohlenstoffgerüsts als Bestandteil des Anodendesigns dient dazu, dass kurze Wege für Elektronen zwischen Silicium und Kohlenstoff garantiert sind. Maßgeblich für eine hohe Reversibilität und Lebensdauer ist der Erhalt dieses exzellenten elektrischen Kontaktes. Eine wachsende und ausgeprägte SEI als wenig leitfähiger Bestandteil der Oberfläche von Si-NP, führt zu einer Isolierung des Si-NP mit fortschreitender Zykluszahl (vgl. Abbildung 3.10).⁷⁶ Durch FEC wird scheinbar eine flexible und stabile SEI erzeugt, welche der Volumenausdehnung von Silicium widerstehen kann. Der elektrische Kontakt zum Kohlenstoff bleibt somit erhalten.

Um die kinetischen Bedingungen zur Bildung der SEI auf Si-NP besser zu verstehen, wird das Spannungsprofil gegen die Zeit im ersten galvanostatischen Zyklus analysiert (Abbildung 5.24a). Bei der Entladung in LP30 tritt bei etwa 0,8 V ein Gefälle auf, was auf die Zersetzung von EC und DMC zurückgeführt werden kann.⁸⁷ Wird FEC hinzugefügt, taucht bei etwa 1,4 V ein zusätzliches horizontales Plateau auf, vermutlich aufgrund der Zersetzung von FEC.⁸² Im differentiellen Kapazitätsplot (Abbildung 5.24b) wird dies durch ein starkes Signal bei 1,45 V noch wesentlich besser sichtbar. Diese Eigenschaften deuten auf einen Zwei-Phasen-Übergang bzw. der Abscheidung von einem Feststoff aus flüssiger Phase hin, gemäß der Gibb'schen Phasenregel (Gleichung 5.1) im binären System.

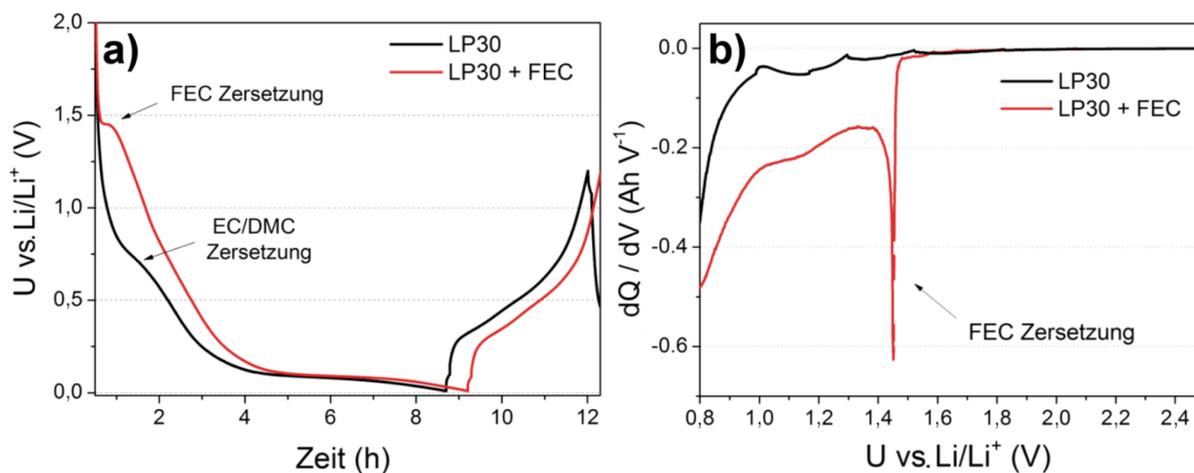


Abbildung 5.24: a) Galvanostatisches Spannungsprofil des ersten Zyklus von Si-NP@C_Gen1 und b) die dazugehörige differentielle Kapazität (dQ/dV) in Abhängigkeit vom FEC-Zusatz zum LP30-Elektrolyt (Messbedingungen: 0,01 – 1,2 V vs. Li/Li⁺ mit $I=250$ mA/g).

Um den potentiellen Feststoff, der aus der Zersetzung von FEC resultiert, zu identifizieren und damit möglicherweise die verbesserte Reversibilität zu begründen, werden *post mortem* Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden die Testzellen mit Si-NP@C-Elektroden im delithiierten Zustand nach 400 galvanostatischen Zyklen in Abhängigkeit des FEC im LP30-Elektrolyt charakterisiert. Zunächst wurden XRD-Messungen durchgeführt, um mögliche nanokristalline Phasen nachzuweisen. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 5.25a zu sehen. In LP30 ohne Additiv tauchen keine kristallinen Phasen auf. Die breiten Reflexe der Si-NP (5 nm) sind nicht mehr sichtbar, da das kristalline Silicium komplett amorph wurde. Mit FEC im Elektrolyt tauchen breite Reflexe bei etwa 38°, 45° und 66° auf, welche auf die kubische Struktur vom LiF ($Fm\bar{3}m$) zurückgeführt werden können. Anhand der Berechnung über die Scherrer-Gleichung konnte eine Kristallitgröße von etwa 4 nm ermittelt werden. Weitere kristalline Phasen sind nicht zu beobachten. Die Bildung großer Mengen LiF kann mittels TEM und XPS bestätigt werden. Die TEM-Hellfeldaufnahmen in Abbildung 5.25b und das dazugehörige Feinbereichsbeugungsbild (SAED) zeigen einen repräsentativen Ausschnitt der Si-NP@C-Elektrode nach dem Zyklieren gegen Li/Li⁺ in Abhängigkeit des Elektrolyts. Das Beugungsbild bei Anwesenheit von FEC weist typische Ringe auf, deren Form und Radien auf nanokristallines LiF mit kubischer Struktur hinweisen. Die dazugehörigen Millerschen Indizes der Beugungsringe wurden im SAED-Bild markiert. In LP30 können diese Beugungsringe nicht beobachtet werden. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen die Beobachtungen der XRD-Messungen. Hochauflösende TEM-Aufnahmen sind

nicht möglich, da die Energie des Elektronenstrahls die Struktur und Eigenschaften der empfindlichen SEI verändert bzw. diese zerstört.

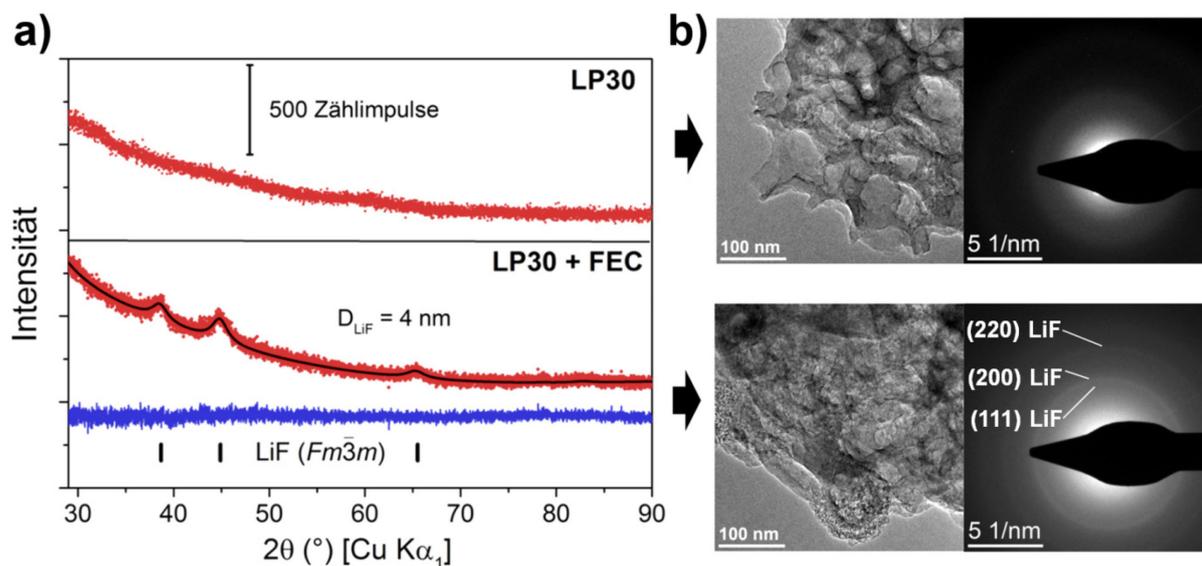


Abbildung 5.25: a) Röntgenpulverdiffraktogramme (rot) von Si-NP@C_Gen1 nach 400 galvanostatischen Zyklen (0,01 V – 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 1 A/g) in Abhängigkeit vom FEC-Zusatz im LP30-Elektrolyt mit dazugehörigen berechneten Diffraktogrammen (schwarz) und der Differenzlinie (blau). Die Bragg-Positionen der LiF-Phase sind als schwarze vertikale Striche gekennzeichnet. b) dazugehörige TEM-Hellfeldaufnahmen mit SAED-Bild.

XPS-Messungen an der zyklisierten Si-NP@C-Elektrode (ohne Sputtern) bestätigen hohe Konzentrationen an Fluor von bis zu 10 At.% mit FEC-Zusatz im Elektrolyt. Nur geringe Mengen Fluor von etwa 1,0 At.% werden dagegen bei Verwendung des konventionellen LP30-Elektrolyts detektiert (Tabelle 5.4). Als Fluorquellen kommen nur das Leitsalz (LiPF₆) und das FEC in Frage. Somit kann die Zersetzung des Leitsalzes ohne Additiv als vernachlässigbar gering angesehen werden, wie bereits an reinen Si-NP beobachtet. Dagegen muss die Zersetzung von FEC signifikant sein. Nur so lässt sich die auffallend hohe elektrochemische Aktivität mit der ersten Entladung erklären. Das F 1s Spektrum (Abbildung 5.26) bestätigt nochmals, dass es sich bei vorliegenden Fluorkonzentrationen um LiF handeln muss, da ein Maximum bei einer Bindungsenergie von 685,5 eV auftritt, typisch für Fluoride.⁹⁰ Dieses Ergebnis ist in sehr guter Übereinstimmung mit XRD- und TEM-Beobachtungen.

Tabelle 5.4: Elementare Zusammensetzung (At.%) der Oberfläche von Si-NP@C_Gen1 aus XPS-Messungen nach 400 galvanostatischen Zyklen in Abhängigkeit vom FEC-Zusatz zum LP30-Elektrolyt (0,01 V – 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 1 A/g). Wasserstoff wurde nicht berücksichtigt, da durch XPS nicht nachweisbar.

	LP30	LP30 + FEC
Si	0,7	1,2
C	32,2	29,5
O	39,7	23,6
F	1,0	9,5
P	0,2	1,0
Li	26,1	35,3
Σ	100	100
C/O	0,8	1,25

Zusätzlich werden unabhängig vom Elektrolyt geringe Konzentrationen an zersetzten Leitsalzrückständen mit einer typischen Bindungsenergie bei etwa 687 eV sichtbar. Es handelt sich hierbei nicht um den Binder PVDF, da für diese Elektroden Polyacrylsäure verwendet wurde (Kapitel 4.2.1). Da die Probe intensiv mit einer Ultraschallbehandlung gewaschen wurde, handelt es sich offensichtlich nicht oder nur in vernachlässigbaren Mengen um erhaltenes Leitsalz. Die zersetzten Leitsalzrückstände können im P 2p Detailspektrum (Abbildung 5.26) genauer analysiert werden. Die Bindungsenergiemaxima bei 133 bis 135 eV deuten auf Phosphate (PO_x^{-y}) und Fluorophosphate ($\text{PO}_x\text{F}_y^{-z}$) hin und tauchen in besonders großen Mengen bei der Zugabe von FEC zum Elektrolyt auf.⁹⁰ Dabei übersteigen die Konzentrationen das Fünffache im Vergleich zum reinen LP30-Elektrolyt. Erwartungsgemäß können Rückstände von LiPF_6 bei 137 eV kaum beobachtet werden, was auf die gründliche Reinigung der Elektrode zurückzuführen ist. In vergleichbaren Studien mit Elektroden aus nanostrukturiertem Silicium werden oft hohe Mengen an LiPF_6 bei *post mortem* Analysen beobachtet und als SEI-Bestandteil angesehen.^{90-91, 138} Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen darauf hin, dass die Menge an LiPF_6 in der SEI oft überschätzt wird.

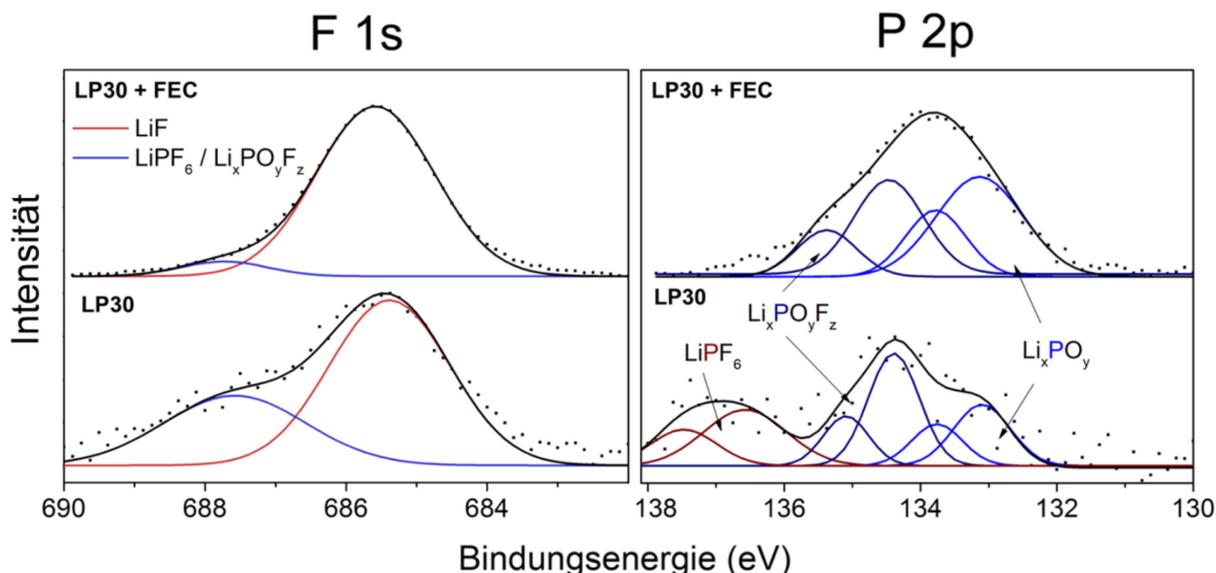


Abbildung 5.26: XP-Spektren des F 1s und des P 2p Niveaus von Si-NP@C_Gen1 nach 400 galvanostatischen Zyklen (0,01 V – 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 1 A/g) in Abhängigkeit vom FEC-Zusatz zum LP30-Elektrolyt (referenziert auf 685,5 eV LiF).

Die Kohlenstoffkonzentration auf den Elektroden ist in beiden Elektrolytzusammensetzungen mit etwa 30 - 32 At.% sehr ähnlich, jedoch treten deutliche Unterschiede beim C/O-Verhältnis auf. Im kommerziellen Elektrolyt (LP30) liegt das C/O-Verhältnis bei 0,8 und steigt auf 1,25 mit FEC an. Ein kleines C/O-Verhältnis lässt auf eine hohe Zersetzung von Elektrolytbestandteilen (EC und DMC) schließen, da sauerstoffreiche Verbindungen wie z. B. CH₃OCO₂Li und Li₂CO₃ daraus gebildet werden. In der Tat können diese Verbindungen im C 1s Spektrum (Abbildung 5.27) identifiziert werden. So sind in LP30 ohne Additiv sehr viele Zersetzungsprodukte wie Li₂CO₃ (290 eV), CH₃OCO₂Li (288 - 290 eV) oder CH₃OLi (286 eV) zu erkennen. Nach Zugabe von FEC sind deutlich geringere Konzentrationen dieser semi-organischen Lithiumsalze erkennbar. Außerdem ist mit FEC im Elektrolyt der Bindungsenergiepeak bei etwa 285 eV deutlich ausgeprägter. Dieser lässt sich auf das Kohlenstoffgerüst bzw. Graphit zurückführen^{120, 139} und deutet auf geringe Elektrolytzersetzung hin. Es muss demzufolge eine sehr stabile und flexible SEI auf dem Si-NP@C Komposit gebildet worden sein, die eine kontinuierliche Zersetzung von EC und DMC auf dem Si-NP durch Bruchstellen in der SEI verhindert. Die Siliciumkonzentration ist mit 1,2 At.% im FEC-haltigen Elektrolyt fast doppelt so hoch. Zudem werden im Si 2p Spektrum (Abbildung 5.27) neben den üblichen Siliciumverbindungen der SEI, wie Li_xSiO_y bei 101 eV und SiO₂ bei 103 eV,⁹¹ deutliche Anteile von elementarem Silicium (99,5 eV) und Li_xSi (98 eV) bei FEC-Zusatz zum Elektrolyten sichtbar. SiO₂ könnte auch von Rückständen

des Quarzglasseparator resultieren und ist deswegen möglicherweise nicht Bestandteil der SEI.

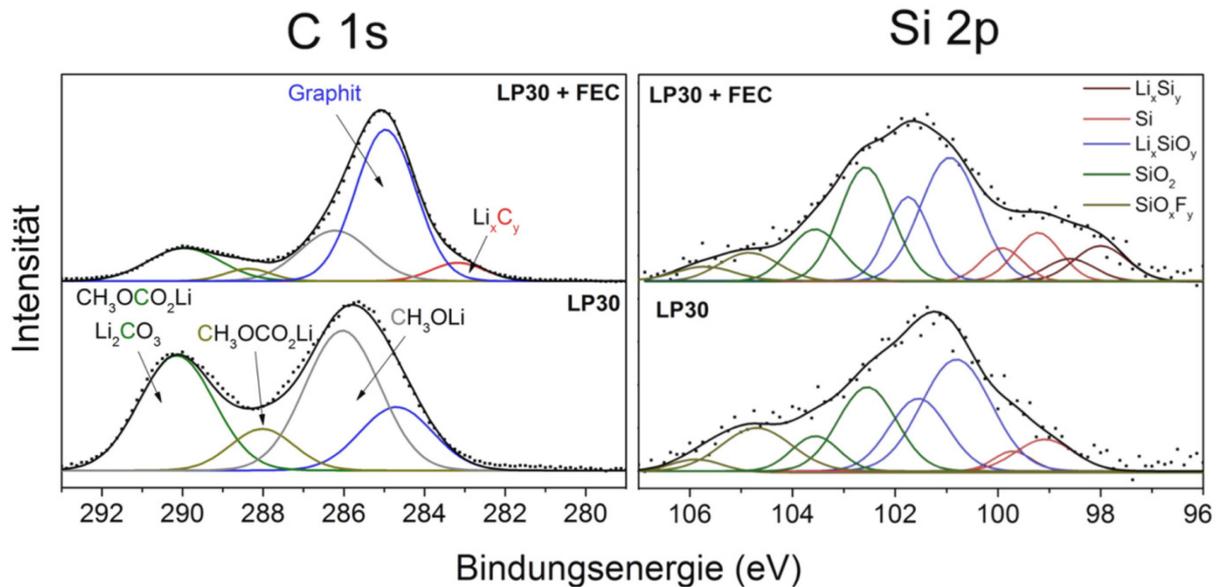


Abbildung 5.27: XP-Spektren des C 1s und des Si 2p Niveaus von Si-NP@C_Gen1 nach 400 galvanostatischen Zyklen (0,01 V – 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 1 A/g) in Abhängigkeit vom FEC-Zusatz zum LP30-Elektrolyt (referenziert auf 685,5 eV LiF).

Aus den Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass die vorliegende SEI aus FEC wesentlich dünner ist und wahrscheinlich etwa 2 - 4 nm beträgt. Eine zuverlässige Angabe der SEI Schichtdicke ist jedoch nicht möglich, da durch den Waschvorgang wahrscheinlich auch Teile der SEI entfernt wurden. Es lässt sich weiterhin schlussfolgern, dass LiF nicht als geschlossene Schicht in der SEI vorliegen kann, da die Kristallitgröße des LiF von 4 nm, bestimmt über XRD, die maximale Informationstiefe der XPS darstellt. Daher muss LiF als poröse Schicht oder, was wahrscheinlicher ist, als Schicht aus sphärische Nanopartikel vorliegen, vergleichbar mit der Größe der Si-NP.

Weitere wichtige Strukturmerkmale können aus der Bindungsenergie des Sauerstoffs im Elektrodenmaterial entnommen werden. Im O 1s Spektrum können nach dem Zyklieren im kommerziellen LP30-Elektrolyt typische Verbindungen wie Li_xSiO_y bei 530,5 eV und diverse organische Verbindungen (CH_xO_y) bei 532 - 533 eV (Abbildung 5.28) identifiziert werden.⁹¹ Mit der Zugabe von FEC erscheint ein zusätzlicher Peak bei etwa 528,5 eV, typisch für Li₂O, mit einem Anteil von 6 % am O 1s Spektrum. Philippe *et al.* haben durch zerstörungsfreie Tiefenprofilanalyse mit XPS über harte und weiche Röntgenstrahlung beobachtet, dass Li₂O

besonders in der Zwischenschicht von Silicium zur SEI auftritt.⁹¹ Diese Beobachtungen konnten bereits in dieser Arbeit (Kapitel 5.2.3) an reinen Si-NP durch XPS mit Ar-Ionenabtragung (Sputtern) bestätigt werden. Aus diesem Grund wurden beide Si-NP@C-Elektroden zusätzlich gesputtert, um die oberen 15 nm der SEI zu entfernen und damit die Zwischenschicht von Si-NP zur SEI besser zu analysieren. Es ist zu beachten, dass der hochenergetische Ar-Ionenstrahl die chemische Struktur der Oberflächenverbindungen verändert und zerstört. Aus diesem Grund ist es oft nicht sinnvoll nach dem Sputtern die chemischen Verbindungen mittels der Lage der Bindungsenergie zu analysieren. In diesem speziellen Fall wird das Auftreten von Li_2O nach der Oberflächenabtragung untersucht, da Li_2O allgemein eine stabile Substanz ist und normalerweise nicht reduziert wird. Li_2O kann jedoch möglicherweise aus Li_2CO_3 durch Freisetzung von CO_2 entstehen.^{91, 140} Aus dem Vergleich der Elektrode im Additiv-freien Elektrolyt vor und nach der Oberflächenabtragung durch Ar-Ionen kann dieser Mechanismus jedoch ausgeschlossen werden. So wird nach dem Sputtern der LP30-Probe (Abbildung 5.28b) kaum Li_2O sichtbar, obwohl zugleich große Mengen Li_2CO_3 im unbehandelten Zustand (Abbildung 5.27 C 1s) nachgewiesen wurden.

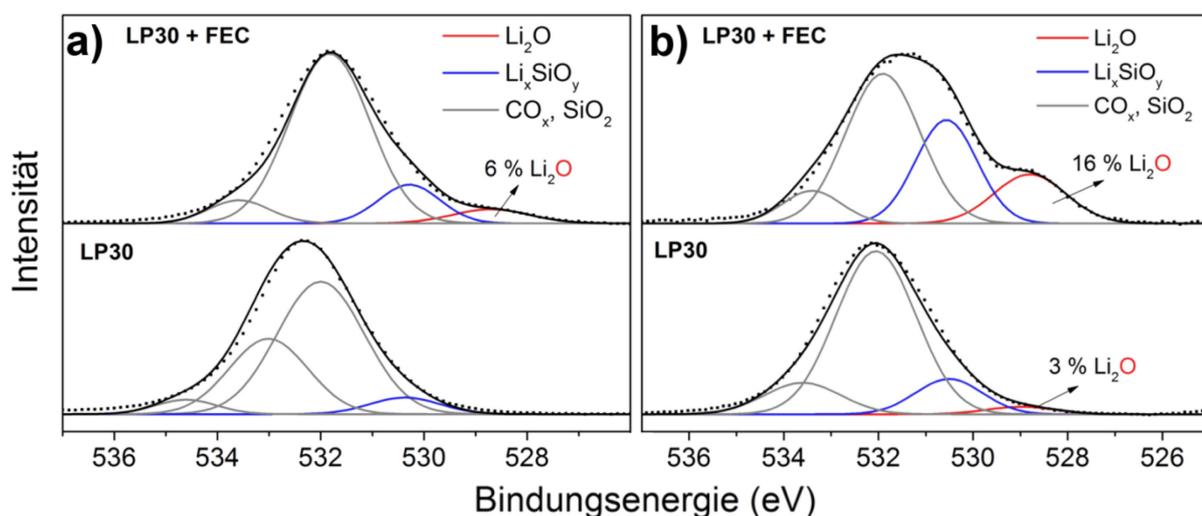


Abbildung 5.28: XP-Spektren des O 1s Niveaus von Si-NP@C_Gen1 nach 400 galvanostatischen Zyklen (0,01 V – 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 1 A/g) in Abhängigkeit vom FEC-Zusatz zum LP30-Elektrolyt (referenziert auf 685.5 eV LiF). a) vor und b) nach dem Sputtern.

Mit FEC-Zusatz werden dagegen beträchtliche Mengen an Li_2O von 16 % am Signal des O 1s Spektrum nach dem Sputtern sichtbar, obwohl so gut wie kein Li_2CO_3 beobachtet wird. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass besonders viel Li_2O unter der SEI an der Grenzfläche zum Silicium vorhanden ist. Wie in Abschnitt 5.2.3 bereits nachgewiesen, ist das Li_2O wahrscheinlich das Produkt aus der Reaktion von SiO_2 mit dem Elektrolyten bei der ersten

Lithiierung (Gleichung 5.2). Da große Mengen SiO_2 auf der Si-NP@C-Elektrode vor der Benutzung detektiert wurden, sollte dementsprechend viel Li_2O gebildet werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass im Additiv-freien Elektrolyt eine Auflösung des Li_2O erfolgt. Mit FEC im Elektrolyt wird dagegen eine Auflösung verhindert. Es sollte zusätzlich in Betracht gezogen werden, dass Li_2O aus der Zersetzung von FEC entstehen könnte. Diese Theorie wurde unlängst von Schroder *et al.* geäußert.¹⁴¹ Aus der Literatur ist bekannt, dass Li_2O durch Spuren von Flusssäure (HF) langsam aufgelöst wird.⁹⁰⁻⁹¹ Zudem löst HF viele semi-organische Lithiumsalze und Oxide (z. B. SiO_2) in der SEI unter Bildung von Wasser und LiF auf (Gleichungen 5.4 - 5.7).¹⁴ Philippe *et al.* postulierten die Bildung von sauerstoffhaltigen, fluorierten Siliciumverbindungen (SiO_xF_y) über eine kontrollierte Reaktion von HF mit SiO_2 , welche möglicherweise über einen komplexeren Reaktionsweg erfolgt, als typischerweise bei der Flusssäureätzung von SiO_2 beobachtet.⁹⁰



Spuren von HF kommen in den meisten Elektrolyten für LIB vor und entstehen aus der Reaktion von LiPF_6 mit Wasserresten (Gleichung 5.8 - 5.9). Als Nebenprodukte entstehen sogenannte Phosphate und Fluorophosphate (PO_xF_y), deren Anwesenheit damit ein gutes Indiz für die Bildung von Wasser und damit HF ist. Die Bildung von HF wird als schädlich für die Reversibilität in LIB angesehen, da HF sämtliche Oxide angreift inklusive der Hochvoltkathodenmaterialien.¹⁴ Die Anwesenheit von Wasser sollte aus diesem Grund in LIB ausgeschlossen werden, ist jedoch praktisch nur schwer umsetzbar.



Interessanterweise können Phosphate und Fluorophosphate bei der Verwendung des FEC-haltigen Elektrolyts in beträchtlichen Mengen beobachtet werden. Aus diesen Ergebnissen

und unter der Berücksichtigung der Gleichungen 5.4 - 5.9 lässt sich schlussfolgern, dass größere Mengen HF und Wasser im FEC-haltigen Elektrolyt entstehen müssen.

Diese Erkenntnisse lassen auf folgenden Zersetzungsmechanismus von FEC schließen: Zunächst erfolgt die Freisetzung von HF und Vinylencarbonat (VC). Anschließend kommt es zur Polymerisierung von VC zu einem Polycarbonat und der Ausscheidung von nanokristallinem LiF auf Silicium (Gleichung 5.10). Diese Oberflächenschicht ist sehr dünn und besitzt mechanisch sehr flexible Eigenschaften.



Die gebildete Flusssäure fällt bei der Reaktion mit Salzen wie LiPF₆, Li₂O, Li_xSiO_y oder Li₂CO₃ zu LiF aus und lagert sich in die SEI ein. Dabei können beträchtliche Mengen an Wasser entstehen, die wiederum zur Zersetzung des Leitsalzes LiPF₆ führen. Aurbach *et al.* haben ebenfalls vorgeschlagen, dass FEC zunächst zu HF und VC reagiert.⁸⁹ Andere Gruppen schlagen hingegen vor, dass zunächst eine Ringöffnung des FEC stattfindet und so ein fluoriertes Polycarbonat entsteht.^{138, 142} Laut quantenmechanischen Berechnungen können beide Mechanismen auftreten.¹⁴³ Die Ergebnisse aus dieser Arbeit deuten darauf hin, dass zunächst eine Defluorierung zu HF stattfindet. Eine Bildung von fluorierten Kohlenstoffverbindungen konnte nicht beobachtet werden, im Normalfall bei > 291 eV im C 1s Spektrum,¹³⁸ und eine Ringöffnung schließt sich somit aus. Dieser Zersetzungsmechanismus des FEC ist denkbar ungünstig für LIB. Obwohl eine vermehrte HF-Bildung scheinbar keinen negativen Einfluss auf die Reversibilität von Si-NP@C hat, ist HF äußerst schädlich für typische Hochvoltkathodenmaterialien wie z. B. LiCoO₂ und LiMnO₂.¹⁴ In der Tat wurde von einem deutlich negativen Einfluss eines FEC-Zusatzes auf kommerzielle LIB berichtet.¹⁴⁴⁻¹⁴⁵ Die Erkenntnisse passen daher äußerst gut zu den Ergebnissen der Literatur.

Unklar ist weiterhin, welche chemischen Verbindungen in der SEI letztendlich für die drastische Verbesserung der Reversibilität mit FEC verantwortlich sind. Große Mengen LiF werden in vielen Publikationen bei der Verwendung von FEC beobachtet und oft für die verbesserte Reversibilität verantwortlich gemacht.⁸² So werden dünne Schichten aus LiF vorgeschlagen, die eine hohe Stabilität und gute Ionenleitfähigkeiten besitzen.¹⁴¹ Es ist jedoch fraglich, wie dünne Schichten aus kompaktem und unflexiblem LiF der enormen Volumenausdehnung des Siliciums widerstehen sollen, ohne dabei zu zerbrechen. Die Ergebnisse in dieser Arbeit deuten darauf hin, dass LiF aufgrund seiner kristallinen

Morphologie nicht für die Stabilität verantwortlich sein kann und andere flexiblere Substanzen, wie z. B. Polycarbonate aus VC, dafür in Frage kommen müssen. Um die Ursache der Reversibilität und die Bedeutung des LiF zu ergründen, wurden im nachfolgenden Kapitel weitere Experimente mit VC als Additiv durchgeführt.

