

Silizium-Graphit-Elektroden in Lithium-Ionen- Batterien: Einfluss des Siliziums auf die Solid Electrolyte Interphase

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Ahmad Ghamlouche

1. Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

2. Referent: Prof. Dr. Clemens Heske

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2021

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass ich die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe und dass ich die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Mannheim, den 21.12.2021

Ahmad Ghamlouche

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien – Energiespeichersysteme des Karlsruher Instituts für Technologie entstanden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Helmut Ehrenberg für die Ermöglichung der Erstellung dieser Arbeit an seinem Institut. Bei Herrn Prof. Dr. Clemens Heske möchte ich mich für die Erstellung des Zweitgutachtens dieser Arbeit bedanken. Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die Finanzierung im Rahmen des InSEIde-Projektes.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Betreuerin Dr. Julia Maibach für die Unterstützung und die vielen hilfreichen und wertvollen Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Für die Präparation und Messung der REM-Querschnitte bedanke ich mich vielmals bei Dr. Marcus Müller. Bei Vanessa Trouillet möchte ich mich für die hilfreichen Anregungen bezüglich der XPS-Analyse bedanken. Für das Korrigieren meines Papers sowie der fachlichen Hilfestellung bei der Elektrochemie bedanke ich mich vielmals bei Dr. Fabian Jeschull. Weiterhin möchte ich mich selbstverständlich auch bei dem technischen Personal für die Unterstützung innerhalb und außerhalb des Labors bedanken. Für die Hilfe bei allen anfallenden administrativen und organisatorischen Fragen bedanke ich mich sehr bei Almut Kriese.

Ein besonderer Dank gilt meinen Kollegen des IAM-ESS für ein freundliches Arbeitsklima, einen respektvollen Umgang sowie die fachlichen Diskussionen. Bei Dr. Chittaranjan Das bedanke ich mich für die anregenden Unterhaltungen während der Messzeiten am Synchrotron. Weiterhin bedanke ich mich bei Hannes Radinger für die zahlreichen Diskussionen über Gott und die Welt und wünsche ihm alles Gute für seine wissenschaftliche Karriere. Meinen Bürokollegen Lydia Gehrlein, Hang Li und Anna Khudyshkina danke ich für die nette und witzige Atmosphäre.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Freunden außerhalb des IAM-ESS für ihre persönliche Unterstützung und Motivation bedanken. Ein besonderer Dank geht hier an Sören Lattmann und Hannes Schäfer, die trotz der Entfernung und meiner vielen Umzüge immer den Kontakt aufrechterhalten haben. Weiterhin möchte ich mich bei meiner Bremer Crew, Caren, David und Tunay für die schöne Zeit bedanken. Die ersten drei Jahre des Studiums waren sehr prägend für mich und wir haben alle ziemlich viel miteinander erlebt. Ich freue mich sehr, dass wir uns nicht aus den Augen verloren haben und uns weiterhin regelmäßig sehen.

Einen großen Dank richte ich an meine Familie und meine Freundin Alissa. Vielen Dank für euren motivierenden Beistand, eure Unterstützung während meines Studiums und dass ihr immer hinter mir steht.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle	3
2.2	Batteriekenngrößen	5
2.3	Silizium/Graphit Komposite als Aktivmaterial	6
2.4	Solid Elektrolyte Interphase (SEI)	11
3	Materialien und Analysemethoden.....	16
3.1	Materialien und Synthese	16
3.2	Elektrochemische Charakterisierung.....	19
3.3	Röntgenphotoelektronen Spektroskopie (XPS)	20
4	Auswertung und Diskussion.....	21
4.1	Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	21
4.2	Formierung	26
4.2.1	Abschätzung der SEI-Schichtdicke	37
4.3	Langzeitmessung	53
4.3.1	Elektrochemische Messungen	53
4.3.2	XPS Analyse und REM Querschnitte	64
5	Zusammenfassung	73
6	Ausblick	78
7	Literatur.....	80
8	Abkürzungen	87
9	Abbildungsverzeichnis	89
10	Tabellenverzeichnis.....	92
11	Anhang	95
12	Wissenschaftliche Beiträge	137

Kurzfassung

Die heutige Gesellschaft hat einen steigenden Energiebedarf. Um diesen zu decken, ist die Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) zur Speicherung und Bereitstellung der Energie notwendig. Ein vielversprechender Ansatz für die Erhöhung der Energiedichte von Batterien, ist die Entwicklung von neuen Anodenmaterialien. Ein aussichtsreicher Kandidat dafür ist das Element Silizium, da dessen Speicherkapazität ein Vielfaches höher ist, als diejenige konventionellen Graphits.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung der Oberflächenzusammensetzung und Elektrodenmorphologie von Silizium-Graphit-Elektroden. Um den direkten Einfluss des Siliziums zu ermitteln, wird der Anteil an Silizium schrittweise erhöht. Die hergestellten Elektroden werden galvanostatisch zyklisiert und anschließend wird die Oberfläche mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und die Elektrodenmorphologie mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) charakterisiert. Die galvanostatischen Messungen erfolgen in einer Halbzelle mit Lithiummetall als Gegenelektrode.

Problematisch bei der Verwendung von siliziumhaltigen Elektroden ist die Beschaffenheit der *Solid Electrolyte Interphase* (SEI). In dieser Thesis wird ein neuer Ansatz verfolgt, um die Dicke der SEI abzuschätzen. Hierbei werden die Elektroden nach verschiedenen Zyklen gestoppt und die SEI-Dicke wird anhand anschließender XPS-Analyse abgeschätzt. Es zeigt sich, dass mit steigendem Siliziumanteil eine dickere SEI gebildet wird. Des Weiteren wird untersucht, wie sich der Siliziumgehalt auf Langzeitmessungen auswirkt. Außerdem wird der Einfluss von Fluorethylencarbonat (FEC) als Elektrolytadditiv auf das Zyklierverhalten ermittelt. Die Langzeitmessungen ergeben, dass der irreversible Kapazitätsverlust proportional zum Siliziumanteil ist. Je höher der Siliziumgehalt, desto schneller ist die Elektrodendegradation. Die Zugabe von FEC sorgt für eine deutliche Zyklenstabilisierung der siliziumhaltigen Elektroden. Durch Betrachtung der differentiellen Kapazität zeigt sich, dass durch Zugabe von FEC das Silizium während des Zyklierens elektrochemisch aktiv bleibt. Außerdem lässt sich durch die REM-Querschnitte sehen, dass die Rissbildung durch FEC deutlich minimiert wird.

Abstract

The increasing energy demand of today's society shows that further development of Lithium-Ion Batteries to store and supply energy is necessary. A promising approach is the development of new anode materials. An ideal candidate is the element silicon because its storage capacity is many times higher than that of conventional graphite.

The main objective of the present work is to characterise the surface composition and electrode morphology of silicon graphite electrodes. In order to determine the direct influence of the silicon, its content in the electrodes is increased stepwise. The different electrodes are galvanostatic cycled and afterwards the surface is characterised by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the electrode morphology by scanning electron microscope (SEM). The galvanostatic measurements are performed in a half-cell setup with lithium metal as counter electrode.

One challenge by using silicon-containing electrodes is the nature of the solid electrolyte interphase (SEI). This thesis follows a new approach to estimate the thickness of the SEI. Therefore, the electrodes are stopped after different cycles, analysed with XPS and the obtained data is used to evaluate the SEI thickness. The estimation of the SEI thickness shows a growth with increasing silicon content. Furthermore, the effect of the silicon content on long-term cycling is investigated. In addition, the influence of fluoroethylene carbonate (FEC) as an electrolyte additive on the cycling behaviour is determined. The irreversible capacity loss is proportional to the silicon content. The higher the silicon content, the faster the electrode degradation. The addition of FEC provides a significant stabilisation of the cycle behaviour of the silicon-containing electrodes. Moreover, FEC addition allows the silicon to remain electrochemically active during cycling which is observed by the differential capacity. The SEM cross-section shows that the formation of cracks is significantly minimised by FEC.

1 Einleitung und Zielsetzung

Globale Erderwärmung, Klimawandel und erhöhte CO₂-Emission sind Folgen, die unter anderem auf den Verbrauch von fossilen Energieträgern zurückzuführen sind. Wir leben in einem Zeitalter, das von Ressourcenknappheit geprägt ist und in dem die Weltbevölkerung stetig zunimmt. Mit dem Bevölkerungswachstum nimmt auch die Nachfrage nach Mobilität weiter zu, wodurch der Verbrauch an fossilen Rohstoffen zusätzlich steigt. Um die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern zu überwinden und gleichzeitig den Energiebedarf zu decken, werden zukünftig Sonnen- sowie Windenergie immer bedeutender. In diesem Zusammenhang ist auch die Entwicklung von geeigneten Energiespeichertechnologien wichtig. Ein Ansatz hierfür bietet die Weiterentwicklung von neuartigen, kostengünstigen und leistungsfähigen Lithium-Ionen-Batterien (LIB).

Die heute verwendeten Batterien besitzen Graphit als Anodenmaterial mit einer Speicherkapazität von ca. 370 mAh·g⁻¹.^[1] Um die Speicherkapazität zukünftiger Batterien zu erhöhen, wird aktuell in vielen Arbeitsgruppen an neuartigen Anodenmaterialien geforscht. Ein vielversprechender Kandidat hierfür sind auf Silizium (Si) basierende Anoden. Die Speicherkapazität (Einlagerungsvermögen von Lithium) von Silizium ist ca. zehnmal so hoch wie die des Graphits. Bei der Einlagerung der Lithium-Ionen in das Silizium kommt es jedoch zu einer Volumenexpansion von ca. 370%, was zu einem raschen Versagen der Batterie führt.^[2]

Eine Folge der Volumenexpansion ist unter anderem die stetige Bildung der *Solid Electrolyte Interphase* (SEI). Hierbei handelt es sich um organische und anorganische Abbauprodukte des Elektrolyten, die mit Lithium-Ionen verschiedene Verbindungen eingehen. Die SEI kann als Passivierungsschicht angesehen werden, die die weitere Zersetzung des Elektrolyten verhindert. Durch die wiederholte Volumenexpansion und Kontraktion, bricht die Schicht bei Si-haltigen Anoden immer wieder auf und bildet sich neu. Da immer wieder Li-Ionen in diese Schicht eingebaut werden, steht weniger Lithium für die Speicherreaktion zur Verfügung und daher sinkt die Kapazität der Zelle mit steigender Zyklenzahl. Für eine langlebige Batteriezelle sollte die SEI stabil, elektrisch isolierend, und für Li-Ionen durchlässig sein. Die starke Volumenänderung macht die Anwendung des Siliziums als Anodenmaterial in LIB schwierig. Eine vielversprechende Methode, dennoch Si zu verwenden, ist die Kombination mit Graphit (SiGr). Aufgrund der sehr guten Stabilität des Graphits ist es möglich, die Volumenänderung des Siliziums teilweise aufzufangen. Hierbei ist es entscheidend das Verhältnis von Si zu Gr zu betrachten, da ein höherer Anteil an Si die Elektrode stärker beeinflusst.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung der SEI für SiGr Kompositen mit unterschiedlichem Si-Anteil. Hierbei wird der direkte Einfluss des Si-Anteils auf das Zyklierverhalten sowie die Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Um den direkten Einfluss des Siliziums zu ermitteln, wird schrittweise der Si-Gehalt erhöht. Hierfür kommt die Kombination aus elektrochemischer Charakterisierung und Oberflächenanalyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zum Einsatz. Die Arbeit ist in zwei Hauptteile gegliedert. Im ersten Teil wird die sogenannte Formierung betrachtet. Hierbei handelt es sich um das erstmalige Zyklieren der Elektrode und die Ausbildung der SEI. Nach der Formierung der SiGr Zelle wird die SEI mittels XPS charakterisiert. Hierbei wird ermittelt, wie sich die SEI-Schichtdicke in Abhängigkeit des Si-Anteils verhält. Dafür dienen die aus den XPS-Daten generierten Bulk-Informationen als Maß für die SEI-Schichtdicke. In dem zweiten Aspekt der Arbeit wird das Langzeitverhalten der Elektroden untersucht. Hierbei werden die Zellen nach 100 Zyklen gestoppt und anschließend mittels XPS und Rasterelektronenmikroskop (REM) hinsichtlich Oberflächenstruktur und Morphologie untersucht. Das Ziel hierbei ist zum einen den Einfluss des Si-Gehalts auf das Zyklierverhalten zu ermitteln. Des Weiteren wird analysiert, wie sich die Struktur der Gesamtelektrode mit steigendem Siliziumanteil nach 100 Zyklen verändert. Durch die XPS-Analyse wird dafür die SEI-Zusammensetzung charakterisiert, um den Einfluss der Volumenausdehnung des Siliziums auf die SEI-Bildung zu verstehen. Außerdem werden REM-Querschnitte der verschiedenen Elektroden betrachtet, um das Anschwellen der Elektrode mit höherem Si-Anteil abzuschätzen.

In der vorliegenden Arbeit soll der Effekt der Volumenänderung des Siliziums auf die Gesamtelektrode besser verstanden werden, um somit Strategien zu entwickeln, Silizium erfolgreich als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien zu etablieren.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle

Eine elektrochemische Zelle (auch galvanisches Element genannt) besteht grundsätzlich aus einer Kathode, einer Anode und einem Elektrolyten. Sie wirkt als Energieumwandler, indem sie die Energie einer chemischen Reaktion spontan in elektrische Energie umwandelt. Werden mehrere Zellen zusammengeschaltet, wird von einer Batterie gesprochen. Allgemein wird in Primär- und Sekundärbatterien (Akkumulatoren) unterschieden. Im Gegensatz zu den Primärbatterien ist es bei Akkumulatoren möglich, durch Zufuhr elektrischer Energie die chemische Reaktion umzukehren (Ladeprozess). Das Augenmerk dieser Arbeit liegt auf den wiederaufladbaren Lithium-Ion-Batterien (LIB) als Energiespeicher. Lithium eignet sich besonders gut als Energieträger, da es durch seine geringe Masse und seinen kleinen Ionenradius, eine hohe Ionenmobilität im Elektrolyten aufweist (Vergleich: Natrium, Magnesium).^[1,3] Als Anodenmaterial wird häufig Graphit eingesetzt, da sich Lithium in die zweidimensionale Schichtstruktur des Graphits einlagern kann. Es wird auch von einer Graphit Interkalationsverbindung (GIC – *Graphit intercalation compound*) gesprochen.^[3] Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung einer LIB-Zelle während des Entladeprozesses. Das Anodenmaterial wird oxidiert und das Kathodenmaterial reduziert, die Lithium-Ionen wandern zum Ladungsausgleich durch den Elektrolyten und Separator zur Metalloxid-Kathode und lagern sich dort in die Struktur ein. Als Elektrolyt dient in den meisten Fällen eine Karbonat basierte Lösung, in der ein Leitzsals gelöst wird. Um den direkten Kontakt zwischen den Elektroden zu verhindern, werden diese durch einen Separator (dünner Polymerfilm oder Glasfaser) getrennt.

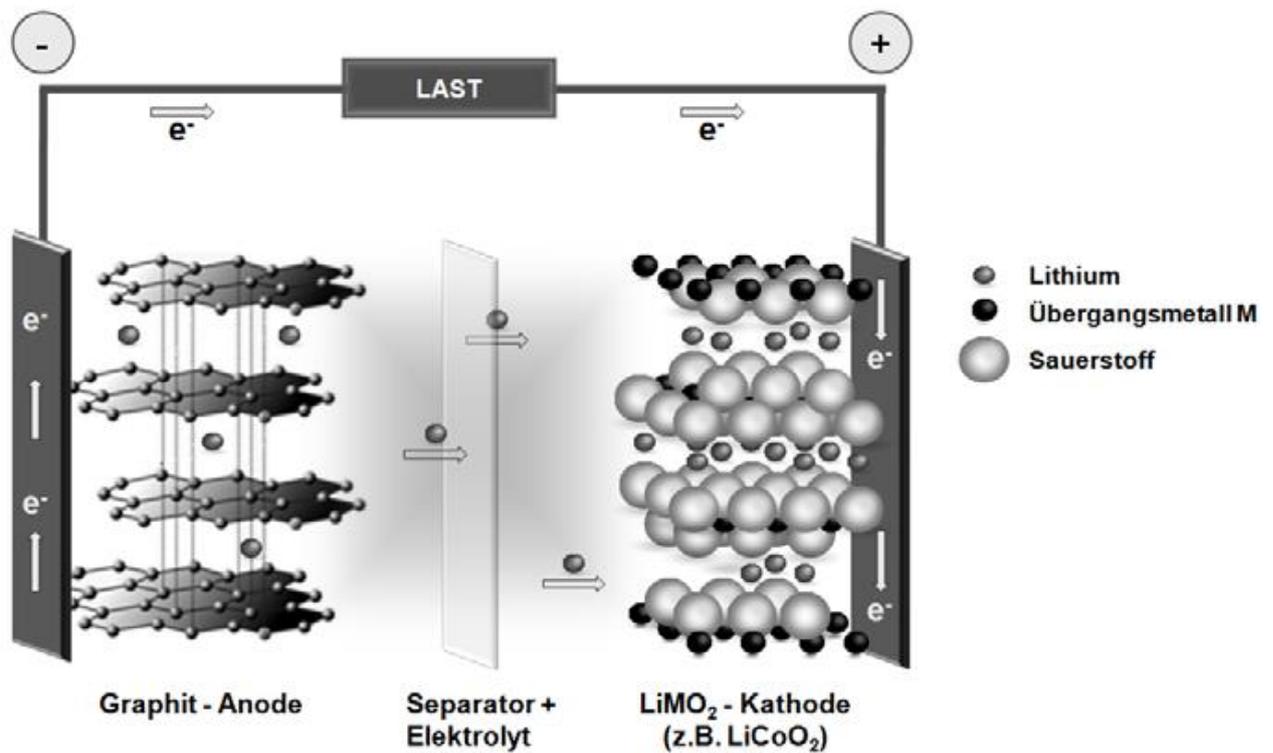


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle mit einer Graphit-Anode und einer Metalloxid-Kathode.^[1]

Da sowohl Graphit als auch das Metalloxid nur eine bestimmte Anzahl an Lithium-Ionen einlagern kann, ist die Speicherkapazität einer Zelle begrenzt. Eine Möglichkeit die Kapazität zu erhöhen, die in dieser Arbeit untersucht wird, wäre ein anderes Anodenmaterial zu verwenden. Tabelle 1 zeigt eine Auflistung verschiedener Anodenmaterialien und den Vergleich ihrer Eigenschaften.

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften von verschiedenen Anodenmaterialien für die Lithium-Ionen-Batterie (bearbeitet).^[4]

Material	Li	C	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Si	Sn	Sb	Al	Mg
ρ / g/cm ³	0,53	2,25	3,5	2,3	7,3	6,7	2,7	1,3
Voll Lithiierte Phase	Li	LiC ₆	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	Li _{4,4} Si	Li _{4,4} Sn	Li ₃ Sb	LiAl	Li ₃ Mg
Kapazität (Theo.) / mAh/g	3862	372	175	4200	994	660	993	3350
Potential vs Li / Li ⁺ / V	0	0,05	1,6	0,4	0,6	0,9	0,3	0,1

Eine vielversprechende Alternative wäre eine Silizium-Anode, da die Lithiumkapazität hier ca. zehn Mal so hoch ist wie bei der Graphit-Anode. Dies wird in Abschnitt 2.3 weiter erläutert.

2.2 Batteriekenngrößen

Im folgenden Kapitel werden wichtige physikalische und Batteriekenngrößen beschrieben, die für eine Betrachtung einer LIB wichtig sind.^{[1], [3]}

Aktivmaterial

Das Kernstück einer Elektrode ist das sogenannte Aktivmaterial, welches aus anorganischen oder organischen Verbindungen besteht, die Lithium-Ionen reversibel in ihrer Struktur einlagern können.

Zellspannung

Die Zellspannung U ist definiert als Differenz der chemischen Potentiale der beiden Elektroden (auch elektromotorische Kraft) bei Stromfluss:

$$U = \Delta\mu \quad (1)$$

Die Leerlaufspannung U_{OCV} ist die (englisch open-circuit voltage, OCV) ist die Spannung die gemessen wird, wenn kein Verbraucher angeschlossen ist und kein Strom fließt.

Elektrische Stromstärke

Die elektrische Stromstärke I gibt an wie viel Ladung Q pro Zeit t durch einen Körper fließt:

$$I = \frac{Q}{t} \quad (2)$$

Kapazität

Die Kapazität C einer LIB ist definiert als die maximale Menge der elektrischen Ladung Q und kann folgendermaßen definiert werden:

$$Q = \int_0^t I \cdot dt \quad (3)$$

Die Einheit ist hier Coulomb (C) bzw. Amperesekunde (As). In der Batterieanwendung hat sich Amperestunde (Ah) als Kapazitätsangabe etabliert. Die Amperestunde ist die Ladungsmenge, die innerhalb einer Stunde durch einen Leiter fließt, bei einem konstanten Strom von 1 Ampere.

Häufig wird von der spezifischen Kapazität gesprochen, die pro Masse (gravimetrisch) oder pro Volumeneinheit (volumetrisch) angegeben wird. In der folgenden Arbeit wird mit der gravimetrischen spezifischen Kapazität in mAh g^{-1} gearbeitet.

Coulombsche Effizienz

Die Coulombsche Effizienz (CE) ist beschrieben als das Verhältnis zwischen der Entladekapazität Q_d und der Ladekapazität Q_c .

$$CE = \frac{Q_d}{Q_c} \cdot 100\% \quad (4)$$

Aufgrund des Kapazitätsverlusts im ersten Zyklus, durch Bildung einer *Solid Electrolyt Interphase (SEI)* ist Q_d immer geringer als Q_c .

C-Rate

Eine wichtige Kenngröße ist die sogenannte C-Rate. Sie gibt den Lade und Entladestrom in Abhängigkeit der Kapazität und ist folgendermaßen definiert:

$$C - \text{Rate} = \frac{Q_{\text{spezifisch}} \cdot m_{\text{AM}}}{h} \quad (5)$$

Q ist hier die gravimetrische spezifische Kapazität und m_{MA} ist die Masse des Aktivmaterials. Angegeben wird hier Lade- / Entladestrom bezogen auf die Zeit. Beispielsweise eine Entladerate von 1 C ($h = 1$) bedeutet, dass die vollständige Entladung der Batterie in einer Stunde erfolgt.

2.3 Silizium/Graphit Komposite als Aktivmaterial

Ziel aktueller Forschungsgruppen weltweit ist es, die LIB hinsichtlich Leistungsfähigkeit zu verbessern. Hier liegt meistens das Augenmerk auf der Weiterentwicklung des Aktivmaterials der Kathode bzw. Anode.^[5] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, besitzt Silizium eine deutlich höhere theoretische Kapazität, Lithium einzulagern als Graphit (4200 mAh g^{-1} für Si und 372 mAh g^{-1} für C_{Graphit}), was es zu einem vielversprechenden Anodenmaterial prädestiniert. Im Folgenden wird zunächst das reine Silizium als Aktivmaterial beschrieben und anschließend wird auf die Kombination von Silizium und Graphit (SiGr Komposit) eingegangen.

Silizium ist nach Sauerstoff das zweithäufigste Element in der Erdkruste und aufgrund der hohen Verfügbarkeit kostengünstig einsetzbar. Kristallines Silizium liegt in der kubischen

Diamantstruktur vor und jedes Atom besitzt eine sp^3 -Hybridisierung, demnach bildet sich beim Lithieren keine Interkalationsverbindung.^[6] Abhängig vom Lithierungsgrad entstehen stöchiometrisch verschiedene intermetallische Verbindungen, die als Zintl-Phasen beschrieben werden können. Wen *et al.* konnten zeigen, dass bei einer Temperatur von 450 °C die elektrochemische Reaktion von Li und Si zu verschiedene Lithium Siliciden führt.^[7] Weitere Untersuchungen zeigten, dass während des Legierungsprozess der maximale lithiierte Zustand einer Stöchiometrie von $Li_{4,4}Si$ entspricht.^{[8],[9],[10],[11]} Tabelle 2 zeigt die jeweilige Kristallstruktur, das Volumen der Elementarzelle sowie das Volumen per Silizium Atom der verschiedenen intermetallischen Phasen des Li-Si Systems. Als Vergleich sind die Werte des reinen Siliziums ebenfalls aufgelistet. Wie bereits erwähnt, besitzt die kubische Phase ($Li_{4,4}Si$) die höchste Kapazität Lithium einzulagern. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass diese Phase bei Raumtemperatur nicht erreicht wird.

Tabelle 2: Kristallstruktur, Volumen der Elementarzelle (EZ) und Volumen per Silizium Atom für das Li-Si-System (bearbeitet).^[9]

Verbindung und Kristallstruktur	Volumen der EZ / Å³	Volumen per Si Atom / Å³
Silizium (Diamant)	160,2	20,0
Li₁₂Si₇, (Li_{1,71}Si, orthorhombisch)	243,6	58,0
Li₁₄Si₆, (Li_{1,71}Si, rhomboedrisch)	308,9	51,5
Li₁₅Si₄ (Li_{3,75}Si, orthorhombisch)	538,4	67,3
Li₂₂Si₅ (Li_{4,4}Si, kubisch)	659,2	82,4

Während der Lithium-Insertion bei Raumtemperatur gibt es eine Phasentransformation von kristallinem Silizium zu einem amorphen lithiierten Silizid. Beim Entladen kommt es zu einer Rekristallisation dieser Phase und es entsteht das metastabile $Li_{15}Si_4$ ($Li_{3,75}Si$). Dieses Silizid ist isostrukturell zu $Li_{15}Ge_4$ und besitzt eine maximale Kapazität von 3572 mAh g^{-1} .^{[12], [13]} Key *et al.* untersuchten mittels NMR die strukturellen Veränderungen während der Lithiumeinlagerung an einer arbeitenden LIB-Zelle.^[8] Sie zeigten, dass sich während der ersten Entladung isolierte Si-Ionen und Si-Si-Cluster bilden, die am Ende der Entladung zu isolierten Si-Ionen zerfallen. Während der Lithierung und Delithierung kommt es zu einer starken Volumenänderung der Elektrode. Sethuraman *et al.* konnten durch Untersuchungen an Silizium-Dünnschichtelektroden die Volumenänderung auf 370% abschätzen.^[14] Die Volumenänderung während des Zyklierens führen zu einer hohen mechanischen Belastung auf die Gesamtelektrode.^{[15], [16], [17]}

Ryu *et. al.* untersuchten das Zyklierverhalten einer Mikro-Silizium-Anode und zeigten, dass sich nach jedem Zyklus ein irreversibler Kapazitätsverlust einstellt.^[18] In Abbildung 2 sind die Ergebnisse dieser Arbeit dargestellt. Aufgetragen ist das Potential gegen die spezifische Kapazität und gezeigt werden die Lade- und Entladekurven nach zehn Zyklen. Beim ersten Zyklus wird eine Ladekapazität von 3260 mAh g^{-1} und beim Entladen ein Wert von 1170 mAh g^{-1} erreicht. Wie aus der Abbildung erkennbar ist, tritt der Kapazitätsverlust bereits beim zweiten Zyklus ein und nimmt kontinuierlich bis zum zehnten Zyklus ab. Beispielsweise beträgt die Ladekapazität beim dritten Zyklus nur noch 780 mAh g^{-1} .^[18]

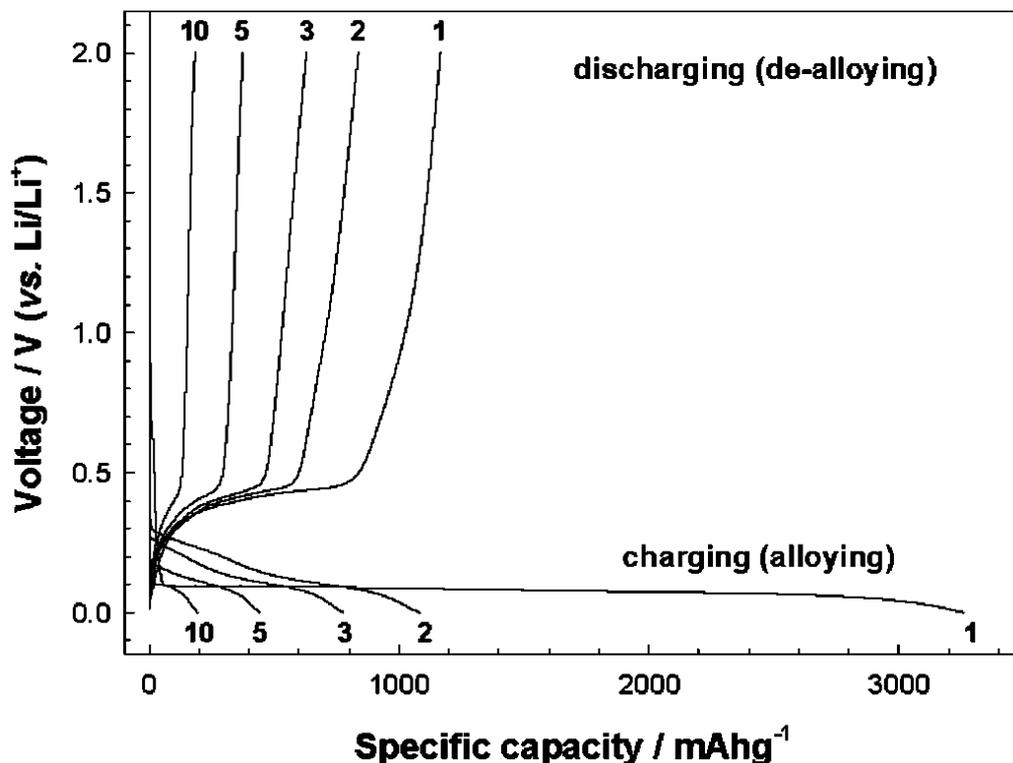


Abbildung 2: Galvanostatische Lade- und Entladekurven einer Silizium Pulver Anode (Größe der Partikel = $10 \mu\text{m}$).^[18]

Der irreversible Kapazitätsverlust lässt sich durch die starke mechanische Belastung während der Lithierung/Delithierung und auf die daraus resultierenden Folgen erklären. Letzere sind in Abbildung 3 schematisch dargestellt. Durch die wiederholte Volumenarbeit kommt es zur Rissbildung und Pulverisierung des Materials sowie zu Kontaktverlust zum Stromableiter und damit zur elektrischen Isolation einzelner Partikel.^{[19], [20], [21]} Ein weiteres Problem ist die stetige Bildung der *Solid Electrolyte Interphase* (SEI), weil das wiederholte Aufbrechen der Struktur zu reaktiven Oberflächen führt, wo Elektrolytzersetzung stattfinden kann.^{[22], [23], [24]} Die Struktur der SEI wird in einem späteren Kapitel näher beschrieben.