5.4.3 Vinylencarbonat und Fluoroethylencarbonat im direkten Vergleich

Vinylencarbonat (VC) ist ein gut etabliertes Elektrolytadditiv für LIB und wird bereits Anfang des 21. Jhd. kommerziell eingesetzt, um die Coulomb-Effizienz und die thermische Stabilität der SEI auf Graphitanoden zu erhöhen.^{111, 146} In Fachkreisen wurden zeitgleich 2006 Ergebnisse mit FEC und VC zur Anwendung auf Silicium-Dünnschichtanoden berichtet und es konnte für beide Additive eine verbesserte Reversibilität festgestellt werden.^{82, 147} FEC hat sich bei Silicium jedoch aus unbekanntem Gründen weitgehend durchgesetzt.^{100, 127, 138, 145} Aus Sicht der chemischen Struktur ist VC dem FEC sehr ähnlich (Abbildung 5.22). Anstatt einer monofluorierten Kohlenstoffgruppe besitzt VC eine Kohlenstoffdoppelbindung. Aurbach *et al.* postulierten bereits, dass VC ein Intermediat der FEC-Zersetzung sein könnte.⁸⁹ In zahlreichen Publikationen wurde zweifelsfrei nachgewiesen, dass VC zu Polycarbonaten reagiert, welche für eine verbesserte Reversibilität bei Graphit und Siliciumanoden verantwortlich gemacht werden.^{139, 148} Der vorteilhafte Einsatz von FEC wird oft mit der Bildung von LiF oder Fluorpolymere begründet, die zu einer weiteren Verbesserung der SEI-Eigenschaften führen. Bisher sind jedoch nur sehr wenige Studien bekannt, die beide Additive, FEC und VC, in einer komplementären Studie für Siliciumanoden verglichen haben. Bei diesen Arbeiten sind erstaunlicherweise sehr widersprüchliche Resultate zu berichten.^{83, 96, 149} Eine Ursache der kontroversen Ergebnisse in vorliegenden Studien liegt wahrscheinlich in der Anwendung von mikrostrukturiertem Silicium und Dünnschichtfilmen, deren Degradation nicht nur von der SEI abhängt, sondern auch von Bruchstellen im Bulkmaterial. Das in dieser Arbeit verwendete nanostrukturierte Material bietet ideale Bedingungen, um der Ursache auf den Grund zu gehen: Durch die hohe Oberfläche der Nanostrukturen kommen ausschließlich Oberflächeneffekte als Degradationsursache der Elektrode in Frage (Kapitel 5.2).

Zunächst werden elektrochemische Tests und anschließend *post mortem* Untersuchungen in Anlehnung an Kapitel 5.4.2 durchgeführt. Die Untersuchungen wurden mit dem Material Si-NP@C_Gen2 fortgesetzt, da es aufgrund der höheren Kapazität ein wesentlich höheres Potential für praktische Anwendungen besitzt. Aus diesem Grund wurde FEC nochmals im Vergleich zu VC komplementär getestet. In Abbildung 5.29 ist das galvanostatische Zyklusverhalten in Abhängigkeit der Elektrolytadditive FEC und VC bei einer relativ geringen Stromrate von 250 mA/g dargestellt, um Auswirkungen durch Überspannungen zu vermeiden.

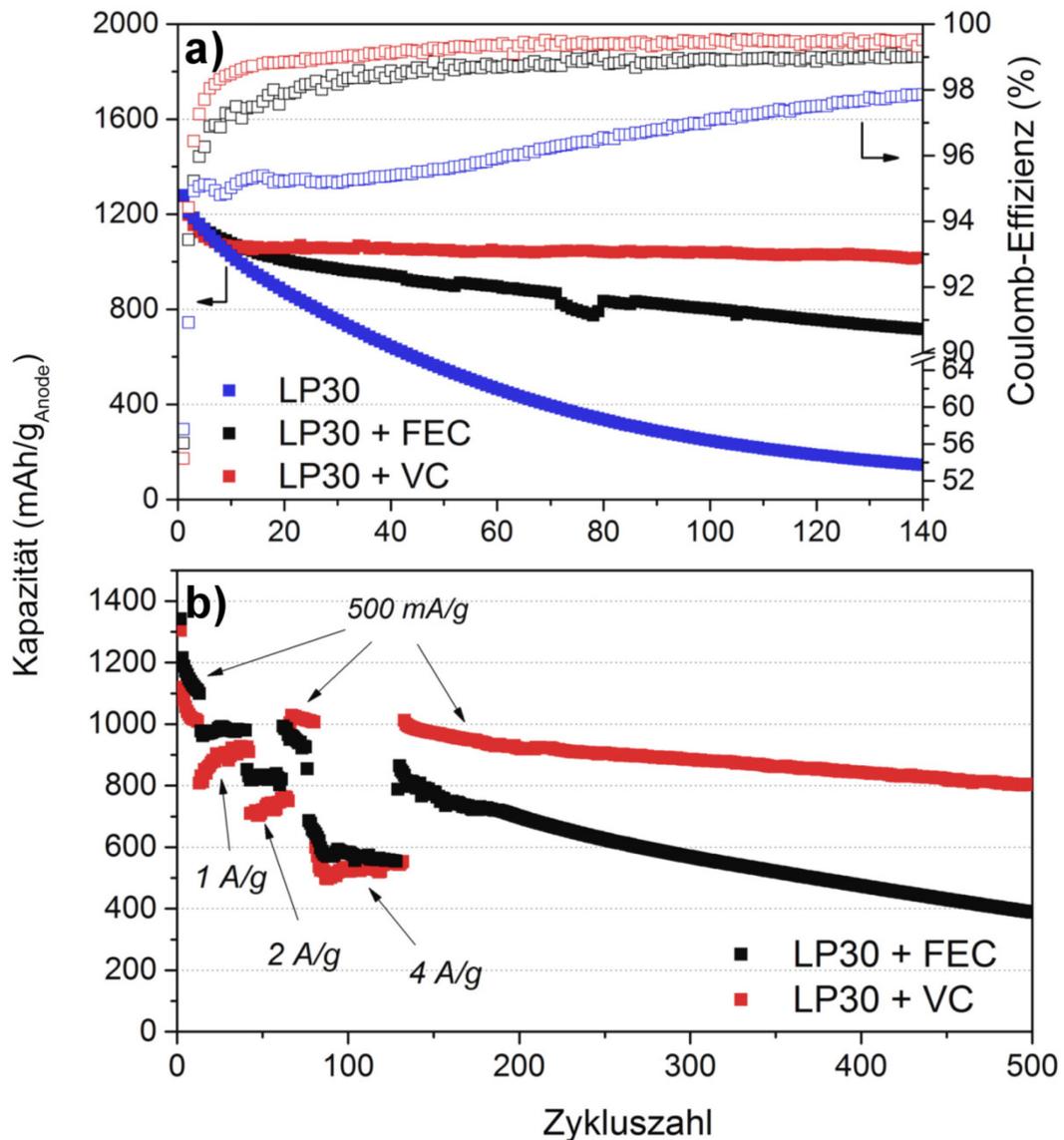


Abbildung 5.29: GCPL von Si-NP@C_Gen2 in Abhängigkeit vom FEC- und VC-Zusatz zum LP30-Elektrolyt a) bei $I = 250 \text{ mA/g}$ und b) bei $I = 0,25 \text{ A/g}$ bis 4 A/g .
(Messbedingungen: $0,01 - 1,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$)

Erwartungsgemäß wird die schlechteste Reversibilität mit dem kommerziellen LP30-Elektrolyt ohne Additiv erzielt. Mit den Additiven im Elektrolyt wird deutlich, dass mit VC die Reversibilität bzw. Lebensdauer im Vergleich zu FEC deutlich übertroffen wird. So werden nach 140 Zyklen bei Vernachlässigung der ersten fünf Zyklen nahezu 100 % der Kapazität erhalten, während mit FEC die Kapazität um etwa 40 % abnimmt. Über solch eine außergewöhnliche Verbesserung der Reversibilität durch VC für nanostrukturierte Siliciumanoden wurde bisher noch nicht berichtet.¹¹¹

Die Coulomb-Effizienz ist im ersten Zyklus mit VC am geringsten (54,4 %), dicht gefolgt von FEC (56 %) und reinem LP30 (57,6 %). Damit ist die irreversible Elektrolytzersetzung mit VC im ersten Zyklus am höchsten vermutlich aufgrund der Bildung einer stabilen SEI. LP30 ohne Additiv und mit FEC verhalten sich entsprechend Kapitel 5.4.2. In den nachfolgenden Zyklen ist die CE bei VC jedoch mit Abstand am höchsten und übertrifft mit 99 % die von FEC. Dieses Ergebnis deutet auf eine extrem stabile Oberflächenschicht auf Silicium hin. Bei steigender Strombelastung (Abbildung 5.29b) auf bis zu 4 A/g verursacht die Zugabe von VC jedoch deutlich geringere Kapazitäten im Vergleich zu FEC. Jedoch ist nach etwa 130 Zyklen die Kapazität mit VC im Elektrolyt auch bei hohen Stromraten von 500 mA/g wieder am höchsten, da die Reversibilität mit FEC im Elektrolyt geringer ist und die Kapazität abnimmt. Nach 500 Zyklen werden mit VC immer noch 810 mAh/g_{Anode} beobachtet, etwa das 2,5fache des Wertes einer typischen Graphitanode. Dies entspricht einem Kapazitätserhalt von 81 % bei Vernachlässigung der ersten fünf Zyklen. Diese außergewöhnliche elektrochemische Leistung des Si-NP@C mit VC ist vergleichbar mit komplexen und aufwendig synthetisierten Siliciumstrukturen aus der aktuellen Fachliteratur.^{74, 76-77}

Die Abhängigkeit der Kapazität von der Strombelastbarkeit und dem Additiv deutet darauf hin, dass hohe Überspannungen auf der Elektrode mit VC im Elektrolyt entstehen müssen. Um diese Überspannungen aus verschiedenen Widerständen in der Zelle besser zu verstehen, wurde elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) durchgeführt. Der Filmwiderstand R_{Film} von Li-Ionen durch die SEI erscheint bei Frequenzen von 10 Hz bis 1000 Hz und der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{CT} der Elektronen z. B. durch die Si-NP/Kohlenstoff-Zwischenschicht bei Frequenzen von 0,1 Hz - 10 Hz.^{15, 112-113} In Abbildung 5.30 sind die Impedanzmessungen als Nyquist-Diagramme mit den dazugehörigen berechneten Widerständen nach dem ersten Zyklus und nach 300 Zyklen in Abhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung zu sehen. Im experimentellen Kapitel 4.2.3 ist die Bestimmung dieser Widerstände durch ein Ersatzschaltbild genauer beschrieben. Der Elektrolytwiderstand ist in allen Elektrolytzusammensetzungen identisch. Die Additive beeinflussen damit nicht die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyts.

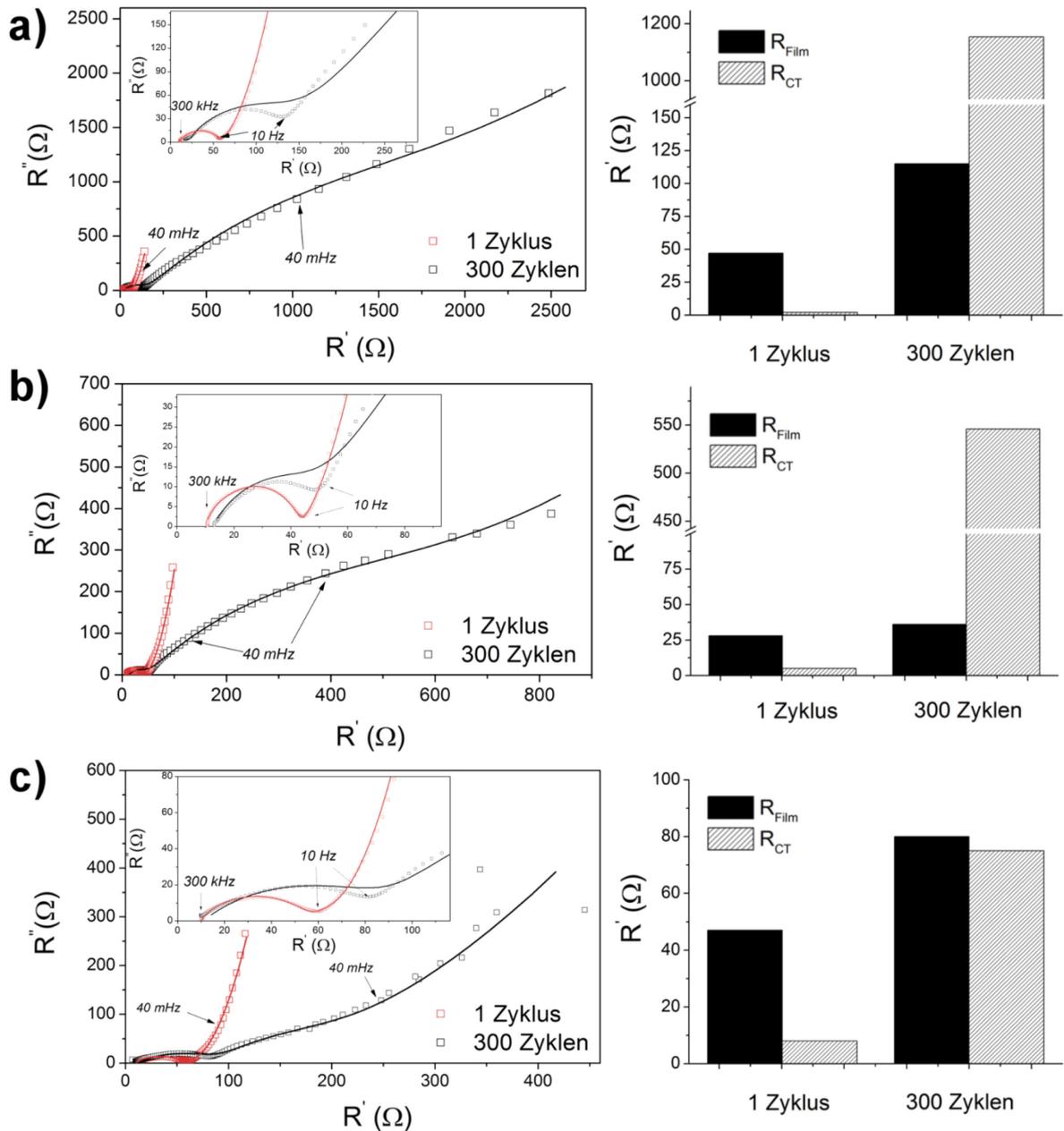


Abbildung 5.30: Nyquist-Diagramme aus EIS-Messungen von Si-NP@C_Gen2 mit berechneten Widerständen aus dem Ersatzschaltbild (Abbildung 4.3) nach 1 Zyklus und 300 Zyklen in Abhängigkeit der Elektrolytkonfiguration mit a) LP30, b) LP30 + FEC und c) LP30 + VC.

Ohne Additiv und mit VC liegt ein R_{Film} von etwa 47Ω nach dem ersten Zyklus vor. Mit FEC ist R_{Film} dagegen deutlich kleiner und beträgt mit 28Ω etwa die Hälfte. Demnach ist der Widerstand für die Ionenmigration durch die SEI mit Zugabe von FEC zu Beginn äußerst klein bzw. die Ionenleitfähigkeit sehr hoch. Daraus resultieren eine geringe Überspannung und eine hohe Kapazität auch bei hohen Strombelastungen, wohingegen der hohe R_{Film} bei VC einen deutlichen Kapazitätsabfall bei hoher Strombelastung verursacht. R_{CT} kann zu Beginn

der Tests in allen Fällen zunächst vernachlässigt werden, da der Kontakt von Si-NP zum Kohlenstoff vorhanden und ein störungsfreier Elektronentransfer möglich ist. Deshalb wird auch eine hohe Kapazität von etwa 1200 mAh/g unabhängig vom Elektrolyten beobachtet.

Nach etwa 300 Zyklen ist die Impedanz für den additiv-freien Elektrolyten LP30 am höchsten. R_{Film} wurde auf 115 Ω und R_{CT} auf 1154 Ω bestimmt. Dies lässt darauf schließen, dass eine außerordentlich dicke SEI auf dem Si-NP gewachsen ist. Diese erlaubt weder einen Elektronentransfer von Si-NP zum Kohlenstoff noch Ionenmigration durch die SEI. Mit FEC ist die Impedanz deutlich geringer und der R_{Film} beträgt nur 36 Ω nach 300 Zyklen, ein Drittel des Wertes vom LP30-Elektrolyt. Damit bleibt die hohe Ionenleitfähigkeit erstaunlicherweise über die Dauer von vielen hundert Zyklen erhalten. Eine fehlende Ionenleitfähigkeit kann somit keine Ursache der Degradation sein. Jedoch hat sich der R_{CT} auf 546 Ω drastisch erhöht und verdeutlicht, dass der Elektronentransfer zwischen der Si-NP/Kohlenstoff Zwischenschicht durch den FEC-Zusatz zum Elektrolyt nach vielen Zyklen signifikant gestört ist. Mit VC ist die Ionenleitfähigkeit von 47 Ω auf 78 Ω über die Dauer von 300 Zyklen leicht gestiegen. Dieser Anstieg ist deutlich geringer ohne Additiv. Bemerkenswert ist jedoch R_{CT} , welcher lediglich 75 Ω nach 300 Zyklen beträgt und damit eine Größenordnung kleiner ist als bei den anderen Elektrolytzusammensetzungen. Der Elektronentransfer vom aktiven Si-NP zum Kohlenstoffgerüst wird demnach im Gegensatz zu LP30 und LP30 + FEC zu jedem Zeitpunkt aufrechterhalten und garantiert damit eine hohe Reversibilität.

Nach 300 Zyklen wurden *post mortem* Analysen mittels EDX-Spektroskopie und XRD durchgeführt, um strukturelle Unterschiede in Abhängigkeit der Elektrolytkonfiguration und somit Ursachen für deren elektrochemisches Verhalten zu bestimmen. Die Analysen knüpfen inhaltlich an den Untersuchungen in Kapitel 5.4.2 zum FEC-Zusatz an. Im Fokus liegt dabei die Rolle des Fluors, da die chemische Struktur von VC und FEC sich lediglich in einer Fluorsubstitution unterscheidet (Abbildung 5.22). Mittels REM wurden zunächst EDX-Messungen (Tabelle 5.5) durchgeführt, um eine Abschätzung über die Konzentrationsverhältnisse der Elemente im Elektrodenmaterial treffen zu können. Es können nur sehr geringe Mengen Fluor im reinen LP30- bzw. VC-Elektrolyt und nahezu die zehnfache Konzentration an Fluor mit FEC-Zusatz im Elektrolyt detektiert werden. Die Zersetzung des Leitsalzes (LiPF_6) ist demnach äußerst gering, wohingegen die FEC-Zersetzung, als zweite mögliche Fluorquelle, äußerst ausgeprägt sein muss. Dieses Ergebnis stimmt gut mit XPS-Messungen aus Kapitel 5.4.2 überein. Die angegebenen Atomkonzentrationen weichen von den Ergebnissen aus XPS-Messungen ab, da es mit der

EDXS nicht möglich ist, Lithium zu detektieren. Zudem ist EDXS für Elemente geringer Ordnungszahl ungenau,¹¹⁵ stimmen im Verhältnis jedoch mit den XPS-Messungen überein.

Tabelle 5.5: Elementare Zusammensetzung (At.%) der Si-NP@C_Gen2 aus EDXS Messungen (bei 5 keV Beschleunigungsspannung) nach 300 galvanostatischen Zyklen in Abhängigkeit des FEC- und VC-Zusatzes zum LP30-Elektrolyt (0,01 V – 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 500 mA/g). Wasserstoff und Lithium wurden nicht berücksichtigt, da durch EDXS nicht nachweisbar.

	LP30	LP30 + FEC	LP30 + VC
Si	5	5	7
C	41	35	50
O	52	37	41
F	2	22	3
P	0	0	0
Σ	100	99	101
C/O	0,8	1,0	1,2

Wie zu erwarten, bestätigen die XRD-Messungen (Abbildung 5.31) die Bildung von nanokristallinem LiF bei Verwendung von FEC im Elektrolyt. Durch die Scherrer-Gleichung konnte eine Kristallitgröße von 6 nm bestimmt werden, welche gut mit den Untersuchungen in Kapitel 5.4.2 übereinstimmt. Es kann kein kristallines LiF bei Verwendung von VC oder ohne Additiv im Elektrolyt beobachtet werden. Damit ist die Bildung von nanokristallinem LiF als wesentlicher struktureller Unterschied wahrscheinlich für die hohe ionische Leitfähigkeit der SEI mit FEC-Zusatz im Elektrolyt verantwortlich.

In Kapitel 5.4.2 konnte gezeigt werden, dass das C/O-Verhältnis Rückschlüsse über die Elektrolytzersetzungen auf der Oberfläche des Materials zulässt. Bei einem hohen C/O-Verhältnis sind nur geringe Elektrolytzersetzungen zu erwarten, wohingegen bei einem geringen Wert auf eine hohe Elektrolytzersetzung zurückgeschlossen werden kann. Die Auswertung der EDX Ergebnisse (Tabelle 5.5) zeigt, dass ohne Additiv im Elektrolyt das C/O-Verhältnis mit 0,8 aufgrund hoher Elektrolytzersetzung sehr klein ist. Bei FEC-Zusatz liegt das Verhältnis aufgrund einer geringeren Elektrolytzersetzung bei etwa 1. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den XPS-Messungen aus Kapitel 5.4.2 überein. Mit VC-Zusatz im Elektrolyt steigt das C/O-Verhältnis auf etwa 1,2 und impliziert damit eine noch geringere Elektrolytzersetzung als mit FEC. Auch die Siliciumkonzentration kann als Maß der

Elektrolytzerersetzung herangezogen werden. Je höher die Siliciumkonzentration in der Elektrode, desto weniger Elektrolytkomponenten müssen sich abgeschieden haben. In vorliegenden Elektroden verhält sich der Siliciumanteil komplementär zum C/O-Verhältnis. Beide Werte sind am höchsten mit VC im Elektrolyt und am kleinsten ohne Additiv. Damit kann zweifelsfrei eine äußerst geringe Elektrolytzerersetzung bei VC-Zusatz bestimmt werden und steht in exzellenter Übereinstimmung mit den elektrochemischen Ergebnissen.

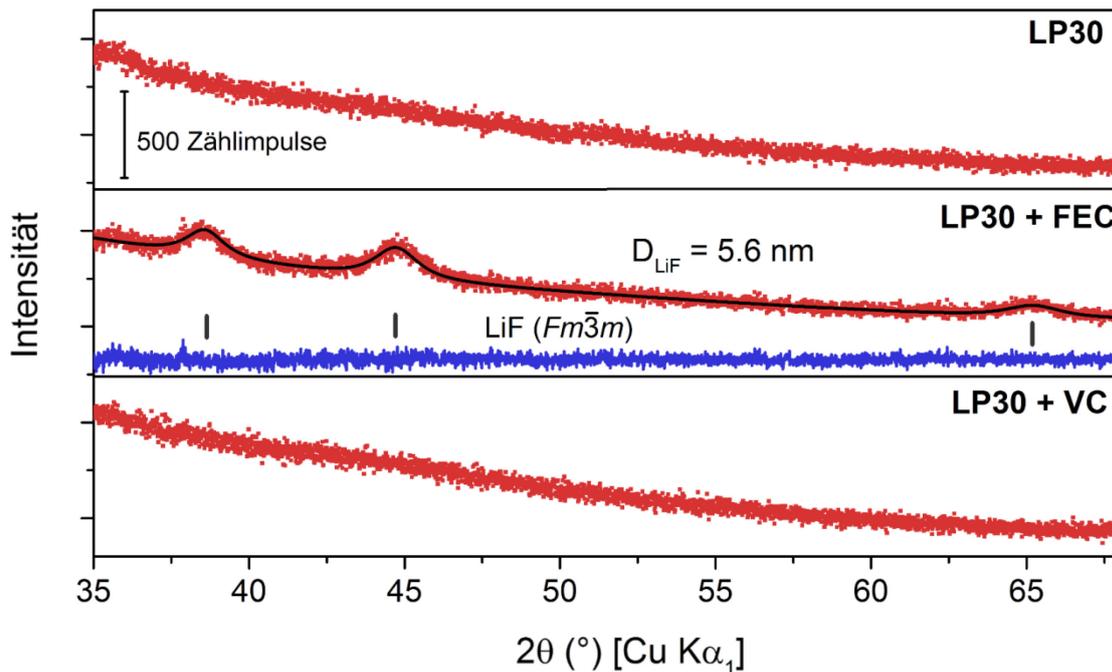


Abbildung 5.31: Röntgenpulverdiffraktogramme (rot) von Si-NP@C_Gen2 nach 300 galvanostatischen Zyklen (0,01 V - 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 500 mA/g) in Abhängigkeit vom FEC- oder VC-Zusatz zum LP30-Elektrolyt mit dazugehörigen berechneten Diffraktogrammen (schwarz) und der Differenzlinie (blau). Die Bragg-Positionen der LiF-Phase sind als schwarze vertikale Striche gekennzeichnet.

5.4.4 Anwendung unter praktischen Bedingungen

Die potentielle Einsatzfähigkeit neuer Elektrodenmaterialien in kommerziellen LIB kann erst unter hohen Massebeladungen abgeschätzt werden. In den meisten Publikationen, wie auch in den Tests dieser Arbeit, werden Massebeladungen von ca. 1 mg/cm^2 für die anfänglichen Tests genutzt.^{54, 76, 134, 150} Solch kleine Massebeladungen haben jedoch nur geringe Aussagekraft über den praktischen Nutzen in Batterien. In kommerziellen LIB hat sich eine Flächenkapazität von etwa 4 mAh/cm^2 als Voraussetzung für die Anwendung etabliert,⁵⁵ was, im Falle des Graphits, einer Massebeladung von etwa 12 mg/cm^2 entspricht. Nur sehr wenige Publikationen demonstrieren elektrochemische Tests auch unter praktischen Bedingungen,^{55, 77} da sich die Ergebnisse sehr stark zum Nachteil der Publikationsfähigkeit ändern können. In diesem Abschnitt wurden galvanostatische Tests unter praktischen Bedingungen mit hoher Massebeladung von bis zu 5 mg/cm^2 in Abhängigkeit des Elektrolytadditivs durchgeführt. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Abbildung dargestellt.

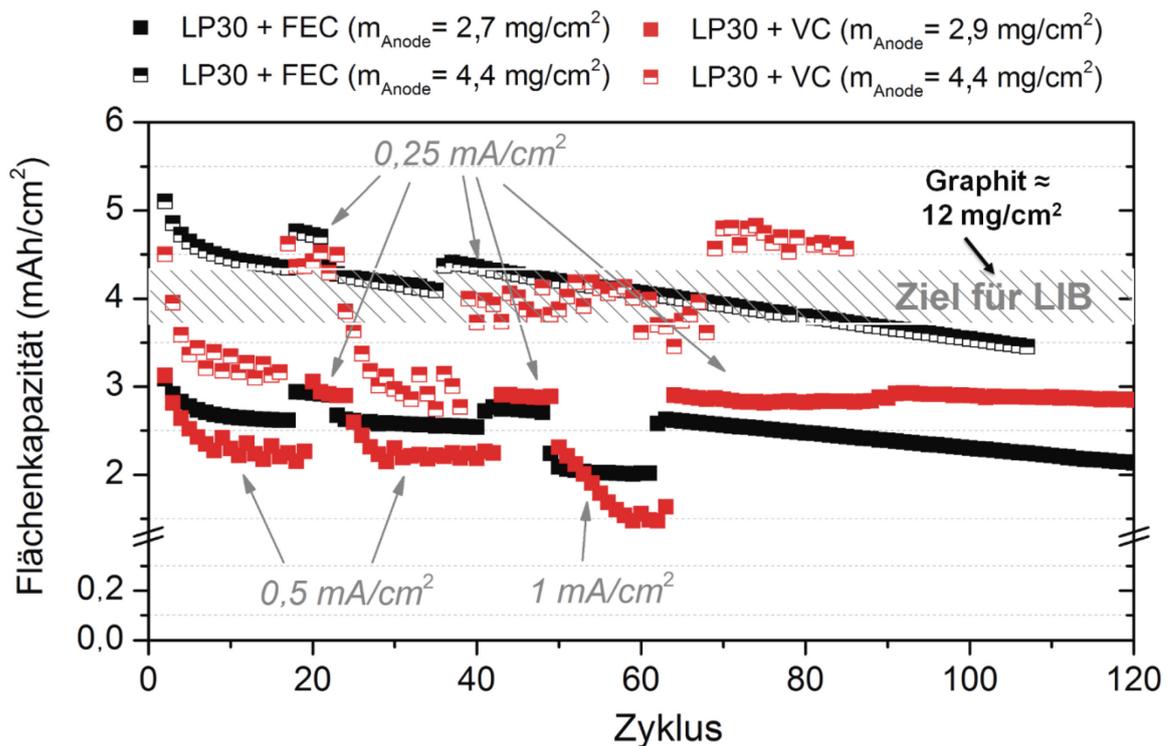


Abbildung 5.32: GCPL von Si-NP@C_Gen2 mit hohen Massebeladungen in Abhängigkeit vom FEC- und VC-Zusatz zum LP30-Elektrolyt bei Flächenströmen von $0,25 \text{ mA/cm}^2$ bis 1 mA/cm^2 . (Messbedingungen: $0,01 - 1,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$).

Bereits mit einer Massebeladung von etwa 3 mg/cm^2 können reversible Flächenkapazitäten von bis zu 3 mAh/cm^2 erreicht werden. Bei einer weiteren Erhöhung der Beladung auf $4,4 \text{ mg/cm}^2$ steigt die reversible Flächenkapazität auf $4 - 5 \text{ mAh/cm}^2$. Es werden damit nur 4 mg/cm^2 benötigt, um praktisch nutzbare Flächenkapazitäten bei gleichzeitig unverändert hoher Reversibilität zu erreichen. Damit kann etwa 60 % Anodenmasse gespart werden, was die spezifische Energie einer LIB deutlich erhöhen könnte. Weiterhin können die Erkenntnisse in Abhängigkeit des Elektrolytadditivs auch unter praktischen Bedingungen bestätigt werden. So zeigt der Elektrolyt mit FEC eine extrem gute Stromratenfähigkeit auf, wohingegen mit VC-Zusatz Ströme über $0,25 \text{ mA/cm}^2$ zu einem drastischen Einbruch der Kapazität führen. Dafür ist die Reversibilität mit VC als Additiv außergewöhnlich und es wird kein Kapazitätsverlust nach 120 Zyklen auch bei hoher Massebeladung sichtbar. Auffällig ist, dass nach hoher Strombelastung und anschließendem reduzierten Strom die Kapazität mit VC im Elektrolyt einige Zyklen benötigt, um wieder den vollen Wert zu erreichen. Dies wird besonders deutlich bei hoher Massebeladung (siehe Abbildung 5.32 Zyklus 70). Die Ursache dafür ist unklar, könnte jedoch mit dem hohen Filmwiderstand und der Volumenausdehnung des Siliciums im Zusammenhang stehen.

Liu *et al.* synthetisierten komplexe und aufwändige nanostrukturierte Silicium-Kohlenstoff-Hohlstrukturen (Granatapfel-inspirierte Struktur).⁷⁷ Es wurden 3 mAh/cm^2 bei $3,1 \text{ mg/cm}^2$ Anodenmasse für 100 galvanostatische Tiefentladungszyklen bei etwa 98 % Kapazitätserhalt unter ähnlichen Bedingungen demonstriert. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind vergleichbar und verdeutlichen, dass über kostengünstige Herstellungsverfahren teilweise bessere elektrochemische Leistung bei geeigneter Elektrolytzusammensetzung erzielt wird. Es wird damit eindrucksvoll gezeigt, wie Anodenmaterialien für den Einsatz in LIB optimiert werden können.

5.5 Silicium-Nanopartikel im porösen Kohlenstoff für Lithium-Schwefel-Batterien

Teilergebnisse des Abschnittes wurden bereits in der Fachzeitschrift *Journal of The Electrochemical Society* (2016, Vol. 163, S. A557-A564) publiziert.

5.5.1 Elektrochemische und strukturelle Charakterisierung

Im Gegensatz zu den LIB können organische Carbonate, wie EC und DMC, nicht als Lösungsmittel für Elektrolyte in Li-S-Batterien eingesetzt werden, da funktionelle Carbonatgruppen mit den löslichen Lithium-Polysulfiden (PS) reagieren und diese zerstören.¹⁵¹ Damit ist auch der Einsatz von vorteilhaften Additiven, wie VC und FEC, ausgeschlossen. Als Ersatz haben sich in der Literatur Mischungen aus 1,3-Dioxolan/Dimethoxyethan (1:1) mit LiN(SO₂CF₃)₂ (Li-TFSI) als Leitsalz durchgesetzt.¹⁵ ¹⁵² Aus diesem Grund werden zunächst Si-NP@C-Elektroden in DOL/DME (1:1) mit 1 M Li-TFSI untersucht, um die elektrochemische Aktivität gegen Lithiumfolie zu evaluieren und den Einfluss des Elektrolyts auf die SEI Struktur des Siliciums zu bestimmen.

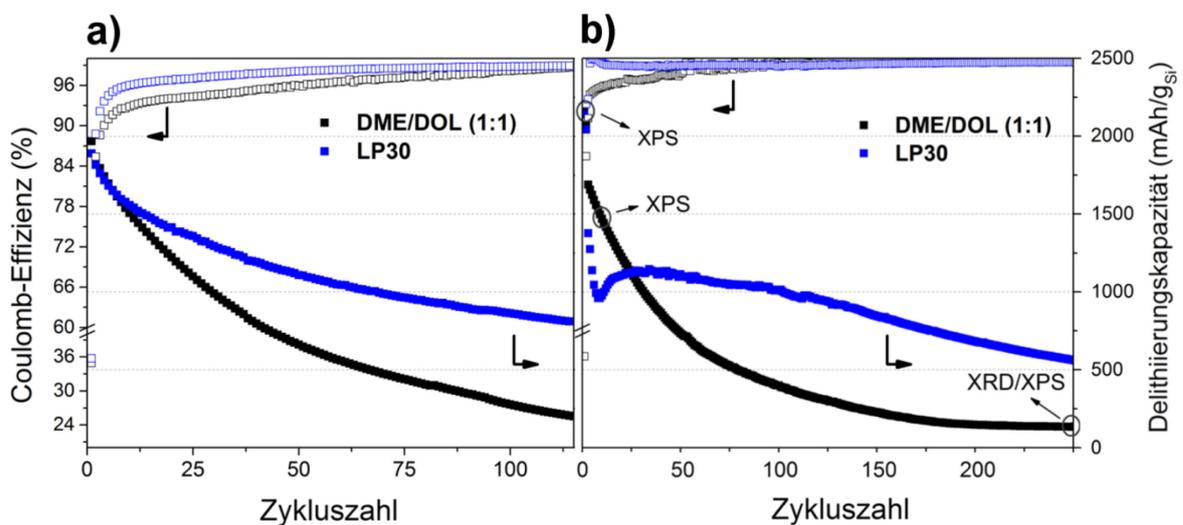


Abbildung 5.33: GCPL von Si-NP@C_Gen1 in DOL/DME (1 M Li-TFSI) und LP30.

a) bei $I = 250 \text{ mA/g}$ und b) bei $I = 1 \text{ A/g}$ (Messbedingungen: 0,01 – 1,2 V vs. Li/Li⁺).

Zustand der Elektroden für *post mortem* XPS (drei gleiche Zellen gestartet) sind in b) gekennzeichnet.

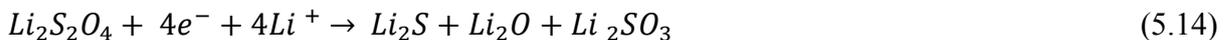
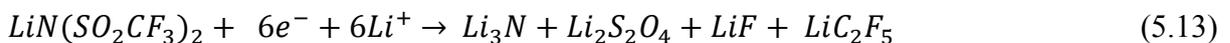
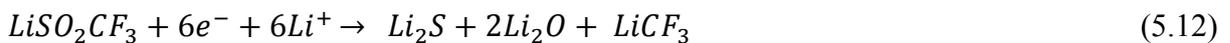
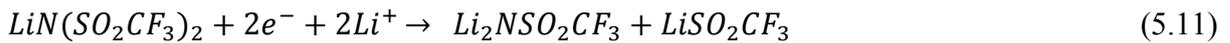
Die Untersuchungen wurden mit dem Material der ersten Generation (Gen1) durchgeführt. In Abbildung 5.33 ist das galvanostatische Zyklusverhalten im Vergleich zum LP30-

Elektrolyten für LIB bei einer Stromrate von $I = 250 \text{ mA/g}$ und $I = 1 \text{ A/g}$ zu erkennen. Es wird deutlich, dass der Elektrolyt für Li-S-Batterien eine deutlich schlechtere Reversibilität hervorruft. Nach 100 Zyklen werden nur noch $260 \text{ mAh/g}_{\text{Si}}$ erreicht, wohingegen im LP30-Elektrolyten für LIB über $800 \text{ mAh/g}_{\text{Si}}$ nach 100 Zyklen erreicht werden. Die Coulomb-Effizienz (CE) ist im ersten Zyklus mit etwa 35 % in beiden Elektrolyten sehr ähnlich. Im Durchschnitt liegt die CE jedoch unter 96 % und damit etwa 2 % unter dem Wert mit LP30. Dieser Umstand deutet auf beträchtliche Nebenreaktionen auf der Oberfläche der Elektrode hin, möglicherweise aufgrund einer instabilen SEI auf den Si-NP. Auch bei hohen Stromraten von 1 A/g wird eine deutlich schlechtere Reversibilität und geringere CE im etherbasierten Elektrolyten sichtbar. Das unterschiedliche Verhalten beider Elektrolyte zu Beginn der elektrochemischen Messung könnte auf die kinetisch schnellere Lithierung von Silicium in Ethern zurückzuführen sein, wie bereits von Etacheri *et al.* vorgeschlagen.⁹⁴ Dadurch wird bereits im ersten Zyklus das gesamte Silicium im Ether aktiviert. Die Ergebnisse zeigen, dass ein Einsatz von nanostrukturiertem Silicium in einer Li-S-Batterie unter diesen Bedingungen nicht sinnvoll ist, da die Si-NP@C-Elektrode schnell degradiert und damit eine potentielle Si-Li-S-Vollzelle zum Erliegen kommt. Um ein besseres Verständnis der Degradation von Si-NP in DOL/DME zu ermitteln, wurde die Zusammensetzung der SEI durch XPS-Messungen nach 1, 12 und 250 Zyklen (Abbildung 5.33b) bestimmt. Dafür wurden drei gleiche Zellen gestartet, um den Zustand nach der jeweiligen Zykluszahl analysieren zu können. In Tabelle 5.6 ist die Oberflächenzusammensetzung in Abhängigkeit der Zykluszahl aufgelistet.

Tabelle 5.6: Elementare Zusammensetzung (At.%) der Oberfläche von Si-NP@C_Gen1 aus den XPS-Messungen nach GCPL (0,01 V - 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei $I = 1 \text{ A/g}$ in 1 M Li-TFSI in DOL/DME) in Abhängigkeit der Zykluszahl. Wasserstoff wurde nicht berücksichtigt, da durch XPS nicht nachweisbar.

	1 Zyklus	12 Zyklen	250 Zyklen
Si	1,2	0,5	0,4
C	34,3	18,6	28,4
O	30,4	25,6	22,3
F	4,2	15,4	14,2
S	1,2	5,8	6,2
N	0,5	3,1	3,4
Li	28,3	30,1	25,2
Σ	100	99	100

Aus der elementaren Zusammensetzung wird deutlich, dass der Anteil an Fluor, Schwefel und Stickstoff besonders in den ersten 12 Zyklen drastisch zunimmt und danach auf einem relativ konstanten Niveau bleibt. Alle drei Elemente können ausschließlich vom Leitsalz, Li-TFSI, stammen. Somit ist die Zersetzung von Li-TFSI besonders zu Beginn ein Hauptgrund der Degradation von Si-NP@C im Etherelektrolyt. Der Zersetzungsmechanismus und die Produkte von Li-TFSI wurden bereits von Aurbach *et al.* vorgeschlagen:^{33, 94}



Dabei wird zunächst die Sulfonamid-Bindung des Li-TFSIs aufgebrochen (Gleichung 5.11). Dieser Vorgang konnte durch quantenmechanische Berechnungen bestätigt werden.¹⁵³ Die Folgeprodukte reagieren weiter zu diversen anorganischen und organischen Lithiumsalzen (Gleichungen 5.12 - 5.14). Diese Zersetzungsprodukte können anhand der Bindungsenergien der einzelnen Elemente identifiziert werden. Li₂S, LiSO₂CF₃ und diverse Sulfate/Sulfite werden im S 2p Spektrum (Abbildung A7) nachgewiesen. Mit steigender Zykluszahl nimmt insbesondere die Konzentration der oxidierten Schwefelverbindungen zu und lässt auf das vermehrte Ablaufen der Reaktionen 5.12 bis 5.14 schließen. Im F 1s Spektrum (Abbildung 5.34) werden mit steigender Zykluszahl Anteile von LiF und eine wachsende Konzentration von CF_x-Spezies (z. B. LiCF₃ oder LiSO₂CF₃) aus zersetztem Li-TFSI deutlich. Teilweise können diese Zersetzungsprodukte auch im C 1s Spektrum (Abbildung 5.34) beobachtet werden. So taucht mit steigender Zykluszahl ein Bindungsenergiemaximum bei 292 eV auf, welches auf LiC_xF_y Verbindungen zurückgeführt werden kann. Die Detektion von erhaltenem Leitsalz, welches sich bei der gleichen Bindungsenergie befindet, kann vernachlässigt werden, da die Probe intensiv im Ultraschallbad gewaschen wurde.

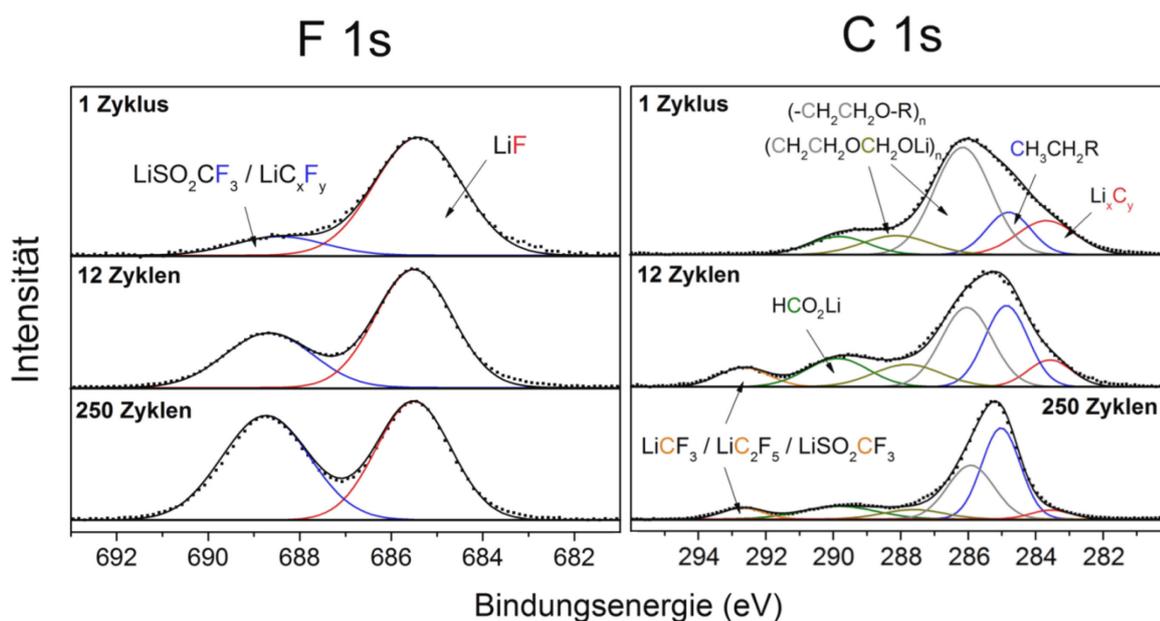


Abbildung 5.34: XP-Spektren des F 1s und des C 1s Niveaus von Si-NP@C_Gen1 nach GCPL (0,01 V – 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 1 A/g in 1 M Li-TFSI in DOL/DME) in Abhängigkeit der Zykluszahl (referenziert auf 685,5 eV LiF).

Die Zersetzungsprodukte der Ether unterscheiden sich in der chemischen Struktur von denen der Carbonate in LIB, liegen jedoch im C 1s Spektrum mit 286 - 290 eV bei ähnlichen Bindungsenergien. Typische Zersetzungsprodukte sind $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OLi})_n$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OLi})_n$, Oligomere von Polydioxolanen und Lithiumformiat (HCO_2Li).^{15, 23} Die Intensität des Li_xC_y Peaks im C 1s Spektrum, als Folge der Reaktion von Lithium mit dem Leitadditiv bzw. Kohlenstoff, nimmt mit steigender Zykluszahl ab, da die SEI auf dem Silicium kontinuierlich wächst und damit das Kohlenstoffgerüst überdeckt. Interessanterweise nimmt die Intensität des Bindungsenergiepeaks bei 285 eV mit steigender Zykluszahl zu vermutlich aufgrund der Reaktion von DOL mit DME zu sauerstoffarmen Verbindungen mit Alkylresten (CH_3CH_2-).^{15, 94} So zersetzt sich DME teilweise zu Ethen (CH_2CH_2),¹⁵⁴ welches wiederum mit anderen Molekülen reagieren kann. Damit ist der Peak bei 285 eV, im Gegensatz zum Elektrolyt für LIB (vgl. Abbildung 5.27), wahrscheinlich nicht oder nur geringfügig auf graphitischen Kohlenstoff zurückzuführen.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die schnelle Degradation von Si-NP@C im Etherelektrolyt in den ersten Zyklen besonders auf die Zersetzung von Leitsalz zurückgeführt werden kann. Anschließend tritt mit steigender Zykluszahl überwiegend DME/DOL-Zersetzung zu sauerstoffarmen organischen Verbindungen auf. Aus diesem Grund fällt die

Kohlenstoffkonzentration zunächst von 34 At.% auf 19 At.% nach 12 Zyklen und steigt nach 250 Zyklen wieder auf 28 At.% an (Tabelle 5.6).

Die ausgeprägte Leitsalzzersetzung ist im Gegensatz zum carbonatbasierten Elektrolyt für LIB, da in diesem Fall kaum Zersetzung des Leitsalzes festgestellt werden konnte, obwohl Li-TFSI sowohl thermisch als auch chemisch stabiler als LiPF_6 ist.¹⁵² Hinter dieser Feststellung liegt vermutlich eine sehr instabile SEI, die während der Volumenausdehnung des Siliciums kontinuierlich Bruchstellen generiert, an denen es zunächst bevorzugt zur Li-TFSI Zersetzung kommt. Da die Siliciumkonzentration mit fortschreitender Zykluszahl von 1,2 auf 0,4 At.% nach 250 Zyklen abnimmt, muss die SEI signifikant wachsen. Wie auch bei den Carbonaten für die LIB ist das Li_xSiO_y die dominante Siliciumverbindung im Si 2p Spektrum (Abbildung 5.35), dessen Konzentration sich im Verlauf des Zyklrierens nur geringfügig ändert. Da kaum elementares Silicium beobachtet werden kann, muss die SEI eine Dicke von mindestens 4 nm aufweisen. Diese Dicke stellt die Informationstiefe der XPS für die verwendete Anregungsenergie dar.¹²⁰ Weitere wichtige Details können aus dem O 1s Spektrum (Abbildung 5.35) entnommen werden.

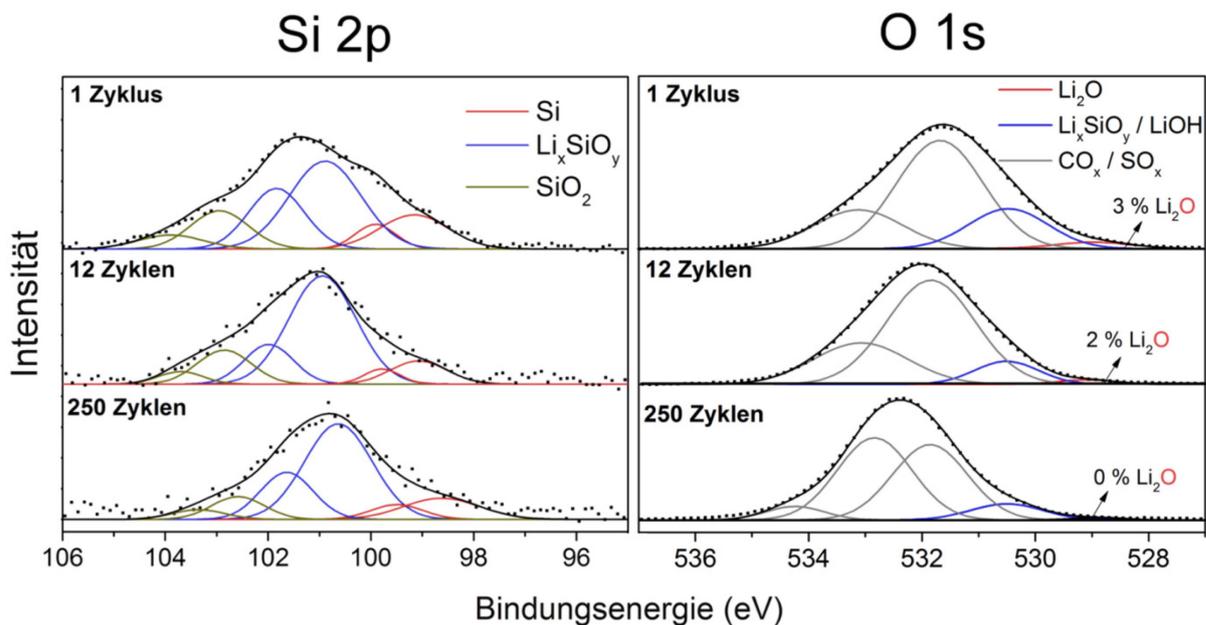
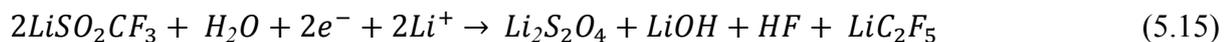


Abbildung 5.35: XP-Spektren des Si 2p und des O 1s Niveaus von Si-NP@C_Gen1 nach GCPL (0,01 V – 1,2 V vs. Li/Li^+ bei $I = 1 \text{ A/g}$ in 1 M Li-TFSI in DOL/DME) in Abhängigkeit der Zykluszahl (referenziert auf 685,5 eV LiF).

Nach dem ersten Zyklus werden wahrscheinlich aufgrund der Reaktion von SiO_2 mit dem Elektrolyten geringe Mengen Li_2O bei etwa 529 eV detektiert, was bereits im Kapitel 5.2.3

ausführlich diskutiert wurde. Mit fortlaufender Zykluszahl wird der Li_2O -Anteil deutlich geringer und verschwindet nach 250 Zyklen vollständig. Dies kann auf die wachsende SEI oder auf eine Auflösung des Li_2O durch HF zurückgeführt werden (Gleichung 5.4). Die Bildung von HF könnte über Zersetzungsprodukte des Li-TFSIs erfolgen, gemäß nachfolgender Gleichung:



Aus den vorliegenden XPS-Untersuchungen wurden die Zersetzungsprodukte Li_3N , $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$, LiSO_3 , LiF und LiC_xF_y nachgewiesen, weiterhin werden geringe Mengen von Li_2S und Li_2O identifiziert. Somit bestätigen sich auch für Siliciumanoden die grundlegenden Gleichungen aus der Zersetzung von Li-TFSI auf metallischem Lithium.

5.5.2 Die Rolle von LiNO_3 und 1,3-Dioxolan

LiNO_3 ist ein oft verwendetes Additiv im Elektrolyt für Li-S-Batterien, welches die Oberflächenschicht der Lithiumfolie stabilisiert und die Selbstentladung von PS und damit den *Shuttle-Effekt* unterdrückt.^{33-34, 155-156} 1,3-Dioxolan (DOL) als wesentlicher Bestandteil des Elektrolyts ist ebenfalls dafür bekannt, die Oberfläche von Lithiumfolie durch Polymerisation zu stabilisieren.^{15, 33} Zudem konnten Etacheri *et al.* eine extrem hohe Reversibilität von Si-NW in DOL-haltigen Elektrolyten nachweisen, jedoch bei erhöhten Temperaturen von 60 °C.⁹⁴

Aus diesen Gründen wird der Einfluss von LiNO_3 und DOL auf die elektrochemische Leistung und die Oberflächenstruktur des Si-NP@C studiert. In Abbildung 5.36a ist die galvanostatische Zyklusstabilität in Abhängigkeit der Zugabe von LiNO_3 und DME zu DOL bei einer moderaten Stromrate von 250 mA/g dargestellt. Zunächst wird deutlich, dass LiNO_3 einen stabilisierenden Effekt auf die Reversibilität des Si-NP@C-Systems hat. Die Anwendung einer reinen DOL Lösung wirkt sich dagegen nur geringfügig auf die Reversibilität aus. Nach 100 Zyklen wird mit Zugabe von LiNO_3 eine Kapazität von etwa 800 mAh/g_{Si} unabhängig der Lösungsmittelmischung erreicht, wohingegen in Lösungen ohne Zugabe eines Additivs mit etwa 400 mAh/g_{Si} nur die Hälfte der Kapazität erreicht wird. Zudem sind die Kapazitäten im ersten Zyklus stark unterschiedlich und betragen etwa 1500 mAh/g_{Si} in reiner DOL-Lösung, jedoch fast 2000 mAh/g_{Si} in DOL/DME. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die geringere ionische Leitfähigkeit in reiner DOL-Lösung zurückzuführen. Durch EIS Messungen kann die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyts bei hohen Frequenzen bestimmt werden. Das aufgenommene Nyquist-Diagramm in Abhängigkeit des Elektrolyts bestätigt die Vermutungen. Der Elektrolytwiderstand beträgt in DME/DOL 10 Ω und 19 Ω in reiner DOL-Lösung (Abbildung A8). Der hohe Elektrolytwiderstand in reiner DOL-Lösung führt zu einem deutlichen IR-Fall bei hoher Strombelastung und damit zu einer geringen Kapazität (siehe Kapitel 2.3). DOL ist eine verhältnismäßig viskose Flüssigkeit und wirkt sich damit allgemein nachteilig auf die Ionenleitfähigkeit aus. Aus diesem Grund wird gewöhnlich DME zur DOL Lösung hinzugefügt, was die Viskosität des Elektrolyts verringert und damit die ionische Leitfähigkeit erhöht. Die Ionenleitfähigkeit kann auch durch eine Erhöhung der Temperatur gesteigert werden. Diese Möglichkeit haben Etacheri *et al.* bei der Testung von Si-NW in reiner DOL-Lösung genutzt.⁹⁴

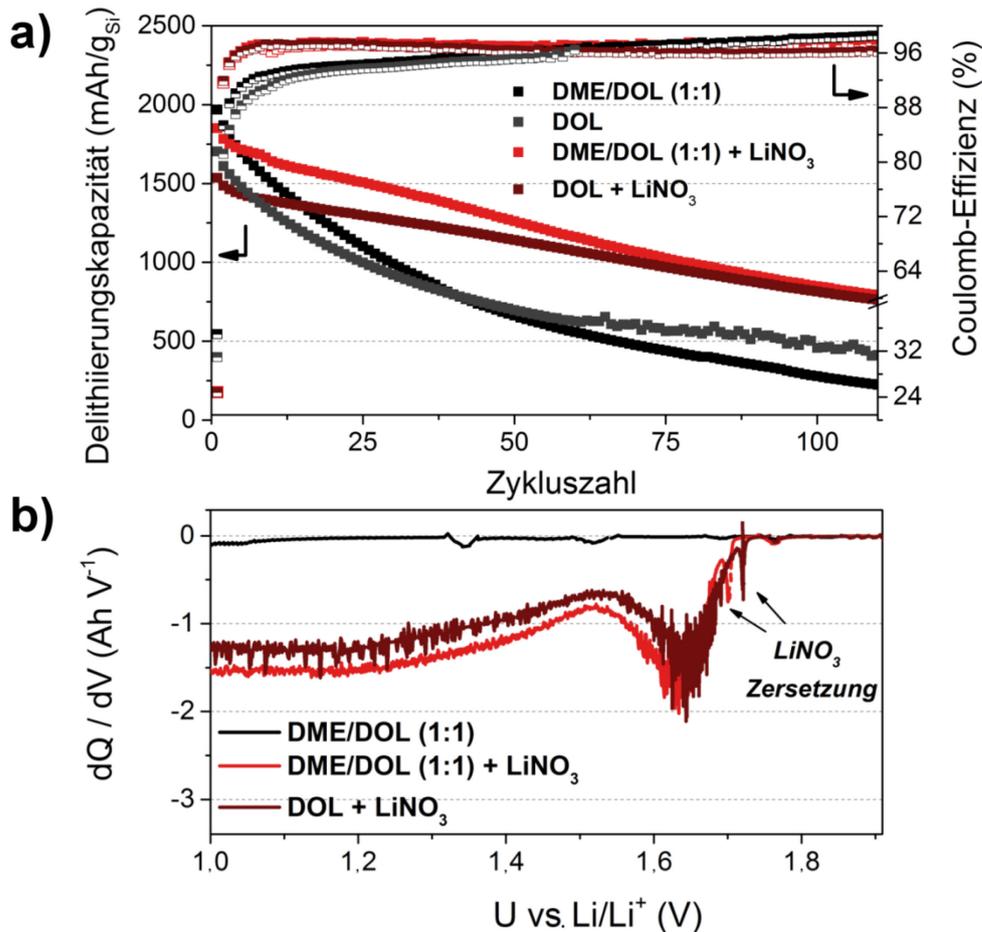


Abbildung 5.36: a) GCPL von Si-NP@C_Gen1 in Abhängigkeit der Elektrolytkonfiguration (Messbedingungen: 0,01 - 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 250 mA/g mit 1 M Li-TFSI) und b) die dazugehörige differentielle Kapazität der ersten Entladung.

Die Coulomb-Effizienz wird durch Zugabe von LiNO₃ deutlich erhöht unabhängig von der Lösungsmittelmischung und beträgt im Durchschnitt etwa 97 %. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Werten erzielt für kommerziellen LP30 und deutet auf relativ geringe Nebenreaktionen hin. Um die Zersetzung der Elektrolytkomponenten besser zu verstehen, wird die differentielle Kapazität dQ/dV betrachtet (Abbildung 5.36b). Ohne die Zugabe von LiNO₃ ist bis zu einem Potential von 1,0 V vs. Li/Li⁺ keine differentielle Kapazität zu beobachten und erst darunter beginnt die Zersetzung von DME/DOL.⁹⁴ Damit verhalten sich die Elektrolytkomponenten, DOL und DME, sehr ähnlich zum carbonatbasierten Elektrolyt für die LIB mit EC und DMC. Bei Anwesenheit von LiNO₃ kommt es bereits bei etwa 1,7 V vs. Li/Li⁺ zu einem scharfen differentiellen Kapazitätspeak, welcher auf die Zersetzung von LiNO₃ zurückgeführt werden kann.³⁴ Bei Potentialen kleiner 1,7 V folgt ein starkes und ausgeprägtes Signal, möglicherweise aufgrund der Reaktion von reaktiven NO_x-Intermediaten mit Elektrolytkomponenten. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass zunächst eine irreversible

LiNO₃-Zersetzung erfolgt, welche jedoch vorteilhaft für die Reversibilität bei der Zyklisierung von Siliciumanoden ist. Die Beobachtungen einer exzellenten Reversibilität von nanostrukturierten Siliciumanoden in reinen DOL-Lösungen von Etacheri *et al.*⁹⁴ können in dieser Arbeit dagegen nicht bestätigt werden.

Um die chemische und strukturelle Ursache der hohen Reversibilität mit LiNO₃ in etherbasierten Elektrolyten zu ergründen, wurden galvanostatische Langzeittests über 250 Zyklen mit anschließender *post mortem* Charakterisierung der Si-NP@C-Elektroden durchgeführt. Für die Langzeittests wurden relativ hohe Ströme von $I = 1 \text{ A/g}$ (Abbildung A9) verwendet, damit möglichst viele Zyklen in begrenzter Zeit durchgeführt werden können. Wie bereits bei geringen Stromraten beobachtet, ist die Reversibilität ohne LiNO₃ gering und die Anfangskapazität bei reiner DOL-Lösung aufgrund des hohen Elektrolytwiderstandes am kleinsten.

In Abbildung 5.37 sind die Röntgendiffraktogramme der Si-NP@C mit und ohne LiNO₃ in DOL/DME dargestellt. Ohne LiNO₃ werden sehr breite Reflexe sichtbar, deren Lage auf die kubische Struktur vom LiF (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) schließen lässt. Zudem werden die Reflexe der Strukturen von LiOH (Raumgruppe $P4/nmm$) und Lithiummetall (Raumgruppe $Im\bar{3}m$), vermutlich in Form von abgeschiedenen Li-Dendriten, sichtbar. LiF kann ausschließlich aus der Zersetzung des Leitsalzes Li-TFSI resultieren. Es kann für LiF eine Kristallitgröße von etwa 4,4 nm berechnet werden. Diese Größe ist dem LiF aus der Zersetzung von FEC in den LIB sehr ähnlich (Abbildung 5.25). Jedoch verursacht die Zersetzung von FEC eine sehr hohe Reversibilität, wohingegen die Zersetzung von Li-TFSI zu einer geringen Reversibilität führt. Dieses Resultat bestätigt die Schlussfolgerung aus Kapitel 5.4.3, dass LiF nicht vorteilhaft für die Reversibilität von Siliciumanoden sein kann. Die Bildung von LiOH ist unklar. Es könnte aus der Zersetzung von DOL oder der Reaktion von Wasserspuren mit Li-TFSI (Gleichung 5.15) entstehen. Auch das Auftreten der Li-Dendriten könnte im Zusammenhang mit LiOH stehen. Im LP30-Elektrolyt für LIB konnte die Bildung von LiOH und Li-Dendriten nicht beobachtet werden. Die Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 5.37) der Probe mit LiNO₃ lassen auf die Anwesenheit von LiOH ($P4/nmm$) und Lithiummetall ($Fm\bar{3}m$) schließen. Beide Verbindungen wurden bereits ohne LiNO₃ beobachtet und scheinen ein typisches Merkmal von etherbasierten Elektrolyten zu sein. Es wird jedoch kein kristallines LiF ($Im\bar{3}m$) beobachtet. Ein deutlicher Unterschied zum Additiv-freien

Etherelektrolyt, in dem beträchtliche Konzentrationen an nanokristallinem LiF beobachtet werden konnten. Die Zersetzung von Li-TFSI wird offensichtlich durch LiNO_3 verhindert.

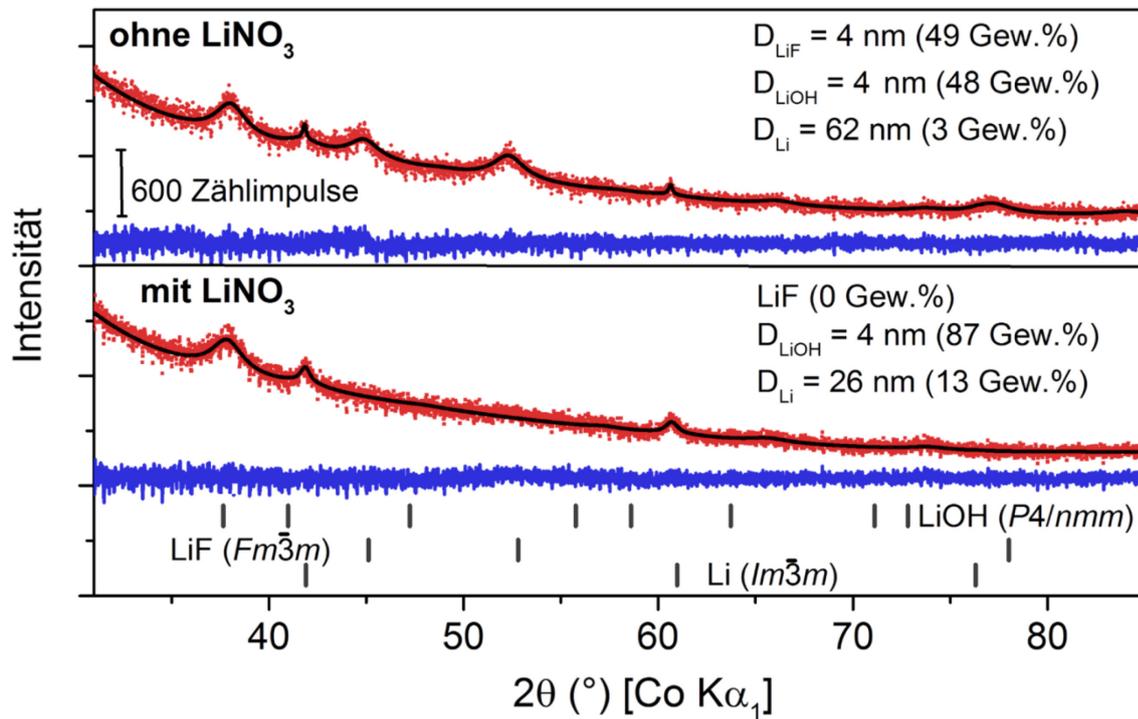


Abbildung 5.37: Röntgenpulverdiffraktogramme (rot) von Si-NP@C_Gen1 nach 250 galvanostatischen Zyklen (0,01 V - 1,2 V vs. Li/Li^+ bei $I = 1 \text{ A/g}$ in 1 M Li-TFSI in DOL/DME) in Abhängigkeit von LiNO_3 mit dazugehörigen berechneten Diffraktogrammen (schwarz) und der Differenzlinie (blau). Die Bragg-Positionen der einzelnen Phasen sind als schwarze vertikale Striche gekennzeichnet. Zusätzlich sind die Kristallitgrößen und Phasenanteilen angegeben.