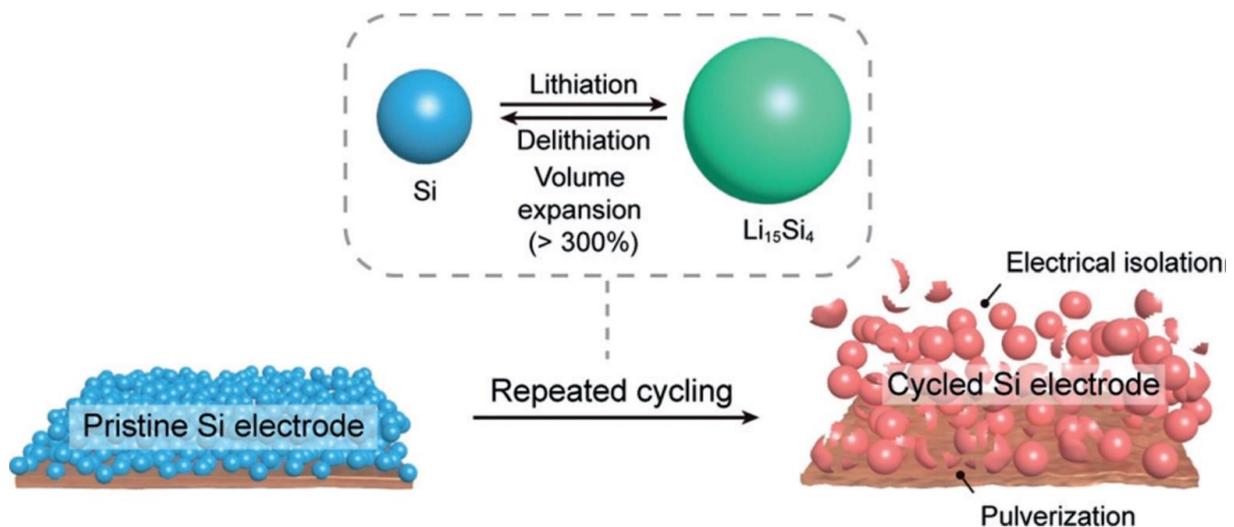


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Materialversagens einer Si-basierten Anode.^[25]

Die genannten Probleme führen dazu, dass Silizium als Anode in der Reinform nicht einsetzbar ist. Es gibt verschiedene synthetische Ansätze, um die Problematik in den Griff zu bekommen. Beispielsweise kann durch Verwendung von Si-Nanopartikel eine höhere Zyklenstabilität erreicht werden.^{[26], [27], [28], [29]} Zum einen werden somit die Diffusionswege von Li⁺ verringert und zum anderen wird die mechanische Belastung durch nanoskalige Partikel gemindert. C. K. Chan *et al.* realisierten weiterhin sogenannte Si-Nanodrähte, die ebenfalls ein besseres Zyklierverhalten zeigten.^[30] Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von Si-Nanoröhren (silicon nanotubes; SiNTs).^{[31] [32] [33]} Vorteil der SiNTs ist das der vorhandene Hohlraum innerhalb der Struktur der Volumenexpansion Platz bietet, wodurch die mechanische Belastung auf die Gesamtelektrode deutlich verringert wird. Weitere Ansätze für intrinsische Hohlräume ist zum einen die Synthese von mesoporösen Silizium^{[34], [35], [36], [37]} oder die Herstellung von sogenannten *Yolk-Shell*-Strukturen.^{[38], [39], [40], [41]}

Die oben genannten Si-Strukturen bieten gute Möglichkeiten, den Problemen, die während der Lithierung/Delithierung auftauchen, entgegenzuwirken. Die Ansätze haben gezeigt, dass die Zyklenstabilität so deutlich verbessert werden kann. Dennoch ist anzumerken, dass für eine kommerzielle Anwendung einer Si-haltigen Anode weitere Aspekte entscheidend sind. Auch wenn die Zyklenstabilität durch Nanostrukturierung erhöht wird, ist die Verwendung einer reinen Si-Anode aufgrund der hohen Zugabe von Bindemittel und Leitadditiv nicht rentabel.^{[42], [43]} Weiterhin ist zu erwähnen, dass die verschiedenen Synthesewege für die Herstellung solcher Nanostrukturen meistens sehr aufwendig sind. Für eine kommerzielle Anwendung ist jedoch eine kostengünstige und skalierbare Methode notwendig. Eine vielversprechende Methode, dennoch Si zu verwenden, ist die Kombination mit Graphit

(SiGr). Aufgrund der sehr guten Leitfähigkeit und der guten Stabilität des Graphits ist es möglich, Leitadditiv und Bindemittel zu reduzieren und einen hohen Anteil an Aktivmaterial zu verwenden. Die Kombination aus beiden Materialien stellt aktuell die beste Realisierungsmöglichkeit einer kommerziellen LIB mit hoher Energiedichte dar.^{[43], [44], [45], [46]}

Es ist möglich, durch reines physikalisches Mischen von Si-Partikeln und Graphit, die Vorteile beider Materialien miteinander zu kombinieren. Im folgenden Abschnitt werden einige Forschungsergebnisse aus der Literatur bezüglich des physikalischen Mischens und der Herstellung von SiGr-Kompositen vorgestellt.

Schott *et al.* haben mittels eines Dispergierers Silizium Nanopartikel (SiNP) mit Graphit gemischt, um SiGr Elektroden herzustellen. Die verwendeten Elektroden hatten einen Si-Gehalt von 5 bzw. 10 Gew.-%. Durch die gute elektrische Leitfähigkeit des Graphits betrug der Massenanteil von dem Leitadditiv lediglich 1 Gew.-%.^[47] Die spezifische Kapazität betrug zwischen 500 und 600 mAh g⁻¹ und die Elektroden zeigten einen stabilen Verlauf innerhalb 50 Zyklen. Sie untersuchten weiterhin verschiedene *cutoff*-Potentiale in Abhängigkeit der SiNP Größe und konnten zeigen, dass die Bildung der Phase Li₁₅Si₄ bei einer Partikelgröße von 30-50 nm nur bei einem sehr viel geringen Potential entsteht. Wenn das *cutoff*-Potential höher als 50 mV liegt, wurde diese Phase nicht realisiert.^[47] Sie wollten damit untersuchen, ob die Zellperformance weiter gesteigert werden könnte, wenn die Li₁₅Si₄-Phase nicht entsteht, da die Volumenausdehnung so vermindert werden kann. Jedoch zeigten die Ergebnisse keine signifikante Verbesserung.^[48]

Jeschull *et al.* benutzten ebenfalls einen Dispergierer, um verschiedene SiGr Komposite herzustellen.^[49] Sie konnten auf diese Weise den Si-Gehalt in den Kompositen zwischen 5-20% variieren und untersuchten so die Degradation der Elektroden in Abhängigkeit des Si-Gehalts. Die spezifischen Kapazitäten variierten zwischen ca. 500 und 1000 mAh g⁻¹. Sie konnte zeigen, dass bereits ein kleiner Anteil an Si (5%), einen erheblichen Einfluss auf die Performance der Zelle aufweist. Je höher der Si-Anteil ist, desto stärker ist der irreversible Kapazitätsverlust. Weiterhin konnten Sie anhand von Elektroden-Querschnitten, die mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) untersucht wurden, ermitteln, dass es bei steigendem Si-Gehalt zu größeren Agglomeraten kommt. Die sorgt für eine inhomogene Verteilung der Si-Partikel innerhalb der Elektrode.^[49] In einer weiteren Studie untersuchen Jeschull *et al.* wie sich unterschiedliche Graphite auf die Performance auswirken.^[50] Auch hier wurde der Si-Gehalt zwischen 5 und 20% variiert, hinzu kommt jedoch, dass das Si in unterschiedlichen Graphiten dispergiert wurde. Die Graphite unterscheiden sich in der Partikelgröße, ihrer Dichte und

Kristallinität. Sie konnten zeigen, dass die verschiedenen Graphite keinen wesentlich Unterschied in der Zellperformance machen, auch hier ist der Si-Gehalt der entscheidende Faktor.^[50]

Eine weitere interessante Studie von Wetjen *et al.* widmet sich ebenfalls der Degradation von SiGr-Kompositen.^[51] Auch hier wurde der Si-Gehalt variiert (20-60%). Die Komposite wurden mittels einer Rührwerkskugelmühle hergestellt. Um die elektrische Leitfähigkeit sicherzustellen, wurde hier bei Erhöhung des Si-Anteils der Anteils des Binders und des Leitadditiv ebenfalls erhöht. Die theoretischen Kapazitäten der hergestellten Elektroden betragen zwischen ca. 900 und 2000 mAh g⁻¹.^[51] Wetjen *et al.* postulierten zwei Degradationsmechanismen bei SiGr-Elektroden. Ein Mechanismus ist unabhängig vom Si-Gehalt und lässt sich durch das intrinsische Verhalten von Si erklären. Die starke Volumenänderung während des Zyklierens und die damit verbundene mechanische Belastung führen zu irreversiblen Kapazitätsverlusten, die bei jeder untersuchten Elektrode zu sehen sind. Der zweite Mechanismus ist abhängig vom Si-Gehalt. Sie konnten durch Auftragung des irreversiblen Kapazitätsverlusts gegen die Zyklenzahl zeigen, dass der Verlust mit höherem Si-Anteil größer ist.^[51]

2.4 Solid Elektrolyte Interphase (SEI)

Ein Augenmerk der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der *Solid Elektrolyte Interphase* (SEI) auf SiGr-Elektroden. Die SEI besteht grundsätzlich aus anorganischen und organischen Verbindungen. Sie entsteht aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und Li-Ionen und sorgt in den ersten Zyklen für einen Kapazitätsverlust.^[52,53] Sie ist jedoch wichtig für eine stabile, effiziente und langlebige Batterie, da sie wie eine Passivierungsschicht auf der Anode fungiert und so die weitere Elektrolytzersetzung verhindert.^{[54], [55]} Abbildung 4 zeigt die energetische Betrachtung der Zersetzung des Elektrolyten und die Bildung einer SEI.^[52] Dabei wird näherungsweise das Stabilitätsfenster des Elektrolyten E_g zwischen HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) und LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) definiert. Zu sehen ist das Stabilitätsfenster des Elektrolyten (grüner Bereich) in Abhängigkeit des Potentials der Anode (Rot) und Kathode (Blau). Die Größen μ_{Anode} und μ_{Kathode} beschreiben jeweils das elektrochemische Potential der Anode bzw. der Kathode. Da μ_{Anode} unterhalb des LUMO liegt, wird bei der Lithiierung der Elektrolyt auf der Anodenseite reduziert und es bildet sich die SEI. Analog dazu wird auf der Kathodenseite der Elektrolyt oxidiert.

Die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten bilden dann mit Li-Ionen die SEI. Das Potentialfenster, indem die Bildung des Lithium-Silicids bzw. die Interkalation von Lithium in Graphit abläuft, liegt in dem Bereich zwischen 0,4 V und 0 V vs. Li/Li⁺. Das Potentialfenster liegt außerhalb des Stabilitätsfenster des Elektrolyten und demnach wird der Elektrolyt während der Lithiierung zersetzt.

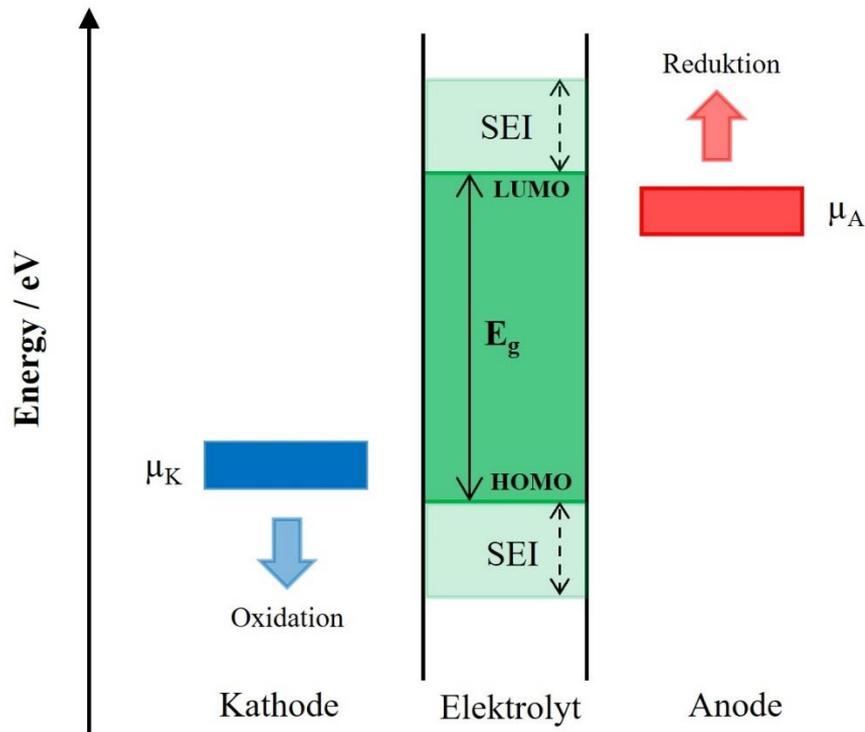


Abbildung 4: Energetische Betrachtung der Zersetzung des Elektrolyten und Bildung der SEI. Grafik modifiziert aus^[52].

Die Auswahl des Elektrolyten ist von vielen Faktoren abhängig, wie zum Beispiel Toxizität, ionische Leitfähigkeit und Brennbarkeit. Durchgesetzt hat sich in kommerziellen LIB eine Mischung aus organischen flüssigen Lösungsmitteln wie Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC).^[53] In diesem Lösungsmittelgemisch wird das Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆) gelöst. Es gibt verschiedene Zersetzungsreaktionen für LiPF₆, EC und DMC, die in der Literatur beschrieben werden.^{[56], [57]} Die SEI besteht hauptsächlich aus anorganischen Verbindungen wie LiF und Lithiumoxid (Li₂O) und aus organischen Verbindungen wie zum Beispiel Lithiumalkylcarbonaten (ROCO₂Li).^{[53], [58]}

Grundsätzlich sind die Bestandteile der SEI auf einer Graphitoberfläche vergleichbar mit denen auf einer Si-Oberfläche. Bei genauerer Betrachtung fallen jedoch Unterschiede auf, die in der Literatur diskutiert werden und bis zu dem heutigen Zeitpunkt nicht vollständig geklärt sind. Zum einen weist die Oberfläche des Siliziums eine natürlichen Oxidschicht (SiO_x) und

funktionellen Oberflächengruppen wie Silanol (Si-OH) auf.^{[23], [59]} Diese können aufgrund von Wasserverunreinigungen zu Nebenprodukten reagieren. Das LiPF₆ kann in Anwesenheit von H₂O Fluorwasserstoff (HF) bilden, wie in folgenden Reaktionsgleichung dargestellt.^{[60], [61], [62]}



Es wurde in mehreren Studien beobachtet, dass HF mit der Siliziumoberfläche reagieren kann und so eine fluorierte SiO_xF_y Spezies entstehen kann. Philippe *et al.* konnten diese Spezies in verschiedenen Studien nachweisen.^{[63], [64]} Zum einen konnten sie mittels XPS nachweisen, dass sich die fluorierte Spezies während des Zyklierens zwischen der Siliziumoberfläche und der SEI bildet. Weiterhin zeigten sie, dass durch reinen Kontakt mit dem Elektrolyten diese Spezies nach einer gewissen Zeit entsteht.^[63] In der anderen Studie wurden zwei verschiedene Leitsalze miteinander verglichen (LiPF₆ und LiFSI) und sie konnten sehen, dass die SiO_xF_y Komponente lediglich entsteht, wenn LiPF₆ als Leitsalz verwendet wird. Auch weitere Veröffentlichungen konnten diese Struktur nachweisen.^{[65], [66], [67]} Der genaue Reaktionsmechanismus von SiO_x mit HF und die genaue stöchiometrische Zusammensetzung des SiO_xF_y, konnten bis jetzt noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Auch ist noch nicht geklärt, ob die fluorierte Komponente Einfluss auf die Zellperformance und die weitere Bildung der SEI hat.

Eine weitere Reaktion der Oxidschicht konnte in einer weiteren Studie von Philippe *et al.* ebenfalls nachgewiesen werden.^{[68], [69]}



Das gebildete LiO₂ kann ebenfalls mit HF reagieren und zu der Bildung von LiF führen.^[70]

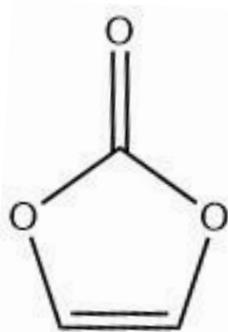


Das gebildete H₂O kann wiederum mit dem Leitsalz reagieren und so weiteres HF produzieren. Durch die Elektrolytzersetzung während der Lithiierung werden als weitere anorganische Komponenten hauptsächlich LiF und Li_xPF_y-Spezies sowie die organische Komponente Lithiumalkylcarbonat (ROCO₂Li) in der SEI gefunden.^[71]

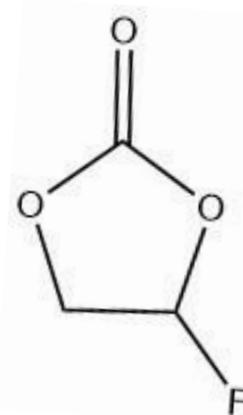
Die Morphologie der SEI bei Si-basierten Anoden ist abhängig vom Lithiierungsgrad und ändert sich mit dem Potential. Chan *et al.* untersuchten die SEI auf Si Nanodrähten und konnten

feststellen, dass die SEI-Dicke bei niedrigen Potentialen höher ist.^[23] Weiterhin beobachteten sie, dass es bei höheren Potentialen (Delithierung) zu Rissbildung in der SEI kommt und sich teilweise Komponenten auflösen. Aufgrund der mechanischen Belastung während des Zyklirens wird die SEI immer wieder aufgebrochen, wodurch neue reaktive Oberfläche entsteht, die für weitere Elektrolytzersetzung sorgt. Die stetige Rekonstruktion der SEI sorgt für die Abnahme der Elektrolytkomponenten, Agglomeration einzelner Partikel und elektrische Isolation. Die Zunahme der SEI-Dicke sorgt weiterhin dafür, dass der Elektrodenwiderstand von Zyklus zu Zyklus erhöht wird. Diese genannten Probleme führen letztendlich zu einer Degradation des Materials und zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust.^{[72], [73], [74], [75]}

Eine Möglichkeit die Degradation zu minimieren ist die Zugabe eines Elektrolytadditivs. Ein geeignetes Additiv muss sich vor dem eigentlichen Elektrolyten zersetzen und dessen Abbauprodukte müssen eine stabile SEI bilden.^[53] Die am häufigsten verwendeten Additive sind Vinylencarbonat (VC) und Fluorethylencarbonat (FEC), dessen Molekülstrukturen in Abbildung 5 gezeigt sind.



Vinylencarbonat (VC)



Fluorethylencarbonat (FEC)

Abbildung 5: Geeignete Elektrolytadditive für Si-basierten Elektroden.

In einer Studie von Aurbach *et al.* wurde die Zugabe von VC in LP30 bei einer Graphitelektrode untersucht.^[76] Sie zeigten, dass die Zugabe von VC zu einer Reduzierung der irreversiblen Kapazität führt. Weiterhin konnten sie durch XPS-Messungen ermitteln, dass VC auf der Graphitoberfläche zu einem flexiblen Polymerfilm reduziert wird, der aus ROCO_2Li -Ketten besteht, welche durch $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindungen stabilisiert werden.^[76] Eine weitere XPS Studie von Ouatani *et al.* zeigte, dass das Hauptzersetzungsprodukt von VC Polyvinylencarbonat (Poly(VC)) ist.^[77] VC ist ein gängiges Additiv bei Graphitelektroden, kann jedoch auch zu einer Stabilisierung bei Si-basierten Anoden führen.^{[78], [79], [80], [81]}

Die Verwendung von FEC als Elektrolytadditiv wird hauptsächlich für Si-basierte Elektroden vorgeschlagen. Da ein Fokus der vorliegenden Arbeit die Untersuchung der Zugabe von FEC und die Auswirkung auf das Zyklieverhalten ist, wird VC als mögliches Additiv nicht weiter betrachtet. Die genaue Abbaureaktion von FEC ist noch nicht komplett aufgeklärt. Etacheri *et al.* untersuchten die Zugabe von FEC bei Silizium Nanodrähten und konnten zeigen, dass die irreversible Kapazität dadurch deutlich verringert werden kann.^[82] Durch FTIR und XPS Messungen konnten Sie eine dünnere SEI Schicht ermitteln, die hauptsächlich aus Polycarbonaten besteht. Sie stellten weiterhin eine mögliche Zersetzungsreaktion auf, bei dem das FEC zuerst unter Freigabe von HF zu VC reagiert und das dann weiter zu Poly(VC).^[82] Eine weitere Vermutung für die Zersetzungsreaktion wurde von Nie *et al.* aufgestellt, die in Abbildung 6 gezeigt ist.^[83] Hierbei zersetzt sich FEC zuerst zu LiF und VC und anschließend bildet sich ein organisches Radikal was weiter zu Poly(VC) reagiert. Diese Abbaureaktion wurde von anderen Arbeitsgruppen bestätigt, da diese bei Verwendung von FEC auch mehr LiF in der SEI beobachteten.^{[81], [84], [85], [86]}

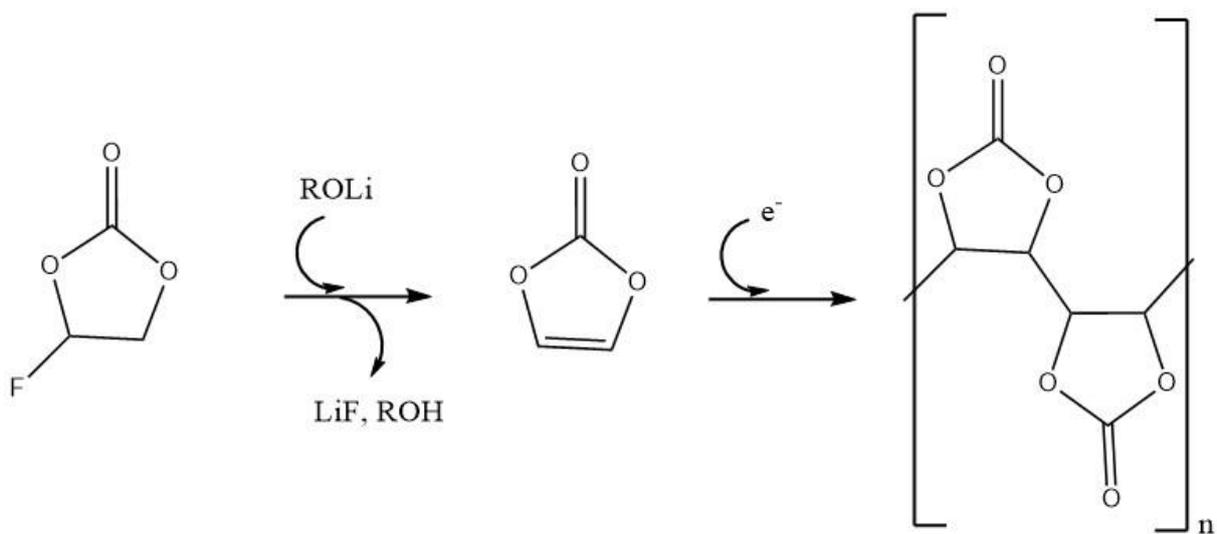


Abbildung 6: Möglicher Abbaumechanismus von Fluorethylcarbonat und Bildung von Poly(VC).^[83]

Auch in weiteren Studien konnte mittels XPS ermittelt werden, dass durch Zugabe von FEC eine dünnere und homogenere SEI-Schicht entsteht.^{[87], [88]}

3 Materialien und Analysemethoden

Im folgenden Kapitel werden die in der Arbeit verwendeten Materialien sowie Analysemethoden beschrieben.

3.1 Materialien und Synthese

Die SiGr-Elektroden wurden durch physikalisches Mischen aus kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien hergestellt. Als elektrisches Leitadditiv dienten Kohlenstofffasern (engl.: *Carbon Fibres*, CF) und als Binder wurde Lithium Polyacrylsäure (LiPAA) verwendet. Tabelle 3 zeigt die verwendeten Materialien.

Tabelle 3: Verwendete Materialien, Spezifikationen und Hersteller.

Material	Spezifikation	Hersteller	Reinheit
Graphit (MechanoCAP® 1P1)	Partikelgröße: 32-36 μm	H.C. Carbon GmbH	>99%
Silizium	Partikelgröße: ~300 nm	Wacker Chemie GmbH	>98%
Kohlenstoff Fasern (<i>Vapor Grown Carbon Fibres</i> , VGCF)	Partikellänge: 10-20 μm Partikeldurchmesser: 150 nm	Showa Denko	>99%
LiOH · H ₂ O	Molekularmasse: 41,96 g mol ⁻¹	Sigma Aldrich	98%
Polyacrylsäure (PAA)	Molekularmasse: 1.250.000 g mol ⁻¹	Sigma Aldrich	>99%

Der verwendete Binder (LiPAA) wurde selbständig hergestellt. Hierfür wurde zuerst eine 1%-ige wässrige PAA-Lösung vorgelegt, mit einem pH-Wert von ca. 4. Anschließend wurde Lithiumhydroxid Monohydrat unter Rühren schrittweise hinzugefügt bis zu einem pH-Wert von 7. Dabei entstand aus der trüben/milchigen PAA-Lösung eine stark viskose, klare LiPAA Lösung. Die Herstellung ist in Abbildung 7 dargestellt.

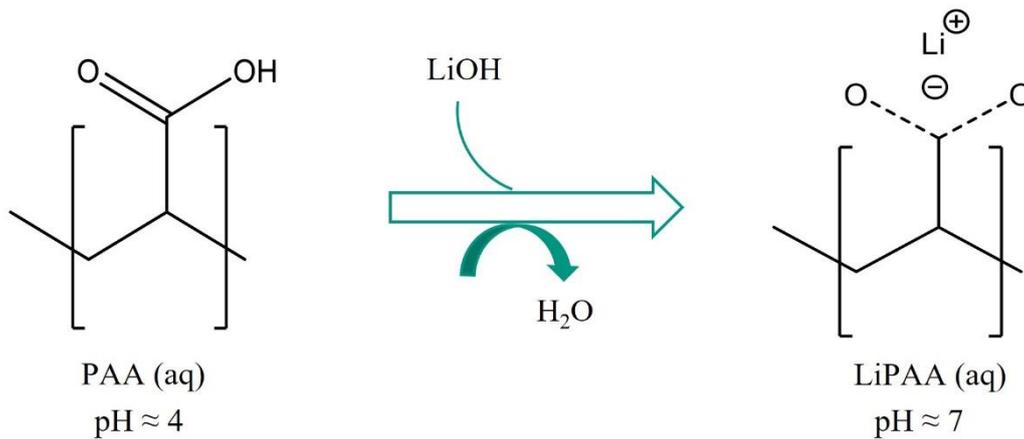


Abbildung 7: Herstellung von LiPAA aus einer wässrigen PAA-Lösung.

Es wurden verschiedene SiGr-Elektroden hergestellt mit einem Si-Gehalt zwischen 0 und 30%. Abbildung 8 zeigt eine schematische Darstellung der Herstellung. Um den direkten Einfluss des Siliziums zu ermitteln, wurde ausschließlich das Verhältnis SiGr verändert. Die Menge an Leitadditiv und Binder wurden gleich gehalten. Das Verhältnis von Aktivmasse zu Leitadditiv und Binder ist: 90:5:5. Da Si-Nanopartikel aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche zu Agglomeration neigen,^{[89], [90], [91]} wurden die verwendeten Si-Partikel in Ethanol dispergiert. Hierfür wurde eine 22%-ige Ethanol-Suspension hergestellt. Die Suspensionen wurden vor dem Einsatz für ca. 10 min auf dem Magnetrührer gerührt und anschließend für ca. 20 min im Ultraschallbad dispergiert.

Für die Herstellung der Elektroden wurden zuerst Graphit, Si-Partikel (in Suspension) und VGCF mittels eines *Thinky Planetary Mixers* bei 2000 rpm für 2 min homogen gemischt. Anschließend wurde die so hergestellte Suspension bei 70 °C für ca. 1 h getrocknet bzw. so lange, bis das Ethanol verdampft war. Das trockene Pulver wurde anschließend leicht gemörsert und in einen Mahlbehälter überführt. Der Mahlbehälter sowie die verwendeten Mahlkugeln ($\varnothing = 10 \text{ mm}$) bestanden aus ZrO_2 . Nach Zugabe von 1 mL Reinstwasser, wurde der Mahlbehälter verschlossen und das Gemisch wurde in einer Kugelmühle (Pulverisette 7, Fritsch) für 4 Zyklen (insgesamt 20 Minuten) bei 400 rpm gemischt. Anschließend wurde nach Zugabe (5 g) des Binders das Gemisch für weitere 2 Zyklen bei 400 rpm gemischt. Die so erhaltene Elektrodentinte (oder auch Slurry), wurde direkt aus dem Mahlbehälter auf eine Kupferfolie mittels der *Doktor Blade* Technik mit einer Nassschichtdicke von 100 μm aufgetragen. Anschließend wurde die aufgetragene Elektrode bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet (Dicke nach dem Trocknen: $\sim 0,018 \text{ mm}$). Dann wurden Elektroden mit einem Durchmesser von 14 mm mit einem Stanzwerkzeug ausgestanzt und unter Vakuum bei 120 °C für 12 h im

Büchi Glasofen getrocknet. Die getrockneten Elektroden wurden in eine *Glovebox* (MBraun) eingeschleust und dort gelagert. Die Flächenbeladung der Elektroden beträgt ca. $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$.

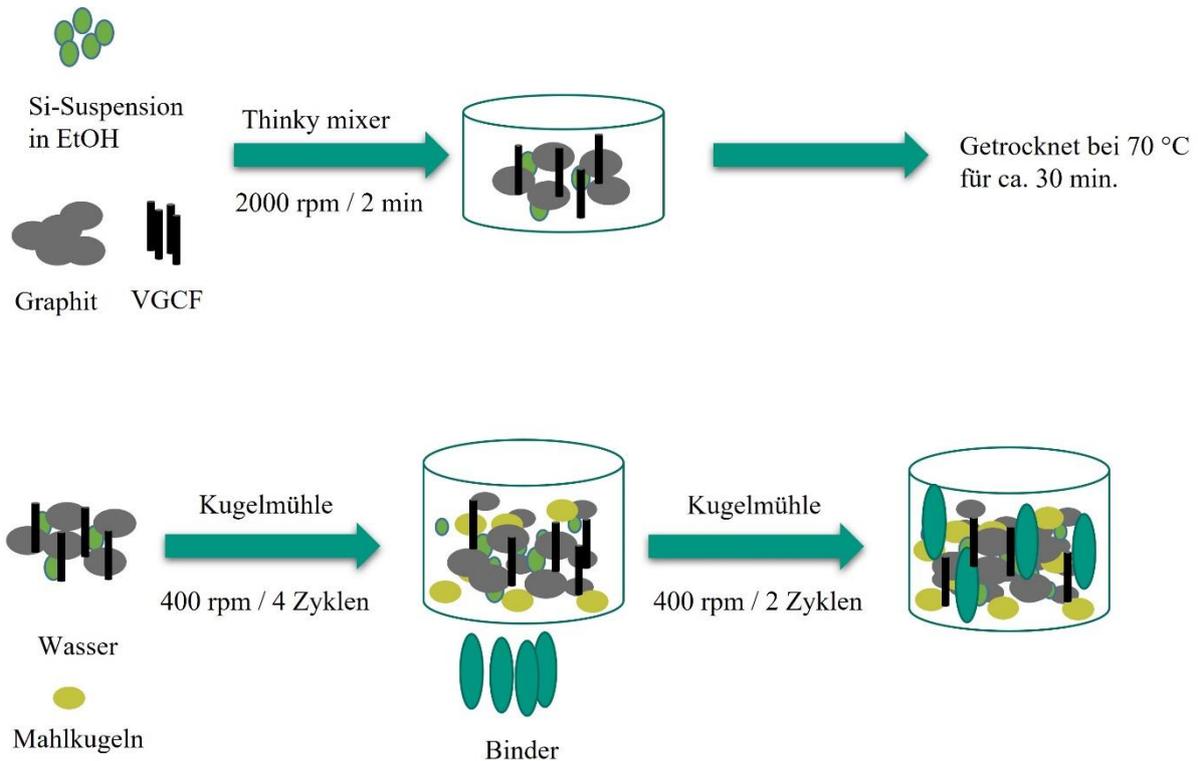


Abbildung 8. Schematische Darstellung der Herstellung der verwendeten SiGr-Elektroden.

Abbildung 9 zeigt einen Überblick der hergestellten Elektroden mit den jeweiligen spezifischen Kapazitäten, wobei 0 %Si eine reine Graphitelektrode darstellt. Die Elektroden wurden für die jeweilige Messung innerhalb der *Glovebox* in Knopfzellen verbaut. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 4 aufgelistet. Für die Präparation der Knopfzellen wurde die Masse der jeweiligen Elektrode vorher gemessen. Als Separator wurde jeweils ein Polymer (Celgard) und ein Glasfaser (Whatman) verwendet. Der Celgard Separator wurde hierbei direkt auf die Elektrode gelegt, da es aufgrund der Glasfaserstruktur des Whatman Separators zu Verunreinigungen auf der Elektrode kommen kann, die die XPS-Messungen beeinflussen können. Es wurden jeweils 150 μL Elektrolyt mittels einer Eppendorf Pipette abgemessen und als Gegenelektrode wurde ein Lithiumchip verwendet. Für die Untersuchungen des FEC Einflusses wurde ein Elektrolyt mit 10 vol% FEC verwendet.

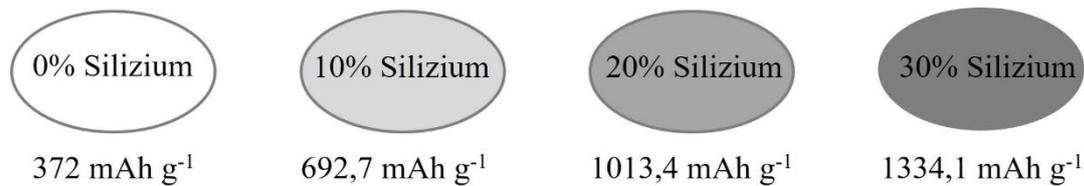


Abbildung 9: Hergestellte SiGr-Elektroden mit unterschiedlichem Si-Gehalt und die jeweilige theoretische Kapazität.

Tabelle 4: Verwendete Chemikalien für die Herstellung von Knopfzellen.

Material	Funktion	Hersteller
Lithiumfolie	Gegenelektrode (Dicke: 250 µm)	Pi-Kem
LP30	Elektrolyt (EC:DMC + LiPF ₆)	BASF
FEC	Elektrolytadditiv	BASF
Celgard	Separator (Polymer)	Celgard
Whatman®	Separator (Glasfaser)	Sigma Aldrich

3.2 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemischen Messungen wurden in Halbzellen an einem Bio-Logic Potentiostat (BCS-185) durchgeführt. Beim Galvanostatischen Zyklieren (GCPL) wird mit einem konstanten Strom (*Constant Current*, CC) zwischen einem vorher definierten Potentialfenster zyklisiert. Das Potentialfenster lag zwischen 0,01 und 1,5 V, wobei beim Potential von 0,01 V die Zelle lithiiert (geladen) ist und bei 1,5 V von einer delithiierten Zelle (ungeladen) gesprochen wird. Vor der GCPL wurde die Leerlaufspannung (OCV) für 2 Stunden gemessen, um eine homogene Verteilung des Elektrolyten in der Zelle zu gewährleisten. Bei einigen Versuchen wurde am Ende der Lithiierung (0,01 V) die Spannung für eine gewisse Zeit gehalten (*Constant Voltage*, CV).

Für die Formierungen wurden verschiedene C-Raten und Stromstärken verwendet. Die C-Raten wurden jeweils aus der Aktivmasse und der theoretischen Kapazität der jeweiligen Elektrode ermittelt. Für die Langzeitmessungen wurden 100 Zyklen mit einer C-Rate von C/10 gefahren.

Auch hier wurde die jeweilige Stromstärke aus der Aktivmasse und der theoretischen Kapazität der Elektrode ermittelt.

3.3 Röntgenphotoelektronen Spektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronen Spektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) beruht auf dem sogenannten photoelektrischen Effekt und gibt Informationen über die chemische Zusammensetzung von Oberflächen.^[92] Hierbei werden Photoelektronen durch elektromagnetische Strahlung angeregt. Im Fall von XPS werden mittels spezifischer Röntgenstrahlung (Beispiel Al K-alpha oder Mg K-alpha) Photoelektronen aus spezifischen Orbitalen der zu untersuchenden Oberfläche emittiert. Die Informationstiefe beträgt etwa 10 nm.^[93] Es ist ebenfalls möglich neben der qualitativen Aussage, welche Elemente in welcher chemischen Umgebung vorhanden sind, eine Quantifizierung der Oberflächen-Zusammensetzung zu erhalten. Um inelastische Stöße der emittierten Photoelektronen mit Gasteilchen zu vermeiden, wird bei XPS im Ultrahochvakuum (UHV) gearbeitet.^[94] Des Weiteren wird durch das UHV die Belegung der Probenoberfläche durch unerwünschte Adsorbate verringert. Gleichung (11) beschreibt den Zusammenhang zwischen kinetischer Energie der Photoelektronen (E_{kin}), der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung ($h\nu$) und der Bindungsenergie des Elektrons (E_{B}). Die Größe ϕ beschreibt hier die Austrittsarbeit des Analysators und ist spektrometerspezifisch.^[94]

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \phi \quad (11)$$

Die Bindungsenergie ist abhängig von der chemischen Umgebung des gemessenen Elements und kann genutzt werden, um Bindungspartner zu identifizieren.

In der vorliegenden Arbeit wurde die SEI mittels XPS untersucht. Hierfür wurde ein Spektrometer des Herstellers Thermo-Fisher Scientific verwendet. Als Strahlungsquelle diente eine Aluminium K_{α} -Röntgenröhre und angeregt wurde mit monochromatischer Röntgenstrahlung. Die Passenergie betrug 50 eV und als Spotgröße wurden 400 μm gewählt. Die Bearbeitung der aufgenommenen Spektren wurde mit der Software *Avantage* durchgeführt. Bei allen Proben wurde zuerst ein Übersichtsspektrum (Survey) aufgenommen und anschließend mehrere Detailspektren. Da es bei Pulverproben aufgrund der hohen Oberfläche zu starker Aufladung kommen kann, wird hier mit einem Neutralisator gearbeitet.

Die gemessenen Elektroden wurden vorher mit insgesamt 1500 μL DMC gespült, um Elektrolytrückstände zu entfernen.

4 Auswertung und Diskussion

Das folgende Kapitel ist in drei Abschnitten gegliedert. Zuerst einmal werden die Ausgangsmaterialien, die für die Herstellung der Elektroden verwendet wurden, charakterisiert. Anschließend folgen die beiden Hauptteile bezüglich SiGr-Elektroden mit unterschiedlichem Si-Gehalt. Im ersten Hauptteil geht es um die Formierung dieser Zellen und um die Abschätzung der SEI-Dicke in Abhängigkeit des SiGr-Verhältnisses. Im zweiten Hauptteil werden Langzeitmessungen untersucht. Hierbei wird ermittelt, wie sich die Degradation der verschiedenen Elektroden mit steigendem Si-Anteil verändert.

4.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

In diesem Kapitel werden die Ausgangsmaterialien beschrieben. Abbildung 10 zeigt die REM Aufnahmen sowie die BET Oberfläche des verwendeten Graphits, der Wacker Silizium-Partikel sowie der VGCF.

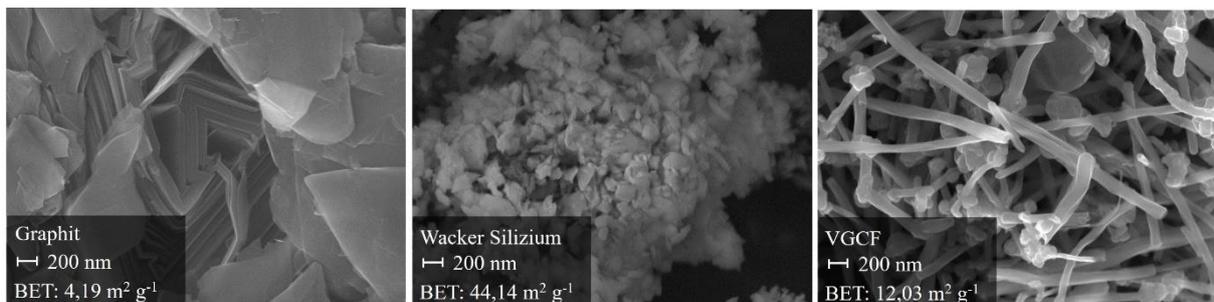


Abbildung 10: REM Aufnahmen der Ausgangsmaterialien mit BET Oberfläche.

Die Graphitpartikel bestehen aus ca. 2-3 μm großen flachen Partikeln bestehen mit einer sehr geordneten/kristallinen Struktur. Die Siliziumpartikel, die von der Wacker Chemie AG bereitgestellt wurden, besitzen eine Größe von ca. 300 nm. Die *Vapor Grown Carbon Fibres* besitzen eine längliche Form und haben einen Durchmesser von ca. 150 nm. Die BET Messung zeigt, dass die Siliziumpartikel die höchste spezifische Oberfläche besitzen ($44,14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), wohingegen die Graphitpartikel eine relativ geringe spezifische Oberfläche aufweisen ($4,19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die detaillierte Charakterisierung der SEI mittels XPS. Aufgrund der Informationstiefe (~10 nm) der Messung ist es möglich, bei einer dünnen SEI ebenfalls Informationen aus dem Bulk zu generieren. Für eine genaue Unterscheidung zwischen SEI und Bulk Informationen ist es demnach wichtig, zuerst die Oberflächencharakterisierung der Ausgangsmaterialien sowie der *pristin*en (unbehandelten) Elektroden vorzunehmen. Da es sich bei den Ausgangsmaterialien um Pulver handelt, wurde hier mit einem Neutralisator gemessen, um Oberflächenaufladungen zu kompensieren.

Abbildung 11 zeigt die C1s Spektren des Graphitpulvers (links), der VGCF (Mitte) sowie der Polyacrylsäure (rechts). Für eine vergleichbare Darstellung wird die Intensität in *arbitrary units* (a.u.) oder in Deutsch „willkürliche Einheit“ verwendet. Aufgetragen ist die Intensität gegen die Bindungsenergie in Elektronenvolt (eV). Die Spektren von Graphit und VGCF sind sehr ähnlich, da beide Materialien hauptsächlich aus Kohlenstoff mit einer sp^2 Hybridisierung bestehen. Der korrespondierende Peak dazu findet sich bei ca. 284 eV. Zu beachten ist hier, dass die beiden Spektren auf den sp^2 -Peak referenziert wurden. Der sp^2 -Peak besitzt eine charakteristische asymmetrische Form.^{[95], [92]} Neben der sp^2 -Spezies findet sich ebenfalls ein weiteres Signal, das durch Plasmon-Schwingungen zustande kommt (ca. 293 eV). Dieser Peak wird auch als „shake-up“ Satellit bezeichnet und wird hauptsächlich durch $\pi-\pi^*$ Übergänge hervorgerufen.^[95] Das C1s Spektrum von PAA ist deutlich unterschiedlich. Die Struktur von PAA (Abbildung 7) zeigt, dass das Polymer hauptsächlich aus sp^3 -Kohlenstoff sowie aus einer Carboxylgruppe besteht. Diese beiden Komponenten finden sich ebenfalls im XPS Spektrum wieder. Der sp^3 -Kohlenstoff wird hier als CC/CH-Verbindung dargestellt und liegt bei einer Bindungsenergie von 285 eV. Hier ist zu erwähnen, dass das Spektrum auf den CC/CH-Peak referenziert wurde. Die Carboxylgruppe wird bei einer Bindungsenergie von ca. 291 eV beobachtet.^[92]

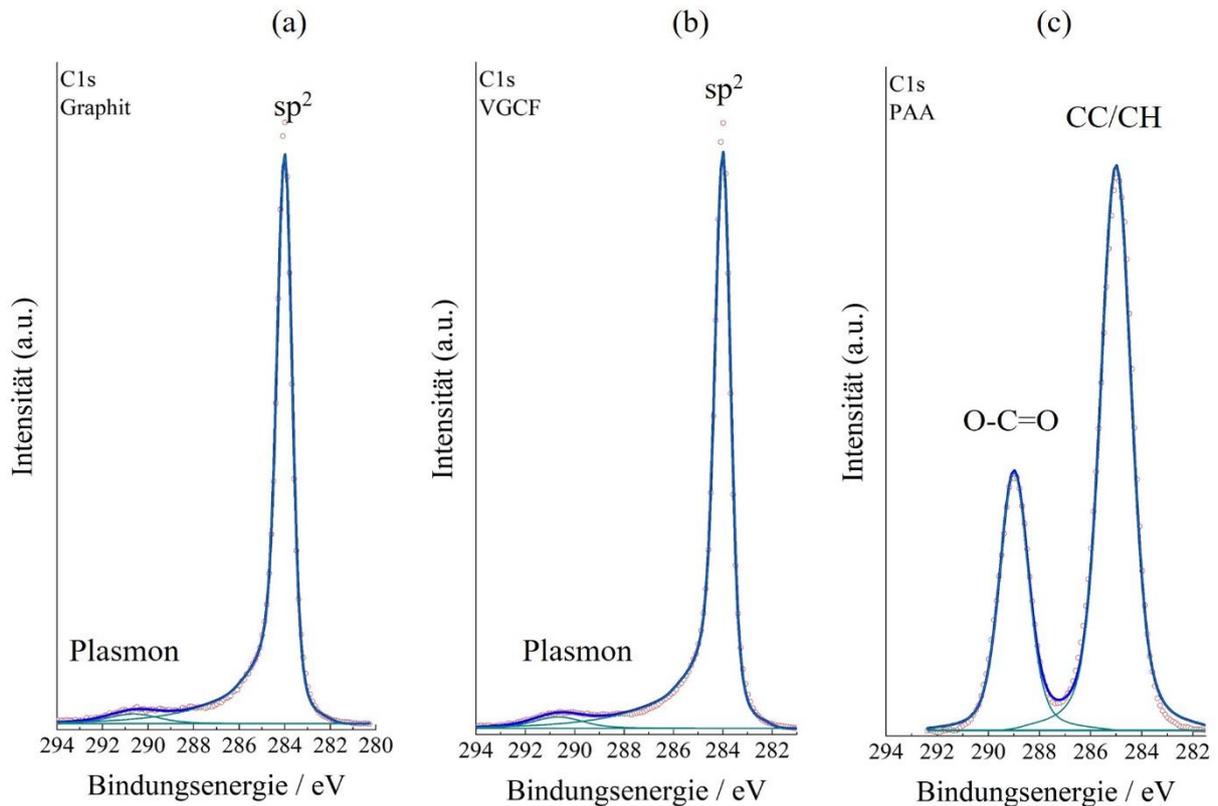


Abbildung 11: C1s Spektren der Ausgangsmaterialien ((a): Mechano CAP Graphit; (b): Vapor Grown Carbon Fibres; (c): Polyacrylsäure.

In Abbildung 12 ist das Si2p sowie das O1s Spektrum des Wacker Siliziums und das O1s Spektrum von PAA dargestellt. Beim Si2p-Spektrum werden zwei Komponenten ersichtlich. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung des 2p-Orbitals werden die Peaks aufgespalten. Demnach werden pro Komponente zwei Peaks ($2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$) erhalten. Der Peak bei ca. 100 eV kann elementarem Silizium zugeordnet werden, wohingegen der Peak bei ca. 103 eV durch eine Siliziumoxidverbindung zustande kommt.^[92] Es ist zu erkennen, dass zwischen den beiden Peaks (bei ca. 101 eV) eine weitere Komponente vorhanden sein kann. Hierbei könnte es sich um weitere Suboxide handeln, da jedoch die amorphe SiO_x -Schicht überwiegt, wurde hier auf einen weiteren Peak verzichtet. Das korrespondierende Sauerstoffsignal im O1s findet sich bei ca. 533 eV wieder. Die Siliziumspektren wurden auf den Si (Metall) Peak referenziert. Das O1s Spektrum von PAA (rechts) zeigt die zwei Sauerstoffkomponenten der Carboxylgruppe.^[92]

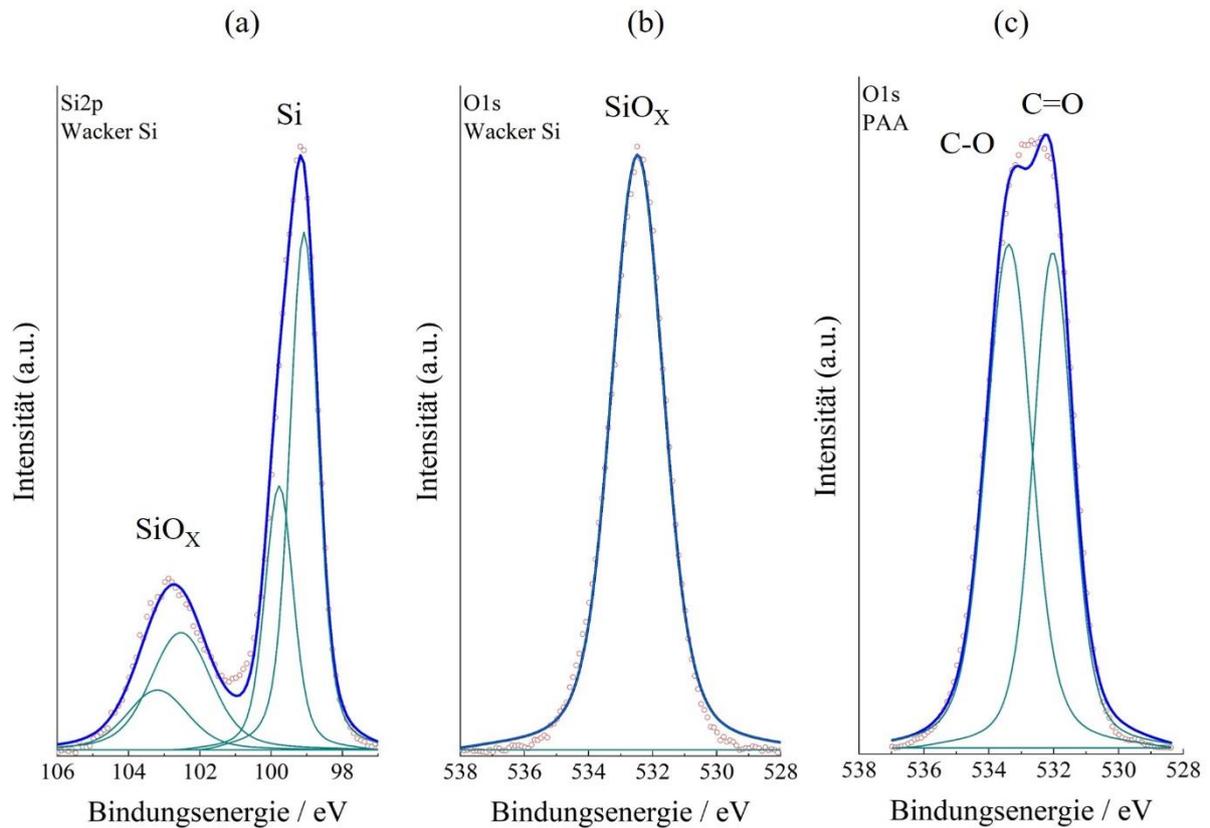


Abbildung 12: Si2p und O1s Spektrum des Wacker Silizium ((a) und (b)) sowie O1s Spektrum der Polyacrylsäure (c).

Die C1s sowie die O1s Spektren der *pristinen* Elektroden sind in Abbildung 13 dargestellt. Alle Spektren wurden auf den CC/CH-Peak referenziert. Die Hauptkomponente im C1s Spektrum ist der sp^2 -Kohlenstoff, da bei allen Elektroden Graphit den höchsten Massenanteil darstellt. Der sp^2 Peak taucht bei einer Bindungsenergie von ca. 284,3 eV auf, was in etwa den Peaklagen von reinem Graphit und VGCF in Abbildung 11 entspricht. Die geringfügig höhere Bindungsenergie kommt durch die unterschiedliche Referenzierung zustande. Die asymmetrische Form des Peaks ist ebenfalls ersichtlich. Die Komponente bei 285 eV lässt sich auf die CC/CH Gruppe des Binders zurückführen. Aufgrund ähnlicher Bindungsenergien und der asymmetrischen Form des sp^2 Peaks, kommt es zu einer Überlappung der beiden Peaks. Eine weitere Komponente wird bei ca. 288,2 eV erhalten. Dieser Peak kommt durch die Carboxylgruppe des Binders zustande. Jedoch ist erkennbar, dass der Peak bei einer geringeren Bindungsenergie als beim Ausgangsmaterial (siehe Abbildung 11 , (b)) auftaucht. Grund dafür kann an der veränderten Struktur liegen, da das PAA zu LiPAA umgesetzt wurde. Im O1s Spektrum sind zwei Komponenten ersichtlich. Der Peak bei ca. 531,5 eV kann auf C=O des Binders zurückgeführt werden. Dieser findet sich ebenfalls im Ausgangsmaterial wieder (Abbildung 11). Bei einer höheren Bindungsenergie (ca. 533 eV) wird die C-O Komponente beobachtet. Hier ist zu sehen, dass bei der Elektrode ohne Silizium dieses Signal eine deutlich

geringere Intensität hat. In diesem Bereich lässt sich ebenfalls die SiO_x Verbindung wieder finden, demnach ist bei den Elektroden mit 10-30% Si dieser Peak stärker ausgeprägt. Im Anhang (Abbildung 43) lassen sich noch weitere Spektren der *pristinen* Elektroden finden. Unter anderem wird ein geringer Anteil an Fluor und Phosphor gemessen, der durch Verunreinigungen der Messkammer zustande kommt.

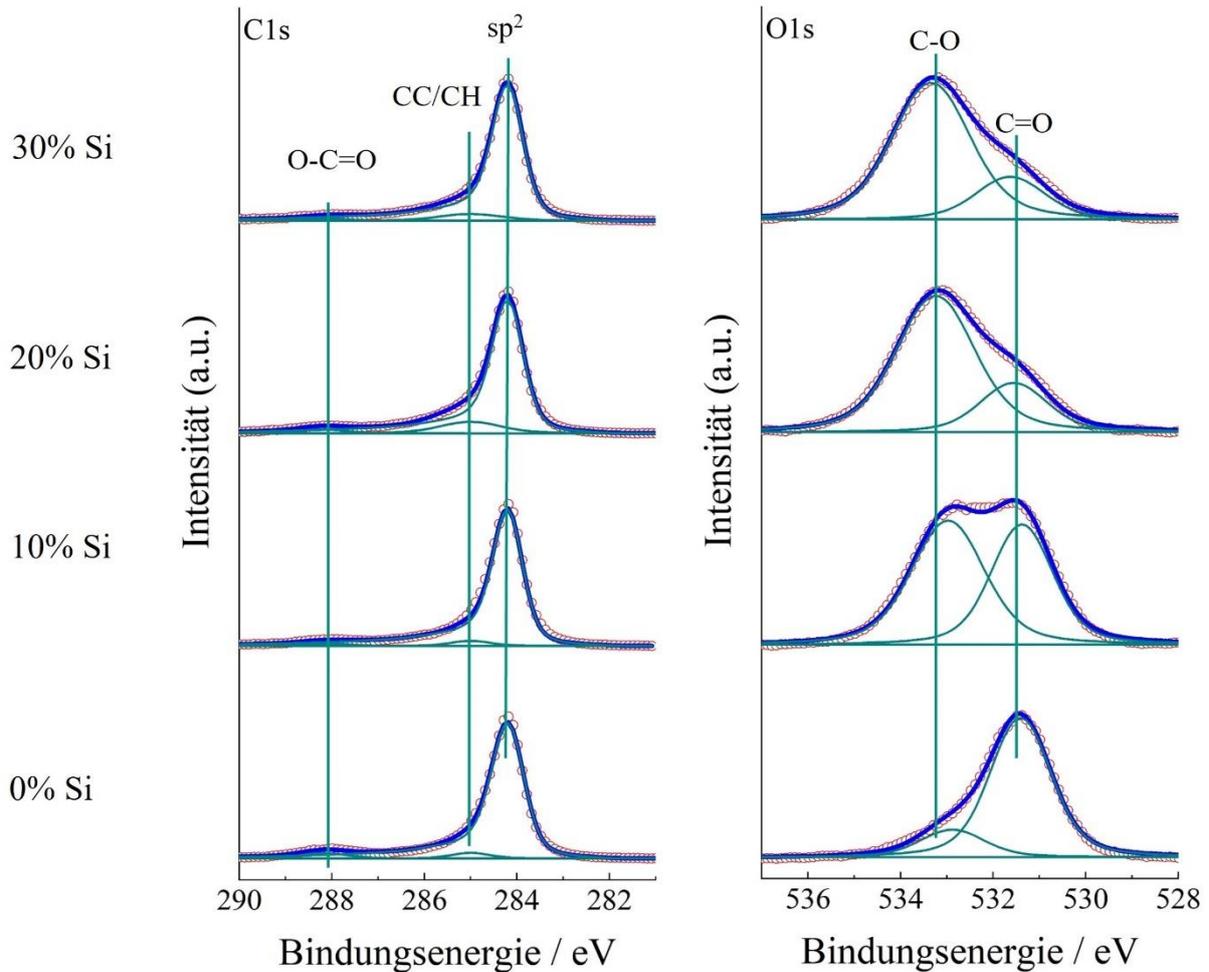


Abbildung 13: C1s und O1s Spektrum der *pristinen* Elektroden 0% - 30% Si.

4.2 Formierung

In dem folgenden Kapitel geht es um die Charakterisierung der SEI mittels XPS nach verschiedenen Formierungsschritten. Als Formierung wird das erstmalige Zyklieren einer Elektrode verstanden und dient dazu, die SEI zu generieren. Untersucht wird hierbei der direkte Einfluss des Siliziums auf die SEI-Bildung bei verschiedenen C-Raten (C/5, C/10, C/20) und verschiedenen Zyklen (1, 5, 10). Im Anschluss wird aus den XPS-Daten die SEI-Schichtdicke abgeschätzt.

Ausgehend von den elektrochemischen Daten ist in Abbildung 14 beispielhaft die GCPL Messung nach einem Zyklus mit einer C-Rate von C/10 gezeigt, wobei 0% Silizium (reines Graphit) in Grau dargestellt ist, 10% Silizium in Rot, 20% Silizium in Blau und 30% Silizium in Grün. Das Potentialfenster liegt zwischen 0,01 und 1,5 V vs. Li/Li⁺. Es ist zu erkennen, dass die Kapazitäten aller Zellen am Ende der Lithiierung (bei 0,01 V) über den theoretischen Kapazitäten für die jeweilige Elektrodenzusammensetzung liegen. Die Werte sind: Graphit → ca. 420 mAh g⁻¹; 10%Si → ca. 800 mAh g⁻¹; 20%Si → ca. 1350 mAh g⁻¹; 30%Si → ca. 1450 mAh g⁻¹. Am Ende der Delithiierung (1,5 V) liegen die erreichten Kapazitäten annähernd bei den theoretischen Kapazitäten: Graphit → ca. 320 mAh g⁻¹; 10%Si → ca. 650 mAh g⁻¹; 20%Si → ca. 990 mAh g⁻¹; 30%Si → ca. 1259 mAh g⁻¹. Da die SEI in dem ersten Zyklus das erste Mal gebildet wird, liegen die Lithiierungskapazitäten leicht höher als die theoretischen.

Der Kapazitätsverlust während des ersten Zyklus lässt sich auf die Bildung der SEI zurückführen. Im ersten Zyklus wird Lithium irreversibel in die SEI eingelagert, was zu diesem Kapazitätsverlust führt. Es ist weiterhin zu erkennen, dass bei Graphit die unterschiedlichen Plateaus, während der Lithiierung deutlich voneinander getrennt sind. Bei Zugabe von Silizium sind die Graphitplateaus weniger ausgeprägt. Je mehr Silizium zugegeben vorhanden ist, desto weniger deutlich sind Plateaus zu erkennen. Bei einer reinen Graphitelektrode wird nur ein Aktivmaterial lithiiert bzw. delithiiert. Bei einer SiGr-Elektrode laufen zwei verschiedene Reaktionen beinahe simultan ab, da teilweise die Potentiale, an denen die Reaktionen stattfinden, sich überlagern.