Die elementare Konzentration der Oberfläche in Abhängigkeit von LiNO₃- und DME-Zusatz, ist in Tabelle 5.7 aufgeführt und wurde durch die XPS-Messungen bestimmt.

Tabelle 5.7: Elementare Zusammensetzung (At.%) der Oberfläche von Si-NP@C_Gen1 aus XPS-Messungen nach 250 galvanostatischen Zyklen (0,01 - 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 1 A/g in 1 M Li-TFSI) in Abhängigkeit der Elektrolytkonfiguration. Wasserstoff wurde nicht berücksichtigt, da durch XPS nicht nachweisbar.

	DME/DOL	DME/DOL + LiNO ₃	DOL + LiNO ₃
Si	0,4	0,3	0,3
C	28,4	34,0	18,0
O	22,3	30,3	37,4
F	14,2	2,3	3,4
S	6,2	1,0	1,4
N	3,4	1,8	2,0
Li	25,2	30,3	37,1
Σ	100	100	99,6
C/O	1,3	1,1	0,5

Mit LiNO₃ können nur geringe Mengen Fluor detektiert werden unabhängig von der Lösungsmittelzusammensetzung (DOL/DME oder DOL). Damit kann die unterdrückte Zersetzung des Li-TFSI mit LiNO₃-Zusatz, welche bereits durch XRD beobachtet wurde, bestätigt werden. Die ca. 3,0 At.% Fluor im LiNO₃-haltigen Elektrolyt liegen möglicherweise als amorphes LiF vor, da die Bindungsenergie des Fluor bei 685,5 eV im F 1s Spektrum (Abbildung 5.38) auf Fluoride hindeutet und keine Reflexe im Diffraktogramm beobachtet werden (Abbildung 5.37). Geringe Zersetzung von Li-TFSI findet demnach auch mit LiNO₃ statt. Es können keine wesentlichen Unterschiede im S 2p Spektrum (Abbildung A10) in Abhängigkeit des Elektrolyts festgestellt werden. Es liegen die gleichen Schwefelverbindungen vor, wie bereits in Kapitel 5.5.1 beschrieben. Das C/O-Verhältnis verändert sich mit Zugabe von LiNO₃ nur leicht und liegt bei etwa 1,1 - 1,2 im DOL/DME-Elektrolyt. Im reinen DOL-Elektrolyt fällt das C/O-Verhältnis jedoch auf 0,5, was ein Indiz für hohe Zersetzung des Lösungsmittels DOL zu semi-organischen Lithiumsalzen ist. Typische Zersetzungsprodukte von DOL wurden bereits in Kapitel 5.5.1 besprochen und können in beträchtlichen Konzentrationen bei 286 – 290 eV im C 1s Spektrum (Abbildung 5.38) identifiziert werden. Im DME/DOL-Elektrolyt tauchen, gemessen am gesamten

Kohlenstoff, nur geringe Konzentrationen von semi-organischen Lithiumsalzen auf. Diese Beobachtung wird durch die reduzierte Lithiumkonzentration bestätigt (Tabelle 4.1). Die Ursache liegt vermutlich in der Verdünnung mit DME. Aurbach *et al.* beobachteten Ethen (CH_2CH_2) und CH_3OLi aus der Zersetzung von DME.¹⁵⁴ Ethen kann aufgrund der C=C-Doppelbindung über Radikale mit DOL auf der Anodenoberfläche zu sauerstoffarmen organischen Verbindungen mit Alkylresten (z. B. CH_3CH_2 -) weiterreagieren. CH_3OLi wird bei Bindungsenergien von etwa 286 eV beobachtet, dessen Intensität jedoch mit DME kleiner wird. Ethen scheint deshalb ein wesentliches Zersetzungsprodukt aus DME zu sein.

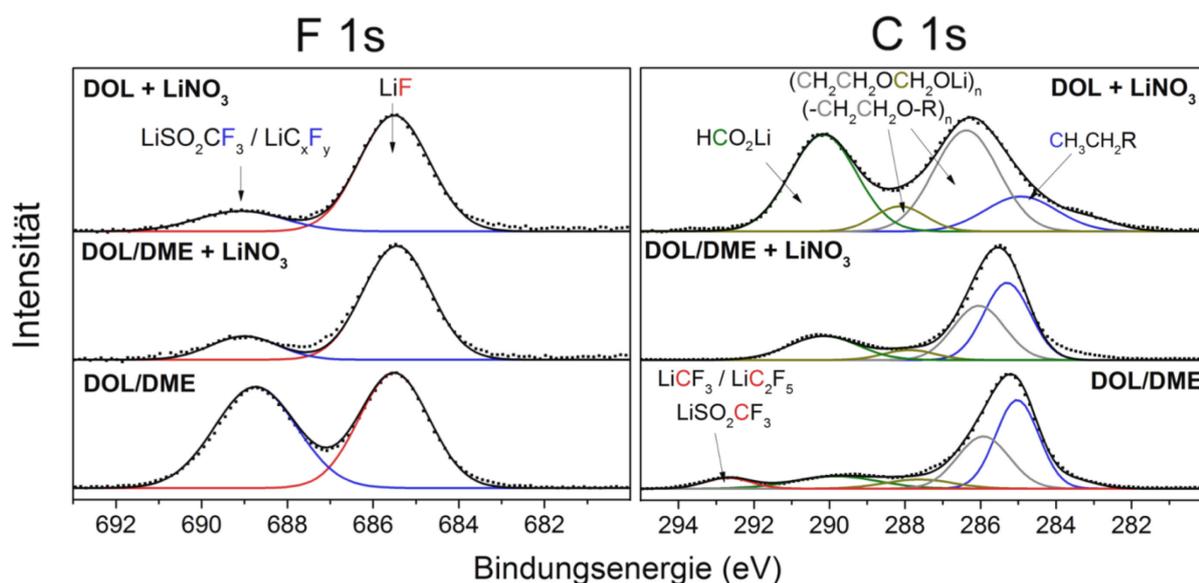


Abbildung 5.38: XP-Spektren des F 1s und des C 1s Niveaus von Si-NP@C_Gen1 nach 250 galvanostatischen Zyklen (0,01 V – 1,2 V vs. Li/Li^+ bei $I = 1 \text{ A/g}$ in 1 M Li-TFSI) in Abhängigkeit der der Elektrolytkonfiguration (referenziert auf 685,5 eV LiF).

Bei Abwesenheit des LiNO_3 im Elektrolyt können CF_x -Verbindungen bei 292 eV im C 1s Spektrum und bei 687 eV im F 1s Spektrum identifiziert werden, welche eindeutig aus der Zersetzung des Li-TFSI resultieren. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass DOL/DME und Li-TFSI maßgeblich während der Entladung zersetzt werden und damit wesentlichen Einfluss auf die Zusammensetzung der SEI auf dem Si-NP@C haben. Durch LiNO_3 im Elektrolyt kann die Zersetzung von Li-TFSI effektiv verhindert und damit die Reversibilität erhöht werden. LiNO_3 scheint jedoch die Zersetzung des DOL bzw. DME nicht zu verhindern, da hohe Konzentrationen an Zersetzungsprodukten aus beiden Lösungsmitteln identifiziert werden können. Dadurch schreitet das Wachstum der SEI auch mit LiNO_3 kontinuierlich voran und äußert sich in einem Kapazitätsverfall mit fortschreitender Zykluszahl.

Um den Wirkungsmechanismus von LiNO_3 auf die SEI besser zu verstehen, wird die Bindungsenergie des Stickstoffs im N 1s Spektrum (Abbildung 5.39) analysiert. In allen Elektrolytkonfigurationen wird zunächst ein Bindungsenergiemaximum bei etwa 399 eV sichtbar, welcher auf die Zersetzung von Li-TFSI zurückzuführen ist und auf Amide bzw. Li_3N hindeutet.

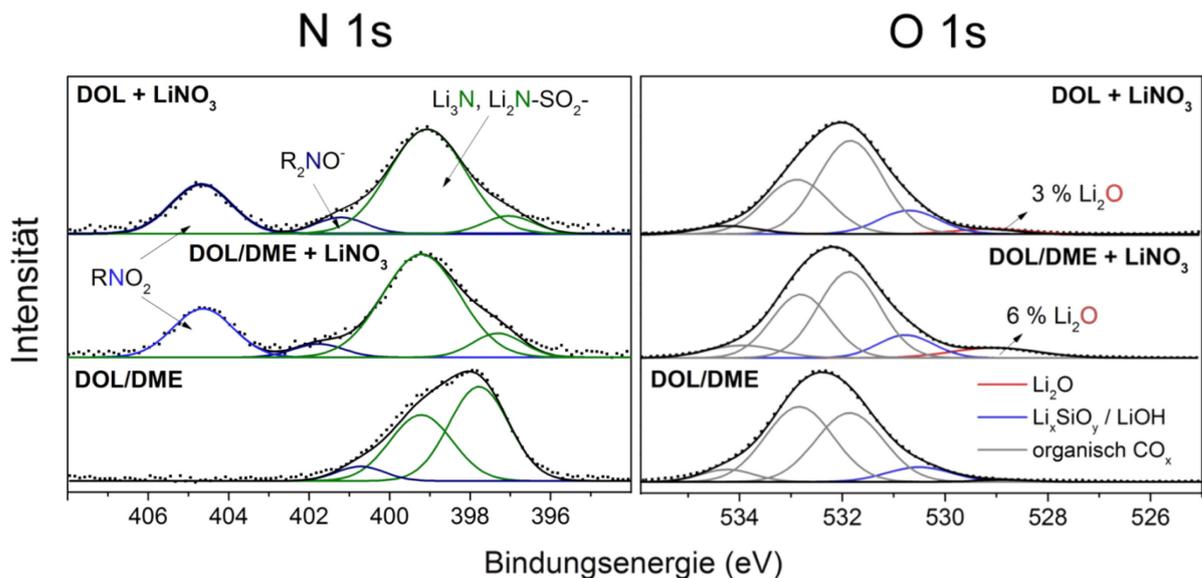


Abbildung 5.39: XP-Spektren des N 1s und des O 1s Niveaus von Si-NP@C_Gen1 nach 250 galvanostatischen Zyklen (0,01 V – 1,2 V vs. Li/Li^+ bei $I = 1 \text{ A/g}$ in 1 M Li-TFSI) in Abhängigkeit der der Elektrolytkonfiguration (referenziert auf 685,5 eV LiF).

Ein Peak bei 404,5 eV wird ausschließlich bei Anwesenheit von LiNO_3 und unabhängig von DME-Zusatz deutlich erkennbar. Diese Bindungsenergie kann auf funktionelle NO_2 -Verbindungen zurückgeführt werden.¹²⁰ Rückstände von LiNO_3 können ausgeschlossen werden, da dies bei etwa 407 eV anzutreffen ist. Es kommen damit nur LiNO_2 und RNO_2 ($\text{R} =$ organischer Rest) Verbindungen in Frage. Die Bildung von Ersterem sollte nicht messbar sein, da die Elektrode gründlich gewaschen wurde und LiNO_2 im organischem Lösungsmittel eine zu LiNO_3 ähnliche Löslichkeit besitzt.¹⁵⁷ Es handelt sich also wahrscheinlich um RNO_2 -Verbindungen. Diese sind möglicherweise durch die Reaktion eines Stickstoffdioxidradikals mit DOL entstanden. NO_2 könnte dabei durch Reduktion des LiNO_3 an der Elektrodenoberfläche entstanden sein, gemäß Gleichung 5.16:



In der Tat können mit LiNO_3 im Elektrolyt erhöhte Konzentrationen an Li_2O im O 1s Spektrum (Abbildung 5.39) beobachtet werden. Jedoch ist zu beachten, dass Li_2O auch durch die Reaktion von SiO_2 mit dem Elektrolyten entstanden sein könnte und über die Dauer von 250 Zyklen erhalten blieb. Von den Untersuchungen der LIB (Kapitel 5.4.2) ist bekannt, dass die HF-Bildung aus LiPF_6 zur Auflösung von Li_2O führen kann. Jedoch ist die HF-Konzentration in vorliegendem Elektrolyt niedrig, da zum einen nur eine geringe Zersetzung von Li-TFSI bei Anwesenheit von LiNO_3 beobachtet wird und zum anderen die C-F-Bindung im Molekül wesentlich stabiler als die P-F-Bindung im LiPF_6 -Molekül ist. Damit könnte das zu Beginn gebildete Li_2O die 250 Zyklen ohne Auflösung überstanden haben. Die RNO_2 -Verbindungen aus LiNO_3 scheinen die TFSI-Anionen von der Zersetzung abzuhalten. Die Ursache liegt möglicherweise in der Vermeidung von Elektronenübertragungen auf das TFSI-Anion oder durch elektrostatische Repulsion, da sowohl RNO_2 als auch das TFSI-Anion eine negative Teil-/Ladung besitzen.

5.5.3 Lithiierte Silicium-Schwefel-Batterien

In einer Li-S-Batterie befinden sich zusätzlich Polysulfide (PS) im Elektrolyt (Abbildung 3.3), die substantiellen Einfluss auf die Degradation der Anode haben.¹⁵⁸ Die Auswirkungen auf Siliciumanoden sind jedoch weitgehend unbekannt. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurden lithiierte Si-NP@C-Elektroden ($\text{Li}_x\text{Si-NP@C}$) der ersten Generation gegen konventionelle Schwefelkathoden (S/C) verbaut, elektrochemisch getestet und anschließend *post mortem* Analysen unterzogen. Lithiierte Silicium-Schwefel-Vollzellen sind in der Literatur unter der Bezeichnung SLS bekannt.⁴³ Als Elektrolyt wurde die Konfiguration DOL/DME + LiNO_3 genutzt, welche sich in der Halbzellenkonfiguration durch Stabilisierung der Siliciumelektrode am Leistungsfähigsten herausgestellt hat (Kapitel 5.5.2) und häufig in der Literatur eingesetzt wird.^{36, 159-160} Mit diesen Untersuchungen soll zum einen das Leistungsvermögen der nanostrukturierten Siliciumelektroden als alternative Anode gegenüber Lithiumfolie in Li-S-Batterien demonstriert werden. Zum anderen soll der Einfluss von PS auf die SEI von Si-NP@C bestimmt werden. SLS-Vollzellen wurden durch ein einmaliges Entladen der Si-NP@C Elektroden gegen Lithiumfolie lithiiert und anschließend gegen die Schwefelelektrode verbaut. Die Siliciumanode wurde mit etwa 50 % höherer Kapazität als die Schwefelkathode ausgestattet, um eine vollständige Ausnutzung des Schwefels zu garantieren. Als Referenzzelle wurde die Schwefelkathode gegen eine Lithiumfolie verbaut, wie momentan der Stand der Technik.⁷ Die Lithiumfolie ($\varnothing = 12$ mm, Dicke = 250 μm) besitzt in diesem Fall eine um etwa 1500 % höhere Kapazität als die Schwefelkathode. Alle Zellen wurden bei einem Strom von 334 mA/g_{Schwefel} (1/5 C) zyklisiert. Zunächst gilt es, das Potentialfenster für GCPL-Messungen festzulegen. Für Li-S-Zellen hat sich ein Potentialfenster von 1,8 - 2,6 V vs. Li/Li^+ als Optimum herausgestellt, da die volle Redoxchemie des Schwefels ausgeschöpft und die Zersetzung von LiNO_3 auf der Schwefelkathode bei etwa 1,7 V vs. Li/Li^+ vermieden wird. Die Zersetzung von LiNO_3 auf der Kathode scheint negative Auswirkungen auf die Reversibilität der Li-S-Batterien zu haben.³⁴ Für eine SLS-Batterie mit $\text{Li}_x\text{Si-NP@C}$ -Anode verringert sich die Zellspannung um etwa 0,3 - 0,4 V, da das Delithierungspotential von Li_xSi vs. Li/Li^+ zu höheren Werten verschoben ist. Die Potentiallage der Redoxchemie in einer Vollzelle kann ohne Referenzelektrode (3-Elektroden-Konfiguration) demnach nur abgeschätzt werden. Um trotzdem die komplette Schwefelchemie auszunutzen, wird oft die Entladeschlussspannung der SLS-Zelle sehr gering gewählt. Brückner *et al.* haben SLS-Batterien zwischen 1,0 – 2,6 V

getestet³⁶ und Hagen *et al.* zwischen 1,2 – 2,6 V.⁴¹ In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Potentialfenster von 0,8 - 2,6 V und 1,3 - 2,6 V an den SLS-System getestet. Im Bereich bis 0,8 V kann davon ausgegangen werden, dass eine Zersetzung von LiNO_3 an der Kathode stattfindet, wohingegen sich bis 1,3 V mit hoher Wahrscheinlichkeit keine Zersetzung von LiNO_3 ereignet. Damit soll der Einfluss von LiNO_3 in einer SLS-Zelle analysiert und das Zusammenspiel der PS mit dem Elektrolyt genauer untersucht werden. Die GCPL Messungen mit den ersten Entlade-/Ladepkurven sind in Abbildung 5.40a dargestellt.

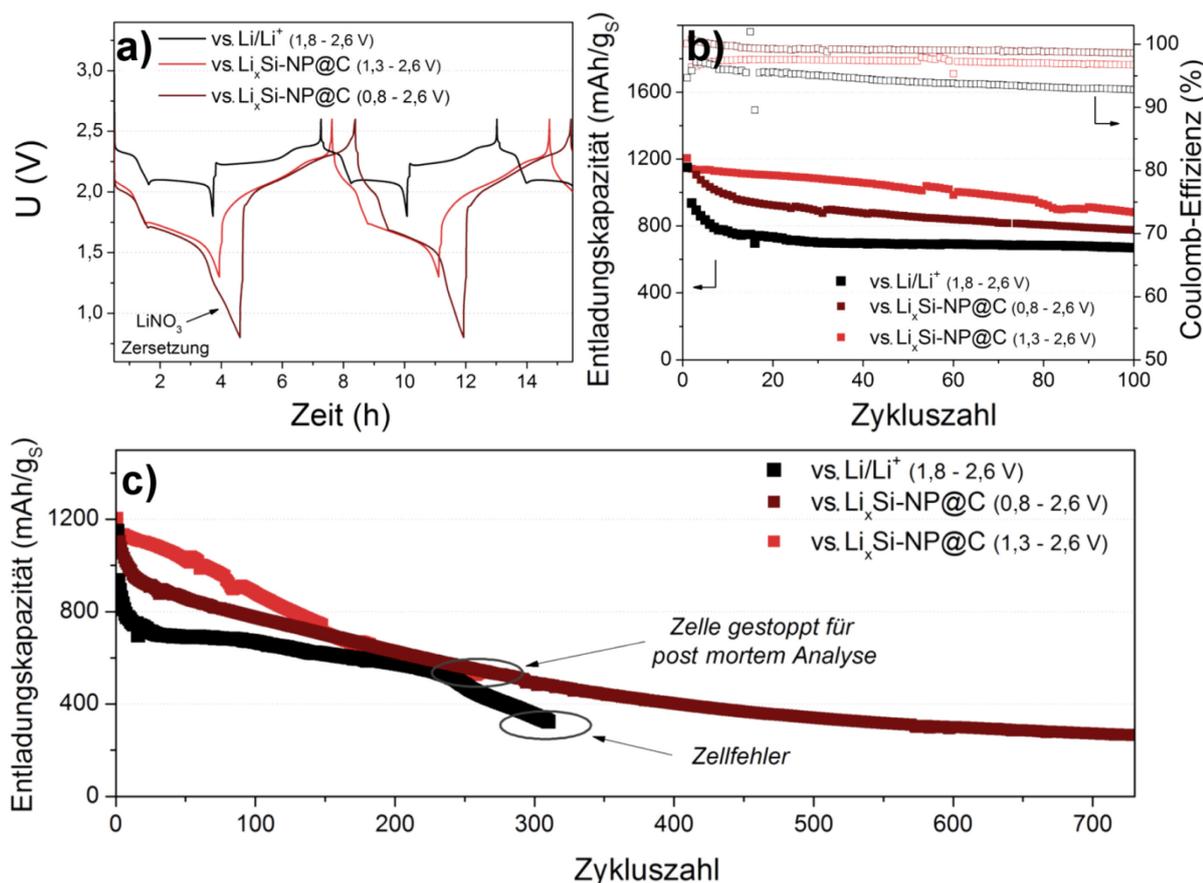


Abbildung 5.40: GCPL einer SLS-Zelle (S/C vs. $\text{Li}_x\text{Si-NP@C_Gen1}$) in rot und einer Li-S Zellen (S/C vs. Lithiumfolie) in schwarz mit unterschiedlichen Potentialfenstern (Messbedingungen: $I = 334 \text{ mA/g}_s$ in $25 \mu\text{l}$ 1 M Li-TFSI + LiNO_3 in DOL/DME). a) die Ladep-/Entladepkurven der zwei ersten Zyklen, b) Zykluszahl und Coulomb-Effizienz gegen die Kapazität und c) die Langzeitzyklisierung.

In den Ent-/Ladepkurven der Referenzzelle (Abbildung 5.40a schwarz) wird die typische Schwefelchemie deutlich. Im ersten Bereich bis 2,1 V vs. Li/Li^+ wird der Schwefel zu löslichen PS reduziert. Anschließend erfolgt die Ausfällung zu festem Li_2S bei 2,1 V vs. Li/Li^+ . Erwartungsgemäß ist die gesamte Redoxchemie in der SLS-Zelle (Abbildung 5.40a rot) ähnlich, jedoch etwa um 0,4 V zu geringeren Werten verschoben. Die LiNO_3 -Zersetzung

wird durch das steile lineare Gefälle von 1,3 V bis 0,8 V deutlich sichtbar. Damit kann bestätigt werden, dass LiNO_3 -Zersetzung erst unterhalb einer Zellspannung von 1,3 V beginnt.

Die Zykluszahl gegen die Kapazität ist in Abbildung 5.40b und c zu sehen. Die Li-S Referenzzelle (Abbildung 5.40b schwarz) weist in den ersten zehn Zyklen einen starken Kapazitätsabfall auf und stabilisiert sich mit fortschreitender Zykluszahl bei etwa $700 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$. Die SLS-Zellen (Abbildung 5.40b rot) weisen zu Beginn einen wesentlich geringeren Kapazitätsabfall auf. In einem Potentialbereich von 1,3 - 2,6 V, in dem keine LiNO_3 -Zersetzung an der Kathode erfolgt, kann nahezu kein Kapazitätsabfall in den ersten 10 Zyklen beobachtet werden. Diese Beobachtung kann möglicherweise auf die reduzierte Selbstentladung der PS an der Siliciumanode zurückgeführt werden.³³ In der Li-S-Referenzzelle reagieren PS bei Berührung mit metallischem Lithium zu Sulfiden. Diese Sulfide lagern sich auf dem Lithium ab und sind zum Teil nicht mehr als aktives Material verfügbar. Die $\text{Li}_x\text{Si-NP@C}$ -Anode ist dagegen weniger reaktiv und besitzt eine relativ stabile SEI. Dadurch können die PS nicht mit dem aktiven Anodenmaterial reagieren und stehen als aktives Material weiter zur Verfügung. Die Folge ist ein geringer Kapazitätsabfall der SLS-Zelle. Bei einer Entladung der SLS-Zelle bis 0,8 V tritt zunächst ein größerer Kapazitätsabfall auf, was auf die Zersetzung von LiNO_3 an der Schwefelkathode und dessen Reaktion mit PS zurückgeführt werden kann.¹⁵⁸ Dadurch werden die elektrochemisch aktiven PS erheblich reduziert und die Kapazität sinkt. Jedoch ist der Kapazitätserhalt der SLS-Zelle nach dem starken Abfall deutlich höher als bei einer Entladung bis 1,3 V. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Ergebnissen mit einer konventionellen Li-S-Batterie³⁴ und liegt möglicherweise an einer stabileren SEI auf dem Si-NP@C durch die verstärkte Wechselwirkung der PS mit zersetztem LiNO_3 , wie von Cui *et al.* in Li-S-Batterien berichtet.¹⁵⁸ Die Vermutung einer stabilen SEI auf Silicium in der SLS-Zelle wird durch eine hohe Coulomb-Effizienz von über 98 % bei einer Entladung bis 0,8 V und etwa 97 % bei einer Entladung bis 1,3 V bestätigt. In der Li-S-Referenzzelle ist die Coulomb-Effizienz dagegen lediglich 95 % und fällt auf 90 % nach 100 Zyklen ab. Nach etwa 300 Zyklen unterliegt die Referenzzelle einem Zellfehler, da kontinuierlich Elektrolyt an der metallischen Lithiumoberfläche zersetzt wird und die Zelle austrocknet.⁴³ Anhand Abbildung 3.4b wurde bereits erläutert, dass durch die Verwendung hoher Elektrolytmengen die Austrocknung der Zelle hinausgezögert werden kann.

Die SLS-Zelle weist unter gleichen Bedingungen keinen Zellfehler auf und wurde über 700-mal zyklisiert. Es wird zwar ein kontinuierlicher Kapazitätsabfall bis auf 30 % der Anfangskapazität sichtbar, da die Si-NP@C-Anode aufgrund einer instabilen SEI in Ethern stetig Lithium irreversibel konsumiert und degradiert, wie bereits in Abschnitt 5.5.2 ausführlich untersucht. Trotzdem wird das beeindruckende Potential einer alternativen Siliciumanode deutlich sichtbar. So ist es möglich mit einer ausbalancierten Anode und geringen Mengen Elektrolyt eine hohe Lebensdauer der Schwefelbatterie zu erreichen. Zudem können weitere ernsthafte Probleme einer Li-S-Batterie, wie z. B. der hohe Verbrauch von Elektrolyt, der hohe Überschuss an metallischem Lithium und das daraus resultierende Sicherheitsrisiko, erfolgreich gelöst werden.^{36, 42}

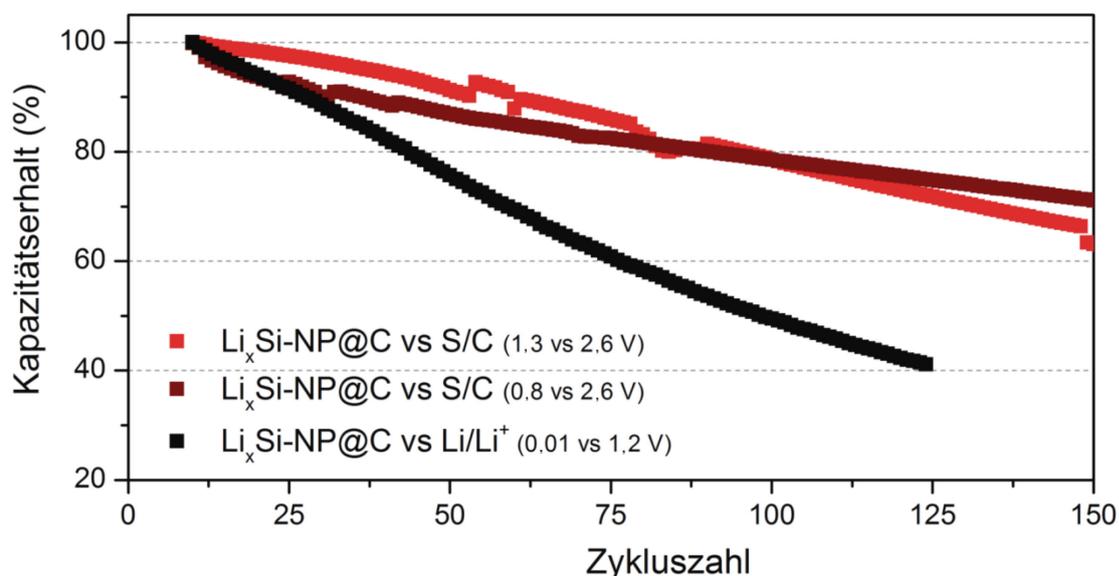


Abbildung 5.41: Kapazitätserhalt der SLS-Zellen (S/C vs. Li_xSi-NP@C_Gen1) und einer Si-NP@C_Gen1 Halbzelle (vs. Li/Li⁺) aus GCPL ($I \sim 0,24$ mA in 1 M Li-TFSI + LiNO₃ in DOL/DME) mit unterschiedlichen Potentialfenstern. Die ersten zehn Zyklen wurden nicht berücksichtigt.

Um den Einfluss der PS und die Wechselwirkungen mit LiNO₃ auf die Reversibilität der Si-NP@C-Elektrode zu analysieren, wurde der elektrochemische Kapazitätserhalt der Halbzelle (Si-NP@C vs. Li/Li⁺ aus Kapitel 5.5.2) und der SLS-Zellen gegen die Zykluszahl aufgetragen (Abbildung 5.41). Die ersten zehn Zyklen wurden vernachlässigt, da zu Beginn besondere Effekte wie z. B. die Aktivierung des Schwefels und die SEI-Bildung auftreten. Alle drei dargestellten Zellen wurden bei gleichen absoluten Strömen von 0,24 mA zyklisiert. In allen Fällen kann die Si-NP@C-Elektrode als Ursache der Degradation bzw. als der kapazitätslimitierende Faktor angesehen werden. Dies kann aus den Halbzellenmessungen

geschlussfolgert werden: Die S/C-Gegenelektrode verläuft in den ersten 200 Zyklen sehr stabil (vgl. Abbildung 5.40c schwarz) und Lithiumfolie kann aufgrund des hohen Kapazitätsüberschusses kein limitierender Faktor sein. Aus den Daten wird ersichtlich, dass der Kapazitätserhalt der Si-NP@C-Elektrode nach 100 Zyklen mit 72 - 77 % in der SLS-Vollzelle deutlich höher als in der Halbzelle mit etwa 42 % ist. Bei einer Entladung der SLS-Vollzelle bis 0,8 V kann mit 77 % der höchste Wert beobachtet werden und ist in guter Übereinstimmung mit der hohen Coulomb-Effizienz (Abbildung 5.40b). Aus den Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass eine positive Wechselwirkung von PS mit LiNO₃ stattfinden muss, welche sich stabilisierend auf die SEI des Siliciums auswirkt und damit eine erhöhte Reversibilität verursacht. Diese Beobachtungen wurden auch auf Lithiummetall durch Aurbach *et al.*³³ und Cui *et al.*¹⁵⁸ gemacht.

Um diese Wechselwirkungen besser zu verstehen, wurde eine SLS-Vollzelle (siehe Abbildung 5.40) nach 260 Zyklen im geladenen Zustand gestoppt und die Si-NP@C-Elektrode mit XPS untersucht. Als Referenz dient die bereits untersuchte Elektrode aus Kapitel 5.5.2, zyklisiert im gleichen Elektrolyt ohne PS gegen Lithiumfolie (Li/Li⁺). Die elementare Oberflächenszusammensetzung beider Elektroden ist in Tabelle 5.8 zusammengestellt.