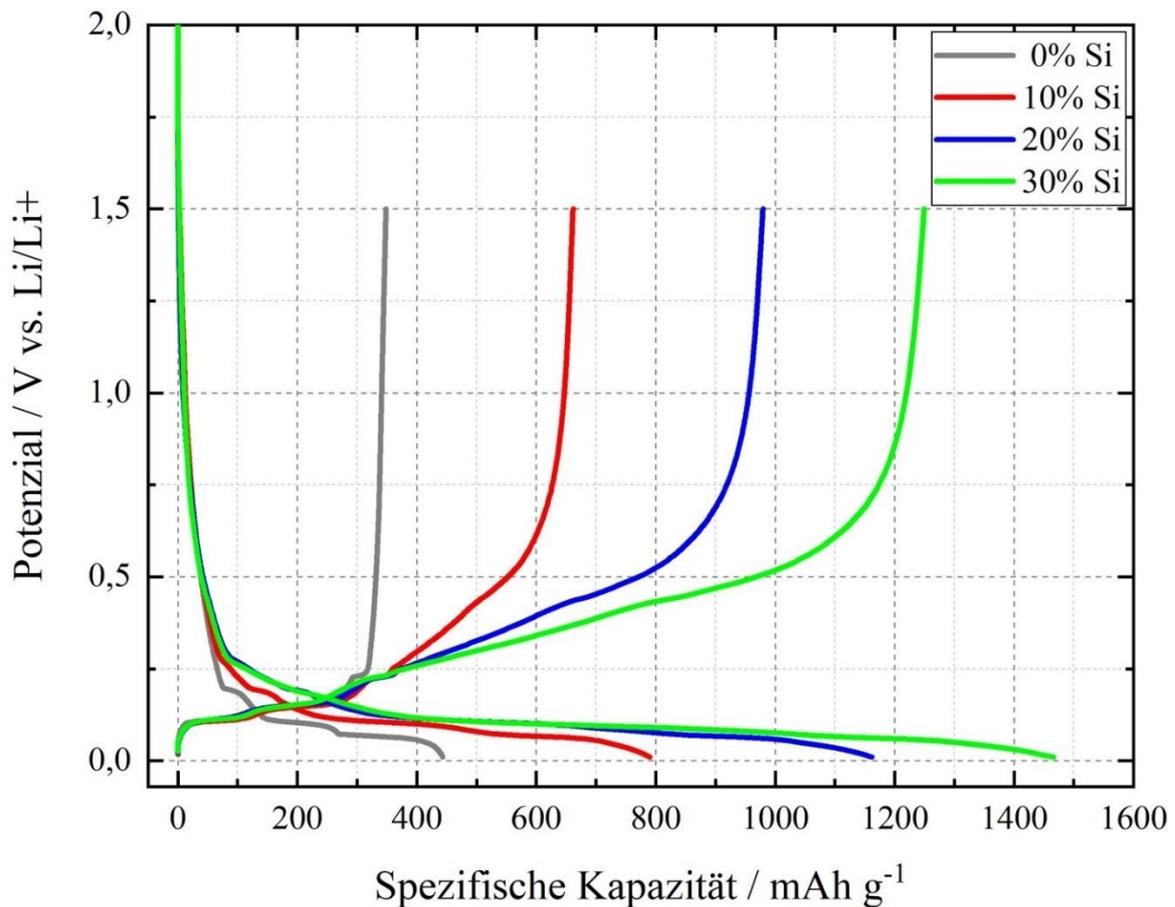


Abbildung 14: 1. Zyklus einer GCPL Messung mit einer C-Rate von C/10 für alle hergestellten Elektroden.

Um die einzelnen Reaktionen besser zu erkennen und um diese genauer zu beschreiben, ist in Abbildung 15 die Differentielle Kapazität dargestellt. Die Differentielle Kapazität kann direkt aus der GCPL-Messung erhalten werden und kann durch folgende Gleichung errechnet werden.^[96]

$$\frac{|dQ|}{dE} = \frac{|Q_t - Q_{t-1}|}{E_t - E_{t-1}} \quad (12)$$

Wobei Q_t und E_t die Kapazität bzw. die Spannung gemessen an einer bestimmten Zeit sind.

Abbildung 15 zeigt die differentielle Kapazität der GCPL Messung aus Abbildung 14. Aufgetragen ist mAh V^{-1} gegen das Potenzial. Für eine genauere Betrachtung der Lithiierung und Delithiierung ist lediglich das Potenzialfenster von 0,01 V bis 1 V dargestellt. Wird die Abbildung von rechts (1 V) nach links (0,01 V) betrachtet (negatives Vorzeichen), so wird von der Lithiierung gesprochen. Von links nach rechts ist die Delithiierung dargestellt. Die zwei unterschiedlichen elektrochemischen Reaktionen sind mit * für das System Si-Li und mit x für das System Gr-Li gekennzeichnet. Weiterhin ist in dem vergrößerten Ausschnitt (0,5-1 V) der

Bereich für die SEI-Bildung dargestellt. Die elektrochemische Reaktion von Graphit mit Lithium verläuft über mehrere Stufen. Hierbei lagert sich das Lithium in den Graphenschichten des Graphits ein. Es wird von einer sogenannten Graphit-Interkalationsverbindung gesprochen (eng.: *Graphite intercalation compound*, GIC).^[97] Die Peaks für die Lithiierung des Graphits werden für alle Elektrodenzusammensetzungen gefunden und befinden sich bei folgenden Potentialen: 0,2 V (LiC_{27}), 0,1 V (LiC_{12}) und bei 0,07 V (LiC_6). Die drei korrespondierenden Delithiierungspeaks tauchen bei den Potentialen 0,11 V, 0,15 V und 0,23 V auf.^{[98], [99], [100]} Alle SiGr-Zellen zeigen in der Lithiierung zwei weitere deutliche Peaks bei 0,27 V und 0,09 V. Der erste Lithiierungspeak ist relativ breit, da verschiedene Prozesse ablaufen. In der Literatur wird beschrieben, dass es hier zuerst zu einem Aufbrechen der Si-Si Bindung kommt und dadurch zu einer Umwandlung des kristallinen c-Si zu einer metastabilen amorphen LiSi-Phase.^{[101], [102], [103], [104]} In diesem Bereich koexistieren zwei verschiedene Phasen, da es zu einem Phasenübergang der amorphen a-LiSi-Phase zu einer amorphen a-Li₇Si₃-Phase kommt.^[105] Genaue Untersuchungen zeigten, dass bei weiterer Lithiierung diese Zwischenphase bei einem geringen Potenzial von ca. 0,05 V weiter zu der kristallinen c-Li₁₅Si₄ ($\text{Li}_{3,75}\text{Si}$) reagiert.^[13] Dieser Peak ist jedoch nur als kleine Schulter in der Abbildung zu sehen. Der zweite deutliche Lithiierungspeak bei 0,09 V ist für 20% und 30% Si deutlich zu erkennen, wohingegen bei 10% Si in dieser Region lediglich eine kleine Schulter zu erkennen ist. Dies lässt sich durch die Menge an Silizium erklären, da mit steigendem Siliziumanteil ebenfalls die Intensität der Signale höher ist. Es ist weiterhin zu beachten, dass in dem Bereich ebenfalls ein Lithiierungspeak von Graphit liegt, was zu einer Überlagerung der Peaks führt. In der Delithiierung werden für Si-Li zwei klare Peaks bei ca. 0,3 und 0,4 V erhalten. Der erste Peak erstreckt sich über einen weiten Potenzialbereich, da auch hier mehrere Mischphasen vorhanden sind. Hierbei handelt es sich um eine zwei-Phasen Delithiierungsreaktion von dem kristallinen c-Li₁₅Si₄ Silizid zu einer amorphen a-LiSi-Phase. Die Delithiierung ist abgeschlossen, wenn a-LiSi vollständig zu amorphen Silizium (a-Si) weiter reagiert.^{[103], [105]} Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass sich weiteres lithiiertes Silizium am Ende der Delithiierung befindet.

Bei der Zelle mit 30% Si ist weiterhin erkennbar, dass die Graphit- und Silizium-Peaks in der Lithiierung zu kleineren und in der Delithiierung zu höheren Potentialen verschoben sind. Diese Potentialverschiebung lässt sich durch den vergleichbar hohen Si-Anteil erklären, der aufgrund des halbleitenden Siliziums die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Elektrode insgesamt verschlechtert.^[51] Die Leitfähigkeit könnte durch einen höheren Anteil an Leitadditiv (zB.: VGCF) erhöht werden. Da jedoch in der vorliegenden Arbeit der direkte Einfluss des Siliziums auf die Elektrode untersucht wird, ist der Anteil an Leit-Additiv immer gleich.

In dem Bereich zwischen 0,5 und 1 V (SEI Formierung) werden zwei Peaks erhalten. Bei der Graphitelektrode sind die Peaks bei ca. 0,9 und 0,64 V zu sehen. Diese beiden Peaks kommen durch die Zersetzung des Elektrolyten zustande.^[106]

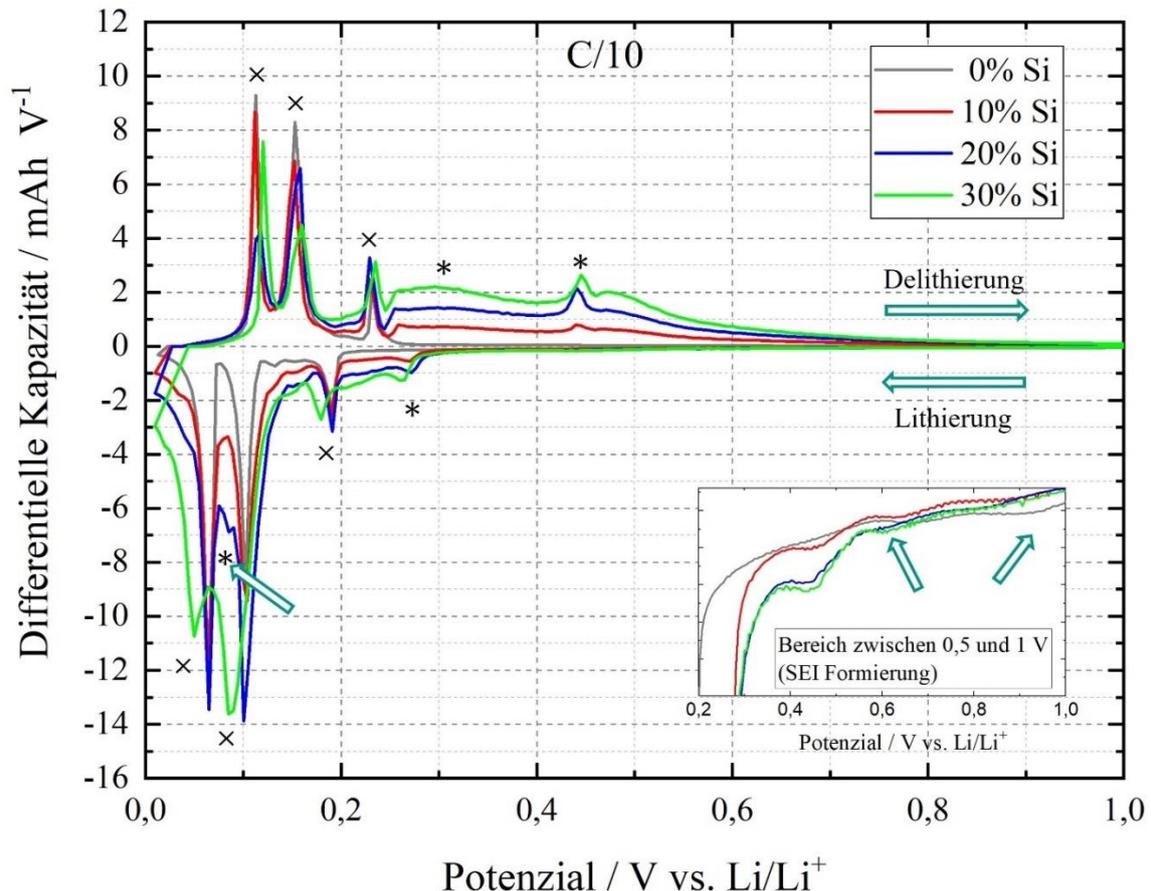


Abbildung 15: Differentielle Kapazität nach einem Zyklus mit einer C-Rate von C/10.

Die Formierung wurde ebenfalls bei C/5 und C/20 durchgeführt und die jeweilige differentielle Kapazität dieser beiden C-Raten sind in Abbildung 16 dargestellt. Die Daten wurden ebenfalls direkt aus den GCPL Messungen mittels (12) generiert. Auch bei C/5 (a) werden die gleichen Peaks für Graphit und für Silizium wie bei C/10 erhalten. Allerdings ist bei 30% Si die Potentialverschiebung deutlich stärker ausgeprägt. In der Lithierung beträgt die Verschiebung des ersten Si-Peaks von ca. 0,07 V von 0,27 V auf 0,2 V. Auch die weiteren Peaks sind um einen ähnlichen Betrag zu geringeren Potentialen verschoben. Der zweite Peak bei ca. 0,09 V ist bei einer C-Rate von C/5 nicht mehr erkennbar. Auch in dem Bereich zwischen 0,5 und 1 V ist zu sehen, dass bei 30% Si die Potentialverschiebung stärker ausgeprägt ist als bei den Elektroden mit 10 und 20% Si. Bei einer C-Rate von C/5 ist vermutlich der angelegte Strom zu stark, um die verschiedenen Peaks deutlich voneinander aufzulösen. Anders sieht das ganze bei

einer C-Rate von C/20 aus (b). Hier ist keine Potentialverschiebung erkennbar. Die Lithiierung von Silizium und die Bildung der $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase läuft kinetisch langsam ab.^[13] Durch den angelegten Strom bei C/20, hat das System ausreichend Zeit für eine vollständige Reaktion. Auch der Peak bei ca. 0,09 V ist für die Probe mit 10% Si sichtbar. Weiterhin ist der Siliziumpeak bei dem Potential von ca. 0,05 V deutlich für alle Elektroden zu erkennen.

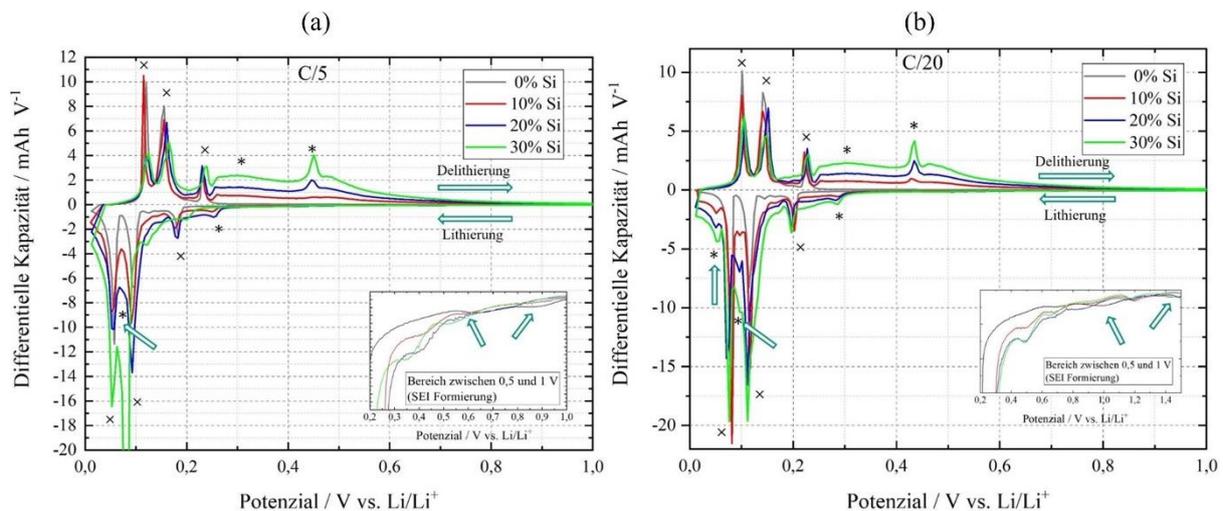


Abbildung 16: Differenzielle Kapazität nach einem Zyklus mit einer C-Rate von C/5 (a) und C/20 (b).

Die oben diskutierten Grafiken zeigen jeweils den ersten Zyklus der verwendeten C-Raten. Es wurden weiterhin bei den gleichen C-Raten fünf sowie zehn Zyklen untersucht. Nach fünf bzw. zehn Zyklen werden keine signifikanten Unterschiede im Zyklierverhalten beobachtet. Die Zellen zeigen einen stabilen Verlauf über die gesamte jeweilige Zyklenzahl. Die Zellen wurden nach den unterschiedlichen Formierungen mittels XPS charakterisiert. Die hier gewonnenen Daten über die SEI werden im Abschnitt 4.2.1 miteinander verglichen und diskutiert.

Im Folgenden wird die Charakterisierung der SEI vorgenommen. Hierbei werden die XPS Spektren folgender Elemente diskutiert: C1s, F1s, O1s, P2p, Si2p. Die folgende Diskussion wird anhand der Zellen mit einer C-Rate von C/10 vorgenommen. Die Daten der XPS-Messungen für die C-Raten C/5 und C/20 zeigen vergleichbare Trends und sind im Anhang dargestellt.

Abbildung 17 zeigt die C1s Spektren für die vier Elektrodenzusammensetzungen nach jeweils einem, fünf und zehn Zyklen mit einer C-Rate von C/10. Aufgetragen ist die Intensität (a.u.) gegen die Bindungsenergie in eV. Aus der Charakterisierung der *pristin* Elektroden (Abbildung 13) ist bekannt, dass die Hauptkomponente des Bulk Materials im C1s das sp^2 -

Signal ist. Weiterhin ist zu beachten, dass bei den siliziumhaltigen Elektroden ebenfalls ein Si2p Signal aus dem Bulk erhalten wird (siehe Anhang Abbildung 43). In den folgenden C1s Spektren sind die erhaltenen sp²-Signale in grau markiert, um eine Unterscheidung zwischen Bulk und SEI zu definieren. Alle Spektren wurden auf den CC/CH-Peak (285 eV) referenziert. In der Abbildung ist zu erkennen, dass in jedem Spektrum eine sp²-Komponente bei ca. 283 eV zu finden ist. Die Bindungsenergien der sp²-Komponente weicht deutlich von der für die *pristine* Elektrode ab. Grund hierfür ist zum einen die unterschiedliche Referenzierung und zum anderen die Tatsache, dass die SEI auf der Oberfläche gebildet wurde. Maibach *et al.* untersuchten verschiedene Elektroden mittels XPS und zeigten, dass sich zwischen der SEI und dem Bulk ein Potentialgradient aufbaut, der zu einer Verschiebung in der Bindungsenergie führt.^{[107], [108]} Der sp²-Peak besitzt ebenfalls eine asymmetrische Form wie in den *pristinen* Elektroden. Für den Peak-Fit des sp² wird für jede Probe die gleiche Parametrisierung verwendet, um die asymmetrische Form abzubilden. Die Fitparameter sind im Anhang in Tabelle 9 aufgelistet. Die Intensität der sp²-Komponente ist in jedem Spektrum unterschiedlich. Dabei sind zwei Trends zu berücksichtigen. Zum einen nimmt der Graphitanteil in Abbildung 17 von oben nach unten zu, was zu einem stärkeren sp²-Signal führt. Außerdem nimmt die Zyklenzahl von links nach rechts zu. Dies kann sich in der Schichtdicke der SEI auswirken. Mit steigender Schichtdicke wird das Bulk sp²-Signal gedämpft. Demnach nimmt die Intensität dieser Komponente für jede Elektrodenzusammensetzung von links nach rechts ab. Abbildung 18 zeigt den Anteil der einzelnen Komponenten aus den C1s Spektren in Atomprozent. Es ist zu erkennen, dass die relative Häufigkeit des sp²-Signals nach dem ersten Zyklus höher ist als nach fünf und zehn Zyklen. Bei der reinen Graphitelektroden liegt Wert nach einem Zyklus bei ca. 10 Atom%, nach fünf und zehn Zyklen ist der Wert bei ca. 5 Atom%. Dies lässt sich damit erklären, dass nach einem Zyklus die SEI dünner ist als bei den anderen Proben. Interessanterweise liegt der Wert nach fünf und zehn Zyklen im gleichen Bereich, was darauf hindeutet dass die SEI in diesem Fall ähnlich dick ist. Die SEI-Schichtdicke wird im Abschnitt 4.2.1 genauer diskutiert. Da die weiteren Bulk-Signale bereits in den *pristinen* Elektroden eine sehr geringe Intensität aufweisen, haben sie bei den zyklierten Elektroden keinen signifikanten Intensitätsbeitrag und werden daher in der weiteren Diskussion nicht mitberücksichtigt. Alle weiteren vorhandenen Peaks lassen sich daher der SEI zuordnen.

Die Hauptkomponente der SEI ist der CC/CH-Peak bei 285 eV.^{[84], [109]} Dieser lässt sich bei jeder Elektrode finden und ist überall der intensivste Peak. Der Peak bei ca. 286,5 eV lässt sich auf einen Kohlenstoff in einer chemischen Umgebung, die einer C-O-Komponente entspricht zurückführen und ist ebenfalls in jedem Spektrum ersichtlich.^[109] Bei ca. 288 eV wird eine

C=O-Komponente vermutet. Die Intensität hier ist jedoch sehr gering und liegt zwischen 1 und 2 Atom% (siehe Abbildung 18). Es wurde auch versucht, die Spektren ohne diese Komponente zu fitten, jedoch war es ohne diese Komponente nicht möglich, einen hinreichend guten Fit zu generieren. Der Peak bei ca. 289 eV kann einer Carboxylgruppe zugeordnet werden und das Signal bei ca. 290 eV deutet auf eine Karbonatspezies wie Li_2CO_3 oder Alkylcarbonat hin. Auch diese Peaks sind in jeder Messung ersichtlich.

Die oben beschriebenen Komponenten sind die Hauptbestandteile der SEI und aus Abbildung 18 wird deutlich, dass die Prozentverteilung dieser Komponenten zwischen den Proben ähnlich ist. Dies deutet darauf hin, dass die gebildete SEI auf allen gemessenen Proben die gleiche Zusammensetzung aufweist.

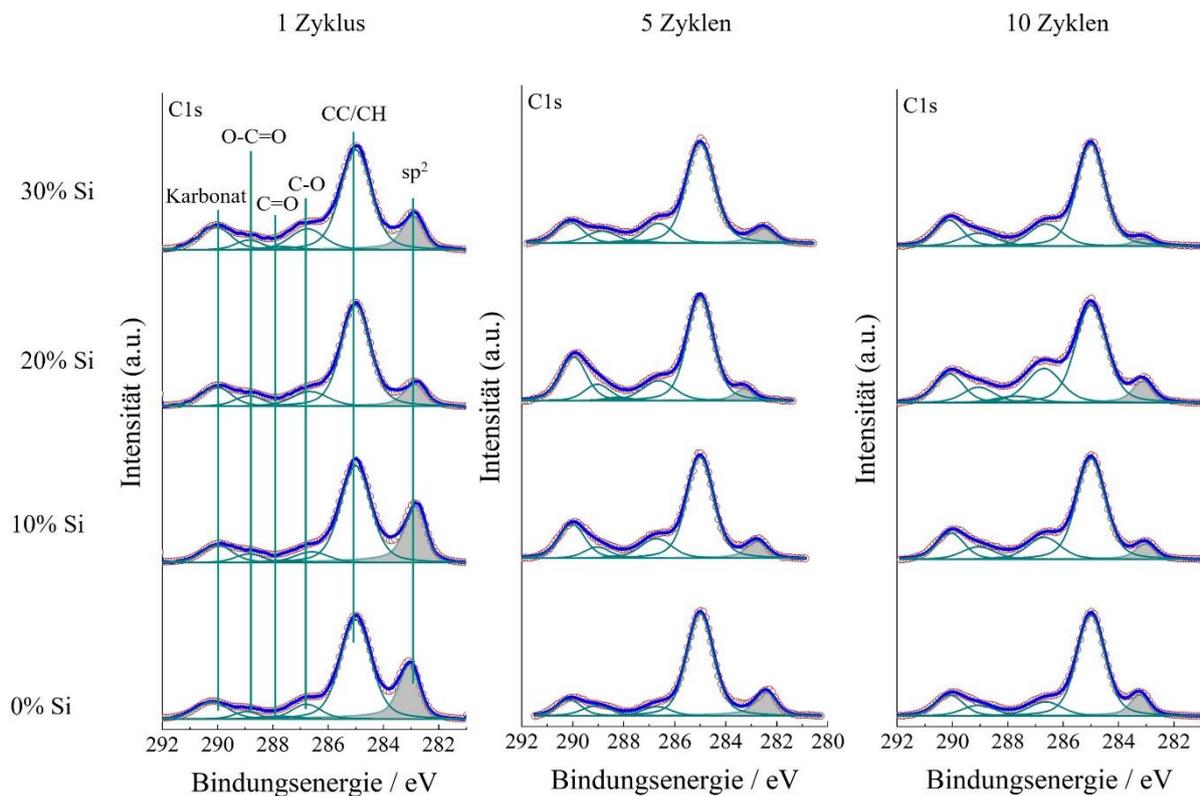


Abbildung 17: C1s Spektren der hergestellten Zellen nach einem sowie nach fünf und zehn Zyklen. Die verwendete C-Rate beträgt C/10.

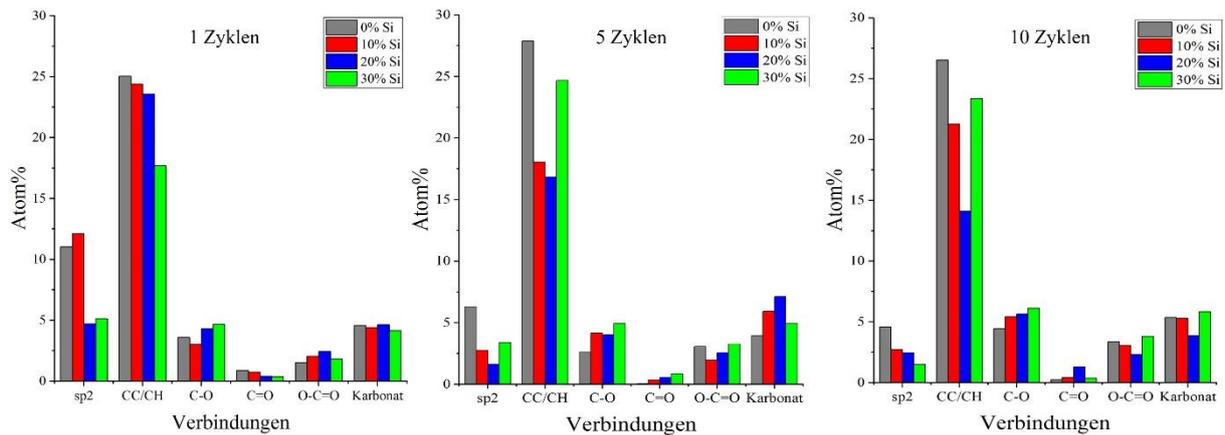


Abbildung 18: Elementare Zusammensetzung in Atomprozent für die Formierung mit C/10.

Die korrespondierenden O1s Spektren sind in Abbildung 19 dargestellt. Der Peak bei ca. 531 eV lässt auf eine Alkoxygruppe schließen (C-O-Li). Dieser Peak wird in der Literatur bei ähnlicher Bindungsenergie beschrieben.^[110] Weiterhin ist eine sehr intensive Komponente bei ca. 532 eV zu sehen, die auf eine C=O Gruppe hindeutet.^{[82], [109]} Diese Gruppe schließt Karbonate sowie Carboxylgruppen mit ein und deckt sich mit den dazugehörigen Peaks in den C1s-Spektren. Eine weitere Verbindung der Form C-O wird bei ca. 533,5 eV erhalten und deckt sich ebenfalls mit den C1s Spektren. Bei den Graphitelektroden nach 5 Zyklen lässt sich eine weitere Verbindung ermitteln. Diese Komponente taucht bei einer geringeren Bindungsenergie von ca. 528 eV auf und lässt sich Li₂O zuordnen.^[80]

Die drei Hauptkomponenten der O1s Spektren sind ebenfalls typische Bestandteile der SEI und lassen sich in verschiedenen Literaturstellen wiederfinden.^{[84], [109]} Die C-O-Li Verbindung kommt durch die Zersetzung von EC und DMC zustande. Die Karbonate werden ebenfalls durch die reduktive Zersetzung des organischen Elektrolyten gebildet. Die Elementarverteilung (siehe Anhang) der einzelnen O1s-Komponenten sind ebenfalls sehr ähnlich. Auch hier lässt sich sagen, dass die gebildete SEI auf allen Elektroden eine ähnliche Zusammensetzung aufweist.

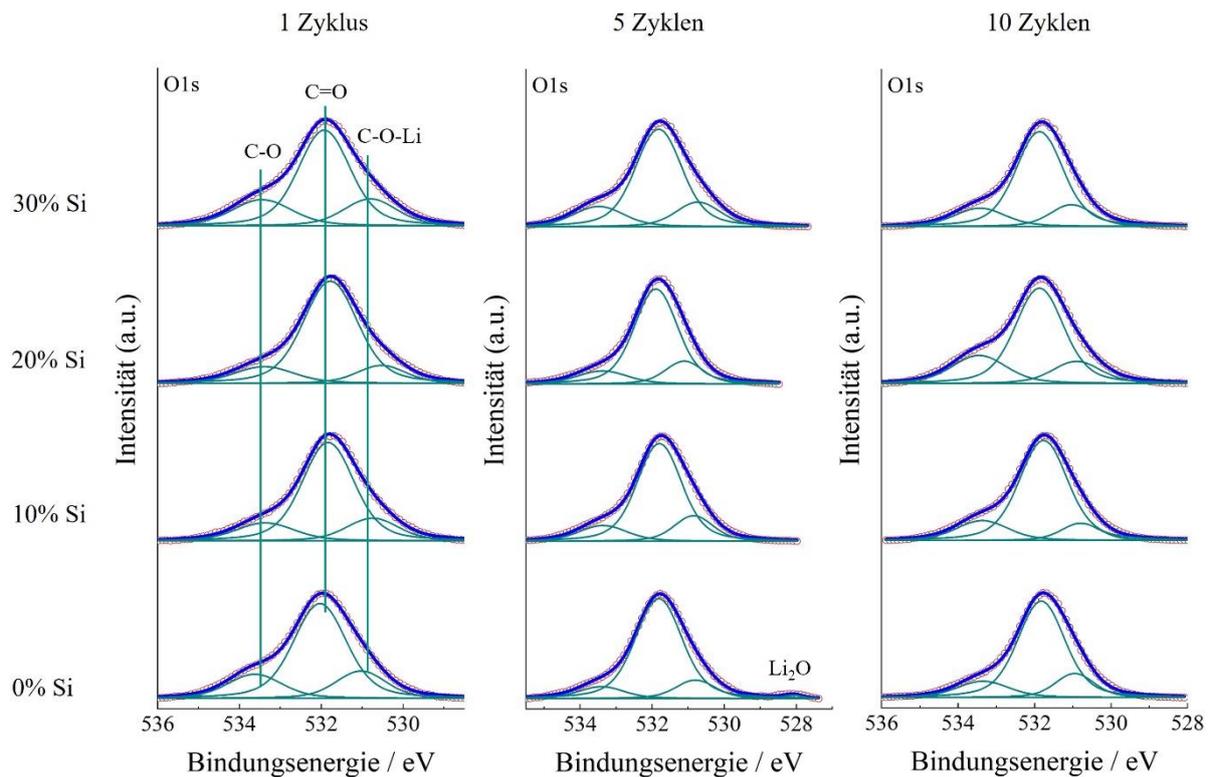


Abbildung 19: O1s Spektren der hergestellten Zellen nach einem sowie nach fünf und zehn Zyklen. Die verwendete C-Rate beträgt C/10.

Abbildung 20 zeigt die korrespondierenden F1s Spektren. Alle Proben zeigen jeweils zwei Hauptkomponenten. Bei zwei Proben wird noch eine weitere Komponente erhalten. Bei den Spektren für die Elektroden mit 10 und 20% Si, die 5-mal zyklisiert wurden, enthalten eine weitere Komponente bei ca. 688,2 eV. Diese Komponente lässt sich auf Salzurückstände zurückführen, die sich durch den Waschprozess mit DMC nicht ganz aufgelöst haben.^[84] Die Hauptkomponenten sind zum einen LiF, welches bei einer Bindungsenergie von ca. 685 eV auftaucht und zum anderen eine stöchiometrisch nicht klar definierte Spezies der Form $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ bei ca. 687 eV.^[84] Auch durch die F1s-Spektren lässt sich sagen, dass die SEI-Zusammensetzung auf allen Proben ähnlich ist.