Tabelle 5.8: Elementare Zusammensetzung (At.%) der Oberfläche aus XPS-Messungen der Si-NP@C_Gen1 Elektroden aus der SLS Zelle (Abbildung 5.40c) und der Halbzelle (vs. Li/Li⁺) als Referenz nach etwa 250 galvanostatischen Zyklen (I ~ 0,24 mA in 1 M Li-TFSI + LiNO₃ in DOL/DME). Wasserstoff wurde nicht berücksichtigt, da durch XPS nicht nachweisbar.

	vs. S/C (SLS)	vs. Li/Li ⁺ (Referenz)
Si	0,2	0,3
C	27,4	34,0
O	39,7	30,3
F	0,8	2,3
S	2,4	1,0
N	0,6	1,8
Li	28,9	30,3
Σ	100	100
C/O	0,7	1,1

Die Siliciumkonzentration ist mit 0,2 bis 0,3 At.% in beiden Proben sehr gering und deutet auf eine vergleichbare SEI-Schichtdicke hin. Die Schwefelkonzentration ist mit 2,4 At.% im Vergleich zur PS-freien Referenzzelle (1,0 At.%) aufgrund der Wechselwirkung und Abscheidung von PS auf Silicium deutlich erhöht. Außerdem ist weniger Fluor und weniger Stickstoff auf der Siliciumelektrode der SLS-Vollzelle zu erkennen, möglicherweise wegen reduzierter Zersetzung von Leitsalz (Li-TFSI). Die Lithiumkonzentration ist mit etwa 30 At.% auf beiden Siliziumelektroden unabhängig von der Gegenelektrode bzw. der Anwesenheit von PS vergleichbar.

Ein Unterschied wird im C/O-Verhältnis deutlich, wobei das Verhältnis mit 0,7 in der SLS-Vollzelle scheinbar auf erhöhte Zersetzung von Elektrolyt hindeutet. Im C 1s Spektrum (Abbildung A11) können jedoch keine wesentlichen Unterschiede beobachtet werden. Es erscheinen die typischen Zersetzungsprodukte von DOL/DME, welche bereits in Kapitel 5.5.2 charakterisiert wurden. Die Konzentration an Lithium-Formiat (HCO_2Li) als ein Hauptzersetzungsprodukt aus DOL, welches bei etwa 290 eV gut aufgelöst werden kann,¹⁵ befindet sich bei etwa 20 bis 25 % der Kohlenstoffverbindungen im C 1s Spektrum auf beiden Elektroden. Dies deutet auf eine ähnliche Elektrolytzersetzung hin. Die Bindungsenergien des Schwefels (S 2p) und des Stickstoffs (N 1s) (Abbildung 5.42) stellen weitere Informationen über die Zersetzungsmechanismen von Elektrolytkomponenten zur Verfügung. Im S 2p Spektrum wird deutlich, dass sowohl auf der Siliciumelektrode der SLS-Vollzelle als auch der Referenzzelle überwiegend oxidierte Schwefelverbindungen (z. B. $-\text{SO}_3$ oder $-\text{SO}_4$) und teilweise auch geringe Konzentrationen sulfidischer Verbindungen (Li_2S) zu erkennen sind. Die Konzentration oxidiertem Schwefelverbindungen der SLS-Zelle ist jedoch fast dreimal so hoch wie die der Referenzzelle. Diese hohen Konzentrationen an oxidiertem Schwefel führen zum Anstieg der Sauerstoffkonzentration. Daher kann das geringe C/O-Verhältnis der SLS-Vollzelle überwiegend auf die Sulfate ($-\text{SO}_4$) und Sulfite ($-\text{SO}_3$) zurückgeführt werden, welche die Sauerstoffkonzentration ansteigen lassen. Interessanterweise tritt kaum Li_2S auf, welches gewöhnlich in großen Mengen auf der Lithiumfolie in Li-S-Batterien beobachtet wird und als wesentliche Degradationsursache angesehen wird.^{156, 161-163} Daraus kann geschlossen werden, dass die Selbstentladung und die irreversible Reduktion von PS zu Li_2S auf der Si-NP@C-Elektrode sehr gering sein muss. Diese Vermutung wurde bereits aus den Ergebnissen der Elektrochemie geäußert, da zu Beginn nur ein geringer Kapazitätsabfall und eine hohe Coulomb-Effizienz beobachtet wurden. Die elektrochemischen Ergebnisse stimmen somit gut mit den *post mortem* Untersuchungen überein. Die Oxidation von PS

erfolgt vermutlich über die Reaktion mit LiNO_3 . Die Bindungsenergie des Stickstoffs (Abbildung 5.42) auf der Elektrode der SLS-Vollzelle weist Ähnlichkeiten zur Referenz auf, jedoch ist das Signal/Rausch-Verhältnis aufgrund der kleinen Stickstoffkonzentration (0,6 At.%) geringer. Trotzdem können auch auf dem Silicium der SLS-Vollzelle RNO_2 -Verbindungen bei etwa 404,4 eV detektiert werden. Damit ist wahrscheinlich ein Zusammenspiel zwischen diesen RNO_2 Verbindungen und oxidierten PS ein Grund für die verbesserte Zyklusstabilität.

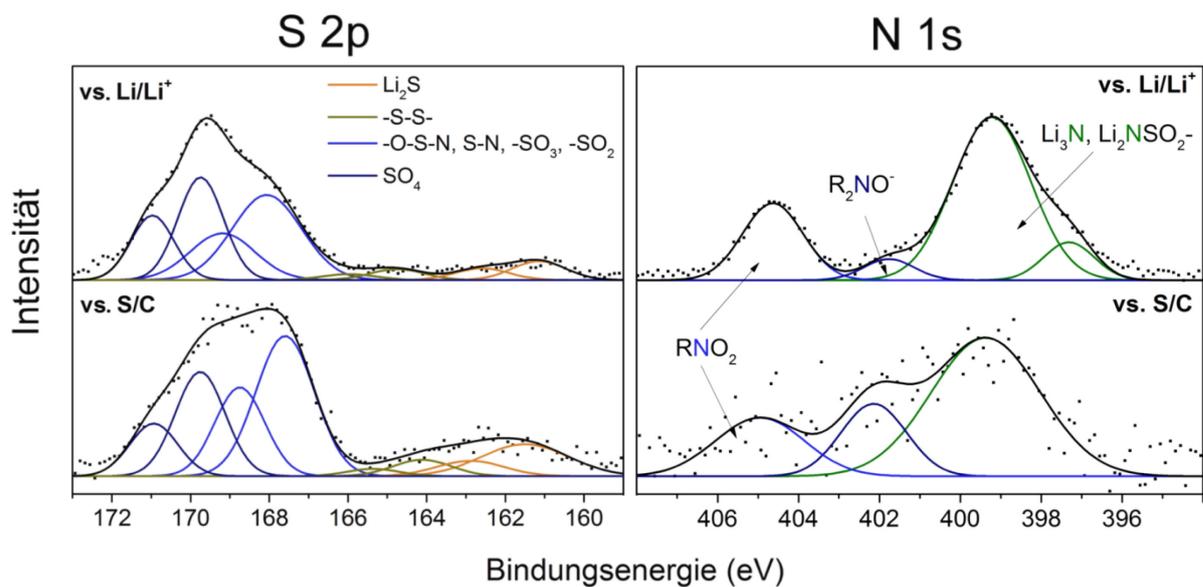


Abbildung 5.42: XP-Spektren des S 2p und des N 1s Niveaus von Si-NP@C_Gen1 nach 250 galvanostatischen Zyklen (bei $I \sim 0,24$ mA in 1 M Li-TFSI + LiNO_3 in DOL/DME) in einer SLS-Zelle (vs. S/C aus Abbildung 5.40c) und in einer Halbzelle (vs. Li/Li^+ aus Abbildung 5.33) (referenziert auf 685,5 eV LiF).

Aurbach *et al.* konnten auf Lithiumfolie, welche in DOL/DME mit PS und LiNO_3 für mehrere Tage gelagert wurde, hohe Mengen SO_x -Verbindungen beobachten und schlussfolgerten, dass die Wechselwirkung von LiNO_3 und PS einen entscheidenden Einfluss auf die Reversibilität von Lithiumfolie haben muss.³³ Später konnten dies auch Cui *et al.* nachweisen.¹⁵⁸ Die vorliegenden Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Wechselwirkung von LiNO_3 und PS auch einen positiven Einfluss auf die Reversibilität von Silicium-Kohlenstoff-Elektroden hat. Es ist daher vorteilhaft in zukünftigen SLS-Batterien LiNO_3 einzusetzen.

Aus dem O 1s Spektrum (Abbildung 5.43a) können weitere Informationen über das Auftreten von Li_2O entnommen werden. Li_2O wurde bereits als Zersetzungsprodukt von SiO_2 und LiNO_3 nachgewiesen und trat bisher immer in Verbindung mit einer hohen Reversibilität auf.

Es ist daher von wesentlicher Bedeutung das Auftreten von Li_2O auch auf dem Silicium der SLS-Vollzellen zu analysieren. Zunächst kann bei etwa 529 eV kein Li_2O beobachtet werden, wohingegen in der Referenzelektrode (Li/Li^+) etwa 6 % (Flächenanteil im O 1s Spektrum) Li_2O bestimmt werden können.

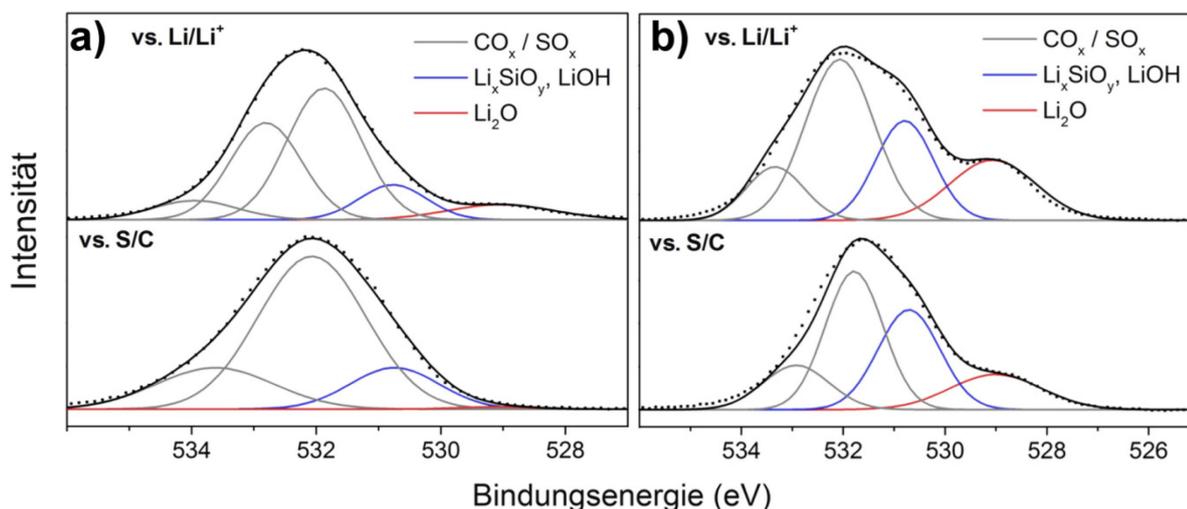


Abbildung 5.43: XP-Spektren des O 1s Niveaus a) vor und b) nach dem Sputtern von Si-NP@C_Gen1 nach 250 galvanostatischen Zyklen (bei $I \sim 0,24$ mA in 1 M Li-TFSI + LiNO_3 in DOL/DME) in einer SLS-Zelle (vs. S/C aus Abbildung 5.40c) und in einer Halbzelle (vs. Li/Li^+ aus Abbildung 5.33) (referenziert auf 685,5 eV LiF).

Nach einer Oberflächenbehandlung durch Ar-Ionenbeschuss (Sputtern), um 15 nm Schicht abzutragen, tauchen auf beiden Elektroden deutliche Mengen Li_2O auf (Abbildung 5.43b). Damit kann bestätigt werden, dass Li_2O überwiegend unter der SEI vorliegt und oft in Verbindung mit einer verbesserten Reversibilität steht. So wurden auch in carbonatbasierten Elektrolyten für LIB deutliche Mengen an Li_2O auf Silicium detektiert und in Verbindung mit einer verbesserten Reversibilität gebracht.^{101, 141} Besonders bei der Verwendung des Additivs FEC konnten beträchtliche Konzentrationen an Li_2O bei bemerkenswerter elektrochemischer Reversibilität detektiert werden. Das Auftreten von Li_2O nach Langzeittests ist damit ein guter Indikator für hohe elektrochemische Stabilität von Siliciumanoden.

5.6 Die Solid-Electrolyte-Interface auf Silicium-Nanopartikel im porösen Kohlenstoff

Aus den Ergebnissen der Arbeit kann die Entstehung und die chemische Zusammensetzung der SEI auf Si-NP@C sowohl in carbonatbasierten Elektrolyten für LIB als auch in etherbasierten Elektrolyten für Li-S-Batterien abgeleitet werden. In nachfolgender Abbildung wird bildhaft die Entstehung und Zusammensetzung der SEI auf Si-NP@C für LIB erläutert.

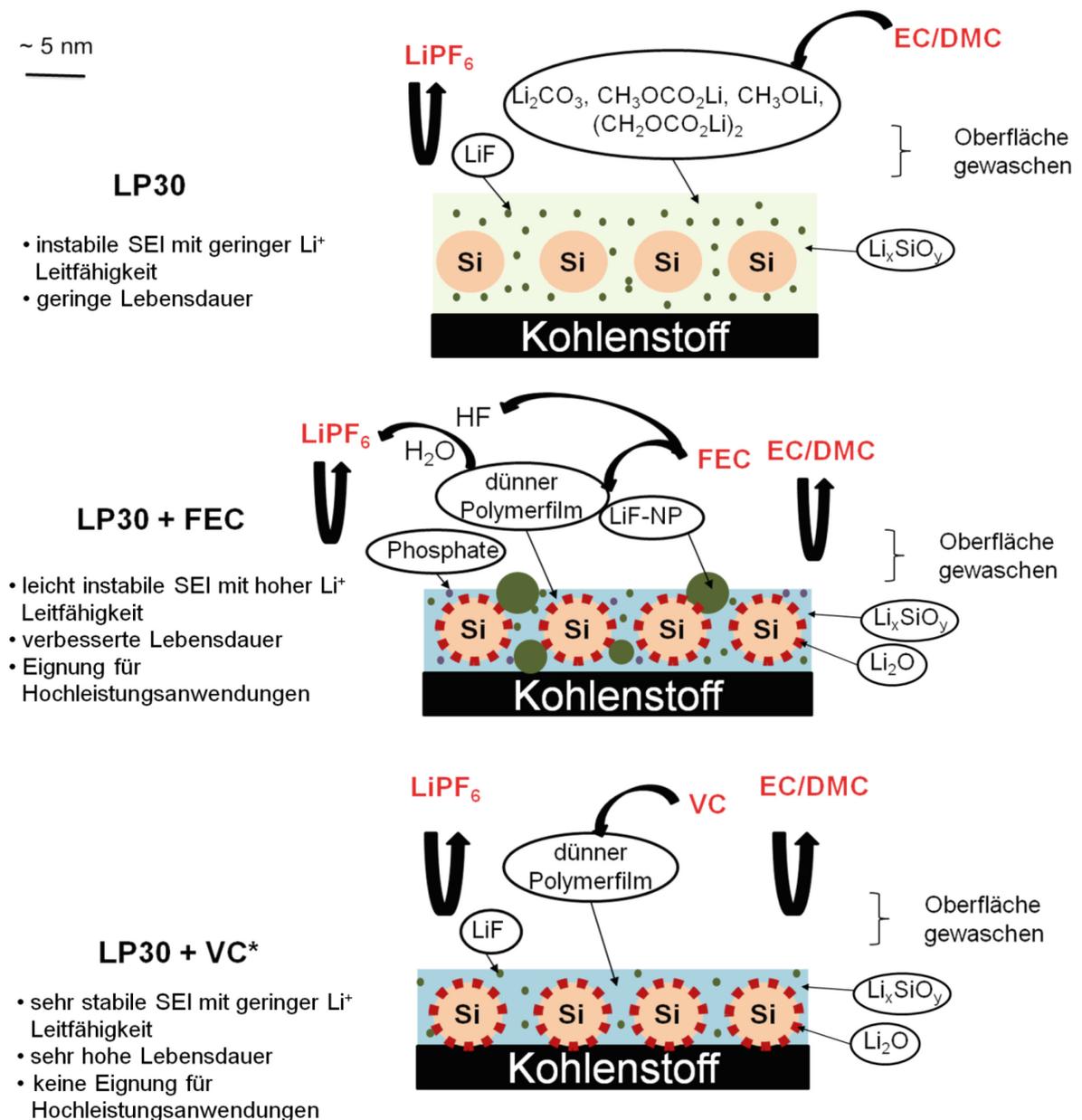


Abbildung 5.44: Schema zur Entstehung und Aufbau der SEI auf Si-NP@C in Abhängigkeit von FEC- oder VC-Zusatz zum LP30-Elektrolyten für LIB. (*keine XPS-Messungen durchgeführt)

Es wird deutlich (Abbildung 5.44), welche Elektrolytkomponenten wesentlich zur Bildung der SEI beitragen, aus welchen chemischen Bestandteilen und in welchen Dimensionen diese in der SEI vorliegen. Zudem sind die charakteristischen physikalischen Eigenschaften aufgelistet. Folgender Degradationsmechanismus von Si-NP@C lässt sich in Abhängigkeit der Elektrolytkonfiguration für Li-Ionen-Batterien ableiten.

Im LP30-Elektrolyt bzw. ohne Elektrolytadditiv findet eine kontinuierliche Elektrolytzersetzung überwiegend von EC und DMC auf der Oberfläche der Si-NP statt. Diese Elektrolytzersetzung resultiert aus der Volumenausdehnung der Si-NP während der Reaktion mit Lithium. Die SEI besteht aus semi-organischen Lithiumsalzen und ist somit wenig mechanisch flexibel. Sie zerbricht deshalb während der Volumenänderung und bildet sich neu aus. Dieser Prozess hat ein kontinuierliches Wachstum der Oberflächenschicht zur Folge, welches sowohl zu einer elektrischen als auch zu einer ionischen Isolation des aktiven Si-NP führt. Es kommt zu einem schnellen Kapazitätsabfall bereits nach wenigen Zyklen.

Mit dem FEC-Zusatz zum LP30-Elektrolyt wird eine flexible SEI auf dem Si-NP geformt, welche der Volumenausdehnung des Si-NP besser widerstehen kann. Damit wird die kontinuierliche Elektrolytzersetzung aus EC/DMC unterdrückt und das Wachstum verlangsamt. Die FEC-hergeleitete SEI besteht aus nanokristallinen LiF-Partikeln, welche mutmaßlich in einer Polycarbonatschicht eingebettet sind. Nanokristallines LiF erzeugt Defekte in der Struktur des Polycarbonates und führt damit zu einer exzellenten Ionenleitfähigkeit. Allerdings gehen die Defekte auf Kosten der mechanischen Flexibilität. Es kommt zu Bruchstellen in der SEI und damit zu einem langsamen, jedoch kontinuierlichen Wachstum. Obwohl die SEI ihre exzellente Ionenleitfähigkeit beibehält, führt das Wachstum zu einer elektrischen Isolation der Si-NP. Vor allem das LiF scheint dafür verantwortlich zu sein, da es als Salz nur geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist.^{14, 164} Aufgrund der hohen ionischen Leitfähigkeit der SEI und der damit geringen Konzentrationsüberspannung, ist FEC jedoch ein hervorragendes Elektrolytadditiv für Hochleistungsanwendungen, bei denen innerhalb kurzer Zeit viel Energie benötigt wird. Eine gute elektrische Kontaktierung der Si-NP ist dabei Voraussetzung.

Mit dem VC-Zusatz zum LP30-Elektrolyt wird eine extrem widerstandsfähige SEI auf dem Silicium gebildet. Die Volumenausdehnung des Siliciums erfolgt ohne Bruchstellen in der SEI. Ein Wachstum wird damit komplett unterbunden, was zu einer beachtlichen Reversibilität von Si-NP führt, wesentlich höher als mit FEC im Elektrolyt. Anhand von

Literaturquellen^{139, 147-148} und der vorliegenden Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die SEI aus einer reinen Polycarbonatschicht ohne nanokristallines LiF besteht. Damit weist die SEI eine, für Polymere typisch, hohe Flexibilität auf. Die reine bzw. defektfreie Polycarbonatschicht erzeugt allerdings einen hohen Widerstand für Li-Ionen und führt damit zu großen Konzentrationsüberspannungen bei hoher Strombelastung. Dies führt zu ungünstigen Bedingungen für Hochleistungsanwendungen, weshalb der Einsatz von VC eher für Hochenergiesysteme mit langer Lebensdauer von Vorteil ist.

In Abbildung 5.45 ist die Bildung der SEI auf Si-NP@C schematisch mit etherbasierten Elektrolyten für SLS- bzw. Li-S-Zellen dargestellt. Die Zersetzung von Li-TFSI und dem Lösungsmittel auf den Si-NP führt zum schnellen Kapazitätsverlust mit fortschreitender Zykluszahl. Die Ursache liegt in einer unflexiblen SEI, die durch die Volumenexpansion des Siliciums bricht und damit einem schnellen Wachstum unterliegt. Mit der Anwesenheit von LiNO₃ wird eine wesentlich stabilere SEI ausgebildet, die aus RNO₂ (vermutlich R=organischer Rest) Komponenten besteht. Dadurch wird die Zersetzung des Leitsalzes nahezu komplett unterbunden. Allerdings kommt es weiterhin zu einer Zersetzung des Lösungsmittels (DOL bzw. DME), was zu einer kontinuierlichen Isolierung und schließlich zu einem Kontaktverlust der Si-NP führt. Dabei zersetzt sich DOL zu sauerstoffreichen semiorganischen Lithiumsalzen und Polymeren. Der Zusatz von DME führt zur Bildung von sauerstoffarmen Verbindungen mit Alkylgruppen, die jedoch die elektrochemische Reversibilität unwesentlich beeinflussen. Weiterhin wurden hohe Konzentrationen Li₂O mit LiNO₃-Zusatz im Elektrolyt beobachtet, deren Ursachen in einer reduzierten Freisetzung von HF aus Li-TFSI oder in einer Zersetzung von LiNO₃ zu Li₂O liegen. Auch LiOH konnte nachgewiesen werden und stammt möglicherweise aus der DOL Zersetzung oder von beobachteten Li-Dendriten.

Bei der Anwesenheit von Polysulfiden in einer SLS-Vollzelle findet eine Reaktion von LiNO₃ mit Polysulfiden statt, welche zu oxidierten Schwefelverbindungen (-SO_x) reagieren, wie z. B. Sulfate, Sulfite, aber auch -SO_x Verbindungen organischer Herkunft. Es wird angenommen, dass diese oxidierten Schwefelverbindungen sich positiv auf die elektrochemische Reversibilität der Siliciumelektrode auswirken.

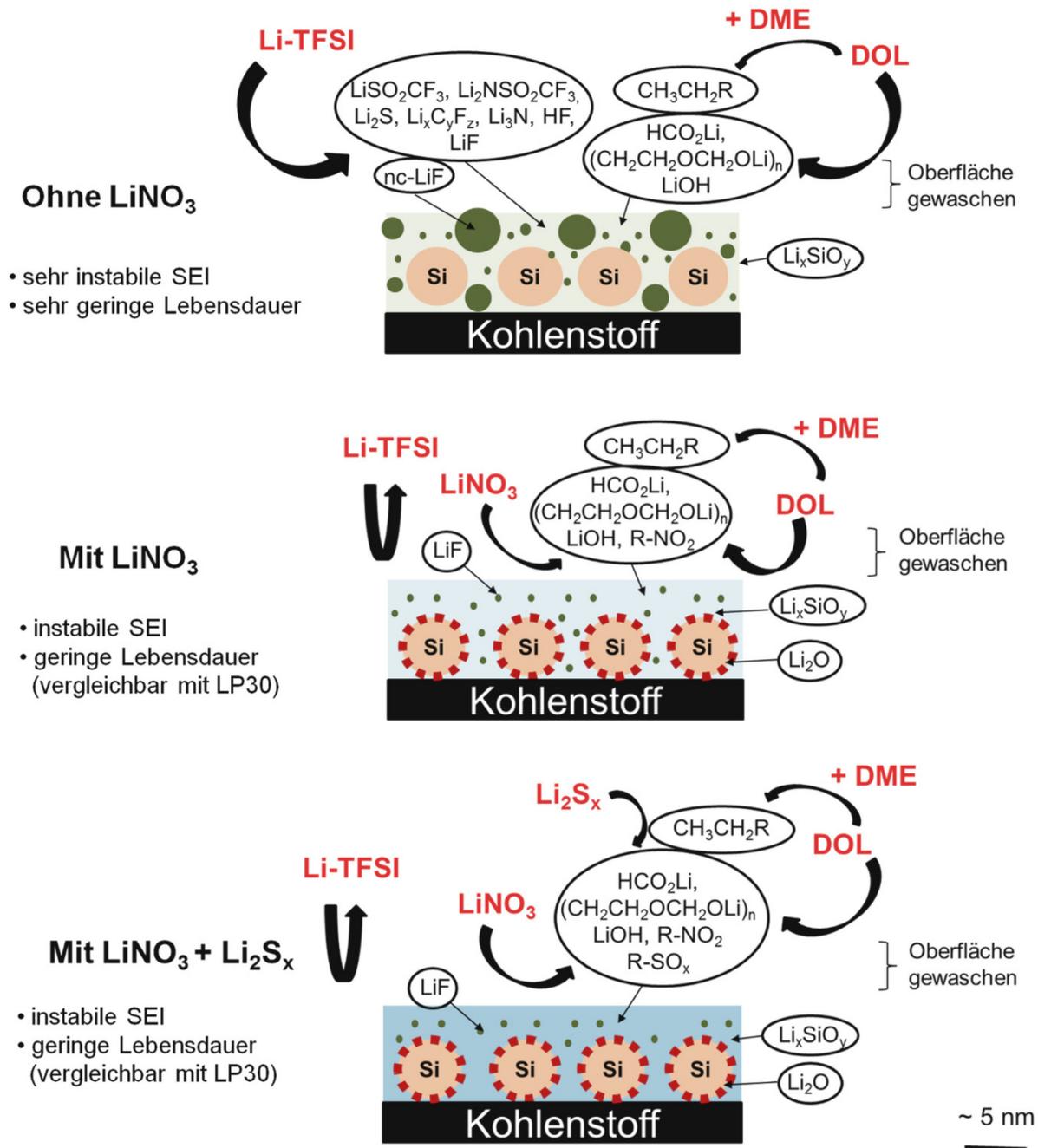


Abbildung 5.45: Schema zur Entstehung und Aufbau der SEI auf Si-NP@C für den Li-TFSI/DME/DOL Elektrolyten in Abhängigkeit von LiNO_3 und Polysulfiden für Li-S-Batterien.

Aus den Ergebnissen der elektrochemischen Leistung in Abhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung und den *post mortem* Analysen, kann der Einfluss von chemischen Verbindungen auf die Reversibilität abgeleitet werden. Als entscheidenden Faktor für eine hohe Reversibilität von Siliciumanoden konnte die Fähigkeit einer Polymerisation von Elektrolytkomponenten zu flexiblen Polymeren identifiziert werden, um eine zerstörungsfreie Ausdehnung der SEI von bis zu 300 % zu garantieren. Besonders FEC und

VC neigen zur Polymerisation, in gewissem Ausmaß auch EC und DOL/LiNO₃. Nanokristallines LiF konnte als nachteilig für die Lebensdauer von Siliciumanoden in Li-Ionen-Batterien identifiziert werden, da es elektrisch nicht leitfähig und kompakt ist sowie keine Flexibilität besitzt. Jedoch scheint das Einbringen von Nanokristalliten in der SEI vorteilhaft für die Ionenleitfähigkeit zu sein. Diese Feststellung ist von hoher Relevanz, da die Rolle des LiF kontrovers diskutiert wird¹⁴ und oft als essentiell für die Reversibilität von Anodenmaterialien angesehen wird,^{82, 141, 165} obwohl die Elektronenleitfähigkeit des LiF äußerst klein ist¹⁶⁴ und auch die Leitfähigkeit für Li-Ionen verhältnismäßig gering eingeschätzt wird.¹⁶⁶⁻¹⁶⁷ Das Auftreten von Li₂O konnte dagegen als vorteilhaft für die Reversibilität identifiziert und kann als verlässlicher Indikator für hohe Lebensdauern genutzt werden. Da Li₂O ein Produkt aus der Reaktion von SiO₂ mit Elektrolyt ist, hat wahrscheinlich auch SiO₂ positive Auswirkungen auf die Reversibilität von Siliciumanoden. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur. So wurde beobachtet, dass Li₂O und andere Lithiumoxide eine verhältnismäßig hohe Ionenleitfähigkeit besitzen, was sich positiv auf die Reversibilität auswirkt.^{141, 167} Außerdem wurde durch Sim *et al.* eine positive Wirkung von SiO₂ auf die Reversibilität von Siliciumanoden nachgewiesen.⁹³ Dies kann vermutlich auf die Bildung von Li₂O zurückgeführt werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei wesentliche Problemstellungen dargestellt und gelöst. Zum einen wurde ein neues und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung eines nanostrukturierten Silicium-Kohlenstoff-Komposites entwickelt, welches hohe und reversible spezifische Kapazitäten als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien aufweist. Zum anderen wurde die Abhängigkeit von elektrochemischer Reversibilität, Kapazität und Strombelastung bezüglich des Siliciumgehalts in der Elektrode, des Designs und des Elektrolyts detailliert untersucht.

Durch die gewonnenen Erkenntnisse kann eine Anode für Li-Ionen-Batterien vorgestellt werden, die eine spezifische Kapazität von bis zu 1280 mAh/g_{Elektrode} bei einem Kapazitätserhalt von 81 % über 500 galvanostatische Tiefentladungszyklen erzielt. Es wurden hochreversible Flächenkapazitäten von 3 mAh/cm² bis 5 mAh/cm² bei gleichzeitig geringem Elektrodengewicht von 2,9 mg/cm² bis 4,4 mg/cm² erfolgreich getestet und damit eindrucksvoll das Leistungsvermögen für die Verwendung in Li-Ionen-Batterie demonstriert. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit aufwendig hergestellten, hierarchischen Siliciumnanostrukturen aus der aktuellen Forschung anderer Arbeitskreise.^{55, 77} Die neue Anode erreicht somit unter praktischen Bedingungen bis zu vierfach höhere Kapazitäten als derzeitig kommerziell-eingesetzte Graphitanoden bei vergleichbarer Lebensdauer und ähnlichem Entladungspotential. Dadurch kann die spezifische Energie einer Li-Ionen-Batterie um etwa 20 - 30 % erhöht werden. Weiterhin konnte mit Hilfe der neuen Anode eine langlebige Li-S-Batterie auf dem Silicium-Lithium-Schwefel-Prinzip vorgestellt werden. Das Ersetzen der hochreaktiven und gefährlichen Lithiumfolie in einer Li-S-Batterie durch die lithiierte Anode führte zu einer Steigerung der zyklischen Lebensdauer von 350 Zyklen auf über 700 Zyklen bei einem Kapazitätserhalt von 30 %. Damit kann eine sichere und langlebige SLS-Batterie präsentiert werden, die eine aussichtsreiche Alternative für Li-Ionen-Batterien darstellt.

Hauptbestandteil der Arbeit waren Degradationsuntersuchungen durch elektrochemische Messmethoden in Verbindung mit Materialcharakterisierungsmethoden über *in situ* XRD am Synchrotron und *post mortem* XPS, XRD und TEM. Neue Erkenntnisse über Siliciumanoden wurden gewonnen, welche im Allgemeinen dazu beitragen können siliciumbasierte Anoden für deren Einsatz in wiederaufladbaren, lithiumbasierten Batterien zu optimieren.

Es wurden zunächst Silicium-Nanopartikel mit verschiedenem Durchmesser von 5 bis 15 nm synthetisiert und als Elektrodenmaterial untersucht. Eine verbesserte Reversibilität der Si-NP mit etwa 5 nm wurde beobachtet. Eine Degradation durch Pulverisierung kann anhand der vorliegenden Daten ausgeschlossen werden. Durch *in situ* XRD konnte eine starke Agglomeration der Si-NP als Ursache geringer Ausnutzung identifiziert werden. Zudem wurde keine kristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ Phase am Ende der Lithiierung beobachtet. Damit kann eine Degradation durch Spannungen und Brüche innerhalb der Partikel durch neue kristalline Phasen ausgeschlossen werden. Als Degradation kommen somit ausschließlich Oberflächeneffekte in Form der *Solid-Electrolyte-Interface* in Frage, die sowohl zu einem elektrischen als auch ionischen Kontaktverlust der Si-NP führen. Auf Si-NP mit etwa 5 nm Durchmesser konnte eine dickere und stabilere SEI als bei größeren Nanopartikeln bestimmt werden. Beträchtliche Mengen Li_2O nach dem Zyklieren weisen auf eine Oberflächenreaktion von SiO_2 mit dem Elektrolyten hin. Das Li_2O wird mit der Zeit vermutlich durch Spuren von HF aufgelöst. Durch Abscheiden der Si-NP auf ein poröses Kohlenstoffgerüst kann die elektrische Kontaktierung verbessert und die Ausnutzung des Siliciums erhöht werden. Zudem verzögert sich der elektrische Kontaktverlust, womit die zyklische Lebensdauer wesentlich erhöht wird. Trotzdem kommt es auch hier mit fortschreitender Zykluszahl zu einem Kontaktverlust der Siliciumpartikel. Dieser Umstand liegt an einer instabilen SEI, die durch die Volumenänderung des Siliciums aufbricht, sich regeneriert und damit bei jedem Zyklus kontinuierlich wächst. Dieser Vorgang führt letztendlich zu einer Isolation des Si-NPs.

Durch Zugabe des Elektrolytadditivs Fluoroethylencarbonat konnte die zyklische Lebensdauer wesentlich verbessert werden, da eine flexiblere und chemisch-resistentere SEI auf dem Silicium geformt wird. Die durch FEC-gebildete SEI auf Si-NP besteht mutmaßlich aus einem Polycarbonat und zeichnet sich aufgrund eingelagerter LiF-Nanokristalle durch eine besonders hohe ionische Leitfähigkeit aus. Dieser Umstand ermöglicht eine Anwendung von sehr hohen Stromraten für Hochleistungsanwendungen. Die LiF-Nanopartikel führen jedoch zu Defekten in der flexiblen SEI und damit zu Bruchstellen während der Volumenausdehnung, welche zu einem Wachstum der SEI und letztendlich auch zum Kontaktverlust des Siliciumpartikels führen. Es konnten hohe Konzentrationen von Li_2O nach Langzeitzyklisierung mit FEC nachgewiesen werden. Wahrscheinlich wird durch FEC eine Auflösung von Li_2O , welches zu Beginn aus der Zersetzung von SiO_2 entsteht, verhindert. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass auch SiO_2 eine wesentliche Rolle für eine hohe

Reversibilität spielen könnte. Weiterhin wird geschlussfolgert, dass die Zersetzung von FEC über die Freisetzung von HF und Vinylencarbonat (VC) erfolgt, welche sich anschließend als LiF und Polycarbonat abscheiden. Aus diesem Grund erscheint eine Anwendung von FEC in kommerziellen Li-Ionen-Zellen äußerst fragwürdig, da HF nachweislich eine Auflösung von Hochvoltkathodenmaterialien verursacht und damit schädlich ist.

Um die Bildung von nanokristallinen LiF-Defekten in der elastischen SEI aus Polycarbonat durch FEC-Zersetzung zu vermeiden und dadurch die Reversibilität zu erhöhen, wurde VC als alternatives Additiv getestet. In der Tat konnte dadurch eine weitere Verbesserung der Reversibilität und Lebensdauer beobachtet werden, über die für nanostrukturierte Siliciumanoden in dieser Form bisher noch nicht berichtet wurde. Die hohe Reversibilität durch VC geht jedoch auf Kosten der Strombelastbarkeit, da die SEI aufgrund der Abwesenheit von LiF-Defekten nur eine geringe ionische Leitfähigkeit aufweist und es damit zu hohen Überspannungen kommt. Aus den Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass FEC ein vorteilhaftes Additiv für Hochleistungsanwendungen ist. VC stellt dagegen ein ideales Additiv für lange Lebensdauern von nanostrukturierten Siliciumanoden in Li-Ionen-Batterien dar.

Etherelektrolyte für Li-S-Batterien auf DOL/DME-Basis mit Li-TFSI als Leitsalz eignen sich nur bedingt für nanostrukturierte Siliciumanoden. Die Lebensdauer ist im Vergleich zu Carbonatelektrolyte für Li-Ionen-Batterien deutlich geringer, da vermutlich keine flexible SEI durch die Etherzersetzung entstehen kann. Durch den Einsatz von LiNO₃ als Additiv kann die Reversibilität aufgrund der Bildung von funktionellen organischen oder anorganischen NO₂-Gruppen gesteigert werden. LiNO₃ verhindert die kontinuierliche Zersetzung des Leitsalzes. Es konnten hohe Konzentrationen an Li₂O mit LiNO₃ nach Langzeitzyklisierung in der SEI nachgewiesen werden. Li₂O tritt damit häufig in Verbindung mit einer hohen Reversibilität auf und scheint eine essentielle Substanz in der SEI zu sein. Die Wechselwirkung von Polysulfiden und LiNO₃ führt zu einer weiteren Verbesserung der Reversibilität, was auf die vermehrte Bildung von Sulfaten und Sulfiten in der SEI auf Silicium zurückgeführt wird. Die Lebensdauer von Silicium in Ethern bleibt jedoch auch mit LiNO₃ und Polysulfiden unbefriedigend für einen ökonomischen Einsatz. Die Entwicklung von Additiven mit ähnlichem Effekt wie FEC bzw. VC und zugleich kompatibel mit Polysulfiden, bleibt eine der dringendsten Aufgaben, um Siliciumanoden auch in Li-S-Batterien zu etablieren.

Die Ergebnisse aus dieser Arbeit verdeutlichen, dass Siliciumanoden in naher Zukunft Graphit als Anodenmaterial in derzeitigen Li-Ionen-Batterien ablösen werden, wie zum Teil bereits geschehen,¹⁶⁸ und dadurch die Energiedichten von derzeit 260 Wh/kg auf etwa 330 Wh/kg erhöhen werden. Silicium ist und wird auch in ferner Zukunft das aussichtsreichste Anodenmaterial in wiederaufladbaren Lithium-Batterien bleiben. Kaum ein anderes Material besitzt solch hohe spezifische Kapazitäten und so ein günstiges Entladungspotential. Lediglich Lithiummetall weist attraktivere Kennwerte auf. Es ist jedoch fraglich, ob metallisches Lithium jemals den Weg in kommerzielle wiederaufladbare Batterien findet. Die hohe Reaktivität, die Dendritenbildung und der geringe Schmelzpunkt werden auch in Zukunft extreme Hürden darstellen. Die wesentlichen Probleme von Siliciumanoden dagegen, könnten durch das heutige Wissen, wie in dieser Arbeit aufgezeigt, sehr gut kontrolliert werden.

In Zukunft wird es darauf ankommen, günstige Herstellungsverfahren und fortgeschrittene Elektrolytadditive zu entwickeln. Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren bietet dazu eine ökonomische Grundlage für leistungsfähige Silicium-Kohlenstoff-Elektroden und vielfältige Möglichkeiten für eine weitere Optimierung. Der Elektrolyt stellte sich als eine Schlüsselkomponente für nanostrukturierte Siliciumelektroden heraus, mit dem hohe Lebensdauern und exzellente Leistungen ohne großen Aufwand erzielt werden können. Dabei scheint die Fähigkeit zur Polymerisation des Elektrolytadditivs eine Grundvoraussetzung zu sein. Daher ist nach Auffassung des Autors die Erforschung von ungesättigten organischen Verbindungen mit struktureller Ähnlichkeit zu den Lösungsmittelkomponenten im Elektrolyt die aussichtsreichste Strategie, um Li-Ionen-Batterien mit Siliciumanoden zur Marktreife zu führen. Nachfolgende Arbeiten sollten sich zudem auf Tests der Siliciumanode gegen Hochvoltkathodenmaterialien für Li-Ionen-Batterien fokussieren, um die Entwicklung von einsetzbaren Li-Ionen-Batterien mit hoher Energiedichte voranzutreiben.

Literatur

1. D. Larcher, J.-M. Tarascon. "Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage." *Nature Chemistry* (2015), 77, 19-29.
2. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. "Energiedaten: Gesamtausgabe" (2015).
3. Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahnen, Abteilung Energie, "Evaluierungsbericht Nach § 33 Anreizregulierungsverordnung"; (2015).
4. a) P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon. "Li-O₂ and Li-S Batteries with High Energy Storage." *Nature Materials* (2012), 11, 19-29.
b) <http://insideevs.com/2014-nissan-leaf-mostly-unchanged-as-range-technically-moves-up-to-84-miles/> (letzter Aufruf: 02.05.2016)
5. N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin. "Li-Ion Battery Materials: Present and Future." *Materials Today* (2015), 18, 252-280.
6. G. Xu, B. Ding, J. Pan, P. Nie, L. Shen, X. Zhang. "High Performance Lithium-Sulfur Batteries: Advances and Challenges." *Journal of Materials Chemistry A* (2014), 2, 12662.
7. R. Cao, W. Xu, D. Lv, J. Xiao und J.-G. Zhang. "Anodes for Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries." *Advanced Energy Materials* (2015), 5, 1402273.
8. W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang. "Lithium Metal Anodes for Rechargeable Batteries." *Energy Environmental Science* (2014), 7, 513.
9. C. Daniel und J. O. Besenhard. "Handbook of Battery Materials." Wiley-VCH, Weinheim, (2011). ISBN: 978-3-527-32695-2.
10. D. Linden. "Handbook of Batteries." McGraw-Hill Education Ltd. (2004), ISBN: 007162421X.
11. E. Rahimzei, K. Sann, M. Vogel. "Kompendium: Li - Ionen - Batterien." Verband der Elektrotechnik, (2015).
12. A. J. Bard, L. R. Faulkner. "*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*." John Wiley & Sons, Inc.: London, (2001).

13. C. H. Hamann, W. Vielstich. "Elektrochemie." Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage (2005). ISBN: 978-3527310685.
14. K. Xu. "Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond." *Chemical Review* (2014), 114, 11503–11618.
15. D. Aurbach. "Review of Selected Electrode-Solution Interactions Which Determine the Performance of Li and Li Ion Batteries." *Journal of Power Sources* (2000), 89, 206–218.
16. J.-M. Tarascon, M. Armand. "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries." *Nature* (2001), 414, 359.
17. Panasonic, Produkt: Li-Ionen-Batterie NCR18650B.
[Online] <http://industrial.panasonic.com> (letzter Aufruf: 05.04.2016).
18. T. Ohzuku, A. Ueda. "Why Transition Metal (Di) Oxides Are the Most Attractive Materials for Batteries." *Solid State Ionics* (1994), 69, 201-211.
19. R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant, S. B. Brummer. "A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte." *Journal of the Electrochemical Society* (1979), 126, 523.
20. M. Hagen, P. Fanz, J. Tübke. "Cell Energy Density and Electrolyte/Sulfur Ratio in Li-S Cells." *Journal of Power Sources* (2014), 264, 30-34.
21. A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, Y.-S. Su. "Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries." *Chem. Rev.* (2014), 114, 11751-11787.
22. J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya, H. D. Abruna. "Effects of Liquid Electrolytes on the Charge-Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-Situ X-Ray Absorption Spectroscopic Studies." *J. Phys. Chem. C* (2011), 115, 25132–25137.
23. D. Aurbach, O. Youngman, Y. Gofer, A. Meitav. "The Electrochemical Behavior of 1,3-Dioxolane-Liclo, Solutions-I. Uncontaminated Solutions." *Electrochimica Acta* (1990), 35, 625-638.
24. Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui. "Nanostructured Sulfur Cathodes." *Chemical Society Review* (2013), 42, 3018.
25. M. S. Zheng, J. J. Chen, Q. F. Dong. "The Enhanced Electrochemical Performance of Lithium/Sulfur Battery with Protected Lithium Anode." *Advanced Materials Research* (2012), 476-478, 676-680.

26. G. Zheng, S. W. Lee, Z. Liang, H.-W. Lee, K. Yan, H. Yao, H. Wang, W. Li, S. Chu, Y. Cui. "Interconnected Hollow Carbon Nanospheres for Stable Lithium Metal Anodes." *Nature Nanotechnology* (2014), 1-7.
27. K. Chung, J.-D. Lee, E.-J. Kim, W.-S. Kim, J.-H. Cho, Y.K Choi. "Studies on the Effects of Coated Li₂CO₃ on Lithium Electrode." *Microchemical Journal* (2003), 75, 71–77.
28. N.-S. Choi, Y. M. Lee, J. H. Park, J.-K. Park. "Interfacial Enhancement between Lithium Electrode and Polymer Electrolytes." *Journal of Power Sources* (2003), 119.
29. J. Balach, T. Jaumann, M. Klose, S. Oswald, J. Eckert, L. Giebeler. "Functional Mesoporous Carbon-Coated Separator for Long-Life, High-Energy Lithium–Sulfur Batteries." *Advanced Functional Materials* (2015) 25, 33, 5285.
30. J. Balach, T. Jaumann, M. Klose, S. Oswald, J. Eckert, L. Giebeler. "Mesoporous Carbon Interlayers with Tailored Pore Volume as Polysulfide Reservoir for High-Energy Lithium–Sulfur Batteries." *Journal of Physical Chemistry C* (2015), 119, 9, 4580.
31. X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar. "A Highly Ordered Nanostructured Carbon–Sulphur Cathode for Lithium–Sulphur Batteries." *Nature Materials* (2009), 8, 500.
32. F. Wu, J. Qian, R. Chen, J. Lu, L. Li, H. Wu, J. Chen, T. Zhao, Y. Ye, K. Amine. "An Effective Approach to Protect Lithium Anode and Improve Cycle Performance for Li–S Batteries." *ACS Applied Materials Interfaces* (2014), 6, 9608–9613.
33. D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, J. Affinito. "On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries." *Journal of The Electrochemical Society* (2009), 156, A694.
34. S. S. Zhang. "Role of LiNO₃ in Rechargeable Lithium/Sulfur Battery." *Electrochimica Acta* (2012), 70, 344– 348.
35. D. Aurbach, Y. Gofer. "The Behavior of Lithium Electrodes in Mixtures of Alkyl Carbonates and Ethers." *Journal of The Electrochemical Society* (1991), 138.
36. J. Brückner, S. Thieme, F. Böttger-Hiller, I. Bauer, H. T. Grossmann, P. Strubel, H. Althues, S. Spange, S. Kaskel. "Carbon-Based Anodes for Lithium Sulfur Full Cells with High Cycle Stability." *Advanced Functional Materials* (2014), 24, 9.
37. T. Jaumann, M. Hoffmann, J. Balach, J. Brückner, H. Althues, L. Giebeler.

- "Einfluss der Elektrolytmenge auf die Langzeitstabilität von Li-S-Batterien."
Unveröffentlichte Ergebnisse (2015), in Kooperation mit dem Fraunhofer IWS -
Projekt BamoSa, Dresden.
38. Wacker Chemie AG, S. Haufe. "Silicon Anodes for High Energy Lithium-Ion Batteries." *Li - S Workshop*, Vortrag, Dresden, (2015).
 39. M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix, Y. Cui. "Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries." *Advanced Materials* (2013), 25, 4966–4985.
 40. Y. Yang, M. T. McDowell, A. Jackson, J. J. Cha, S. S. Hong, Y. Cui. "New Nanostructured Li₂S/Silicon Rechargeable Battery with High Specific Energy." *Nano Letters* (2010), 10, 1486–1491.
 41. M. Hagen, E. Q.-Gonzalez, S. Dörfler, G. Fahrer, J. Tübke, M. J. Hoffmann, H. Althues, R. Speck, M. Krampfert, S. Kaskel, H. Föll. "Studies on Preventing Li Dendrite Formation in Li-S Batteries by Using Pre-Lithiated Si Microwire Anodes." *Journal of Power Sources* (2014), 248, 1058-1066.
 42. J. Hassoun, J. Kim, D.-J. Lee, H.-G. Jung, S.-M. Lee, Y.-K. Sun, B. Scrosati. "A Contribution to the Progress of High Energy Batteries: A Metal-Free, Lithium-Ion, Silicon–Sulfur Battery." *Journal of Power Sources* (2012), 202, 308– 313.
 43. R. Elazari, G. Salitra, G. Gershinshy, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach. "Rechargeable Lithiated Silicon–Sulfur (SLS) Battery Prototypes." *Electrochemistry Communications* (2012), 14, 21-24.
 44. Volkswagen AG, O. Gröger. "Recent developments on sulfur batteries with silicon anodes and a comparison to commercial available NMC based batteries." *Li - S Workshop*, Dresden, (2014).
 45. M. Gu, Z. Wang, J. G. Connell, D. E. Perea, L. J. Lauhon, F. Gao, C. Wang. "Electronic Origin for the Phasetransition from Amorphous Li_xSi to Crystalline Li₁₅Si₄." *ACS Nano* (2013), 7, 6303 - 6309.
 46. J. Li, J. R. Dahn. "An *in Situ* X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si." *Journal of The Electrochemical Society* (2007), 154, A156.
 47. X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, J. Y. Huang. "Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation." *ACS Nano* (2012), 6, 1522– 1531.

48. S. W. Lee, M. T. McDowell, L. A. Berla, W. D. Nix, Y. Cui. "Fracture of Crystalline Silicon Nanopillars During Electrochemical Lithium Insertion." *Proceedings of the National Academy of Science of the United States*. (2012), 109.
49. S. W. Lee, M. T. McDowell, J. W. Choi, Y. Cui."Anomalous Shape Changes of Silicon Nanopillars by Electrochemical Lithiation." *Nano Letters* (2011), 11, 3034–3039.
50. M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, Y. Cui. "In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres." *Nano Letters* (2013), 13, 758 – 764.
51. S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura. "A Thin Film Silicon Anode for Li-Ion Batteries Having a Very Large Specific Capacity and Long Cycle Life." *Journal of Power Sources* (2004), 136, 303–306.
52. T. D. Hatchard, J. R. Dahn. "In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon." *Journal of The Electrochemical Society* (2004), 151, A838 - A842.
53. W Si, X. Sun, X. Liu, L. Xi, Y. Jia, C. Yan, O. G. Schmidt. "High Areal Capacity, Micrometer-Scale Amorphous Si Film Anode Based on Nanostructured Cu Foil for Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* (2014), 267, 629 - 634.
54. R. Elazari, G. Salitra, G. Gershinshy, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach. "Li Ion Cells Comprising Lithiated Columnar Silicon Film Anodes, TiS₂ Cathodes and Fluoroethylene Carbonate (FEC) as a Critically Important Component." *Journal of The Electrochemical Society* (2012), 159, A1440-A1445.
55. E. Peled, F. Pataolsky, D. Golodnitsky, K. Freedman, G. Davidi, D. Schneier. "Tissue-Like Silicon Nanowires-Based Three-Dimensional Anodes for High-Capacity Lithium Ion Batteries." *Nano Letters* (2015), 15, 3907–3916.
56. H. Wu, Y. Cui."Designing Nanostructured Si Anodes for High Energy Lithium Ion Batteries." *Nano Today* (2012), 7, 414—429.
57. C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlWrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui. "High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires." *Nature Nanotechnology* (2008), 3, 31.
58. M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, Z. Ogumi. "Carbon-Coated Si as a Lithium-Ion Battery Anode Material." *Journal of The Electrochemical Society* (2002), 149, A1598-A1603.

-
59. J. Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori. "Deformation-Induced Amorphization in Ball-Milled Silicon." *Philosophical Magazine Letters* (1999), 79, 305-314.
 60. F. Thoss. "Amorphe, Al-Basierte Anodenmaterialien Für Li-Ionen-Batterien." Dissertation, TU Dresden, (2013).
 61. M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard, L. Rou. "A Low-Cost and High Performance Ball-Milled Si-Based Negative Electrode for High-Energy Li-Ion Batteries." *Energy & Environmental Science* (2013), 6, 2145.
 62. B. Zhu, Y. Jin, Y. Tan, L. Zong, Y. Hu, L. Chen, Y. Chen, Q. Zhang, J. Zhu. "Scalable Production of Si Nanoparticles Directly from Low Grade Sources for Lithium-Ion Battery Anode." *Nano Letters* (2015), 15(9), 5750–5754.
 63. S.-O. Kim, A. Manthiram. "A Facile, Low-Cost Synthesis of High-Performance Silicon-Based Composite Anodes with High Tap Density for Lithium-Ion Batteries." *Journal of Materials Chemistry A* (2015), 3, 2399-2406.
 64. Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix, Y. Cui. "Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life." *Nano Letters* (2011), 11, 2949–2954.
 65. D. Chen, X. Mei, G. Ji, M. Lu, J. Xie, J. Lu, J. Y. Lee. "Reversible Lithium-Ion Storage in Silver-Treated Nanoscale Hollow Porous Silicon Particles." *Angewandte Chemie International Edition* (2012), 51, 2409 –2413.
 66. M. N. Obrovac, L. J. Krause. "Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder." *Journal of The Electrochemical Society* (2007), 154, A103-A108.
 67. C. Wang, H. Wu, Z. Chen, M. T. McDowell, Y. Cui, Z. Bao. "Self-Healing Chemistry Enables the Stable Operation of Silicon Microparticle Anodes for High-Energy Lithium-Ion Batteries." *Nature Chemistry* (2013), 5, 1042.
 68. H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang. "A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries." *Electrochemical and Solid-State Letters* (1999), 2(11), 547-549.
 69. M. L. Terranova, S. Orlanducci, E. Tamburria, V. Guglielmotta, M. Rossi. "Si/C Hybrid Nanostructures for Li-Ion Anodes: An Overview." *Journal of Power Sources* (2014), 246, 167–177.
 70. A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin. "High-Performance Lithium-Ion Anodes Using a Hierarchical Bottom-up Approach." *Nature Materials* (2010), 9, 353.
-

71. J. T. Harris, J. L. Hueso, B. A. Korgel. "Hydrogenated Amorphous Silicon (a-Si:H) Colloids." *Chemistry of Materials* (2010), 22, 6378–6383.
72. X. Liu, Y. Gao, R. Jinc, H. Luo, P. Peng, Y. Liu. "Scalable Synthesis of Si Nanostructures by Low-Temperature Magnesium Thermic Reduction of Silica for Application in Lithium Ion Batteries." *Nano Energy* (2014), 4, 31–38.
73. A. M. Wilson, J. R. Dahn. "Lithium Insertion in Carbons Containing Nanodispersed Silicon." *Journal of the Electrochemical Society* (1995), 142, 2, 326.
74. N. Liu, H. Wu, M. T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, Yi Cui. "A Yolk-Shell Design for Stabilized and Scalable Li-Ion Battery Alloy Anodes." *Nano Letters* (2012), 12, 3315–3321.
75. H. Tao, L.-Z. Fan, W.-L. Song, M. Wu, X. He, X. Qu. "Hollow Core–Shell Structured Si/C Nanocomposites as High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries." *Nanoscale* (2014), 6, 3138.
76. H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. McDowell, S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui. "Stable Cycling of Double-Walled Silicon Nanotube Battery Anodes through Solid–Electrolyte Interphase Control." *Nature Nanotechnology* (2012), 7, 310–315.
77. N. Liu, Z. Lu, Jie Zhao, M. T. McDowell, H.-W. Lee, W. Zhao, Y. Cui. "A Pomegranate-Inspired Nanoscale Design for Large-Volume-Change Lithium Battery Anodes." *Nature Nanotechnology* (2014), 9, 3, 187.
78. Y. Cui. "Core-Shell High Capacity Nanowires for Battery Electrodes." Patent: WO/2010/138617 (2010).
79. L.-F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, Y. Cui. "Crystalline-Amorphous Core-Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes." *Nano Letters* (2009), 9(1), 491-495.
80. Y. Yao, N. Liu, M. T. McDowell, M. Pasta, Y. Cui. "Improving the Cycling Stability of Silicon Nanowire Anodes with Conducting Polymer Coatings." *Energy Environmental Science* (2012), 5, 7927.
81. E. M. Lotfabad, P. Kalisvaart, K. Cui, A. Kohandehghan, M. Kupsta, B. Olsena, D. Mitlin. "ALD TiO₂ Coated Silicon Nanowires for Lithium Ion Battery Anodes with Enhanced Cycling Stability and Coulombic Efficiency." *Physical Chemistry Chemical Physics* (2013), 15, 13646.

-
82. N.-S. Choi, K. H. Yew, K. Yo. Lee, M. Sung, H. Kim, S.-S. Kim. "Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on Interfacial Properties of Silicon Thin-Film Electrode." *Journal of Power Sources* (2006), 161, 1254–1259.
83. S. Dalavi, R. Guduru, B. L. Lucht. "Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes." *Journal of The Electrochemical Society* (2012), 159, A642-A646.
84. C. Pereira-Nabais, J. Swiatowska, A. Chagnes, F. Ozanam, A. Gohier, P. Tran-Van, C.-S. Cojocar, M. Cassir, P. Marcus. "Interphase Chemistry of Si Electrodes Used as Anodes in Li-Ion Batteries." *Applied Surface Science* (2013), 266, 5–16.
85. K. W. Schroder, H. Celio, L. J. Webb, K. J. Stevenson. "Examining Solid Electrolyte Interphase Formation on Crystalline Silicon Electrodes: Influence of Electrochemical Preparation and Ambient Exposure Conditions." *Journal of Physical Chemistry C* (2012), 116, 19737 – 19747.
86. Q. Zhang, X. Xiao, W. Zhou, Y.-T. Cheng, M. W. Verbrugge. "Toward High Cycle Efficiency of Silicon-Based Negative Electrodes by Designing the Solid Electrolyte Interphase." *Advanced Energy Materials* (2015), 5, 1401398.
87. I. A. Profatilova, N.-S. Choi, K. H. Yew, W.-U. Choi. "The Effect of Ethylene Carbonate on the Cycling Performance of a Si Electrode." *Solid State Ionics* (2008), 179, 2399–2405.
88. C. Pereira-Nabais, J. Swiatowska, A Chagnes, A Gohier, S. Zanna, A. Seyeux, P. Tran-Van, C.-S. Cojocar, M. Cassir, P. Marcus. "Insight into the Solid Electrolyte Interphase on Si Nanowires in Lithium-Ion Battery: Chemical and Morphological Modifications Upon Cycling." *Journal of Physical Chemistry C* (2014), 118, 2919–2928.
89. V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach. "Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes." *Langmuir* (2012), 28, 965–976.
90. B. Philippe, R. Dedryvère, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström. "Role of the LiPF₆ Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – a Photoelectron Spectroscopy Study." *Chemistry of Materials* (2013), 25, 394–404.
91. B. Philippe, R. Dedryvère, J. Allouche, F. Lindgren, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström. "Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy." *Chemistry of Materials* (2012), 24, 1107.
-

92. E. Radvanyi, E. D. Vito, W. Porcher, S. J. S. Larbi. "An XPS/AES Comparative Study of the Surface Behaviour of Nano-Silicon Anodes for Li-Ion Batteries." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2014), 29, 1120-1131.
93. S. Sim, P. Oh, S. Park, J. Cho. "Critical Thickness of SiO₂ coating Layer on Core@Shell Bulk@Nanowire Si Anode Materials for Li-Ion Batteries." *Advanced Materials* (2013), 25, 4498-4503.
94. V. Etacheri, U. Geiger, Y. Gofer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach. "Exceptional Electrochemical Performance of Si-Nanowires in 1,3-Dioxolane Solutions: A Surface Chemical Investigation." *Langmuir* (2012), 28, 6175-6184.
95. J. Rohrer, K. Albe. "Insights into Degradation of Si Anodes from First-Principle Calculations." *Journal of Physical Chemistry C* (2013), 117, 18796-18803.
96. L. Leveau, B. Laik, J.-P. Pereira-Ramos, A. Gohier, P. Tran-Van, C.-S. Cojocaru. "Cycling Strategies for Optimizing Silicon Nanowires Performance as Negative Electrode for Lithium Battery." *Electrochimica Acta* (2015), 157, 218-224.
97. F. Wang, L. Wu, B. Key, X.-Q. Yang, C. P. Grey, Y. Zhu, J. Graetz. "Electrochemical Reaction of Lithium with Nanostructured Silicon Anodes: A Study by in-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction and Electron Energy-Loss Spectroscopy." *Advanced Energy Materials* (2013), 3, 1324-1331.
98. S. Chen, M. L. Gordin, R. Yi, G. Howlett, H. Sohn, D. Wang. "Silicon Core-Hollow Carbon Shell Nanocomposites with Tunable Buffer Voids for High Capacity Anodes of Lithium-Ion Batteries." *Physical Chemistry Chemical Physics* (2012), 14, 12741-12745.
99. I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin. "A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-Capacity Li-Ion Batteries." *Science* (2011), 334, 76.
100. Y.-M. Lin, K. C. Klavetter, P. R. Abel, N. C. Davy, J. L. Snider, A. Heller, C. B. Mullins. "High Performance Silicon Nanoparticle Anode in Fluoroethylene Carbonate-Based Electrolyte for Li-Ion Batteries." *Chemical Communications* (2012), 48, 7268-7270.
101. B. Philippe, R. Dedryvère, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström. "Improved Performances of Nanosilicon Electrodes Using the Salt LiFSI: A Photoelectron Spectroscopy Study." *Journal of the American Chemical Society* (2013), 135, 9829-9842.

-
102. C. M. Hessel, E. J. Henderson, J. G. C. Veinot. "Hydrogen Silsesquioxane: A Molecular Precursor for Nanocrystalline Si – SiO₂ Composites and Freestanding Hydride-Surface-Terminated Silicon Nanoparticles." *Chemistry of Materials* (2006), 18, 6139 - 6146.
103. E. J. Henderson, J. A. Kelly, J. G. C. Veinot. "Influence of HSiO_{1.5} Sol-Gel Polymer Structure and Composition on the Size and Luminescent Properties of Silicon Nanocrystals." *Chemistry of Materials* (2009), 21, 5426–5434.
104. W. J. I. DeBenedetti, Y. J. Chabal. "Functionalization of Oxide-Free Silicon Surfaces." *Journal of Vacuum Science & Technology A* (2013), 31, 050826.
105. C. M. Hessel, M. R. Rasch, J. L. Hueso, B. W. Goodfellow, V. A. Akhavan, P. Puvanakrishnan, J. W. Tunnel, B. A. Korgel. "Alkyl Passivation and Amphiphilic Polymer Coating of Silicon Nanocrystals for Diagnostic Imaging." *Small* (2010), 6(18), 2026-2030.
106. M. Pauthe, E. Bernstein, J. Dumas, L. Saviot, A. Pradel, M. Ribes. "Preparation and Characterisation of Si Nanocrystallites Embedded in a Silica Matrix." *Journal of Material Chemistry* (1999), 9, 187–191.
107. Y. Yu, C. M. Hessel, T. D. Bogart, M. G. Panthani, M. R. Rasch, B. A. Korgel. "Room Temperature Hydrosilylation of Silicon Nanocrystals with Bifunctional Terminal Alkenes." *Langmuir* (2013), 29, 1533–1540.
108. E. J. Henderson, A. J. Shuhendler, P. Prasad, V. Baumann, F. Maier-Flaig, D. O. Faulkner, U. Lemmer, X. Y. Wu, G. A. Ozin. "Colloidally Stable Silicon Nanocrystals with near- Infrared Photoluminescence for Biological Fluorescence Imaging." *Small* (2011), 7, 2507–2516.
109. A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin. "Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid." *ACS Applied Materials & Interfaces* (2010), 2, 11, 3004.
110. M. Herklotz. "Elektrochemische Und Strukturelle Untersuchungen Von Li₃Cr₂(PO₄)₃ Als Hochvoltkathodenmaterial in Lithiumionenbatterien." Dissertation, TU Dresden, (2013).
111. J. C. Burns, R. Petibon, K. J. Nelson, N. N. Sinha, A. Kassam, B. M. Way, J. R. Dahn. "Studies of the Effect of Varying Vinylene Carbonate (VC) Content in Lithium Ion Cells on Cycling Performance and Cell Impedance." *Journal of The Electrochemical Society* (2013), 160, A1668-A1674.
-

112. J. P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée. "Studies on LiFePO_4 as Cathode Material Using Impedance Spectroscopy." *Journal of Power Sources* (2011), 196, 5342–5348.
113. J. Guo, A. Sun, X. Chen, C. Wang, A. Manivannan. "Cyclability Study of Silicon–Carbon Composite Anodes for Lithium-Ion Batteries Using Electrochemical Impedance Spectroscopy." *Electrochimica Acta* (2011), 56, 3981–3987.
114. E. Pollak, G. Salitra, V. Baranchugov, D. Aurbach. "In Situ Conductivity, Impedance Spectroscopy, and Ex Situ Raman Spectra of Amorphous Silicon During the Insertion/Extraction of Lithium." *Journal of Physical Chemistry C* (2007), 111, 11437–11444.
115. J. Thomas, T. Gemming. "*Analytische Transmissionsmikroskopie*", Springer-Verlag, (2013). ISBN: 978-3-7091-1440-7.
116. L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, J. Ricote. "Texture, Residual Stress and Structural Analysis of Thin Films Using a Combined X-Ray Analysis." *Thin Solid Films* (2004), 450, 34 - 41.
117. M. Herklotz, F. Scheiba, M. Hinterstein, K. Nikolowski, M. Knapp, A.-C. Dippel, L. Giebeler, J. Eckert, H. Ehrenberg. "Advances in in situ powder diffraction of battery materials: a case study of the new beamline P02.1 at DESY, Hamburg." *Journal of Applied Crystallography* (2013), 46, 1117.
118. M. Herklotz, J. Weiss, E. Ahrens, M. Yavuz, L. Mereacre, N. Kiziltas-Yavuz, C. Drager, H. Ehrenberg, J. Eckert, F. Fauth, L. Giebeler, M. Knapp. "A Novel High-Through put Setup for in Situ Powder Diffraction on Coin Cell Batteries." *Journal of Applied Crystallography* (2016), 49, 340–345.
119. S. Oswald. "Binding Energy Referencing for XPS in Alkali Metal-Based Battery Materials Research (I): Basic Model Investigations." *Applied Surface Science* (2015), 351, 492.
120. J. F. Moulder, W. F. Stickl, P. E. Sobol, K. D. Bomben. "Handbook of XPS." Physical Electronics, Inc. (1995).
121. S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes. "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density." *Springer* (2006) ISBN: 978-90-481-6633-6.
122. G. Y. Gora, M. Thommes, K. A. Cychoszb, A. V. Neimark. "Quenched Solid Density Functional Theory Method for Characterization of Mesoporous Carbons by Nitrogen Adsorption." *Carbon* (2012), 50, 1583–1590.