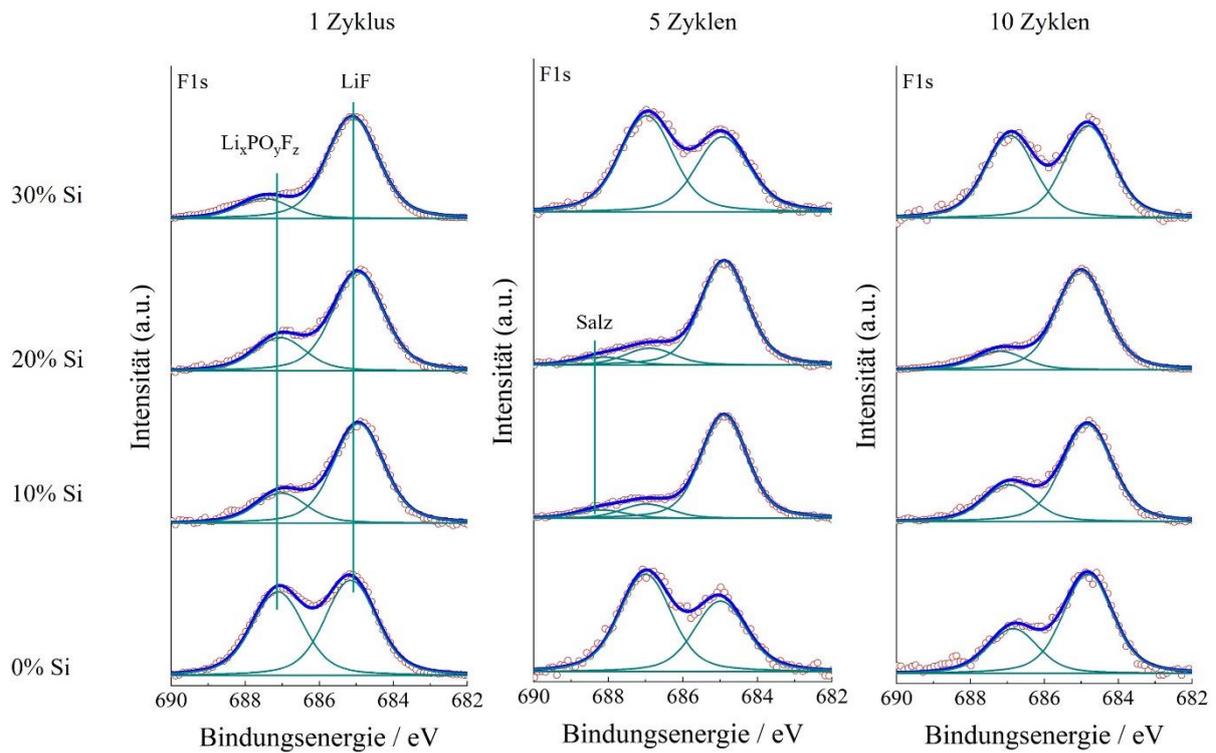


Abbildung 20: F1s Spektren der hergestellten Zellen nach einem sowie nach fünf und zehn Zyklen. Die verwendete C-Rate beträgt C/10.

In Abbildung 21 sind die P2p Spektren gezeigt. In allen Spektren werden zwei Komponenten erhalten. Die $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ Komponente aus den F1s Spektren findet sich ebenfalls in den P2p Spektren wieder. Diese taucht hier bei einer Bindungsenergie von ca. 137 eV auf.^[84] Die Intensität dieser Komponente variiert in den F1s Spektren aus Abbildung 20 von Probe zu Probe. Dieser Trend lässt sich ebenfalls in den P2p Spektren wieder finden. Beispielsweise ist nach einem Zyklus die Intensität dieser Komponente bei der reinen Graphitelektrode höher als bei den siliziumhaltigen Proben. Eine weitere Komponente ist bei ca. 134 eV zu sehen und lässt sich einer P-O/P=O Gruppe zuordnen.^[84]

Die in den F1s und P2p Spektren diskutierten Verbindungen (LiF , $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$, P-O/P=O) sind typische Bestandteile einer SEI, die durch die Zersetzung der LiPF_6 Salzes zustande kommen. Hierbei zersetzt sich das LiPF_6 zu LiF sowie zu PF_5 , das durch eine Hydrolysereaktion mit Wasserspuren weiter zu $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ reagieren kann.^{[53], [55], [111]}

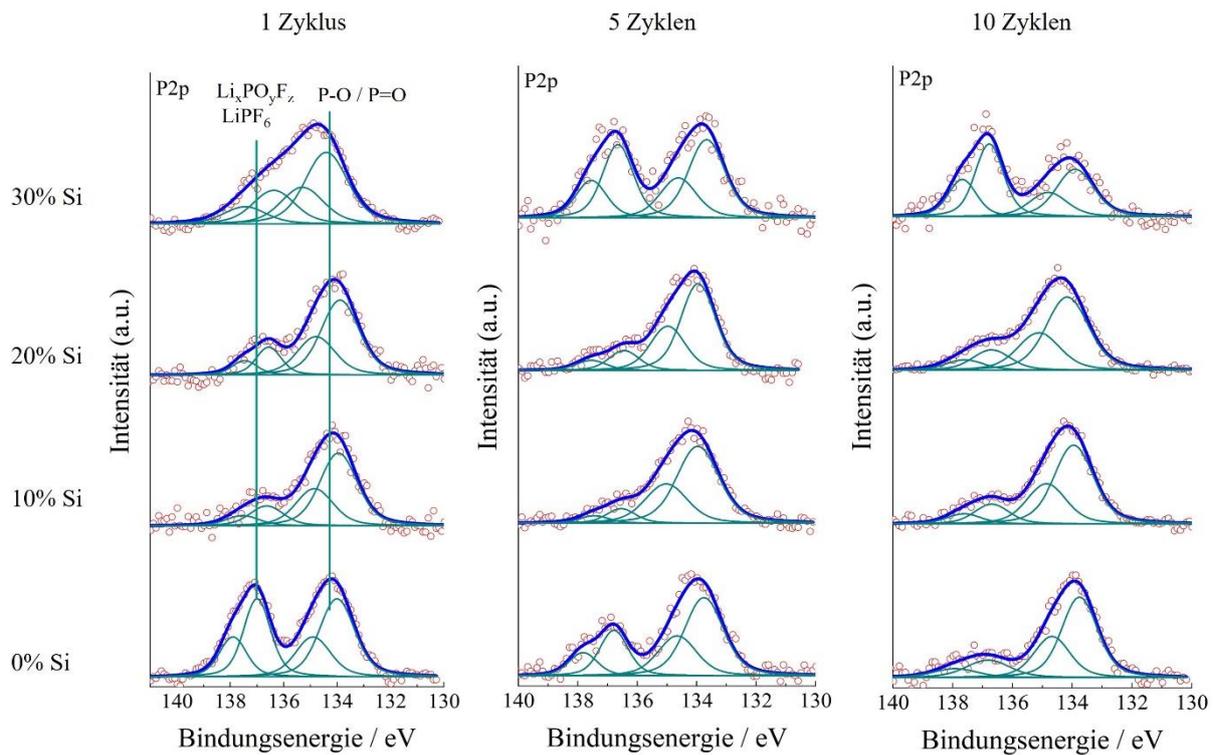


Abbildung 21: P2p Spektren der hergestellten Zellen nach einem sowie nach fünf und zehn Zyklen. Die verwendete C-Rate beträgt C/10.

Abbildung 22 zeigt die Si2p Daten der siliziumhaltigen Elektroden. Dies ist neben dem sp^2 -Kohlenstoff in Abbildung 17 ein weiteres Signal des Aktivmaterials aus den Bulk-Elektroden. In Abbildung 43 (siehe Anhang) sind die Si2p Spektren der *pristinen* Elektroden dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität nach der Formierung deutlich geringer ist. Ebenfalls unterschiedlich zu den *pristinen* Elektroden sind die erhaltenen Bindungsenergien. Bei ca. 98 eV wird ein Peak erhalten, der auf elementares Silizium hindeutet. Bei den *pristinen* Elektroden liegt der Peak bei ca. 99 eV, was der Literatur entspricht.^[92] Der Unterschied in der Bindungsenergie könnte hier zum einen durch die unterschiedliche Referenzierung kommen. Oder es könnte sich bei diesem Peak um lithiiertes Silizium handeln, dass während der Delithiierung nicht vollständig zu a-Si umgewandelt worden ist. Bei dem zweiten Peak bei ca. 102 eV könnte es sich um amorphes Silizium oder um die SiO_x -Schicht handeln. Weiterhin wäre es denkbar, dass es sich um lithiiertes Siliziumoxid handelt. Wie bereits bei der Abbildung 17 erwähnt, sinkt die Intensität der Bulkinformationen mit steigender SEI-Dicke, da die Informationstiefe bei dem verwendeten XPS-Gerät ca. 10 nm beträgt. Dies wird hier ebenfalls deutlich. Die Intensität der Si-Peaks nimmt mit steigender Zykluszahl ab, was wiederum für eine dickere SEI spricht.

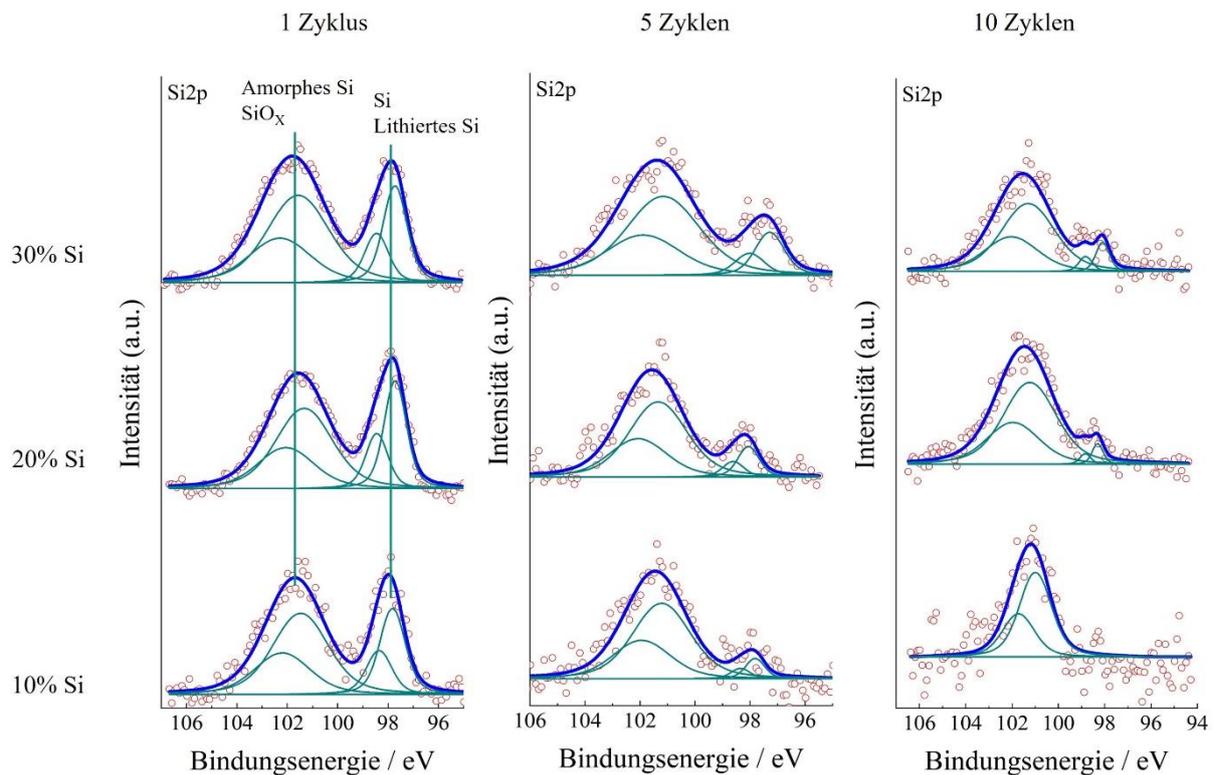


Abbildung 22: Si2p Spektren der hergestellten Si-haltigen Zellen nach einem sowie nach fünf und zehn Zyklen. Die verwendete C-Rate beträgt C/10.

4.2.1 Abschätzung der SEI-Schichtdicke

Im Folgenden wird untersucht, wie sich die SEI-Dicke in Abhängigkeit des Siliziumgehalts sowie der Zyklenzahl (1, 5 und 10) verhält. Hierfür wird das sp^2 -Signal aus den C1s Spektren (Abbildung 17) sowie das Si-Signal aus den Si2p Spektren (Abbildung 22) als Referenz genommen, da diese beiden Signale ausschließlich aus dem Bulk generiert werden und durch die Ausbildung der SEI an Intensität verlieren. Die Herangehensweise wird beispielhaft anhand des sp^2 -Signales beschrieben. Da die Signale auch noch nach zehn Zyklen deutlich zu erkennen sind, lässt sich aus dem Vergleich der sp^2 -Intensitäten zwischen den *pristinen* Elektroden (ohne SEI) und den zyklerten Elektroden (mit SEI) die Schichtdicke abschätzen. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 23 die C1s Spektren der *pristinen* (a) und formierten (b) Graphitelektrode dargestellt. Wie bereits weiter oben beschrieben, kommt es aufgrund eines Potentialgradientes zwischen der SEI und dem Bulk zu einer Verschiebung des sp^2 -Signals.^{[107], [108]} Es ist deutlich zu erkennen, dass das sp^2 -Signal (hier in beiden Spektren grau hinterlegt) im Vergleich zu der *pristinen* Elektrode deutlich an Intensität verliert.

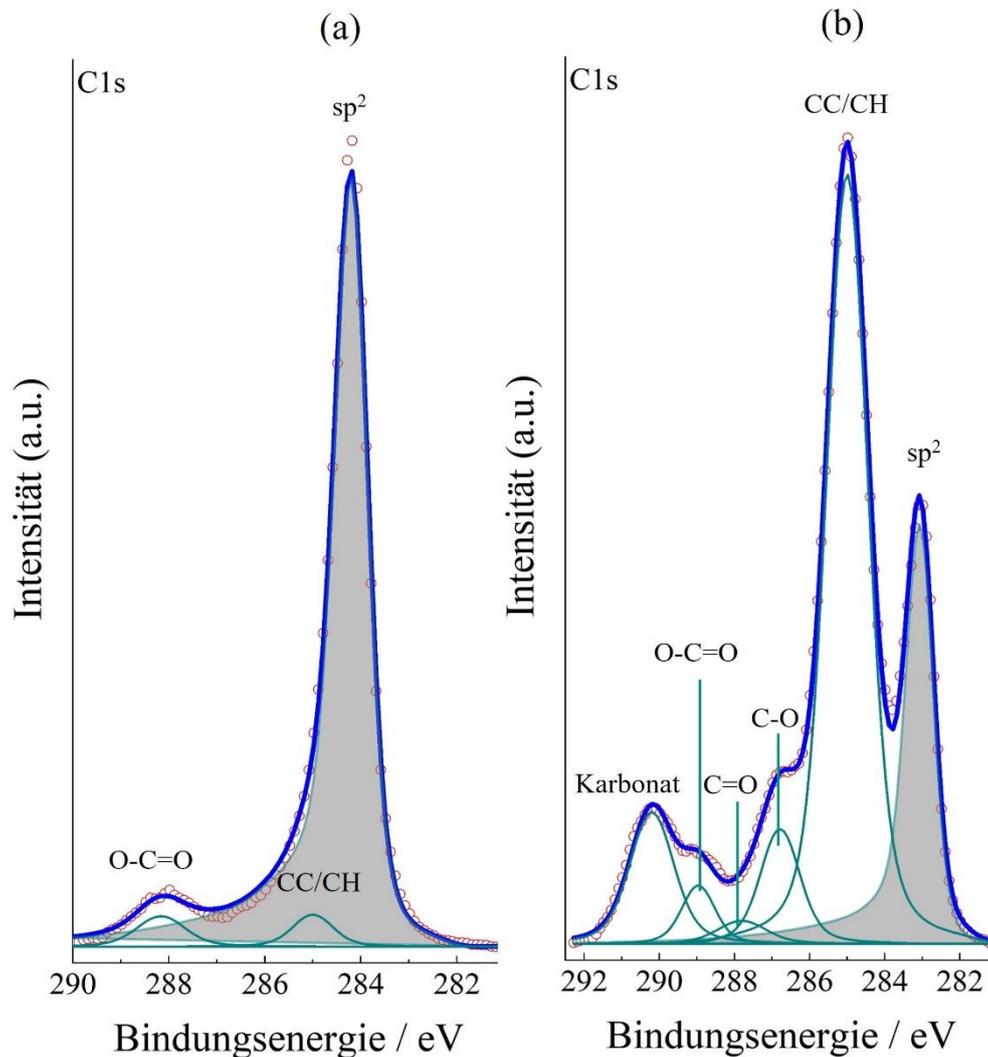


Abbildung 23: C1s Spektren der reinen Graphitelektrode (0% Si). In (a) ist die *pristine* Elektrode dargestellt und in (b) die Elektrode nach einem Zyklus mit einer C-Rate von C/10.

Die Bestimmung der SEI-Schichtdicke erfolgt zwischen den verschiedenen Elektroden und kann nur im direkten Vergleich betrachtet werden. Da das Verhältnis von SiGr in allen Elektroden unterschiedlich ist, ist demnach die Menge an sp^2 Kohlenstoff ebenfalls verschieden. Um dennoch eine vergleichbare Aussage treffen zu können, wird das Verhältnis von sp^2 (formiert) und sp^2 (*pristin*) herangezogen. In Abbildung 24 ist eine schematische Darstellung der Herangehensweise für die Abschätzung der Schichtdicke gezeigt. Als Beispiel dienen hier die Elektroden für 0% und 10% Si. Die Größen $A(sp^2)_{pristin}$ und $A(sp^2)_{formiert}$ beschreiben hier die Fläche unter dem sp^2 -Signal von der *pristin* Elektrode bzw. nach der jeweiligen Formierung. Die graue Fläche beschreibt das Bulk Material und der grüne Doppelkreis soll die SEI darstellen. Die Fläche des sp^2 -Signals sollte zwischen den verschiedenen *pristin* Elektroden (0-30% Si) unterschiedlich sein, da diese einen unterschiedlichen Anteil an Graphit haben. Die jeweiligen Flächen werden aus der *Avantage*

Software nach der Datenanalyse erhalten. Für die Bestimmung der sp^2 -Fläche der *pristinen* Elektroden, wurden auf jeder Probe 5 Messpunkte gemessen und ausgewertet. Die erhaltenen Flächen sowie deren Mittelwert können der Tabelle 5 entnommen werden. Nach der jeweiligen Formierung wird ebenfalls aus den XPS-Daten die sp^2 -Fläche entnommen. Wie in Abbildung 24 gezeigt, werden die beiden Flächen ins Verhältnis gesetzt und miteinander verglichen. Je höher das erhaltene Verhältnis ist, desto dünner ist demnach die SEI.

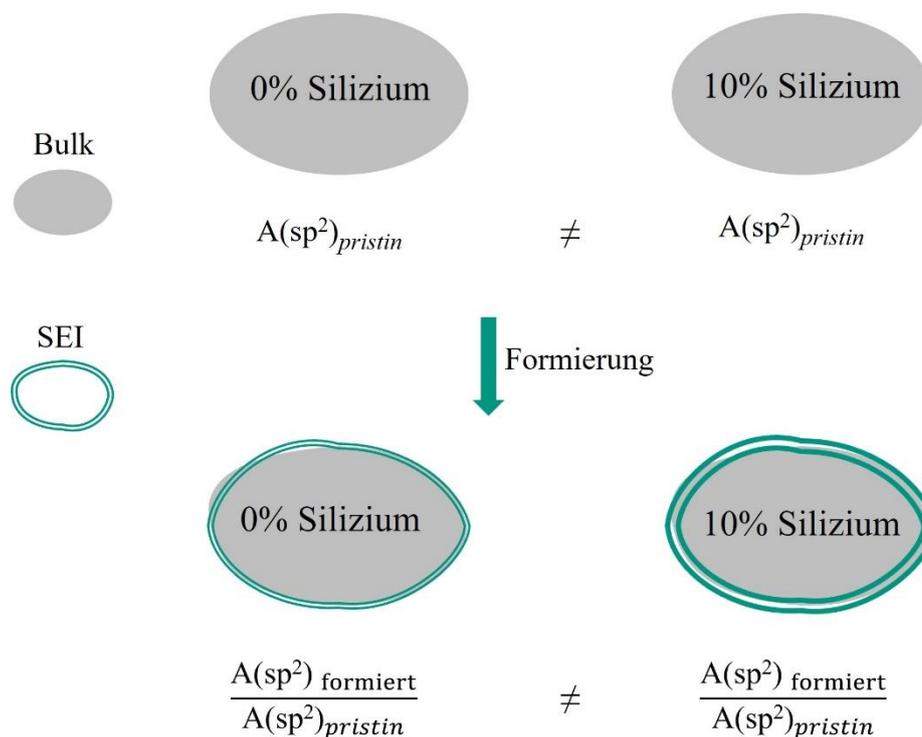


Abbildung 24: Schematische Darstellung zur Abschätzung der SEI-Dicke anhand des Beispiels von 0% und 10% Si. Wobei $A(sp^2)_{pristin}$ die Fläche des sp^2 -Signals darstellt und $A(sp^2)_{formiert}$ die Fläche des sp^2 -Signals nach der Formierung.

Wie bereits vermutet, lässt sich aus der Tabelle 5 entnehmen, dass die reine Graphitelektrode die höchste sp^2 -Fläche aufweist. Die Probe mit 10% Silizium zeigt den zweithöchsten Wert, was ebenfalls der Vermutung entspricht. Die Werte der beiden anderen Elektroden zeigen nicht den erwartenden Trend. Der Wert für 20% Si liegt unter dem Wert für 30% Si. Eine Grund für die Abweichung wäre, dass die gemessenen Messpunkte auf den Elektroden mit 20% und 30% Si nicht dem tatsächlichen SiGr Verhältnis entsprachen. Aufgrund des höheren Si-Anteils wäre es denkbar, dass sich mehr Siliziumagglomerate gebildet haben. Dies würde dazu führen, dass die Elektrodenbestandteile nicht homogen verteilt sind. Da bei der XPS-Messung der *pristinen* Materialien ein kleiner Elektrodenstreifen verwendet wurde, wäre es denkbar, dass aufgrund von Inhomogenitäten ein Bereich untersucht wurde, in dem Si überrepräsentiert ist.

Tabelle 5: Erhaltene Fläche des sp^2 -Kohlenstoffs der *pristinen* Elektroden für 5 Messungen und der jeweilige Mittelwert.

Messung	A(sp^2) 0%Si	A(sp^2) 10%Si	A(sp^2) 20%Si	A(sp^2) 30%Si
1	122734	119162	75936	83846
2	143917	132171	87902	101964
3	130428	132171	91754	112112
4	138024	125023	86213	98415
5	137917	125848	93934	97393
Mittelwert	134604	126875	87147	98746
Standardabweichung	±7317	±4900	±6235	±9087

Abbildung 25 zeigt die Verhältnisse nach einem, fünf sowie zehn Zyklen mit einer C-Rate von C/10. Der Wert des Verhältnisses wird im Folgenden „ sp^2 -Durchlässigkeit“ genannt. Die sp^2 -Durchlässigkeit ist demnach ein Maß für die SEI-Dicke. Nach einem Zyklus liegen die Werte für die sp^2 -Durchlässigkeit von 0% Si und 10% Si bei ca. 0,15 und 0,18, wohingegen das Verhältnis bei 20% und 30% Si bei ca. 0,11 liegt. Demnach lässt sich hier sagen, dass die SEI bei 0 % und 10% Si dünner ist als bei den anderen beiden Proben. Bei 20% und 30% Si-Anteil liegt die sp^2 -Durchlässigkeit im gleichen Bereich, was für eine ähnliche SEI-Dicke spricht. Dies könnte daran liegen, dass die gebildete SEI nach einem Zyklus vermutlich nicht sehr stabil ist. Da für die Probenpräparation für die XPS-Messungen die Elektrode mit 1,5 mL DMC gewaschen wird, könnte es sein, dass Bestandteile der frisch gebildeten SEI mit aufgelöst wurden. Da somit die SEI-Dicke abnimmt, würde dies zu einer Verfälschung der sp^2 -Durchlässigkeit führen.

Werden die Daten nach 5 Zyklen betrachtet, so fällt auf, dass die SEI-Dicke hier verglichen mit einem Zyklus zugenommen hat. Bei 0% Si liegt die sp^2 -Durchlässigkeit bei ca. 0,09. Die Werte für 10 und 20% Si liegen im ähnlichen Bereich zwischen 0,04 und 0,05. 30% Si liegt bei ca. 0,06. Hier lässt sich festhalten, dass die SEI einer reinen Graphitelektrode nach 5 Zyklen deutlich dünner ist als bei den siliziumhaltigen Elektroden. Nach 10 Zyklen ist das Verhältnis im Durchschnitt ebenfalls gesunken, was wiederum für eine dickere SEI spricht. Die Graphitelektrode sowie 20% Si liegen bei ca. 0,07. Das lässt vermuten, dass die SEI bei 0% und 20% Si ähnlich dick ist. Jedoch zeigt die sp^2 -Durchlässigkeit nach fünf Zyklen klar, dass die reine Graphitelektrode die dünnste SEI besitzt und dies sollte sich auch nach mehreren Zyklen bestätigen. Es ist denkbar, dass die Probe mit 20% Si hier einen Ausreißer darstellt. Die

Elektrode mit 10% Si liegt bei ca. 0,05 und die Probe mit 30% Si liegt bei ca. 0,02. Dies deutet darauf hin, dass die Probe mit 30% in diesem Fall die dickste SEI besitzt.

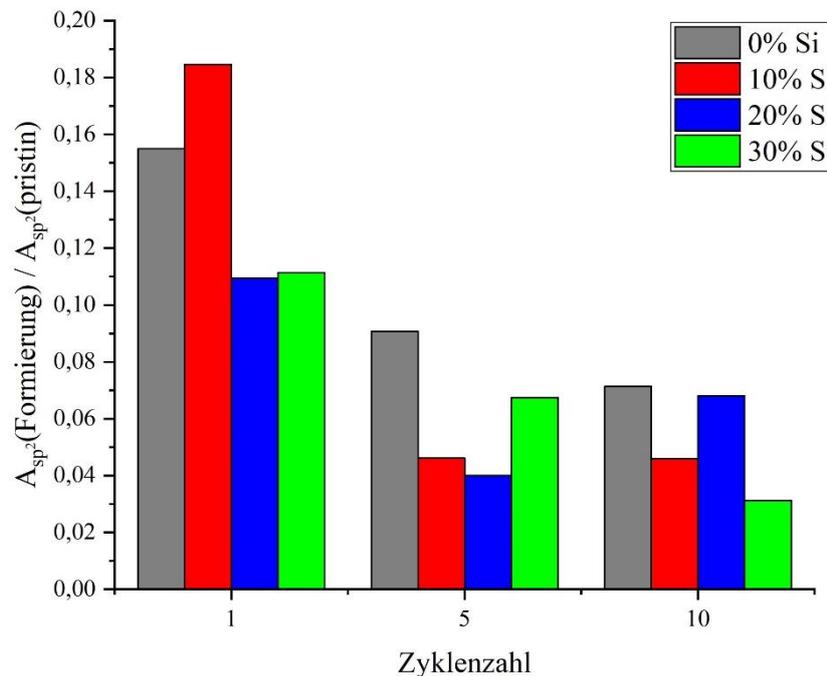


Abbildung 25: Bestimmung der SEI-Schichtdicke nach verschiedenen Zyklen mit einer C-Rate von C/10.

Abbildung 26 zeigt die Bestimmung der SEI-Dicke in Abhängigkeit der C-Rate nach jeweils zehn Zyklen für die vier Elektrodenzusammensetzungen. Bei einer C-Rate von C/5 ist deutlich zu erkennen, dass die SEI bei einer reinen Graphitelektrode nach zehn Zyklen deutlich dünner ist als bei den siliziumhaltigen Elektroden. Der Wert für die sp^2 -Durchlässigkeit liegt hier bei ca. 0,13. Bei den anderen Elektroden liegen die Werte zwischen 0,02 und 0,06, wobei die Probe mit 10% Si die dickste SEI aufweist. Die Dickenbestimmung für C/10 nach zehn Zyklen wurde bereits weiter oben diskutiert. Bei einer C-Rate von C/20 ist ebenfalls zu erkennen, dass die Graphitelektrode eine dünnere SEI aufbaut als die anderen Elektroden. Der Wert liegt hier bei 0,1. Die Werte für die siliziumhaltigen Proben sind sehr ähnlich und liegen im Bereich zwischen 0,01 und 0,02.

Wie bereits oben erwähnt, kann es aufgrund der Inhomogenität der Probe bei 20% Si zu einer Verfälschung der sp^2 -Durchlässigkeit gekommen sein. Da die erhaltenen Werte für die sp^2 -Flächen der *pristin* Elektrode nicht den Erwartungen entsprechen, werden die Werte für 20% Si im Folgenden nur eingeschränkt berücksichtigt.

Aus der Abbildung 25 und der Abbildung 26 lassen sich verschiedene Trends erkennen. Zuerst einmal wird deutlich, dass die SEI, die sich auf einer reinen Graphitelektrode bildet, dünner ist

als bei den siliziumhaltigen Elektroden. Dies lässt sich unabhängig von der C-Rate in allen Abbildungen erkennen (ausgenommen nach einem Zyklus). Wie bereits in der Einleitung beschrieben, kommt es während der Lithiierung von Silizium zu einer Volumenausdehnung von ca. 360%. Dies führt zu einer hohen mechanischen Belastung und bei wiederholtem lithiieren/delithiieren zum Aufbrechen der SEI. An der so frei gewordenen Elektrodenoberfläche kann dann weitere Elektrolytzersetzung stattfinden, was zu einem kontinuierlichen Wachstum der SEI führt. Dieser Trend kann sich demnach nicht nach einem Zyklus zeigen, da hier die SEI das erste Mal gebildet wird und diese während der Delithiierung nicht aufricht. Auch bei den siliziumhaltigen Elektroden lassen sich Trends erkennen. Bei einer C-Rate von C/5 fällt auf, dass die sp^2 -Durchlässigkeit mit steigendem Si-Gehalt größer wird. Demnach ist die SEI-Dicke bei 10% Si am höchsten und bei 30% Si am dünnsten. Bei einem höheren Si-Anteil ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass sich mehr Si-Agglomerate bilden. Demnach wäre es denkbar, dass die Elektrodenstruktur (Verteilung der einzelnen Komponenten) insgesamt inhomogener ist. Dies könnte dazu führen, dass die Elektrode nicht gleichermaßen geladen/entladen wird. Bei einer C-Rate von C/5 wird die Zelle in 5 Stunden lithiiert bzw. delithiiert. Es könnte sein, dass die angelegte Stromstärke bei C/5 zu hoch ist, um die Elektroden mit 20 und 30% Si homogen zu lithiieren/delithiieren. Da die Agglomeratbildung bei 10% geringer ist, wäre hier eine homogene Lithiierung/Delithiierung mit einer C-Rate von C/5 möglich. Außerdem enthält die Elektrode einen höheren Graphitanteil und hat somit eine höhere elektrische Leitfähigkeit. Es könnte demnach sein, dass hier die mechanische Belastung bei 20 und 30% Si nicht so stark ausgeprägt ist wie bei der Probe mit 10% Si. Demnach würde das Aufbrechen und die Neubildung der SEI bei 20 und 30% Si geringer sein, was den Trend der SEI-Schichtdicke erklären würde. Bei einer C-Rate von C/10 wäre es denkbar, dass die C-Rate ausreicht für eine homogene Lithiierung und Delithiierung. Dementsprechend wäre auch die mechanische Belastung proportional zum Si-Gehalt. Falls die sp^2 -Durchlässigkeit für 20% Si stärker fehlerbehaftet ist, dann müsste hier der Wert zwischen den Werten von 10 und 30% Si liegen. Dies würde dann wieder dem Trend folgen. Bei einer C-Rate von C/20 liegen die Werte für die sp^2 -Durchlässigkeit für alle Si-haltigen Elektroden im gleichen Bereich, was für eine ähnliche SEI-Dicke sprechen würde. Hier wäre es denkbar, dass das langsame Laden/Entladen dafür sorgt, dass eine relativ stabile SEI gebildet wird, da die Potentiale, bei denen die SEI gebildet wird, langsam durchlaufen werden.

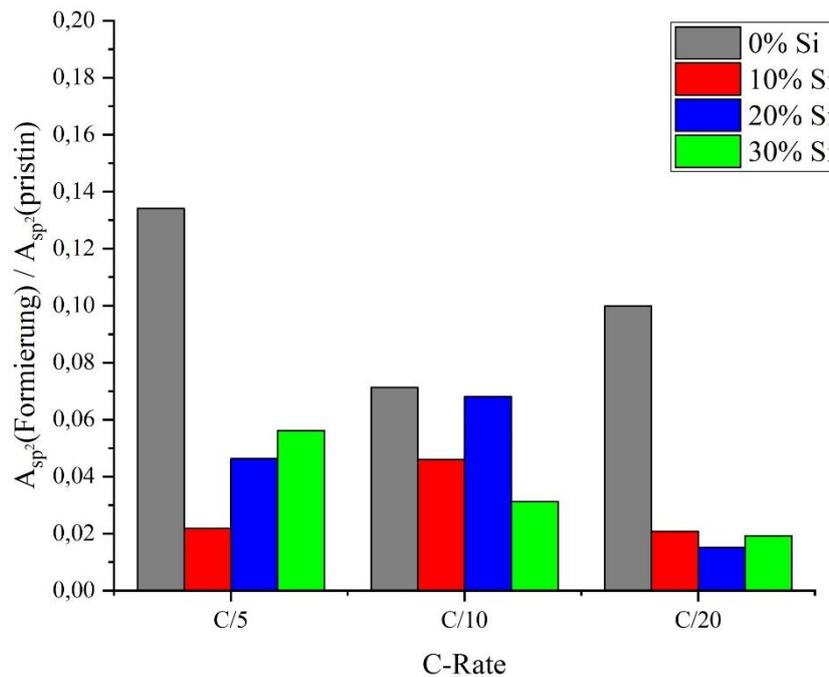


Abbildung 26: Bestimmung der SEI-Schichtdicke nach zehn Zyklen mit verschiedenen C-Raten.

Da die C-Rate anhand der Kapazität der Elektrode bestimmt wird und die Elektroden je nach Silizium-Gehalt unterschiedliche Kapazitäten aufweisen, ist bei gleicher C-Rate der angelegte Strom zwischen den Proben unterschiedlich. Um in Abhängigkeit der Stromstärke die Schichtdicke zu bestimmen, wurden die Elektroden jeweils mit gleicher Stromstärke zyklisiert und anschließend die XPS-Daten analog zur Bestimmung der Schichtdicke ausgewertet. Die verwendeten Stromstärken wurden auf Basis der verwendeten C-Raten ermittelt. Im Folgenden wird beispielhaft die Stromstärke angelehnt an der C-Rate von C/5 berechnet. Ausgehend von der jeweiligen theoretischen Kapazität aller hergestellten Elektroden, ergeben sich folgende Stromstärken:

$$372 \text{ mAh g}^{-1} (0\% \text{ Si}) \rightarrow C/5 \rightarrow 74,4 \text{ mA g}^{-1} \quad (13)$$

$$692,7 \text{ mAh g}^{-1} (10\% \text{ Si}) \rightarrow C/5 \rightarrow 138,54 \text{ mA g}^{-1} \quad (14)$$

$$1013,4 \text{ mAh g}^{-1} (20\% \text{ Si}) \rightarrow C/5 \rightarrow 202,68 \text{ mA g}^{-1} \quad (15)$$

$$1334,1 \text{ mAh g}^{-1} (30\% \text{ Si}) \rightarrow C/5 \rightarrow 266,82 \text{ mA g}^{-1} \quad (16)$$

Anschließend wurde daraus der Mittelwert gebildet $\rightarrow 170,61 \text{ mA g}^{-1}$. Die weiteren Stromstärken wurden analog bestimmt.

Somit ergeben sich folgende verwendete Stromstärken: $170,61 \text{ mA g}^{-1}$, $85,31 \text{ mA g}^{-1}$, $42,65 \text{ mA g}^{-1}$.

Abbildung 27 zeigt die Bestimmung der SEI-Schichtdicke bei gleicher Stromstärke nach jeweils zehn Zyklen. Die Messung mit einer Stromstärke von $170,61 \text{ mA g}^{-1}$ zeigt, dass die Probe mit 10% Si hier den größten Wert für die sp^2 -Durchlässigkeit aufweist (0,10) und demnach die SEI hier am dünnsten ist. Den geringsten Wert zeigt hier die Probe mit 30% Si. Dieser liegt bei ca. 0,02. Bei einer Stromstärke von $85,31 \text{ mA g}^{-1}$ zeigt die Probe mit 20% Si die dünnste SEI. Der Wert hierfür liegt bei ca. 0,09. Bei einer Stromstärke von $42,65 \text{ mA g}^{-1}$ fällt auf, dass hier die Graphitelektrode wieder den höchsten Wert für die sp^2 -Durchlässigkeit besitzt (ca. 0,085) und demnach die dünnste SEI aufweist. Auch hier lassen sich die Werte für 20% Si nur eingeschränkt diskutieren.

Der Unterschied bei der Formierung mit verschiedenen C-Raten ist, dass dort die Stromstärke anhand der Zeit ermittelt wird. Demnach werden die Zellen mit gleicher C-Rate innerhalb der gleichen Zeit zyklisiert und somit „verbringen“ sie die gleiche Zeit bei den Potentialen, an denen die Elektrolytzersetzung stattfindet und sich die SEI bildet (zwischen 1 und 0,5 V vs. Li/Li⁺). Bei der Formierung mit gleicher Stromstärke ist die Geschwindigkeit beim Zyklisieren unterschiedlich und somit durchlaufen die verschiedenen Zellen die Potentiale unterschiedlich schnell. Wie oben beschrieben, wurden die Stromstärken anhand der verwendeten C-Raten sowie den jeweiligen theoretischen Kapazitäten bestimmt. Anschließend wurde daraus der Mittelwert gebildet und dieser dann für alle Zellen verwendet. Die Stromstärke von $170,61 \text{ mA g}^{-1}$ ist an der C-Rate von C/5 angelehnt. Es ergibt sich daraus, dass die Zelle mit 0% Si am schnellsten zyklisiert wird und die Zelle mit 30% Si am langsamsten. Demnach durchläuft die reine Graphitelektrode die Potentiale, bei den die SEI gebildet, wird am schnellsten. Aus der Abbildung 27 ist erkennbar, dass bei der Stromstärke von $170,61 \text{ mA g}^{-1}$ die reine Graphitelektrode eine dickere SEI besitzt als die Elektrode mit 10% Si. Die Vermutung ist hier, dass die Elektrode mit 10% Si bei der angelegten Stromstärke so schnell geladen wird, so dass die Elektrolytzersetzung nicht so stark ausgeprägt ist. Da die Zykliergeschwindigkeiten bei 20% und 30% Si kleiner sind, werden demnach hier dickere SEIs erhalten. Bei der Probe mit 30% Si zeigt sich sehr deutlich, dass hier die dickste SEI gebildet wird, da der Wert für die sp^2 -Durchlässigkeit hier am geringsten ist. Unter Berücksichtigung das die sp^2 -Durchlässigkeit bei 20% Si stärker fehlerbehaftet ist, wäre demnach die SEI bei der Stromstärke von $85,31 \text{ mA g}^{-1}$ bei der reinen Graphitelektrode am dünnsten. Auch hier lässt sich ein Trend zwischen den Si-haltigen Elektroden beobachten. Demnach nimmt die Dicke der SEI mit sinkendem Siliziumgehalt zu. Bei der Stromstärke von $42,65 \text{ mA g}^{-1}$ lässt sich bei den Si-haltigen Elektroden der gleiche Trend erkennen, wie bei den Proben mit einer Stromstärke von $170,61 \text{ mA g}^{-1}$. Auch hier zeigt die Elektrode mit 10% Si innerhalb der Si-haltigen Proben

den höchsten Wert für die sp^2 -Durchlässigkeit. Also liegt hier die dünnste SEI vor. Hier würden die gleichen Argumente wie bei den Proben mit $170,61 \text{ mA g}^{-1}$ zutreffen. Die Geschwindigkeit, mit der die Zellen hier zyklisiert werden, nimmt mit steigendem Si-Gehalt ab. Demnach verbringt die Zelle mit 30% Si die längste Zeit bei den Potentialen, bei denen die Elektrolytzersetzung stattfindet, was wiederum für eine dickere SEI sorgen würde.

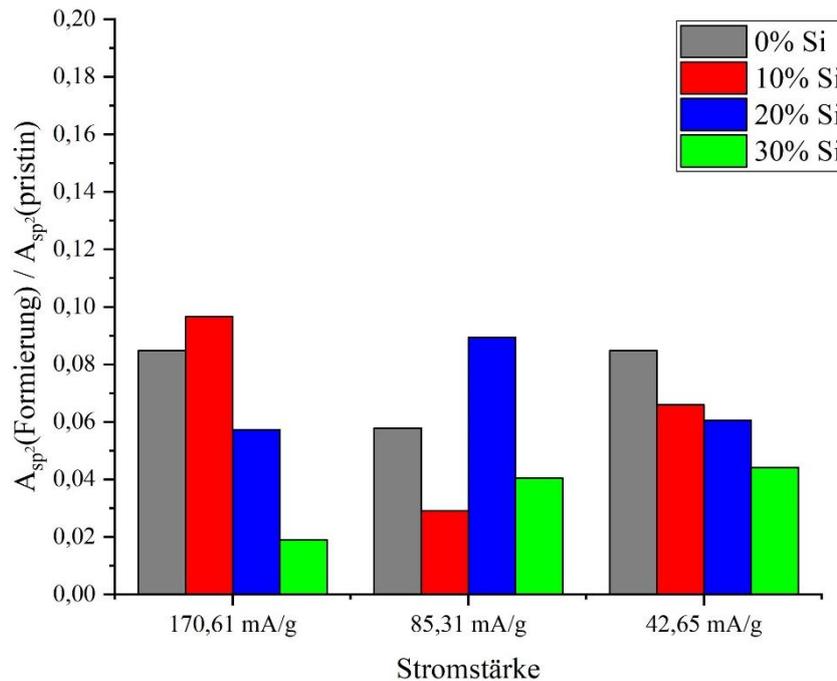


Abbildung 27: Bestimmung der SEI-Schichtdicke nach zehn Zyklen mit verschiedenen Stromstärken.

Wie bereits im Abschnitt 4.2 erklärt, gibt es neben dem sp^2 -Kohlenstoff noch das Silizium, das ausschließlich im Bulk vorhanden ist. Aus der Abbildung 22 ist zu sehen, dass nach den verschiedenen Formierungen ein Signal für das Silizium erhalten wird. Demnach lässt sich analog zu dem sp^2 -Peak der Si2p-Peak verwenden, um die SEI-Schichtdicke abzuschätzen. Auch hier wird das Verhältnis von $A(\text{Formierung})$ und $A(\text{pristin})$ gebildet. Zu beachten ist hier, dass ausschließlich die Si-haltigen Proben untersucht werden können. In Tabelle 6 sind die erhaltenen Flächen aus den XPS-Messungen der *pristinen* Elektroden aufgelistet. Auch hier wurde die Fläche fünf Mal bestimmt und anschließend der Mittelwert genommen. Da Silizium zwei Signale zeigt (elementares Silizium und Siliziumoxid), wird die Summe aus beiden Flächen für die Analyse verwendet. Die Fläche bei der Probe mit 10% Si ist demnach am geringsten, da die Probe am wenigsten Silizium beinhaltet. Der Wert bei 20% Si ist leicht geringer als bei 30% Si. Auch hier wurde ein stärkerer Unterschied zwischen den beiden Proben erwartet, was wiederum dafür spricht, dass die Probe mit 20% Si inhomogen ist.

Tabelle 6: Erhaltene Fläche des Silizium-Signals der *pristinen* Elektroden für 5 Messungen und der jeweilige Mittelwert.

Messung	A(Si2p) 10%Si	A(Si2p) 20%Si	A(Si2p) 30%Si
1	10790	25652	27148
2	9595	27234	27746
3	9243	27926	27742
4	9359	26179	27858
5	10241	27789	27955
Mittelwert	9845	26956	27689
Standardabweichung	±584	±896	±282

Analog zu der Bestimmung der sp^2 -Durchlässigkeit bei dem sp^2 -Signal ist in Abbildung 28 die Werte für die Durchlässigkeit von dem Si2p-Signal gezeigt. In (a) wurde die Si2p-Durchlässigkeit nach verschiedenen Zyklen mit einer C-Rate von C/10 ermittelt, (b) zeigt die Si2p-Durchlässigkeit nach 10 Zyklen bei verschiedenen C-Raten und (c) die Si2p-Durchlässigkeit nach 10 Zyklen bei verschiedenen Stromstärken. Auch hier ist die Si2p-Durchlässigkeit ein Indiz für die SEI-Dicke. Ein hoher Wert für die Durchlässigkeit, spricht für eine dünne SEI und umgekehrt. Bei (a) fällt auf, dass die SEI-Dicke mit steigender Zyklenzahl zunimmt, da die Si2p-Durchlässigkeit geringer wird. Nach einem Zyklus liegt der Wert für 10% Si bei ca. 0,24 und ist der höchste Wert der gesamten Messreihe. Demnach ist hier die SEI am dünnsten. Auch die Elektroden mit 20 und 30% Si zeigen eine relativ hohe Si2p-Durchlässigkeit (ca. 0,17 \rightarrow 20% Si; ca. 0,15 \rightarrow 30% Si). Dies lässt sich gut mit der sp^2 -Durchlässigkeit aus Abbildung 25 vergleichen. Auch da sind die Werte für die Durchlässigkeit nach einem Zyklus relativ hoch. Nach fünf Zyklen zeigen die Proben mit 10 und 30% Si eine dünnere SEI als die Probe mit 20% Si. Nach zehn Zyklen ist die SEI bei 20% Si am dünnsten und die SEI bei 10 und 30% Si ist ähnlich dick. Auch hier sind die Werte für 20% Si nur eingeschränkt zu betrachten. Es wird erwartet, dass die Schichtdicke im gleichen Bereich liegen sollte. Unter der Annahme, dass die Messung bei 20% Si stärker fehlerbehaftet ist, werden schwertpunktmäßig die Proben 10 und 30% Si in (b) diskutiert. Hier sind zehn Zyklen nach verschiedenen C-Raten gezeigt. Bei einer C-Rate von C/5 werden die höchsten Werte für die Si2p-Durchlässigkeit erhalten. Demnach wird bei dieser C-Rate die dünnste SEI erhalten. Der höchste Wert für die Si2p-Durchlässigkeit hat die Probe mit 10% Si (ca. 0,2) und den geringsten Wert hat die Probe mit 30% Si (ca. 0,06). Dieser Trend ist umgekehrt zum Trend ermittelt durch die sp^2 -Peak Intensität in Abbildung 26, da dort die Si2p-Durchlässigkeit bei 10% Si am geringsten ist und die Si2p-Durchlässigkeit bei 30% Si am höchsten. Bei der C-Rate von C/10 sind die erhaltenen

Werte im ähnlichen Bereich, was wiederum für eine vergleichbare SEI-Dicke sprechen würde. Bei einer C-Rate von $C/20$ zeigt sich der gleiche Trend wie bei $C/5$. Hier nimmt der Wert für die Si2p-Durchlässigkeit mit steigendem Si-Gehalt ab. Dies spricht dafür, dass die SEI bei 30% Si am dicksten ist. Auch bei den Proben mit gleicher Stromstärke (c) sind ähnliche Trends erkennbar. Hier sinkt ebenfalls die Si2p-Durchlässigkeit mit steigendem Si-Gehalt. Demnach ist auch hier die SEI bei der Probe mit 30% Si am dicksten. Dies ist vergleichbar mit der sp^2 -Durchlässigkeit aus Abbildung 27. Unabhängig von der C-Rate bzw. der Stromstärke lässt sich hier sagen, dass die Probe mit 30% Si in den meisten Fällen die dickste SEI aufweist. Dies würde wiederum für die Theorie sprechen, dass mit steigendem Si-Anteil die SEI dicker ist, da die mechanische Belastung mit höherem Siliziumgehalt stärker ist. Dies führt zu stärkeren Rissen in der SEI und zu mehr freigewordener Elektrodenoberfläche, wo wiederum Elektrolytzersetzung stattfinden kann.

Trotz der genannten Trends lassen sich bei der Si2p-Durchlässigkeit nur bedingt die gleichen Argumente wie bei sp^2 -Durchlässigkeit nennen. Vermutlich bilden sich während des Zyklierens lithiierte Si-Partikel, die nur teilweise oder gar nicht delithiiert werden. Demnach können sich weiterhin lithiierte Silizid-Verbindungen in der Elektrode befinden. Diese besitzen ein höheres Volumen als delithiiertes a-Si. Demnach wäre es denkbar, dass mittels XPS teilweise lithiiertes Silizium mitgemessen wurde, da aufgrund des hohen Volumens das Silizid „näher“ an der Oberfläche wäre. Dies könnte zu einer Verfälschung der Werte für die Si2p-Durchlässigkeit führen. Bei der Messung des sp^2 -Signals kann dies vernachlässigt werden, da die Volumenänderung des lithiierten Graphits nicht groß ist (ca. 8%).^[112]

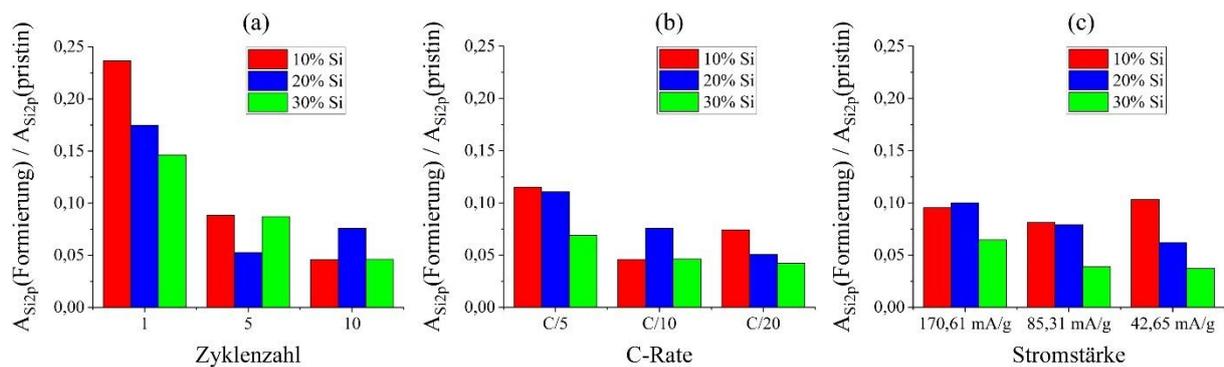


Abbildung 28: Bestimmung der SEI-Schichtdicke anhand des Si_{2p}-Signals. In (a) wird die Si_{2p}-Durchlässigkeit in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei einer C-Rate von C/10 gezeigt. In (b) sind 10 Zyklen nach verschiedenen C-Raten dargestellt und in (c) sind 10 Zyklen nach verschiedenen Stromstärken gezeigt.

Als Vergleich wurde die Formierung ebenfalls mit Zugabe von 10% FEC durchgeführt. Auch hier wird die SEI-Schichtdicke wie oben beschrieben analysiert. Da bei Zugabe von FEC die SEI eine andere Zusammensetzung aufweist, werden zuerst die XPS Spektren diskutiert. Abbildung 29 zeigt die C1s Spektren der Elektroden nach zehn Zyklen mit einer C-Rate von C/10. In (a) sind die verschiedenen Elektroden, die in LP30 mit Zugabe von 10 vol% FEC zyklisiert wurden, dargestellt. Als direkten Vergleich sind in (b) die Elektroden ohne FEC gezeigt. Diese Spektren wurden bereits weiter oben diskutiert. Alle Spektren wurden auf den CC/CH Peak bei 285 eV referenziert. Wie bei den Proben ohne FEC wird auch bei den Proben mit FEC bei jeder Elektrode ein deutliches sp²-Signal erhalten. Dieses kommt bei einer Bindungsenergie von ca. 283,5 eV. Auch hier ist die Hauptkomponente der SEI der CC/CH-Peak bei 285 eV. Dieser lässt sich bei jeder Elektrode finden und ist überall der intensivste Peak. Bei einer Bindungsenergie von ca. 286,5 eV zeigt sich ein Peak, der auf eine C-O-Komponente schließen lässt und ist ebenfalls in jedem Spektrum zu sehen. Ebenfalls in jedem Spektrum ersichtlich ist die C=O Komponente bei ca. 288 eV. Hier wird eine weitere Komponente vermutet. Bei der Zersetzung von FEC wird ebenfalls eine C-F-Komponente generiert, jedoch liegt die Bindungsenergie im gleichen Bereich wie bei der C=O-Komponente und es ist nicht möglich, diese voneinander zu trennen.^{[83], [84]} Der Peak bei ca. 289 eV kann einer Carboxylgruppe zugeordnet werden und das Signal bei ca. 290 eV deutet auf eine Karbonatspezies wie Li₂CO₃ oder Alkylcarbonat hin. Die beschriebenen Komponenten tauchen in beiden Messreihen auf, jedoch sind die Intensitäten teilweise unterschiedlich. Der sp²-Peak ist bei den FEC haltigen Proben intensiver als bei den reinen LP30 Elektroden. Dies deutet darauf hin, dass durch Verwendung von FEC eine dünnere SEI gebildet wird, was mit der Literatur übereinstimmt.^[87] Weiterhin ist zu erkennen, dass die C=O-Komponente bei den FEC basierten Elektroden deutlich intensiver ist als bei den Proben mit LP30. Wie oben bereits erwähnt, werden in diesem Bereich zwei Komponenten vermutet. Zum einen eine C=O

Verbindung und zum anderen eine C-F Verbindung. Dies würde die höhere Intensität in (a) erklären. Weiterhin wird in (a) bei einer höheren Bindungsenergie ein weiteres Signal erhalten. Dieses Signal kann dem Poly(VC) zugeordnet werden und wird in verschiedenen Literaturstellen beschrieben. [82], [85], [84], [113]

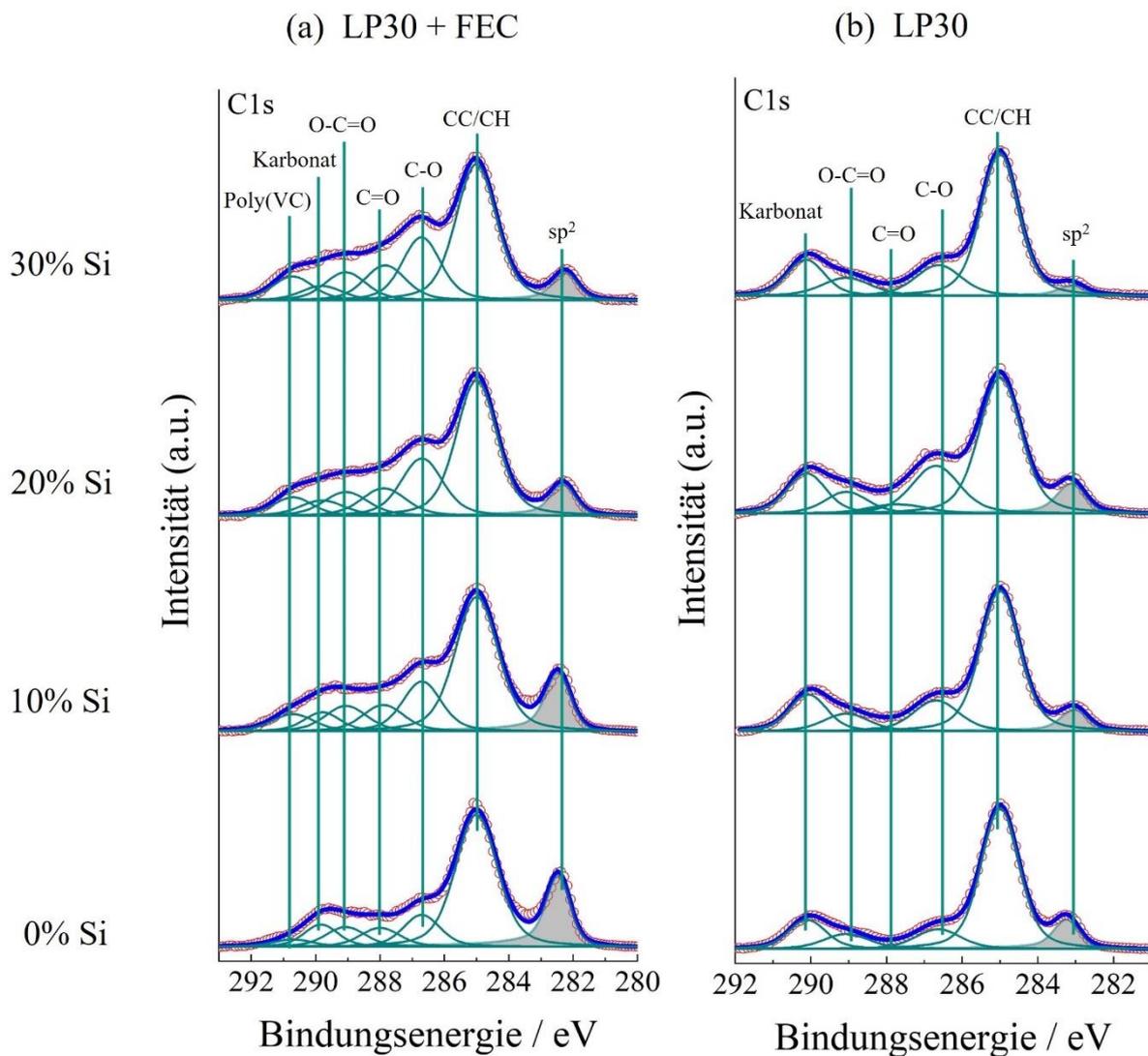


Abbildung 29: C1s Spektren nach zehn Zyklen mit einer C-Rate von C/10. In (a) LP30 mit Zugabe von 10 vol% FEC und in (b) ausschließlich mit LP30.

In der Abbildung 30 sind die O1s Spektren der beiden Messreihen dargestellt. Auch hier wird in (a) neben den bekannten SEI-Komponenten ein weiteres Signal für Poly(VC) bei einer Bindungsenergie von ca. 534 eV erhalten. [82] Des Weiteren fällt auf, dass für alle Proben mit FEC ein Signal für Li₂O erhalten wird, welches ebenfalls eine SEI-Komponente ist. [64]

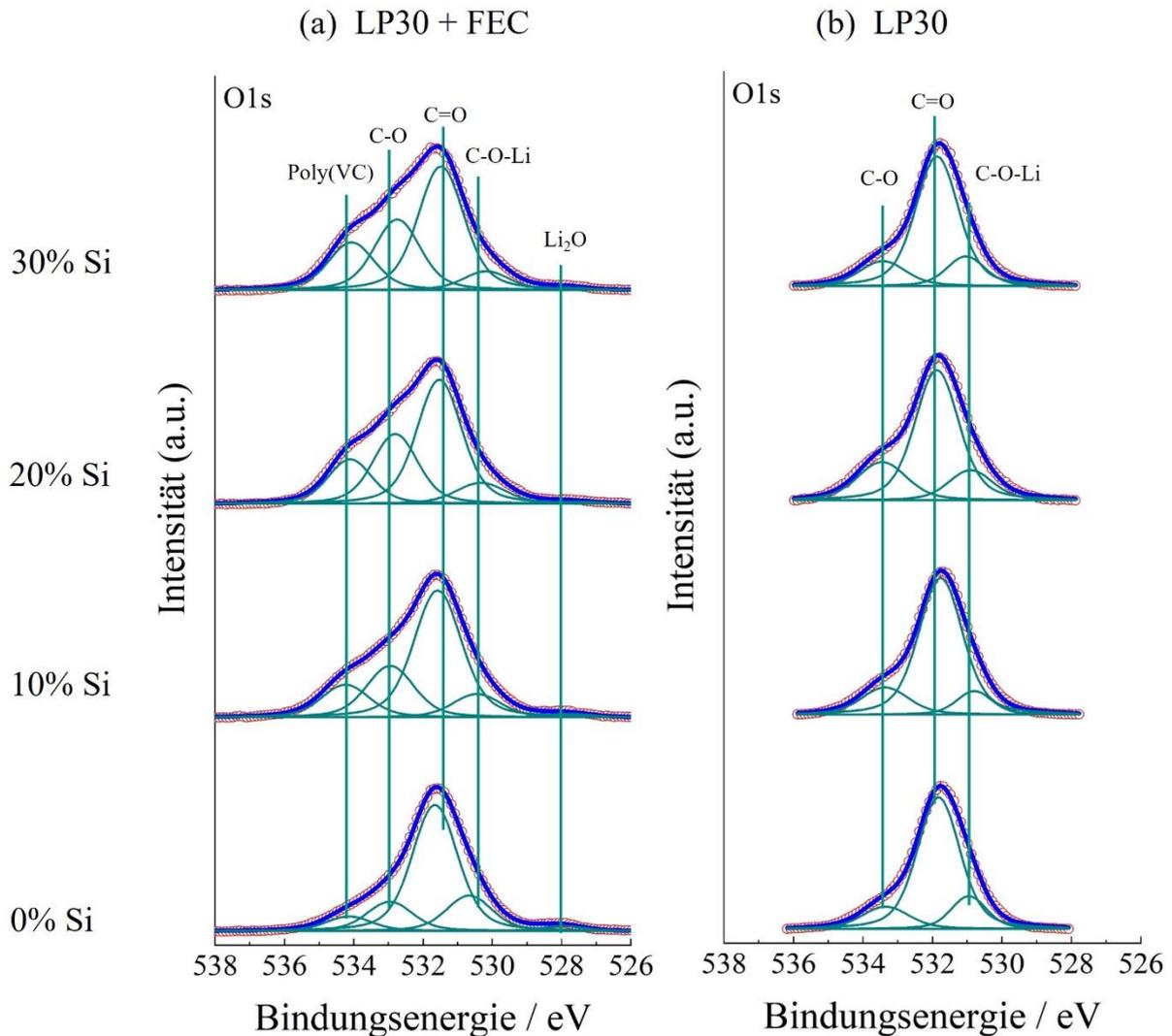


Abbildung 30: O1s Spektren nach zehn Zyklen mit einer C-Rate von C/10. In (a) LP30 mit Zugabe von 10 vol% FEC und in (b) ausschließlich mit LP30.