-
123. H. Kim, M. Seo, M.-H. Park, J. Cho. "A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries." *Angewandte Chemie International Edition* (2010), 49, 2146–2149.
 124. C. M. Hessel, D. Reid, M. G. Panthani, M. R. Rasch, B. W. Goodfellow, J. Wei, H. Fujii, V. Akhavan, B. A. Korgel. "Synthesis of Ligand-Stabilized Silicon Nanocrystals with Size-Dependent Photoluminescence Spanning Visible to near-Infrared Wavelengths." *Chemistry of Materials* (2012), 24, 393 – 401.
 125. D. Aurbach, B. Markovskya, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli. "On the Correlation between Surface Chemistry and Performance of Graphite Negative Electrodes for Li Ion Batteries." *Electrochimica Acta* (1999), 45, 67-86.
 126. K. E. Aifantis, S. A. Hackney, R. V. Kumar. "High Energy Density Lithium Batteries: Materials, Engineering, Applications." Wiley. (2010) ISBN: 978-3-527-63002-8.
 127. A. Bordes, K. Eom, T. F. Fuller. "The Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive Content on the Formation of the Solid-Electrolyte Interphase and Capacity Fade of Li-Ion Full-Cell Employing Nano Si/graphene Composite Anodes." *Journal of Power Sources* (2014), 257, 163 - 169.
 128. X. Cao, X. Chuan, S. Li, D. Huang, G. Cao. "Hollow Silica Spheres Embedded in a Porous Carbon Matrix and Its Superior Performance as the Anode for Lithium-Ion Batteries." *Particle & Particle Systems Characterization* (2016), 33, 2, 110.
 129. S. Misra, N. Liu, J. Nelson, S. S. Hong, Y. Cui, M. F. Toney. "In Situ X-Ray Diffraction Studies of (De)Lithiation Mechanism in Silicon Nanowire Anodes." *ACS Nano* (2012), 6, 5465–5473.
 130. K. Ogata, E. Salager, C. J. Kerr, A. E. Fraser, C. Ducati, A. J. Morris, S. Hofmann, C. P. Grey. "Revealing Lithium–Silicide Phase Transformations in Nano-Structured Silicon-Based Lithium Ion Batteries Via in Situ Nmr Spectroscopy. *Nature Communications* (2014), 5, 3217.
 131. Y. Cui. "Interconnected Hollow Nanostructures Containing High Capacity Active Materials for Use in Rechargeable Batteries." Patent: US20100330423, (2010).
 132. R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun. "Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves Via Template-Mediated Structural Transformation. *Journal of Physical Chemistry B* (1999), 103, 7743-7746.
 133. M. L. Mastronardi, E. J. Henderson, D. P. Puzzo, G. A. Ozin. "Small Silicon, Big Opportunities: The Development and Future of Colloidally-Stable Monodisperse Silicon Nanocrystals." *Advanced Materials* (2012), 24, 5890–5898.
-

134. J. Deng, H. Ji, C. Yan, J. Zhang, W. Si, S. Baunack, S. Oswald, Y. Mei, O. G. Schmidt. "Naturally Rolled-up C/Si/C Trilayer Nanomembranes as Stable Anodes for Lithium-Ion Batteries with Remarkable Cycling Performance." *Angewandte Chemie International Edition* (2013), 125, 2326.
135. M. Zier. "Untersuchungen Zum Einfluss Von Elektrodenkennwerten Auf Die Performance Kommerzieller Graphitischer Anoden in Li - Ionen Batterien." Dissertation, TU Dresden, (2014).
136. H. Wu, G. Yu, L. Pan, N. Liu, M. T. McDowell, Z. Bao, Y. Cui. "Stable Li-Ion Battery Anodes by in-Situ Polymerization of Conducting Hydrogel to Conformally Coat Silicon Nanoparticles." *Nature Communication* (2013), 4, 1943.
137. Y. Li, F. Lian, L. Ma, C. Liu, L. Yang, X. Sun, K. Chou. "Fluoroethylene Carbonate as Electrolyte Additive for Improving the Electrochemical Performances of High-Capacity $\text{Li}_{1.16}[\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}]_{0.84}\text{O}_2$ Material." *Electrochimica Acta* (2015), 168, 261-270.
138. C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors, K. Edström, T. Gustafsson. "Improved Performance of the Silicon Anode for Li-Ion Batteries: Understanding the Surface Modification Mechanism of Fluoroethylene Carbonate as an Effective Electrolyte Additive." *Chemistry of Materials* (2015), 27, 7, 2591.
139. L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratçabal, D. Gonbeau. "The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries." *Journal of The Electrochemical Society* (2009), 156, A103-A113.
140. M. Hoffmann, M. Zier, S. Oswald, J. Eckert. "Challenges for Lithium Species Identification in Complementary Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy." *Journal of Power Sources* (2015), 288, 434 - 440.
141. K. Schroder, J. Alvarado, T. A. Yersak, J. Li, N. Dudney, L. J. Webb, Y. Shirley Meng, K. J. Stevenson. "The Effect of Fluoroethylene Carbonate as an Additive on the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Lithium-Ion Electrodes." *Chemistry Materials* (2015), 27, 26, 5531.
142. X. Chen, X. Li, D. Mei, J. Feng, M. Y. Hu, J. Hu, M. Engelhard, J. Zheng, W. Xu, J. Xiao, J. Liu, J.-G. Zhang. "Reduction Mechanism of Fluoroethylene Carbonate for Stable Solid–Electrolyte Interphase Film on Silicon Anode." *ChemSusChem* (2014), 7, 549 – 554.

-
143. J. M. Martinez de la Hoz, P. B. Balbuena. "Reduction Mechanisms of Additives on Si Anodes of Li-Ion Batteries." *Physical Chemistry Chemical Physics* (2014), 16, 17091-17098.
144. J. C. Burns, A. Kassam, N. N. Sinha, L. E. Downie, L. Solnickova, B. M. Way, J. R. Dahn. "Predicting and Extending the Lifetime of Li-Ion Batteries." *Journal of The Electrochemical Society* (2013), 160, A1451-A1456.
145. H. Shin, J. Park, A. M. Sastry, W. Lu. "Effects of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on Anode and Cathode Interfaces at Elevated Temperatures." *Journal of The Electrochemical Society* (2015), 162, A1683-A1692.
146. B. Simon, J.-P. Boeue. "Rechargeable Lithium Electrochemical Cell." Patent: 5626981, (1997).
147. L. Chen, K. Wang, X. Xie, J. Xie. "Enhancing Electrochemical Performance of Silicon Film Anode by Vinylene Carbonate Electrolyte Additive." *Electrochemical and Solid-State Letters* (2006), 9, A512-A515.
148. D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider. "On the Use of Vinylene Carbonate (VC) as an Additive to Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries." *Electrochimica Acta* (2002), 47, 1423–1439.
149. S. Uchida, M. Yamagata, M. Ishikawa. "Effect of Electrolyte Additives on Non-Nano-Si Negative Electrodes Prepared with Polyimide Binder." *Journal of The Electrochemical Society* (2015), 162, A406-A412.
150. E. L. Memarzadeh, W. P. Kalisvaart, A. Kohandehghan, B. Zahiri, C. M. B. Holt, D. Mitlin. "Silicon Nanowire Core Aluminum Shell Coaxial Nanocomposites for Lithium Ion Battery Anodes Grown with and without a Tin Interlayer." *Journal of Material Chemistry* (2012), 22, 6655.
151. J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya, H. D. Abruna. "Effects of Liquid Electrolytes on the Charge-Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-Situ X-Ray Absorption Spectroscopic Studies." *Journal of Physical Chemistry C* (2011), 115, 25132–25137.
152. R. Younesi, G. M. Veith, P. Johansson, K. Edström, T. Vegge. "Lithium Salts for Advanced Lithium Batteries: Li–Metal, Li–O₂, and Li–S." *Energy Environmental Science* (2015), 8, 1905.
153. L. E. Camacho-Forero, T. W. Smith, S. Bertolini, P. B. Balbuena. "Reactivity at the Lithium–Metal Anode Surface of Lithium–Sulfur Batteries." *Journal of Physical Chemistry C* (2015), 119, 26828–26839.
-

154. D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, E. Yeager. "Identification of Surface Films Formed on Lithium in Dimethoxyethane and Tetrahydrofuran Solutions." *Journal of The Electrochemical Society* (1988), 135, 1863.
155. W. Walker, V. Giordani, J. Uddin, V. S. Bryantsev, G. V. Chase, D. Addison. "A Rechargeable Li–O₂ Battery Using a Lithium Nitrate/N,N-Dimethylacetamide Electrolyte." *Journal of the American Chemical Society* (2013), 135, 2076–2079.
156. A. Rosenman, R. Elazari, G. Salitra, E. Markevich, D. Aurbach, A. Garsuch. "The Effect of Interactions and Reduction Products of LiNO₃, the Anti-Shuttle Agent, in Li-S Battery Systems." *Journal of The Electrochemical Society* (2015), 162, A470-A473.
157. A.F. Holleman, E. Wiberg. "Lehrbuch der Anorganischen Chemie." DeGruyter, (1995), ISBN: 3-11-012641-9.
158. W. Li, H. Yao, K. Yan, G. Zheng, Z. Liang, Y.-M. Chiang, Y. Cui. "The Synergetic Effect of Lithium Polysulfide and Lithium Nitrate to Prevent Lithium Dendrite Growth." *Nature Communications* (2014), 6:7436, 1.
159. I. Bauer, S. Thieme, J. Brückner, H. Althues, S. Kaskel. "Reduced Polysulfide Shuttle in Lithiumesulfur Batteries Using Nafion-based Separators." *Journal of Power Sources* (2014), 251, 417 - 422.
160. M. Hagen, G. Feisthammel, P. Fanz, H. T. Grossmann, S. Doerfler, J. Tübke, M. J. Hoffmann, D. Boerner, M. Joos, H. Althues, S. Kaskel. "Sulfur Cathodes with Carbon Current Collector for Li-S Cells." *Journal of The Electrochemical Society* (2013), 160, 6, A996.
161. S. Xiong, K. Xie, Y. Diao, X. Hong. "Characterization of the Solid Electrolyte Interphase on Lithium Anode for Preventing the Shuttle Mechanism in Lithiumesulfur Batteries." *Journal of Power Sources* (2014), 246, 840 - 845.
162. S. Xiong, K. Xie, Y. Diao, X. Hong. "On the Role of Polysulfides for a Stable Solid Electrolyte Interphase on the Lithium Anode Cycled in Lithiumesulfur Batteries." *Journal of Power Sources* (2013), 236, 181 - 187.
163. Y. Han, X. Duan, Y. Li, L. Huang, D. Zhu, Y. Chen. "Effects of Sulfur Loading on the Corrosion Behaviors of Metal Lithium Anode in Lithium–Sulfur Batteries." *Materials Research Bulletin* (2015), 68, 160–165.
164. Z. Chen, K. Amine. "Tris(Pentafluorophenyl) Borane as an Additive to Improve the Power Capabilities of Lithium-Ion Batteries." *Journal of The Electrochemical Society* (2006), 153, A1221-A1225.

165. S. Choudhury, L. Archer. "Lithium Fluoride Additives for Stable Cycling of Lithium Batteries at High Current Densities." *Advanced Electronic Materials* (2016), 2, 2.
166. H. Yildirim, A. Kinaci, M. K. Y. Chan, J. P. Greeley. "First-Principles Analysis of Defect Thermodynamics and Ion Transport in Inorganic SEI Compounds: LiF and NaF." *ACS Applied Materials Interfaces* (2015), 7, 18985–18996.
167. K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S. J. Harris. "Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents." *Journal of The Electrochemical Society* (2009), 156, A1019-A1027.
168. Shmuel De-Leon Energy Ltd, *Weekly Newsletter*, (2016), No. 319.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Potentielle wiederaufladbare Batterien in einem Nissan Leaf.....	2
Abbildung 1.2: Spezifische Kapazitäten potentieller Anodenmaterialien für LIB.....	3
Abbildung 2.1: Vereinfachter Aufbau und Funktionsprinzip einer galvanischen Zelle.....	6
Abbildung 2.2: Aufbau von typischen, kommerziellen Zellformen.....	8
Abbildung 2.3: Verlauf der Zellspannung in Abhängigkeit der Strombelastung.....	12
Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer LIB.....	15
Abbildung 3.2: Energie von kommerziell erhältlichen Batteriesystemen.....	16
Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau einer Li-S-Batterie.....	18
Abbildung 3.4: Abhängigkeit einer Li-S-Batterie von der Elektrolytmenge.....	19
Abbildung 3.5: Kapazitätssteigerung einer LIB in Abhängigkeit des Anodenmaterials.....	22
Abbildung 3.6: Energie einer Li-S-Batterie in Abhängigkeit der eingesetzten Anode.....	23
Abbildung 3.7: Das Li-Si-Phasendiagramm mit Phasenänderungen bei der Lithiierung.....	24
Abbildung 3.8: Verhalten von Silicium in LIB: <i>In situ</i> TEM.....	26
Abbildung 3.9: Verhalten von Silicium-Nanostrukturen in LIB.....	29
Abbildung 3.10: Schema der Isolierung und Degradation von Si-NP in einer LIB.....	31
Abbildung 4.1: Schema zur Herstellung von Si-NP.....	34
Abbildung 4.2: Ausbeute von Si-NP@C in Abhängigkeit der Ätzzeit.....	38
Abbildung 4.3: Ersatzschaltbild zur Berechnung der Widerstände.....	42
Abbildung 4.4: <i>In situ</i> XRD Messplatz an der MSPD, Synchrotron ALBA.....	45
Abbildung 4.5: Bestimmung des Siliciumgehaltes durch TGA und ICP-OES.....	47
Abbildung 5.1: TEM von Si-NP in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung.....	51
Abbildung 5.2: XRD von Si-NP in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung.....	53
Abbildung 5.3: XPS (Si 2p) von Si-NP in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung.....	54
Abbildung 5.4: Galvanostatischer Spannungsverlauf der Si-NP.....	56
Abbildung 5.5: GCPL der Si-NP in Abhängigkeit der Partikelgröße.....	58
Abbildung 5.6: <i>In situ</i> XRD an Si-NP: Ausschnitt $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$	59
Abbildung 5.7: <i>In situ</i> XRD an Si-NP: Ausschnitt Si.....	61
Abbildung 5.8: <i>post mortem</i> XPS von Si-NP: C 1s Niveau.....	63
Abbildung 5.9: <i>post mortem</i> XPS von Si-NP: O 1s Niveau.....	64
Abbildung 5.10: Schema zur Isolierung von Si-NP durch SEI Wachstum.....	66
Abbildung 5.11: TEM vom Leitadditiv und GCPL von Si-NP.....	67

Abbildung 5.12: Schema zur Herstellung von Si-NP@C.	68
Abbildung 5.13: REM von Si-NP@C_Gen1	70
Abbildung 5.14: TEM von Si-NP@C_Gen1.....	71
Abbildung 5.15: TGA der Si-NP@C-Komposite in synthetischer Luft	72
Abbildung 5.16: Porengrößenverteilung der Si-NP@C-Komposite.	74
Abbildung 5.17: XRD der Si-NP@C-Komposite	75
Abbildung 5.18: XPS von Si-NP@C_Gen1: Si 2p Niveau.....	76
Abbildung 5.19: Zyklovoltammogramm und GCPL von Si-NP und Si-NP@C.....	79
Abbildung 5.20: GCPL von Si-NP@C_gen1 und Si-NP@C_Gen2 für LIB.....	81
Abbildung 5.21: Schema zur Degradation von Si-NP@C_Gen1 und Si-NP@C_Gen2.....	83
Abbildung 5.22: Chemische Struktur von EC, FEC und VC	84
Abbildung 5.23: GCPL von Si-NP@C_Gen1 in Abhängigkeit vom FEC.....	85
Abbildung 5.24: Galvanostatisches Spannungsprofil von Si-NP@C und differentielle Kapazität in Abhängigkeit vom FEC-Zusatz	87
Abbildung 5.25: <i>post mortem</i> XRD und TEM von Si-NP@C_Gen1 in LIB.....	88
Abbildung 5.26: <i>post mortem</i> XPS von Si-NP@C_Gen1 in LIB: F 1s und P 2p Niveau.....	90
Abbildung 5.27: <i>post mortem</i> XPS von Si-NP@C_Gen1 in LIB: C 1s und Si 2p Niveau.	91
Abbildung 5.28: <i>post mortem</i> XPS von Si-NP@C_Gen1 in LIB: O 1s Niveau	92
Abbildung 5.29: GCPL von Si-NP@C_Gen2 in Abhängigkeit von FEC und VC	97
Abbildung 5.30: EIS-Messungen von Si-NP@C_Gen2 in Abhängigkeit von FEC und VC...99	
Abbildung 5.31: <i>post mortem</i> XRD von Si-NP@C_Gen2 mit und ohne FEC und VC.....	102
Abbildung 5.32: GCPL von Si-NP@C_Gen2 mit hohen Massebelastungen	103
Abbildung 5.33: GCPL von Si-NP@C_Gen1 in 1 M Li-TFSI in DOL/DME.....	105
Abbildung 5.34: <i>post mortem</i> XPS von Si-NP@C_Gen1 in Ether: F 1s und C 1s Niveau ...	108
Abbildung 5.35: <i>post mortem</i> XPS von Si-NP@C_Gen1 in Ether: Si 2p und O 1s Niveau..	109
Abbildung 5.36: GCPL von Si-NP@C_Gen1 in Abhängigkeit von LiNO ₃ und DME.....	112
Abbildung 5.37: <i>post mortem</i> XRD von Si-NP@C_Gen1 in Abhängigkeit von LiNO ₃	114
Abbildung 5.38: <i>post mortem</i> XPS von Si-NP@C_Gen1 in Ether: F 1s und C 1s Niveau. ...	116
Abbildung 5.39: <i>post mortem</i> XPS von Si-NP@C_Gen1 in Ether: N 1s und O 1s Niveau...117	
Abbildung 5.40: GCPL der SLS-Zellen.	120
Abbildung 5.41: Kapazitätserhalt der SLS-Zellen	122
Abbildung 5.42: <i>post mortem</i> XPS von Si-NP@C einer SLS-Zelle: S 2p und N 1s Niveau.125	
Abbildung 5.43: <i>post mortem</i> XPS von Si-NP@C einer SLS-Zelle: O 1s Niveau.	126

Abbildung 5.44: Schema zur Entstehung und Aufbau der SEI auf Si-NP@C in Abhängigkeit von FEC- oder VC-Zusatz zum LP30-Elektrolyten..... 127

Abbildung 5.45: Schema zur Entstehung und Aufbau der SEI auf Si-NP@C für den Li-TFSI/DME/DOL Elektrolyten in Abhängigkeit von LiNO₃ und Polysulfiden 130

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Verwendete Mengen an Chemikalien zur Synthese des HSQ Präkursors	35
Tabelle 5.1: Zusammenfassung von wichtigen Eigenschaften der Si-NP.....	55
Tabelle 5.2: SEI-Zusammensetzung von Si-NP aus XPS Messungen nach einer Entladung ..	62
Tabelle 5.3: Charakteristische Eigenschaften von Si-NP@C_Gen1 und Si-NP@Gen_2.....	77
Tabelle 5.4: SEI-Zusammensetzung von Si-NP@C_Gen1 aus XPS Messungen nach 400 Zyklen in Abhängigkeit vom FEC-Zusatz zum LP30-Elektrolyt.....	89
Tabelle 5.5: Bulk-Zusammensetzung von Si-NP@C_Gen2 aus EDXS Messungen nach 300 Zyklen in Abhängigkeit des FEC- und VC-Zusatzes zum LP30-Elektrolyt	101
Tabelle 5.6: SEI-Zusammensetzung von Si-NP@C_Gen1 aus den XPS-Messungen nach GCPL in Ethern.	106
Tabelle 5.7: SEI-Zusammensetzung von Si-NP@C_Gen1 aus XPS Messungen nach 250 Zyklen in Ethern mit und ohne LiNO ₃	115
Tabelle 5.8: SEI-Zusammensetzung von Si-NP@C_Gen1 der SLS-Zelle aus XPS-Messungen nach 250 Zyklen.	123

Anhang

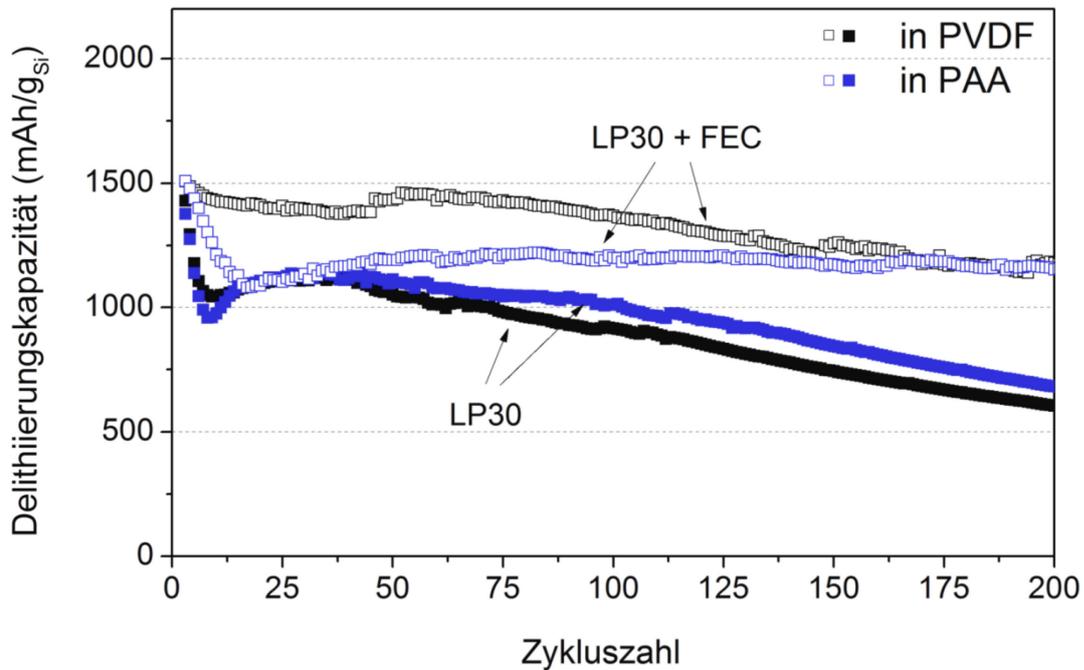


Abbildung A1: GCPL von Si-NP@C_Gen1 in Abhängigkeit des verwendeten Binders und Elektrolyt (Messbedingungen: 0,01 - 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 1 A /g, 2 mal vorzykliert bei I = 250 mA/g). Elektroden mit PVDF wurden über eine Tropfbeschichtung präpariert. PAA Elektroden wurden über einen Rakelprozess hergestellt. Es wird deutlich, dass der Binder nur geringen Einfluss auf die elektrochemische Stabilität hat. Nach 200 Zyklen wird unabhängig vom Binder nahezu die gleiche Kapazität gemessen. Der Unterschied zu Beginn bei Verwendung des LP30 + FEC Elektrolyts resultiert aus einer fehlenden Vorzyklisierung der PVDF-Elektrode.

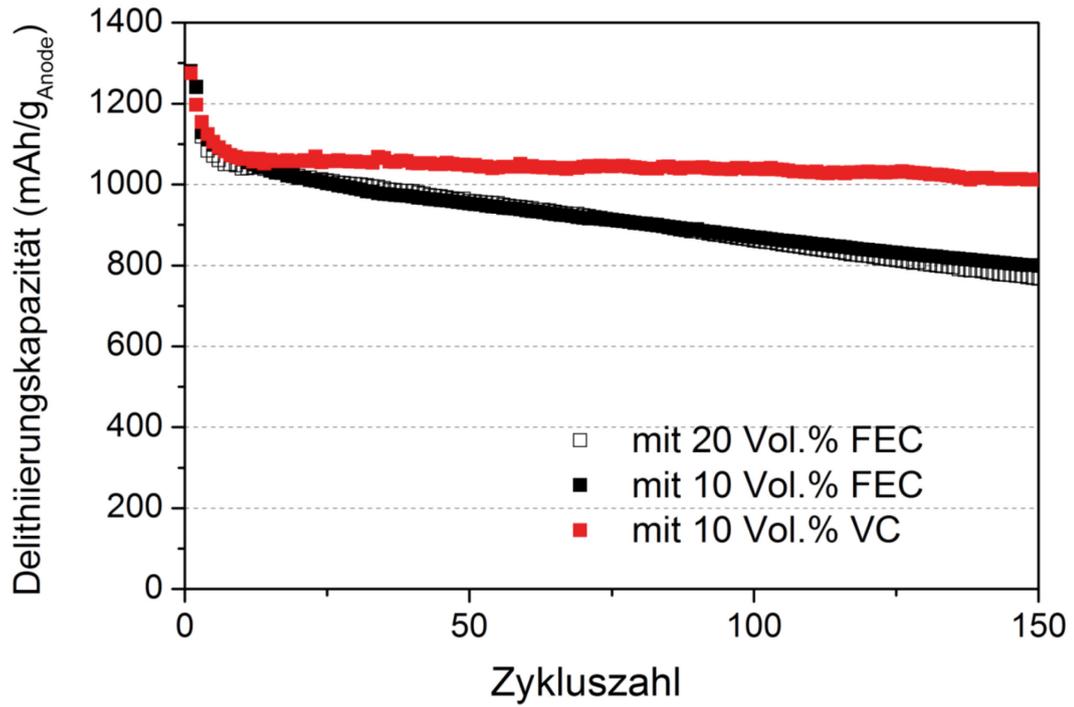


Abbildung A2: GCPL von Si-NP@C_Gen2 mit 10 Vol.% und 20 Vol.% FEC/VC im LP30-Elektrolyt (Messbedingungen: 0,01 - 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 0,25 A/g).

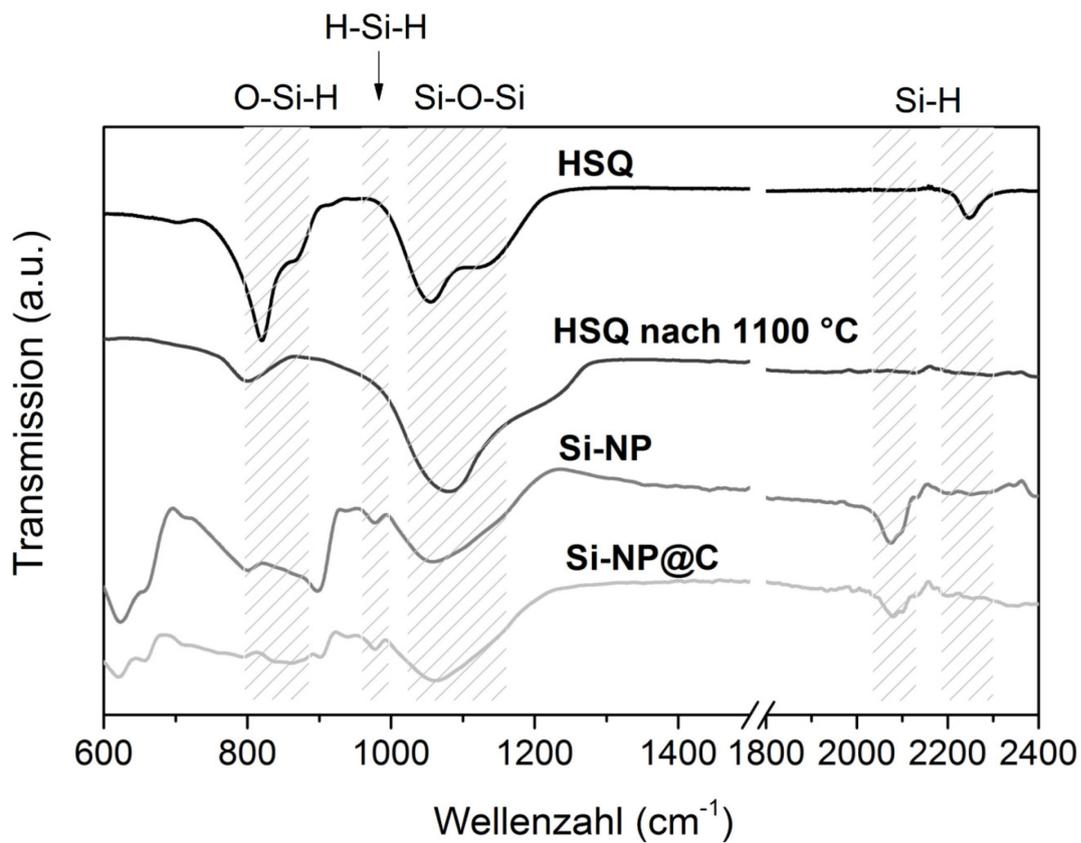


Abbildung A3: FTIR-Spektrum vom HSQ, HSQ nach Temperaturbehandlung bei 1100 °C, von Si-NP_5 und von Si-NP@C_Gen2 mit eingetragenen Schwingungsbanden.