Auch für die Elektroden mit FEC wurde die sp^2 - sowie die Si2p-Durchlässigkeit bestimmt und die Ergebnisse sind in Abbildung 31 zu sehen. In (a) ist die sp^2 - Durchlässigkeit dargestellt und in (b) die Si2p- Durchlässigkeit. Gezeigt wird die Durchlässigkeit nach 10 Zyklen mit einer C-Rate von C/10 sowie mit einer Stromstärke von $85,31 \text{ mA g}^{-1}$. Als Vergleich ist jeweils die Messreihe der Elektroden mit reinem LP30 dargestellt (grauer Kasten). Bei der sp^2 -Durchlässigkeit in (a) ist bei der C-Rate von C/10 ein deutlicher Trend erkennbar. Hier weist die reine Graphitelektrode den höchsten Wert auf (ca. 0,12) und besitzt demnach die dünnste SEI. Die Durchlässigkeit bei den siliziumhaltigen Elektroden sinkt mit steigendem Si-Gehalt. Bei 10% Si beträgt die Durchlässigkeit ca. 0,12, bei 20% Si ca. 0,075 und bei 30% Si ca. 0,05. Demnach ist die SEI bei der Elektrode mit 30% Si am dicksten. Unter der Annahme, dass die

Messung bei 20% Si stärker fehlerbehaftet ist, werden auch hier schwertpunktmäßig die Proben 10 und 30% Si diskutiert.

Demnach lässt sich zwischen den siliziumhaltigen Elektroden bei der Messreihe mit der Stromstärke von $85,31 \text{ mA g}^{-1}$ der gleiche Trend erkennen wie bei der C-Rate von C/10. Die Graphitelektrode hat hier einen leicht geringeren Wert als die Elektrode mit 10% Si (ca. 0,11 bei 0% Si, ca. 0,12 bei 10% Si). Auch hier lässt sich die Zunahme der SEI-Dicke mit steigendem Si-Gehalt mit der stärkeren mechanischen Belastung erklären. Da diese mit größerem Si-Gehalt erhöht ist, wird die SEI während des Zyklierens stärker aufgerissen und somit kann weitere Elektrolytzersetzung an freien Elektrodenoberflächen stattfinden. Weiterhin fällt auf, dass bei den Proben mit FEC die Werte für die Durchlässigkeit deutlich höher liegen als bei den Proben ohne FEC. Demnach zeigt der Trend, dass die SEI, die sich mit FEC bildet, dünner ist als die mit LP30. In (b) ist die Si2p- Durchlässigkeit gezeigt. Die Proben mit FEC zeigen den gleichen Trend unabhängig davon, ob mit gleicher C-Rate oder mit gleicher Stromstärke formiert wurde. In beiden Fällen zeigt die Probe mit 10% Si die höchste Durchlässigkeit (ca. 0,15 bei C/10 und ca. 0,125 bei $85,31 \text{ mA g}^{-1}$). Die Werte für 20 und 30% Si liegen im Bereich zwischen 0,08 und 0,1. Die Werte für die Si2p-Durchlässigkeit müssen vorsichtig behandelt werden, denn auch hier wäre es möglich, dass bei der XPS-Messung lithiiertes Silizid die Si2p-Fläche verfälscht. Dennoch ist auch hier deutlich erkennbar, dass die SEI mit FEC-Zugabe dünner ist als die SEI mit reinem LP30.

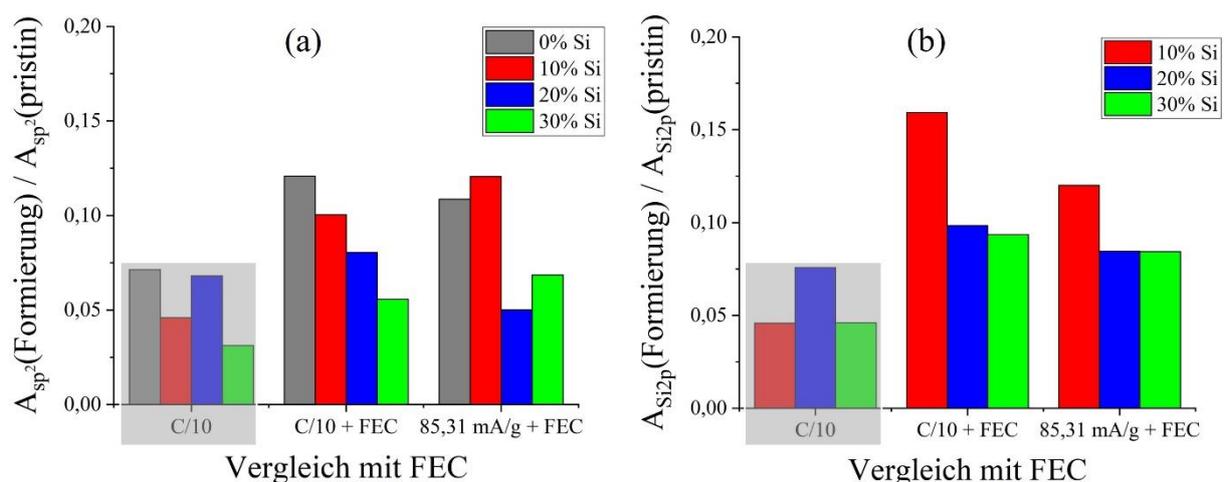


Abbildung 31: Bestimmung der SEI-Schichtdicke mit FEC nach zehn Zyklen mit C/10 sowie mit einer Stromstärke von $85,31 \text{ mA/g}$. In (a) ist die sp^2 - Durchlässigkeit dargestellt und in (b) die Si2-Durchlässigkeit.

Die vorgelegte XPS Studie zeigt deutlich, dass es möglich ist, durch Bestimmung des Flächenverhältnis von $sp^2_{(\text{formiert})}/sp^2_{(\text{pristin})}$ die SEI-Dicke zwischen verschiedenen Elektrodenzusammensetzungen abzuschätzen. Hierbei muss beachtet werden, dass ein eindeutiges Bulk-Signal in den XPS-Messungen nach der Formierung erhalten werden muss. Neben einigen Ausnahmen zeigen die Daten einige Trends. Zum einen lässt sich feststellen, dass die Graphitelektrode in der Regel die dünnste SEI aufweist. Weiterhin zeigt sich in den meisten Fällen, dass die SIE mit steigendem Si-Gehalt dicker ist. Dies folgt (wie bereits oben beschrieben) aus der höheren mechanischen Belastung während des Zyklierens. Außerdem zeigt sich deutlich, dass die gebildete SEI bei Zugabe von FEC dünner ist im Vergleich zu der SEI, die nur mit LP30 gebildet wurde. Auch die Bestimmung des Flächenverhältnis zwischen $Si2p_{(\text{formiert})}/Si2p_{(\text{pristin})}$ kann für die Bestimmung herangezogen werden. Jedoch muss hier beachtet werden, dass weiteres lithiiertes Silizium den Wert für die Durchlässigkeit verfälschen würde.

Aus dem Vergleich zwischen der sp^2 - und der $Si2p$ -Durchlässigkeit fällt auf, dass in den meisten Fällen die $Si2p$ - Durchlässigkeit einen höheren Wert hat als die sp^2 -Durchlässigkeit. Dies deutet darauf hin, dass die SEI auf beiden Elektroden-Bestandteile (Graphit und Silizium) unterschiedlich dick ist. Da die Werte für die $Si2p$ - Durchlässigkeit höher sind, scheint die SEI, die sich auf den Siliziumpartikeln bildet, dünner zu sein als auf den Graphitpartikeln. Aufgrund der Möglichkeit, dass weiterhin lithiierte Siliziumpartikel vorhanden sind, lässt sich hier keine eindeutige Aussage treffen.

4.3 Langzeitmessung

In dem vorherigen Kapitel wurde die Formierung der Elektroden behandelt und es wurde untersucht, wie sich die SEI-Dicke mit steigendem Siliziumgehalt verhält. Dafür wurden die Zellen nach maximal zehn Zyklen gestoppt und mittels XPS untersucht. Im folgenden Kapitel werden die Langzeitmessungen diskutiert. Hierbei wird untersucht, wie sich der höhere Si-Anteil auf die Elektrodendegradation auswirkt. Für die Langzeitmessungen wurden die Zellen für 50 bzw. für 100 Zyklen zyklisiert. Alle Zellen sind mit einer C-Rate von C/10 zyklisiert worden. Zuerst wird untersucht, wie sich der Einfluss des *constant voltage* (CV) Schritts auf die Kapazität auswirkt und anschließend wird der Effekt von FEC auf Langzeitmessungen betrachtet. Im Anschluss wird die Charakterisierung der SEI nach 100 Zyklen mittels XPS vorgenommen. Danach werden REM-Querschnitte der Elektroden nach 100 Zyklen diskutiert.

4.3.1 Elektrochemische Messungen

Abbildung 32 (a) zeigt die Delithierungskapazität der verschiedenen Elektroden nach 50 Zyklen. Zu sehen ist der Vergleich zwischen CC (*constant current*) und CCCV (*constant current-constant voltage*). Die ausgefüllten Punkte zeigen die Zellen mit CC, die halbausgefüllten Punkte die Zellen mit CCCV. Bei dem CV-Schritt wird das Lithierungspotential für eine bestimmte Zeit gehalten oder bis der angelegte Strom unter einen festgelegten Wert abfällt. Durch den CV-Schritt soll eine vollständige Lithierung erzielt werden. Pro Elektrodenzusammensetzung sind jeweils zwei Zellen zyklisiert worden. Die Graphitelektroden (0% Si) wurden nur im CC Modus getestet, da hier eine vollständige Lithierung ohne CV Schritt gegeben ist. In Tabelle 7 ist die theoretische Kapazität sowie die Lithierungs- und Delithierungskapazität und die Coulomb-Effizienz (CE) nach dem ersten Zyklus zu sehen. Weiterhin ist die jeweilige Endkapazität nach 50 Zyklen aufgelistet.

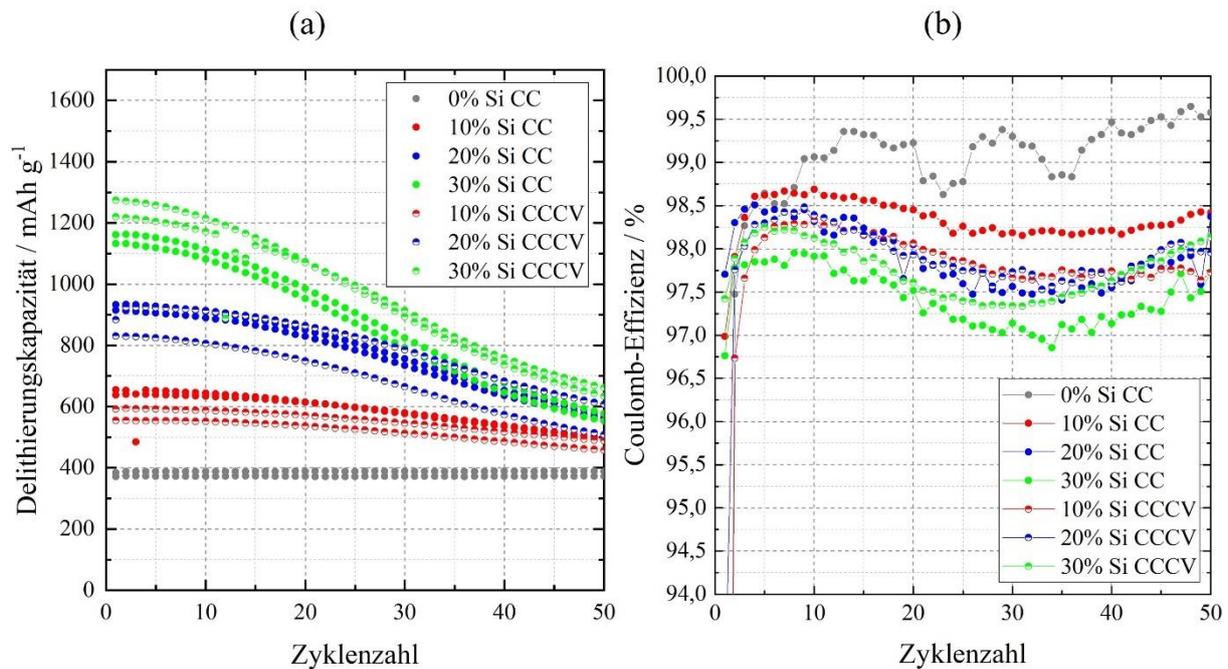


Abbildung 32: Delithierungskapazität der verschiedenen Elektroden über 50 Zyklen (a) sowie die dazugehörige Coulomb-Effizienz (b). Die ausgefüllten Punkte sind die Zellen mit *constant current*, die halbausgefüllten Punkte die Zellen mit *constant current – constant voltage*-Schritt.

Tabelle 7: Theoretische Kapazität, Lithierungs- sowie Delithierungskapazität und Coulomb-Effizienz nach dem ersten Zyklus.

Aktivmaterial	Si:Gr (0:100)	Si:Gr (10:90)	Si:Gr (20:80)	Si:Gr (30:70)
Theoretische Kapazität / mAh g^{-1}	372	692,7	1013,4	1334,1
Lithierungskapazität 1. Zyklus / mAh g^{-1}	456	760 (CC) 736 (CCCV)	1080 (CC) 1039 (CCCV)	1348 (CC) 1430 (CCCV)
Delithierungskapazität 1. Zyklus / mAh g^{-1}	371	637 (CC) 591 (CCCV)	915 (CC) 883 (CCCV)	1132 (CC) 1220 (CCCV)
Coulomb-Effizienz 1. Zyklus / %	97	96 (CC) 80 (CCCV)	97 (CC) 92 (CCCV)	96 (CC) 85 (CCCV)
Delithierungskapazität nach 50 Zyklen / mAh g^{-1}	370	496 (CC) 487 (CCCV)	576 (CC) 607 (CCCV)	577 (CC) 661 (CCCV)

Wie in der Abbildung 32 zu erkennen ist, zeigen die reinen Graphitelektroden (0% Si) wie erwartet einen stabilen Verlauf über 50 Zyklen. Die Delithierungskapazität liegt hier bei ca. 370 mA g^{-1} , was mit der theoretischen Kapazität übereinstimmt. Die CE liegt nach dem ersten

Zyklus bei 97% (siehe Tabelle 7) und pendelt sich dann bei ca. 99% ein. Der Unterschied in der CE im ersten Zyklus lässt sich auf die Bildung der SEI zurückführen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Erhöhung des Si-Anteils zu einer signifikanten Steigerung der Kapazität führt. In Rot sind die Zellen mit 10% Si, in Blau mit 20% Si und in Grün mit 30% Si dargestellt. Aus der Tabelle 7 ist zu erkennen, dass die Lithiierungs- und Delithiierungskapazität für alle Komposite nach dem ersten Zyklus nahe der theoretischen Kapazität liegt. Signifikante Unterschiede zwischen CC und CCCV lassen sich hier nicht feststellen. Bei 10% Si ist zu erkennen, dass die Zellen vorerst einen stabilen Verlauf bis ca. 10 Zyklen aufweisen, wobei die Zellen, die mit dem CCCV-Protokoll getestet wurden, eine leicht geringere Kapazität aufweisen. Die Kapazität nach zehn Zyklen beträgt hier zwischen ca. 550 mAh g⁻¹ und ca. 650 mAh g⁻¹. Ab dem zehnten Zyklus stellt sich ein kontinuierlicher irreversibler Kapazitätsverlust ein. Von Zyklus zu Zyklus nimmt die Kapazität stetig ab. Dieses Verhalten ist bereits in der Literatur bekannt, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben. Aufgrund der mechanischen Beanspruchung durch die Volumenarbeit während der Lithiierung und Delithiierung kommt es zu Elektrodendegradation. Die Endkapazität nach 50 Zyklen beträgt bei 10% Si ca. 500 mAh g⁻¹. Die Zellen mit 20% Si zeigen einen ähnlichen Verlauf, wobei die Degradation hier schneller eintritt. Die Lithiierungskapazität nach dem ersten Zyklus liegt zwischen ca. 1040 und 1080 mAh g⁻¹ Delithiierungskapazität zwischen ca. 880 und 915 mAh g⁻¹. Auch hier lassen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen CC und CCCV feststellen. Eine erkennbare Degradation beginnt hier bereits nach fünf Zyklen und nimmt stetig zu bis zu einer Endkapazität von ca. 580-600 mAh g⁻¹. Auch die Zellen mit 30% Si zeigen einen ähnlichen Verlauf. Hier beginnt die Degradation bereits in den ersten Zyklen und nach 50 Zyklen stellt sich eine Delithiierungskapazität zwischen ca. 580 und 660 mAh g⁻¹ ein. Interessanterweise liegt die Endkapazität von 20 und 30% Si im ähnlichen Bereich. Dies liegt daran, dass die Degradation bei einem Si-Gehalt von 30% sehr stark ausgeprägt ist, was sich durch einen hohen irreversiblen Kapazitätsverlust während des Zyklierens zeigt. Der prozentuale Kapazitätsverlust nach 50 Zyklen beträgt für 10%: zwischen 20 und 25%, bei 20% Si zwischen 35 und 40% und bei 30% Si ca. 50%. Hier steigt der prozentuale Kapazitätsverlust mit höherem Si-Anteil an.

In (b) der Abbildung 32 ist der CE-Verlauf über die 50 Zyklen dargestellt. Jedoch ist hier festzuhalten, dass die Verwendung eines CV-Schritts keinen Einfluss auf das Zyklierverhalten zeigt. Durch den CV-Schritt sollte die vollständige Lithiierung des Siliziums ermöglicht werden, da die Bildung der Li₁₅Si₄-Phase kinetisch langsam abläuft.^{[13], [114], [115]} Hier sollte

untersucht werden, ob die gewählte C-Rate von C/10 einen Einfluss auf die vollständige Lithiierung des Siliziums hat. Dies konnte jedoch nicht festgestellt werden. Demnach lässt sich das Silizium mit einer C-Rate von C/10 vollständig lithieren. Schott *et al.* untersuchten das Zyklierverhalten von SiGr-Komposite mit einem Si-Gehalt von 5%. Sie untersuchten die Abhängigkeit von CC und CCCV bei verschiedenen Lithiierungspotenzialen und konnten zeigen, dass es bei einem Potenzial von 0,05 V vs Li/Li⁺ keinen Unterschied zwischen den Zellen gibt.^[48] In der vorliegenden Arbeit beträgt das Lithiierungspotenzial 0,01 V vs Li/Li⁺, was mit dem Potenzial von Schott *et al.* verglichen werden kann. Da auch hier keine Unterschiede erkennbar sind, werden die weiteren Zellen ausschließlich mit CC zyklert.

Es ist außerdem in der CE zu erkennen, dass jede Zelle (ausgenommen von 0% Si) ein Minimum nach ca. 30 Zyklen aufweist. Dieses Verhalten wird weiter untersucht. Hierfür werden die Zellen unter anderem für 100 Zyklen zyklert, um zu überprüfen, ob das Minimum weiterhin vorhanden ist. Außerdem wird analysiert, wie der Einfluss des FEC auf die Degradation ist.

In Abbildung 33 ist die Delithierungskapazität (a) sowie die Coulomb-Effizienz (b) der Zellen mit und ohne Zugabe von 10 vol.-% FEC dargestellt. Gezeigt ist der Verlauf über 100 Zyklen. Die theoretische Kapazität, die Lithierungs- und Delithierungskapazität sowie die Coulomb-Effizienz nach dem ersten Zyklus sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Aus der Tabelle lässt sich entnehmen, dass alle Elektroden die theoretische Kapazität nach dem ersten Zyklus erreichen.

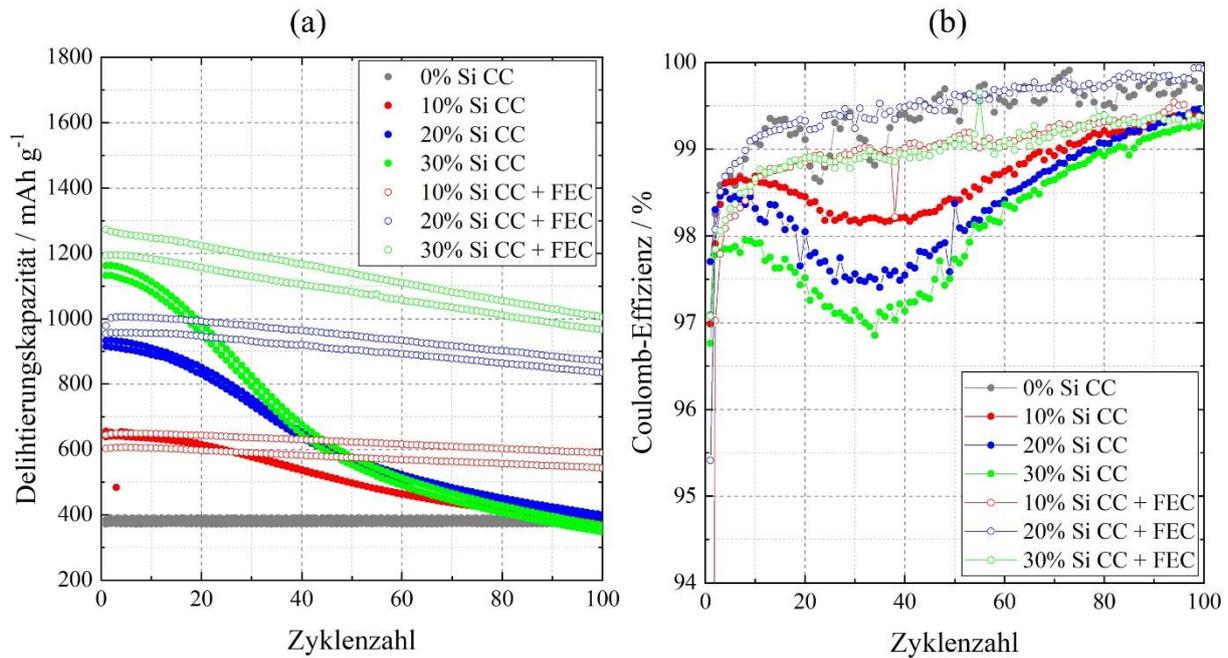


Abbildung 33: Delithierungskapazität der verschiedenen Elektroden über 100 Zyklen (a) sowie die dazugehörige Coulomb-Effizienz (b). Die ausgefüllten Punkte sind die Zellen mit constant current und LP30, die unausgefüllten Punkte sind die Zellen mit FEC.

Tabelle 8: Theoretische Kapazität, Lithierungs- sowie Delithierungskapazität und Coulomb-Effizienz nach dem ersten Zyklus.

Aktivmaterial	Si:Gr (0:100)	Si:Gr (10:90)	Si:Gr (20:80)	Si:Gr (30:70)
Theoretische Kapazität / mAh g ⁻¹	372	692,7	1013,4	1334,1
Lithierungskapazität 1. Zyklus / mAh g ⁻¹	456	760	1080	1348
	-	778 (FEC)	1176 (FEC)	1434 (FEC)
Delithierungskapazität 1. Zyklus / mAh g ⁻¹	371	637	915	1132
	-	643 (FEC)	977 (FEC)	1193 (FEC)
Coulomb-Effizienz 1. Zyklus / %	97	96	97	96
	-	97 (FEC)	95 (FEC)	97 (FEC)
Delithierungskapazität nach 100 Zyklen / mAh g ⁻¹	371	385	391	346
	-	589 (FEC)	869 (FEC)	966 (FEC)

Die Zellen ohne FEC zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Zellen in Abbildung 32. Auch hier zeigen die Zellen ohne FEC einen stabilen Verlauf in den ersten Zyklen. Nach einigen Zyklen stellt sich jedoch ein kontinuierlicher Kapazitätsverlust ein, wobei die Degradation mit

steigendem Si-Gehalt stärker ausgeprägt ist. Die Delithierungskapazität nach 100 Zyklen beträgt 385 mAh g^{-1} (10% Si), 391 mAh g^{-1} (20% Si) und 341 mAh g^{-1} (30% Si). Die Endkapazitäten liegen im Bereich der Graphitelektrode, was vermuten lässt, dass die Siliziumpartikel in den Elektroden keinen bzw. nur noch einen kleinen Beitrag zu der Kapazität leisten. Die Degradation bei einem Si-Gehalt von 30% Si ist so stark ausgeprägt, dass nach 100 Zyklen die Kapazität unter der reinen Graphitelektrode liegt. Demnach ist hier die mechanische Belastung so hoch, dass die Graphitpartikel ebenfalls beschädigt sind. Auch hier zeigt die CE (b) für die Zellen ohne FEC ein Minimum nach ca. 30 Zyklen, wobei die CE anschließend wieder steigt und sich bei ca. 99% einstellt. Weiterhin ist zu erkennen, dass das Minimum mit steigendem Si-Gehalt stärker ausgeprägt ist. Für 10% Si fällt das Minimum auf einen Wert von ca. 98%, für 20% Si auf ca. 97,5% und für 30% Si auf ca. 97%. Dieses Phänomen wird ebenfalls in der Literatur beschrieben.^[51] Das Minimum ist abhängig von dem irreversiblen Kapazitätsverlust, da dieser bei steigendem Si-Gehalt ebenfalls höher ist. Die Vermutung ist, dass der Kapazitätsverlust am Anfang des Zyklisierens so stark ausgeprägt ist, dass sich vermehrt inaktives Material (oder totes Aktivmaterial) bildet. Das tote Aktivmaterial ist elektrisch isoliert und hat keinen Beitrag zu der Gesamtkapazität. Dies hat negative Auswirkung auf die CE. Nach einer bestimmten Zyklenzahl ist der irreversible Kapazitätsverlust nicht mehr so stark und es bildet sich weniger inaktives Material. Da die Delithierungskapazität nach 100 Zyklen im Bereich der reinen Graphitelektrode liegt, wird vermutet, dass ausschließlich Graphit zu der Gesamtkapazität beiträgt, während das Silizium keinen Beitrag mehr leistet.

Um zu überprüfen, wie FEC sich auf das Zyklieverhalten auswirkt, sind in der Abbildung als direkter Vergleich die FEC-basierten Zellen mitaufgeführt. Die Parameter für die elektrochemischen Messungen sind identisch. In jeder Zelle werden 10 vol.% FEC verwendet, d.h. der Additiv-Anteil wurde nicht mit dem Si-Anteil in der Elektrode skaliert, um auch hier den direkten Einfluss des Siliziums zu ermitteln. Aus Abbildung 33 lässt sich deutlich erkennen, dass die Zugabe von FEC die Stabilität der Zellen deutlich verbessert. Die Lithierungs- und Delithierungskapazitäten nach dem ersten Zyklus lassen sich der Tabelle 8 entnehmen. Es ist zu erkennen, dass diese im gleichen Bereich wie bei den Zellen ohne FEC liegen. Nach 100 Zyklen beträgt die Kapazität der Zellen 589 mAh g^{-1} (10%Si), 869 mAh g^{-1} (20%Si) und 966 mAh g^{-1} (30%Si). Die Coulomb-Effizienz steigt relativ schnell auf 99% und hat einen stabilen Verlauf über die gesamten 100 Zyklen. Hier wird kein Minimum erhalten. Dies spricht dafür, dass die Elektroden-Degradation durch FEC deutlich verringert wird. Es ist jedoch anzumerken, dass in bestimmten Fällen das Minimum auch mit Zugabe von FEC beschrieben

wird.^[51] In der Arbeit von Wetjen *et al.* werden 5% FEC eingesetzt, was dennoch zu einer starken Degradation der Zellen führt. Jung *et al.* untersuchten den Verbrauch von FEC an SiGr Kompositen in Abhängigkeit der FEC-Menge.^[116] Sie zeigten, dass sich bei 1% und 5% FEC ebenfalls ein Minimum in der Coulomb-Effizienz einstellt. Ab einer Zugabe von 10% FEC, ist kein Minimum mehr zu beobachten.

In dieser Arbeit zeigt sich bei 10 % FEC im Elektrolyten eine deutlich verbesserte Zyklen-Stabilität, eine gewisse Degradation ist jedoch weiterhin zu beobachten. Auch hier lässt sich zeigen, dass der irreversible Kapazitätsverlust mit steigendem Si-Gehalt höher ist. Aus dem Vergleich zwischen den Zellen mit und ohne FEC zeigt sich, dass die Bildung von inaktivem Material deutlich verringert wird. Demnach liegt die Vermutung nahe, dass FEC nicht nur die initiale SEI-Bildung beeinflusst, sondern auch einen positiven Effekt auf die Stabilität der Gesamtelektrode ausübt und für eine beständigere Verknüpfung der Zellkomponenten sorgt.

Um den irreversiblen Kapazitätsverlust mit steigender Zyklenzahl genauer zu betrachten, ist in Abbildung 34 der akkumulierte Kapazitätsverlust in mAh g⁻¹ gezeigt. Berechnet wurde dieser nach Gleichung (17), wobei $Q_i^{\text{Lithiierung}}$ die Lithiierungskapazität bei einem bestimmten Zyklus und $Q_i^{\text{Delithiierung}}$ die Delithiierungskapazität darstellt.

$$\sum Q_{\text{irr}} = \sum_{i=1}^{100} \left(Q_i^{\text{Lithiierung}} - Q_i^{\text{Delithiierung}} \right) \quad (17)$$

Die Darstellung zeigt, dass $\sum Q_{\text{irr}}$ bei der reinen Graphitelektrode über die gesamte Zyklenzahl nicht stark ansteigt. Alle Elektroden haben einen Anfangswert von ~75-250 mAh g⁻¹ für die irreversible Kapazität, was sich auf die SEI-Bildung im ersten Zyklus zurückführen lässt. Der Anfangswert ist proportional zu dem Si-Gehalt. Da Silizium eine höhere spezifische Oberfläche besitzt, ist wahrscheinlich die Elektrolytzersetzung im ersten Zyklus mit steigendem Si-Gehalt höher. Dies zeigt sich ebenfalls in Abbildung 28 aus dem Abschnitt 4.2.1, da hier die Si2p-Durchlässigkeit nach dem ersten Zyklus mit steigendem Si-Gehalt kleiner wird, was für eine dünnere SEI spricht. Unabhängig von der Zugabe von FEC ist die Steigung in den ersten fünf Zyklen bei allen Elektroden identisch (außer für 0% Si), jedoch liegt der Wert $\sum Q_{\text{irr}_5}$ höher mit steigendem Si-Gehalt (~200 mAh g⁻¹ für 10% Si; ~300 mAh g⁻¹ für 20% Si; 350 mAh g⁻¹ für 30% Si). Ab dem Zyklus zehn nimmt die Steigung bei 30% Si ohne FEC deutlich stärker zu als für die Zelle mit FEC. Ähnliches Verhalten zeigt sich bei den anderen Zellen ab Zyklus 15 für 20% Si und ab Zyklus 25 für 10% Si. Demnach lässt sich hier feststellen, dass $\sum Q_{\text{irr}}$ in den ersten Zyklen einen ähnlichen Verlauf hat, unabhängig von der Additiv-Zugabe.