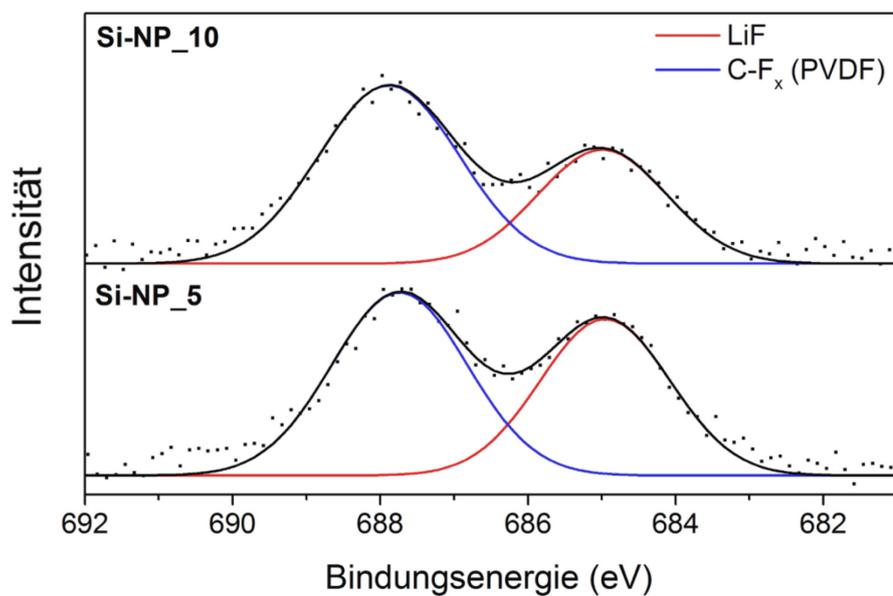


Abbildung A4: XP-Spektren des F 1s Niveaus der Si-NP_5 und Si-NP_10 Elektroden nach der ersten Entladung (bis 0,01 V vs Li/Li⁺ bei I=200 mA/g in LP30, referenziert auf 685,5 eV LiF).

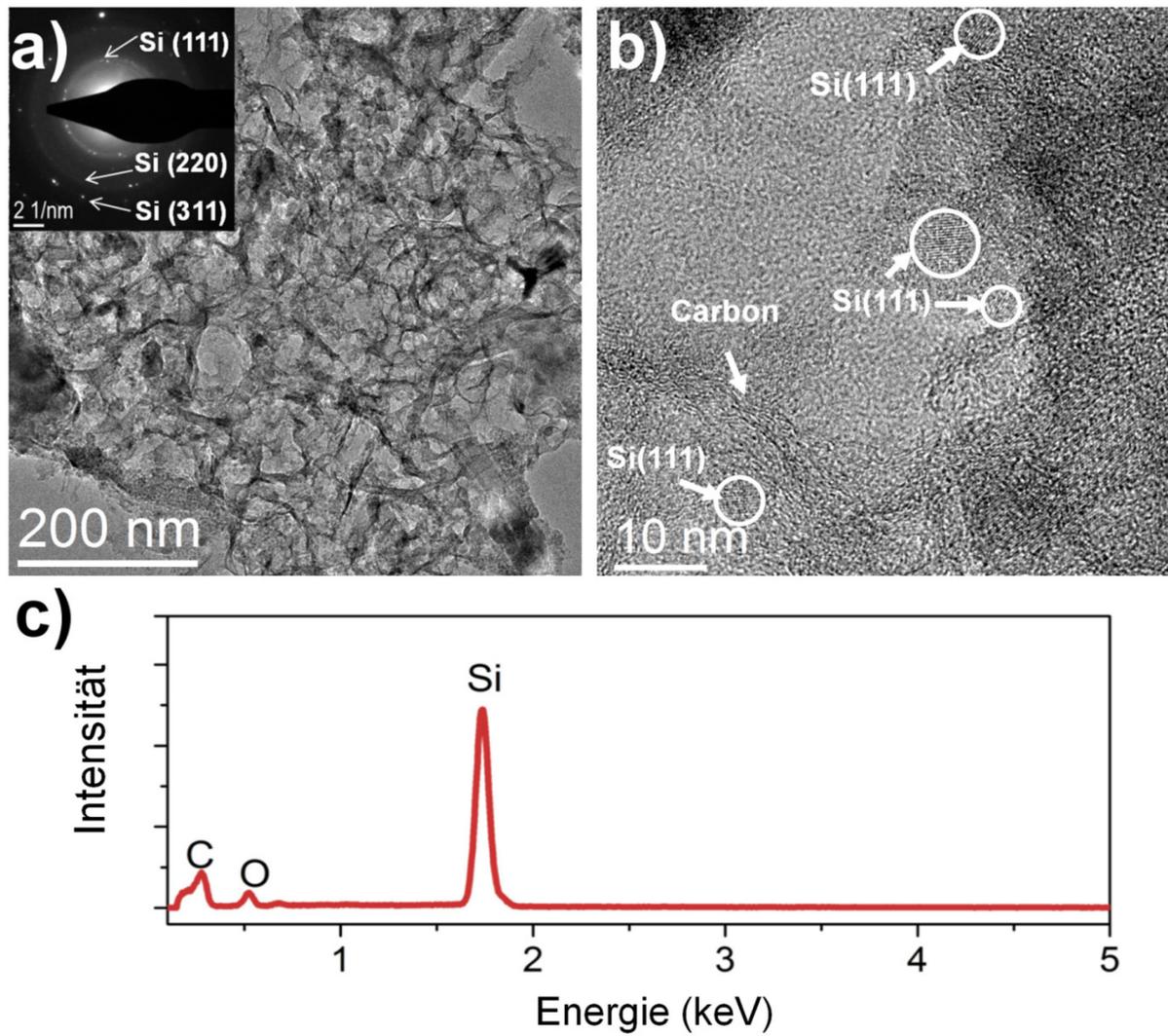


Abbildung A5: TEM-Hellfeldaufnahmen von Si-NP@C_Gen2 a) Übersichtsaufnahme mit eingeschobenen SAED Diffraktogramm und b) eine hochauflösende Aufnahme. Deutlich zu erkennen sind die poröse Struktur des Kohlenstoffgerüsts und die Si-NP von etwa 3 - 5 nm. Zudem werden wenige größere Kristallite von bis zu 60 nm sichtbar. c) das EDX Spektrum von Si-NP@C_Gen2.

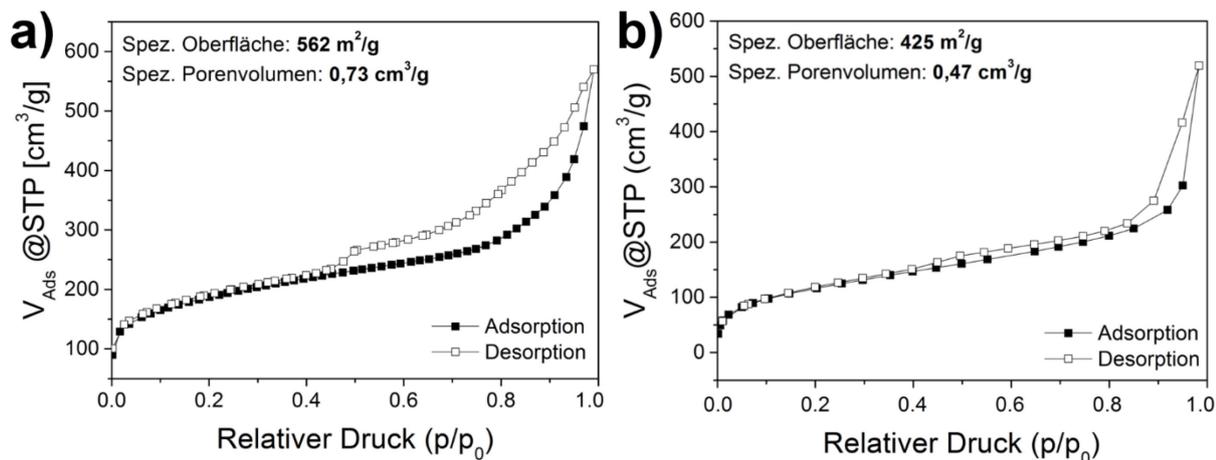


Abbildung A6: N₂-Physisorptionsmessungen von a) Si-NP@C_Gen1 und b) Si-NP@C_Gen2 mit spezifischer Oberfläche und Porenvolumen.

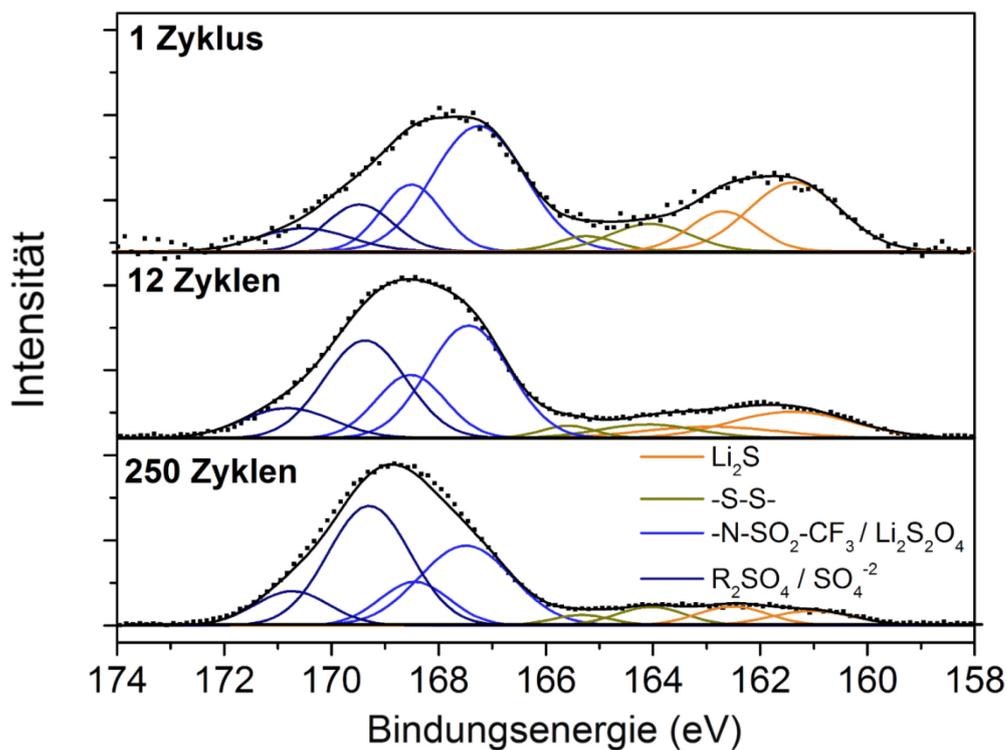


Abbildung A7: XP-Spektren des S 2p Niveaus von Si-NP@C_Gen1 nach GCPL (0,01 V – 1,2 V vs. Li/Li⁺) bei I = 1 A/g in 1 M Li-TFSI in DOL/DME in Abhängigkeit der Zykluszahl (referenziert auf 685,5 eV LiF).

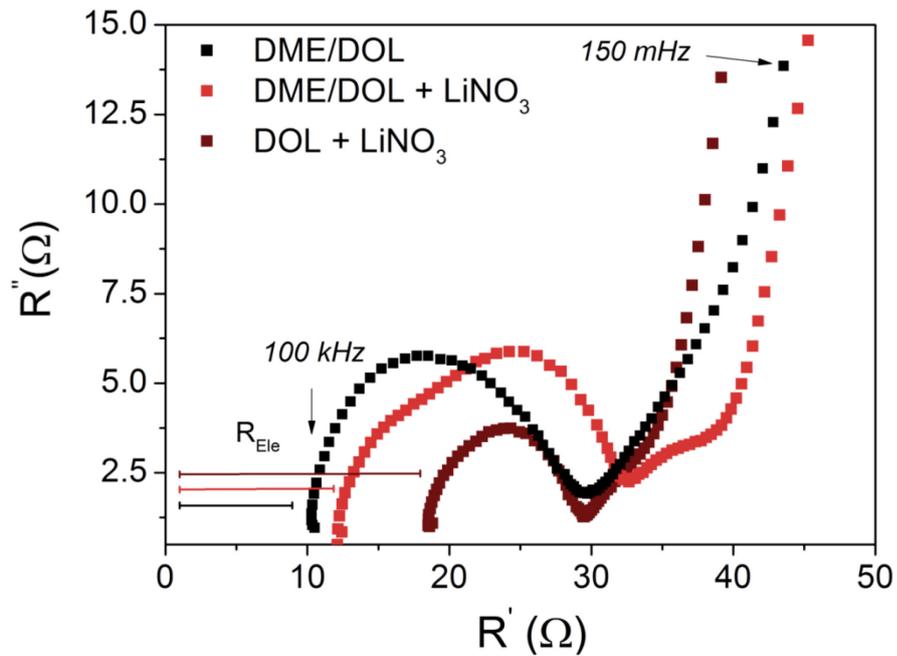


Abbildung A8: EIS-Messungen von Si-NP@C_Gen1 in Abhängigkeit der Elektrolytkonfiguration nach 7 Zyklen.

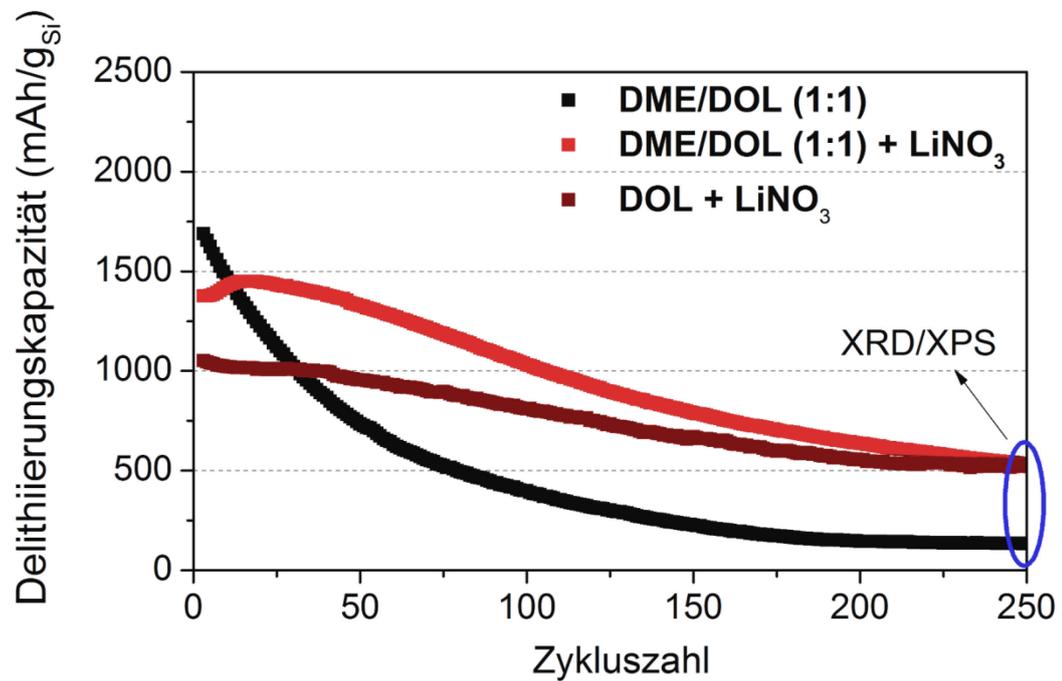


Abbildung A9: GCPL von Si-NP@C_Gen1 in Abhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung mit 1 M Li-TFSI als Leitsalz bei $I = 1 \text{ A/g}$. Nach 250 Zyklen wurden *post mortem* Analysen durchgeführt.

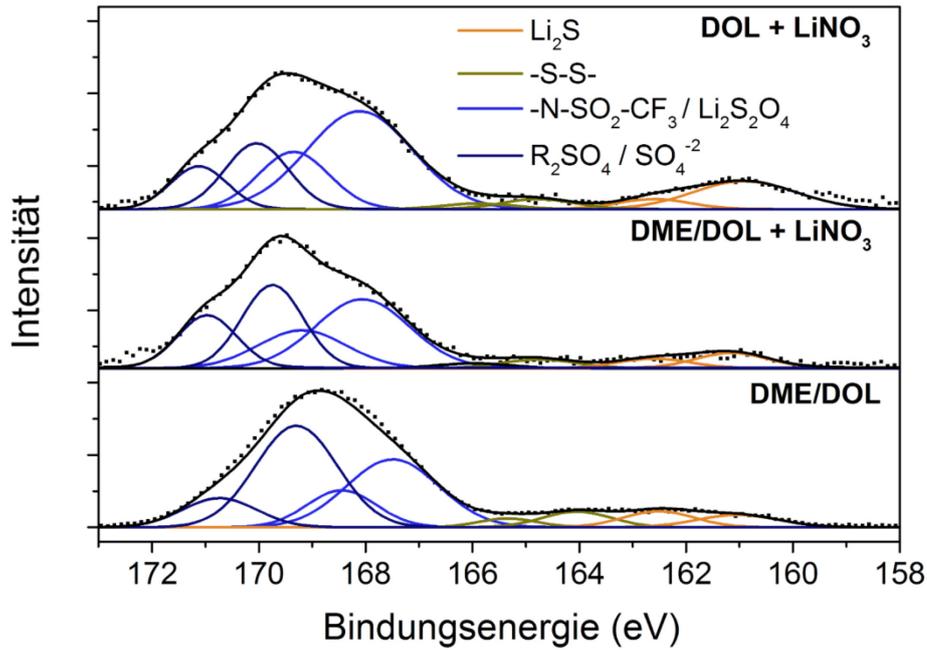


Abbildung A10: XP-Spektren des S 2p Niveaus von Si-NP@C_Gen1 nach 250 galvanostatischen Zyklen (0,01 V – 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei I = 1 A/g in 1 M Li-TFSI) in Abhängigkeit der der Elektrolytkonfiguration (referenziert auf 685,5 eV LiF).

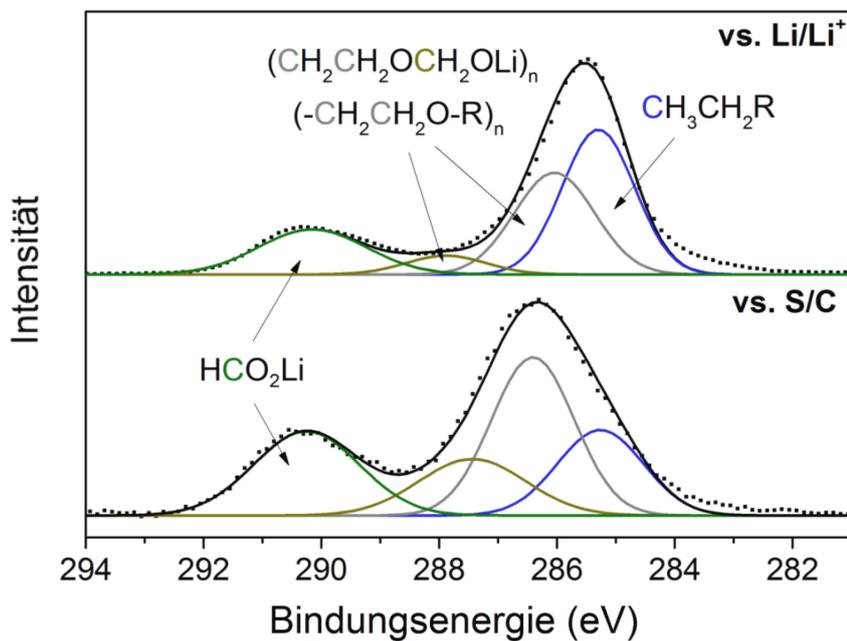


Abbildung A11: XP-Spektren des C 1s Niveaus von Si-NP@C_Gen1 nach 250 galvanostatischen Zyklen (bei I ~ 0,24 mA in 1 M Li-TFSI + LiNO₃ in DOL/DME) in einer SLS Zelle (vs. S/C aus Abbildung 5.40c) und in einer Halbzelle (vs. Li/Li⁺ aus Abbildung 5.33) (referenziert auf 685,5 eV LiF).

Publikationen

Veröffentlichungen in Zeitschriften

1. Tony Jaumann, Juan Balach, Valerij Teltevskij, Markus Klose, Guenter Stephani, Ralf Hauser, Jürgen Eckert, Lars Giebeler "Lifetime vs rate capability: understanding the role of FEC and VC additives on the performance of nano-silicon anodes for Li-ion batteries", *Energy Storage Materials*, 2017, 6, 26-35.
2. Roel Locus, Danny Verboekend, Kristof Houthoofd, Tony Jaumann, Lars Giebeler, Bert F. Sels, "Enhanced Porosity, Acidity and Functionality in Aluminum-Containing MCM-41 through Alkaline Transformation" *Chem. Mater.*, 2016, 28 (21), 7731-7743.
3. Juan Balach, Tony Jaumann, Sascha Mühlhoff, Jürgen Eckert, Lars Giebeler, "Enhanced polysulphide redox reaction using a RuO₂ nanoparticle-decorated mesoporous carbon as functional separator coating for advanced lithium-sulphur batteries" *Chem. Comm.*, 2016, 52, 8134-8137.
4. Andreas Krause, Susanne Dörfler, Markus Piwko, Florian M. Wisser, Tony Jaumann, Eike Ahrens, Lars Giebeler, Holger Althues, Stefan Schädlich, Julia Grothe, Andrea Jeffery, Matthias Grube, Jan Brückner, Jan Martin, Jürgen Eckert, Stefan Kaskel, Thomas Mikolajick, Walter M. Weber, "High Area Capacity Lithium-Sulfur Full-cell Battery with Prelithiated Silicon Nanowire-Carbon Anodes for Long Cycling Stability", *Scientific Reports*, 2016, 6, 27982.
5. Juan Balach, Harish Kumar, Selina Gomoll, Tony Jaumann, Markus Klose, Steffen Oswald, Manuel Richter, Jürgen Eckert, Lars Giebeler, "Synergistically Enhanced Polysulfide Chemisorption Using a Hybrid Separator with Nitrogen, Sulfur co-doped Mesoporous Carbon Coating for Advanced Lithium-Sulfur Batteries", *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2016, 8 (23), 14586-14595.
6. Markus Klose, Romy Reinhold, Katja Pinkert, Martin Uhlemann, Florian Wolke, Juan Balach, Tony Jaumann, Ulrich Stoeck, Jürgen Eckert, Lars Giebeler, "Hierarchically Porous Hollow Carbon Nano-Onions as Active Material in High-Energy Supercapacitors" *Carbon*, 2016, 106, 306-313.

7. Mahmoud Madian, Markus Klose, Tony Jaumann, Annett Gebert, Narah Ismail, Jürgen Eckert, Lars Giebeler, Alexander Eychmüller, "Anodically fabricated TiO₂-SnO₂ nanotubes and their application in lithium ion batteries", J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 5542 - 5552.
8. Juan Balach, Tony Jaumann, Markus Klose, Steffen Oswald, Jürgen Eckert, Lars Giebeler, "Improved cycling stability of lithium–sulfur batteries using a polypropylene-supported nitrogen-doped mesoporous carbon hybrid separator as polysulfide adsorbent" , J. Power Sources 2016, 303, 317-324.
9. Tony Jaumann, Juan Balach, Markus Klose, Steffen Oswald, Jürgen Eckert, "Role of 1,3-Dioxolane and LiNO₃ Addition on the Long Term Stability of Nanostructured Silicon/Carbon Anodes for Rechargeable Lithium Batteries", J. Electrochem. Soc., 2016 163 (3), A557-A564.
10. Juan Balach, Tony Jaumann, Markus Klose, Steffen Oswald, Jürgen Eckert, Lars Giebeler, "Functional Mesoporous Carbon-Coated Separator for Long-Life, High-Energy Lithium-Sulfur Batteries", Adv. Funct. Mater., 2015, 25 (33), 5285-5291.
11. Tony Jaumann, Juan Balach, Markus Klose, Steffen Oswald, Jürgen Eckert, Lars Giebeler, "SEI-component formation on sub 5 nm sized silicon nanoparticles in Li-ion batteries: the role of electrode preparation, FEC addition and binders", Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17 (38), 24956-24967.
12. Tony Jaumann, Markus Herklotz, Markus Klose, Katja Pinkert, Steffen Oswald, Jürgen Eckert, Lars Giebeler, "Tailoring Hollow Silicon–Carbon Nanocomposites As High-Performance Anodes in Secondary Lithium-Based Batteries through Economical Chemistry", Chem. Mater. 2015, 27(1), 37–43.
13. Juan Balach, Tony Jaumann, Markus Klose, Steffen Oswald, Jürgen Eckert, Lars Giebeler, "Mesoporous Carbon Interlayers with Tailored Pore Volume as Polysulfide Reservoir for High-Energy Lithium–Sulfur Batteries", J. Phys. Chem. C 2015, 119 (9), 4580–4587.
14. Mahmoud Madian, Lars Giebeler, Markus Klose, Tony Jaumann, Martin Uhlemann, Annett Gebert, Steffen Oswald, Narah Ismail, Jürgen Eckert, Alexander Eychmüller, "Self-organized TiO₂/CoO Nanotubes as Potential Anode Materials for Lithium Ion Batteries", ACS Sust. Chem. & Eng. 2015, 3 (5), 909-919.
15. Markus Klose, Katja Pinkert, Martin Zier, Martin Uhlemann, Florian Wolke, Tony Jaumann, Philippe Jehnichen, Daniel Wadewitz, Steffen Oswald, Jürgen Eckert, Lars Giebeler

"Hollow Carbon Nano-Onions with Hierarchical Porosity Derived from Commercial Metal Organic Framework", *Carbon* 2014, 79, 302 – 309.

16. Tony Jaumann, Eslam M. M. Ibrahim, Silke Hampel, Diana Meier, Albrecht Leonhard, Bernd Büchner, "The Synthesis of Superparamagnetic Cobalt Nanoparticles Encapsulated in Carbon Through High-pressure CVD", *Chem. Vap. Dep.* 2013, 17, 1–7.

Patente

Tony Jaumann, Lars Giebeler, Jürgen Eckert "Verfahren zur Herstellung von sphärischen Silizium-Kohlenstoff-Nanokompositen, sphärische Silizium-Kohlenstoff-Nanokomposite und deren Verwendung," Deutsches Patent- und Markenamt, No. DE102014210613A1.

Konferenzbeiträge

Tony Jaumann, Juan Balach, Markus Klose, Steffen Oswald, Holger Althues, Ulrike Langklotz, Jürgen Eckert and Lars Giebeler, SEI-component formation on nano-silicon in rechargeable lithium-based batteries using modified carbonate and ether-based electrolytes, Vortrag, Electrochemical Society Meeting, Phoenix, USA, 2015.

Tony Jaumann, Markus Herklotz, Steffen Oswald, Holger Althues, Jürgen Eckert and Lars Giebeler, Si/C nanocomposites through economical chemistry as advanced anode in Li-ion and Li-S batteries, Vortrag, Freiburger Siliziumtage, Deutschland, 2015.

Tony Jaumann, Juan Balach, Markus Klose, Holger Althues, Jürgen Eckert and Lars Giebeler, Strategies to Enhance the Performance and Cycle Life of Li-S Batteries: Functional Separators and Alternative Anodes, Vortrag, Nano-Energy Workshop, IFW Dresden, Deutschland, 2015.

Tony Jaumann, Juan Balach, Markus Klose, Steffen Oswald, Jürgen Eckert and Lars Giebeler, SEI formation on nanostructured silicon anodes in rechargeable lithium batteries: Carbonates vs Ether, Poster, Li-S workshop, Dresden, Deutschland, 2015.

Tony Jaumann, Juan Balach, Markus Herklotz, Markus Klose, Jan Brückner, Holger Althues, Steffen Oswald, Jürgen Eckert and Lars Giebeler, An investigation of silicon nanocomposites as superior anode in lithium - sulfur batteries, Poster, ICMAT Singapur, 2015.

Tony Jaumann, Markus Herklotz, Markus Klose, Jan Brückner, Holger Althues, Jürgen Eckert and Lars Giebeler, Lithiated porous silicon-carbon nanocomposites as electronegative electrode in Li-S batteries, Poster, Li-S workshop, Dresden, Deutschland, 2014.

Tony Jaumann, Markus Herklotz, Jürgen Eckert and Lars Giebeler, Pre-lithiated porous silicon-carbon nanocomposites as electronegative electrode in Li-Sulfur batteries, Poster, MSE Conference, Darmstadt, Deutschland, 2014.

Tony Jaumann, Franziska Thoss, Markus Herklotz, Sascha Mühlhoff, Jürgen Eckert, Lars Giebeler, Strategies to enhance the cycle life in lithium-sulfur based batteries, Poster, Li-S workshop, Dresden, Deutschland, 2013.

Sonstige Beiträge

Markus Herklotz, Tony Jaumann, Jan Brückner, Holger Althues, Lars Giebeler "On the revelation of structural phenomena during the electrochemical cycling of Li-S-batteries", Photon Science DESY Hamburg, Annual Report 2013.

Danksagung

Ohne die Mitwirkung vieler Unterstützer hätte ich diese Arbeit niemals anfertigen können. Aus diesem Grund möchte ich nachfolgend vielen Menschen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Zunächst danke ich **Prof. Jürgen Eckert** für die Rahmenbedingungen zur Durchführung der Arbeit, die Begutachtung der Arbeit und für das Ermöglichen zum Besuch von internationalen Konferenzen. **Prof. Edwin Kroke** danke ich für die genommene Zeit, um die Arbeit zu begutachten.

Dr. Lars Giebeler sei gedankt für das geschenkte Vertrauen, die Bereitstellung des Themas und die fachliche Betreuung.

Zur Durchführung der Synthesen und Charakterisierung der Materialien war die Unterstützung vieler Kollegen unverzichtbar. Ich danke hierbei ganz herzlich:

Alexander Schubert für die immer schnelle und unkomplizierte Temperaturbehandlung meiner Proben, auch wenn die Gerätschaften das ein oder andere Mal in Mitleidenschaft gezogen wurden.

Cornelia Geringswald, Ronny Buckan, Andrea Voß und **Heike Bußkamp** für die umfangreiche Analytik der Materialien (ICP-OES und TGA).

Dr. Markus Herklotz für die Einführung in die Strukturverfeinerung von Beugungsbildern durch die Rietveldmethode.

Dr. Steffen Oswald für die Durchführung der XPS-Messungen und der fachlichen Unterstützung.

Martin Hoffmann für die Analysen der Lithiumfolien.

Dr. Horst Wendrock für die Einführung am REM.

Dr. Jürgen Thomas für die ausführliche und zeitaufwendige Einführung in die Transmissionselektronenmikroskopie und **Dr. Thomas Gemming** für die Nutzungserlaubnis des TEM.

Dr. Eike Ahrens für die Unterstützung und der Auswertung von den *in situ* XRD Messungen am Synchrotron ALBA.

Dr. Markus Klose für die Durchführung der N₂-Physisorptionsmessungen und die Bedienung des Schlenkofens.

Dr. Juan Balach für die ausführliche Mithilfe beim Publizieren und für die fachliche Unterstützung.

Dr. Silke Hampel für die freundliche Empfehlung an die Batteriegruppe und für die unkomplizierte Zusammenarbeit mit der Abteilung 13 des IFF.

Desweiteren danke ich den BamoSa Projektpartnern **Dr. Jan Brückner, Dr. Andreas Krause, Dr. Ulrike Langklotz und Dr. Ralf Hauser** für die sehr gute Zusammenarbeit, die intensiven Diskussionen und den fachlichen Austausch von Ergebnissen und Materialien. **Michael Kohl** sei in diesem Zusammenhang für die fruchtbaren Diskussionen gedankt.

Felix Neuper danke ich für wertvolle Kommentare und das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Außerdem danke ich allen Kollegen der Batteriegruppe des IFW Dresden für die angenehme Arbeitsatmosphäre und den fachlichen Austausch.

Dem **Bundesministerium für Bildung und Forschung** danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des WING-Zentrums: BamoSa - Batterie mobil in Sachsen (FKZ: 03X4637B, 03X4637C).

Zum Schluss möchte ich meinen Eltern, **Sonja und Ralf**, meinem Bruder **Robert** und meinen leider bereits verstorbenen Großeltern, **Ruth, Erhard, Margarete und Karl** für die ständige Unterstützung von klein auf danken.

Meinen Freunden und besonders meiner Freundin **Giulia** danke ich, dass ihr mich ständig an das Leben ohne Doktorarbeit erinnert habt. Ohne euch hätte mir die Zeit niemals so viel Freude bereitet.

Eidesstattliche Erklärung

Tony Jaumann
Hans-Dankner-Str. 5
01069 Dresden

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. Jürgen Eckert, Dr. Lars Giebeler, Dr. Markus Herklotz, Dr. Eike Ahrens, Dr. Markus Klose, Cornelia Geringswald, Andrea Voß, Dr. Steffen Oswald.

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Erklärung

Die vorliegende Dissertation wurde an der TU Dresden am Institut für Werkstoffwissenschaft der Fakultät Maschinenwesen unter der wissenschaftlichen Betreuung durch Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Jürgen Eckert angefertigt.

Die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der TU Dresden aus dem Jahre 2001 erkenne ich an.