Nach 100 Zyklen unterscheiden sich die Werte $\sum Q_{irr}$ für die Elektroden ohne FEC deutlich voneinander (ca. 1000 mAh g⁻¹ für 10%, ca. 1500 mAh g⁻¹ für 20% and 2500 mAh g⁻¹ für 30%). Dieser Trend lässt sich ebenfalls für die Zellen mit FEC beobachten, aber interessanterweise ist der Wert für $\sum Q_{irr}$ für 10 und 20% Si sehr ähnlich, wohingegen der Wert für 30% Si stark abweicht. Bereits nach 20 Zyklen ist der Kapazitätsverlust für 30% Si ca. doppelt so hoch wie Kapazitätsverluste für 10 und 20% Si (ca. 800 mAh g⁻¹ für 30% and 300-400 mAh g⁻¹ für 10 and 20%). Nach 100 Zyklen betragen die Werte für 10 und 20% Si ca. 600 und für 30% Si liegt der Wert bei ca. 1500 mAh g⁻¹.

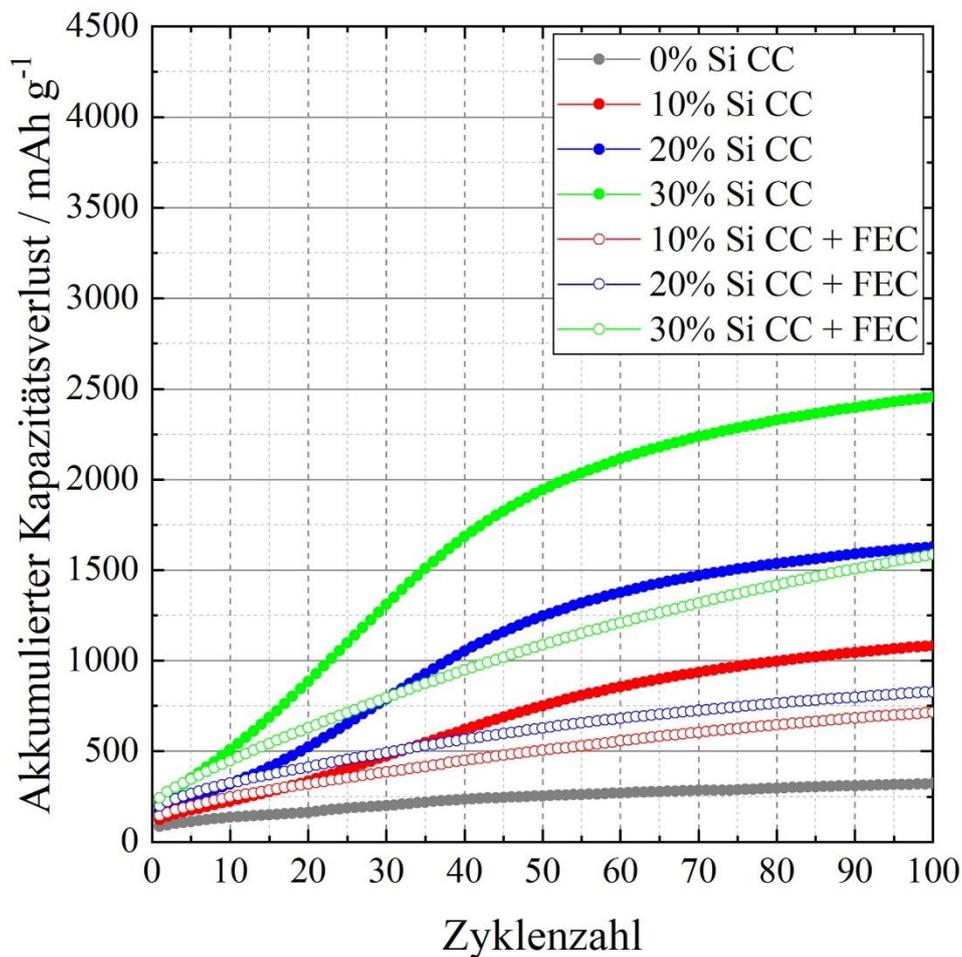


Abbildung 34: Akkumulierter Kapazitätsverlust aller Elektroden nach 100 Zyklen.

Die beobachteten Kapazitätsverluste aus der galvanostatischen Messung suggerieren, dass die SiGr-Elektroden zwei verschiedene Degradationsmechanismen durchlaufen. Da die Kapazität aller Si-basierten Elektroden sinkt und sich bei der Coulomb-Effizienz (Zellen ohne FEC) nach ca. 30 Zyklen ein Minimum ausbildet, scheint der erste Mechanismus unabhängig vom SiGr-Verhältnis zu sein. Ein solcher Degradationsmechanismus lässt sich auf die intrinsische Volumenänderung des Siliziums während des Zyklierens zurückführen. Durch das wiederholte

Laden/Entladen kommt es aufgrund der mechanischen Belastung zu Rissbildung, Pulverisierung und Partikelisolation des Aktivmaterials. Dadurch sinkt die Kapazität bei allen siliziumhaltigen Elektroden mit steigender Zyklenzahl. Auf der anderen Seite beeinflusst der Si-Gehalt erheblich den Kapazitätsverlust. Dies ist deutlich in der Darstellung des akkumulierten Kapazitätsverlustes zu erkennen (siehe Abbildung 34) und bestätigt die Beobachtung in der CE, da das Minimum mit steigendem Si-Gehalt stärker ausgeprägt ist. Die mechanische Belastung ist mit steigendem Si-Gehalt stärker ausgeprägt, was zu einer schnelleren Degradation der Elektrode führt. Wetjen *et al.* postulierten ebenfalls zwei Degradationsmechanismen.^[51] Auch in deren Arbeit zeigten die SiGr-Elektroden ein ähnliches Verhalten wie hier. Jedoch ist hier anzumerken, dass der Fokus der vorliegenden Arbeit ein anderer ist. Hier wird der direkte Einfluss des Siliziums auf die Degradation sowie auf die SEI betrachtet. In der Arbeit von Wetjen *et al.* wurde neben dem SiGr-Verhältnis ebenfalls die Menge an Binder sowie an *Carbon Fibers* verändert, um eine ähnliche spezifische Oberfläche zu erhalten. Trotz dieser experimentellen Unterschiede zwischen der vorliegenden Arbeit und der Arbeit von Wetjen *et al.*, lässt sich auch hier das Degradationsverhalten der SiGr-Elektroden durch zwei Mechanismen beschreiben.

Die oben beschriebenen Mechanismen können auch für die Zellen mit FEC angewendet werden, da hier ebenfalls deutlich die Degradation zu beobachten ist, auch wenn diese nicht so stark ausgeprägt ist. Weiter oben wurde bereits erwähnt, dass die Zugabe von FEC nicht nur die SEI beeinflusst, sondern auch für eine Gesamtstabilisierung der Elektrode sorgt. Um dies genauer zu betrachten ist in Abbildung 35 die differentielle Kapazität aller Elektroden (ausgenommen 0% Si) für ausgewählte Zyklen dargestellt. Die genaue Peak-Zuordnung und die Erklärung der ablaufenden Reaktionen wurden bereits für Abbildung 15 und in dem begleitenden Text diskutiert. In der folgenden Abbildung sind lediglich der Si-Lithiierungspeak bei ca. 0,25 V und der Delithiierungspeak bei ca. 0,4 V markiert. Links in der Abbildung ist der Verlauf ohne FEC dargestellt und rechts mit Zugabe von FEC, wobei in (a) 10% Si dargestellt ist, in (b) 20% Si und in (c) 30% Si. Es ist zu erkennen, dass die erhaltenen Peaks für Silizium und Graphit deutlich in allen Elektroden in den ersten Zyklen erkennbar sind. Die Intensität der Siliziumpeaks nimmt mit steigendem Si-Gehalt deutlich zu. Dies führt bei 20 und 30% Si teilweise zu einer Überlagerung mit den Graphitpeaks bei ca. 0,09 V. In der linken Spalte ist weiterhin zu erkennen, dass die Intensität der jeweiligen Siliziumpeaks von Zyklus zu Zyklus geringer wird. Dies lässt sich ebenfalls bei allen Elektroden beobachten. Bei allen Elektroden, unabhängig vom Si-Gehalt, sind die Si-Peaks nach ca. 60 Zyklen kaum noch zu erkennen und nach 100 Zyklen werden keine Si-Peaks mehr beobachtet. Dies bestätigt die Annahme aus der

Diskussion um Abbildung 33, dass das Silizium nach 100 Zyklen keinen Beitrag mehr zu der Kapazität leistet. Bei Zugabe von FEC (rechts in der Abbildung) ist zu erkennen, dass auch nach 100 Zyklen noch deutlich die Si-Peaks erkennbar sind. Die Intensität der Peaks sinkt jedoch leicht, was darauf hinweist, dass auch hier ein Teil des Siliziums inaktiv wird, was ebenfalls mit den reduzierten Endkapazitäten aus Abbildung 33 übereinstimmt.

Somit lässt sich festhalten, dass FEC einen wichtigen Beitrag zur Stabilität der Gesamtelektrode leistet und nicht nur für eine stabilere SEI sorgt. Eine Vermutung ist, dass die gebildete SEI mit FEC elastisch genug ist, um die Volumenarbeit des Siliziums während des Zyklierens aufzunehmen und die Elektrodenintegrität zu bewahren.

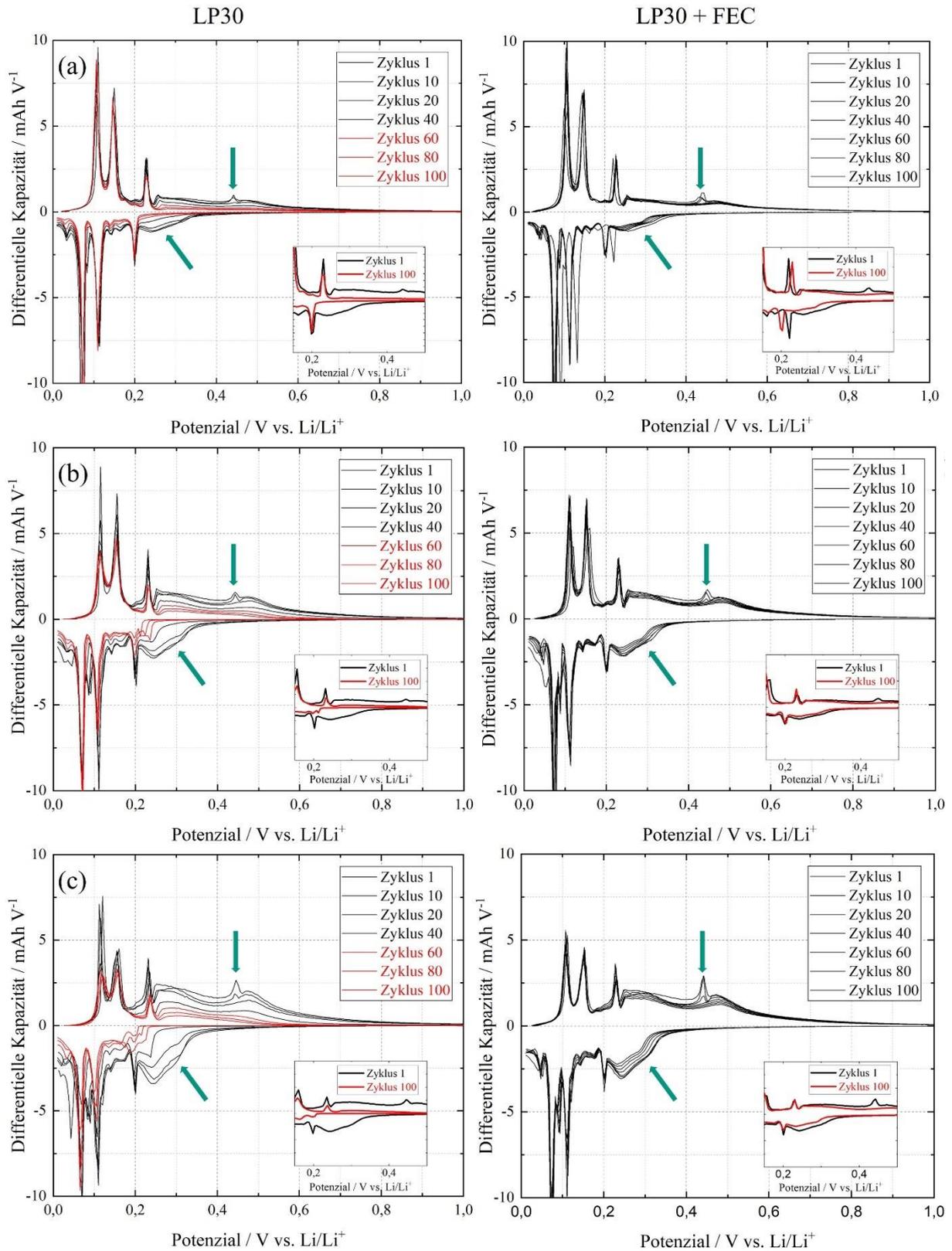


Abbildung 35: Differenzielle Kapazität der Elektroden im Verlauf von 100 Zyklen. Links ohne FEC, rechts mit FEC.

(a) 10% Si, (b) 20% Si, (c) 30% Si.

4.3.2 XPS Analyse und REM Querschnitte

Im folgenden Kapitel werden die XPS-Spektren der Si-basierten Elektroden nach 100 Zyklen (mit und ohne FEC) gezeigt. Diskutiert werden die Elemente C1s, O1s sowie F1s. Die Spektren der reinen Graphitelektrode (0% Si), weitere Spektren der Si-basierten Elektroden sowie die jeweilige Elementzusammensetzung sind im Anhang zu finden. Untersucht wird hierbei der Einfluss des Siliziums sowie der Einfluss von FEC auf die SEI-Zusammensetzung. Anschließend werden die REM-Querschnitte gezeigt und diskutiert. Hier wird der Einfluss von FEC auf die Elektrodenmorphologie analysiert.

In Abbildung 36 sind die C1s Spektren gezeigt. In (a) sind die Spektren mit FEC und in (b) ohne FEC gezeigt. Alle Spektren sind auf den CC/CH Peak (285 eV) referenziert. Es ist deutlich zu erkennen, dass der intensivste Peak bei allen Proben der der CC/CH-Gruppen bei 285 eV ist, welche eine Hauptkomponente der SEI darstellen.^{[84], [109]} Verglichen zu den *pristinen* Proben im Abschnitt 4.1 und den formierten Proben in Abschnitt 4.2.1 fällt auf, dass alle Spektren (ausgenommen des Spektrums mit 10% Si und FEC) keinen sp^2 -Peak zeigen. Dies spricht für eine SEI-Dicke von größer als 10 nm, da der sp^2 ausschließlich durch Graphit und Kohlefasern aus der Bulk-Elektrode hervorgerufen wird. Interessanterweise wird bei der Probe 10% Si mit FEC in dem Bereich ein sp^2 Signal erhalten. Dies spricht dafür, dass die Zugabe von FEC zu einem geringeren SEI-Wachstum führt, was bereits weiter oben sowie in der Literatur beschrieben wurde.^[82] Der Peak bei ca. 286,5 eV lässt sich zu einer C-O Bindung zuordnen und ist ebenfalls eine SEI-Komponente.^[109] Ein weiterer Peak bei 287,5 eV kommt durch eine C=O Gruppe zustande.^[109] In dem Abschnitt 4.2 und 4.2.1 tritt diese Verbindung nur in sehr geringen Konzentrationen auf, nach 100 Zyklen jedoch ist diese Komponente in einer deutlich höheren Menge vertreten. Bei den Proben mit FEC (a) wird bei dieser Bindungsenergie eine zusätzliche C-F Komponente beobachtet, da jedoch die Bindungsenergien für Kohlenstoff in diesen chemischen Umgebungen sehr ähnlich sind, ist es nicht möglich diese voneinander zu trennen. Bei höheren Bindungsenergien werden Carboxylgruppen (ca. 289 eV) und Karbonatgruppen (290 eV) wie zum Beispiel Li_2CO_3 beobachtet. Bei den Elektroden mit FEC wird zudem eine weitere Komponente bei höherer Bindungsenergie erhalten (ca. 291 eV), die Poly(VC) zugeordnet werden kann.^{[85], [82]}

Wie bereits in den Kapiteln 4.2 und 4.2.1 diskutiert zeigen die Spektren, dass die SEI innerhalb einer Messreihe die gleiche Zusammensetzung aufweist. Weiterhin lässt sich durch die Messung des sp^2 -Peaks bei der Probe mit 10% Silizium und FEC sagen, dass die Verwendung

von FEC eine dünnere SEI hervorruft, was sich mit der Analyse der sp^2 - sowie der $Si2p$ -Durchlässigkeit aus dem Abschnitt 4.2.1 deckt.

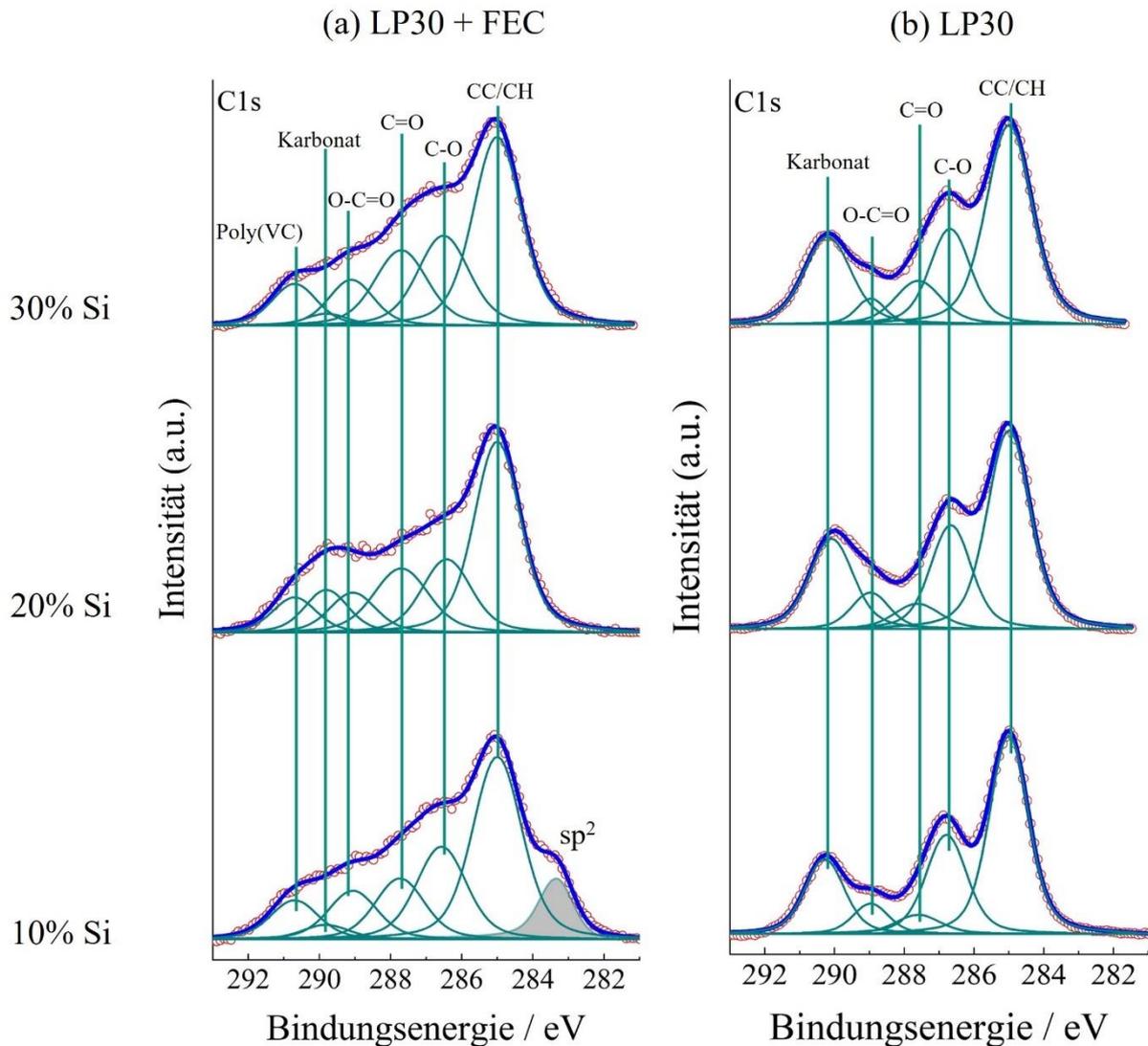


Abbildung 36: C1s Spektren nach 100 Zyklen für alle Si-basierten Elektroden. In (a) die die Spektren mit Zugabe von FEC dargestellt und in (b) nur mit LP30.

In Abbildung 37 sind die korrespondierenden O1s Spektren dargestellt. Die dominierende Komponente ist hier C=O bei einer Bindungsenergie von ca. 532 eV. Dieser Peak korrespondiert mit den Carbonyl- sowie der Karbonatgruppen der C1s Spektren und ist etwas intensiver als bei den LP30-basierten Elektroden. Der Peak bei kleinerer Bindungsenergie von ca. 531 eV lässt sich einer C-O-Li Komponente zuordnen und der Peak bei ca. 533 eV gehört zu der Komponente C-O. Analog zu den Daten aus Kapitel 4.2 wird ein weiterer Peak für die FEC-basierten Elektroden (a) erhalten. Der Peak bei ca. 534 eV lässt sich dem Poly(VC) zuordnen.

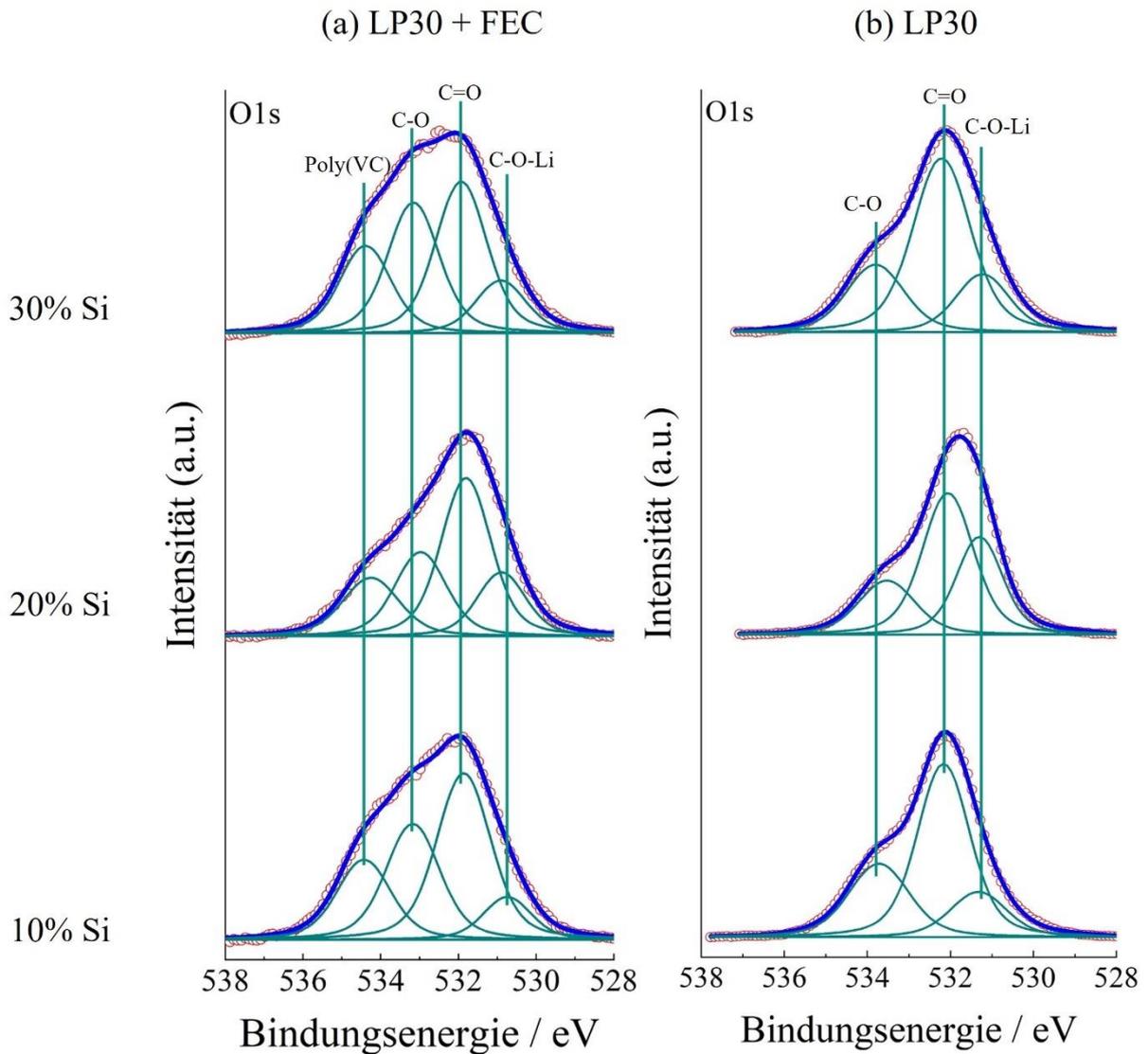


Abbildung 37: O1s Spektren nach 100 Zyklen für alle Si-basierten Elektroden. In (a) die die Spektren mit Zugabe von FEC dargestellt und in (b) nur mit LP30.

Abbildung 38 zeigt die F1s Spektren der Elektroden. Auch hier ist die Hauptkomponente LiF, welche bei ca. 685 eV auftaucht. Eine weitere Komponente kommt bei ca. 687 eV und lässt sich mit der Verbindung $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ zuordnen. Die beiden Komponenten sind Hauptbestandteile der SEI, die ebenfalls bereits ab den ersten Zyklen bereits gebildet werden (siehe Abschnitt 4.2 und 4.2.1). Bei den FEC-basierten Elektroden ist das Verhältnis der beiden Komponenten nahezu identisch, wohingegen bei den reinen LP30 Elektroden die Intensitätsverhältnisse variieren.

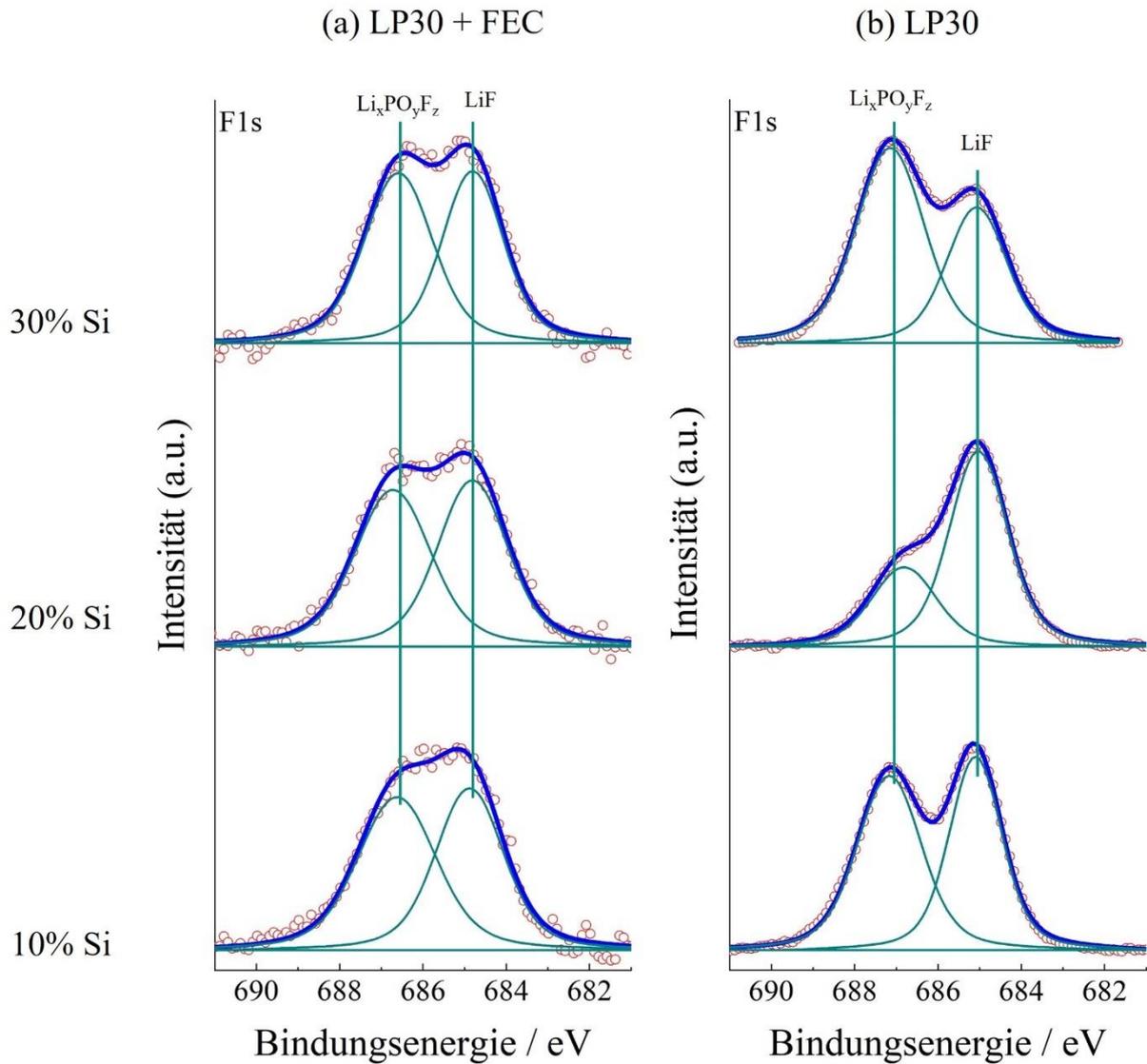


Abbildung 38: F1s Spektren nach 100 Zyklen für alle Si-basierten Elektroden. In (a) die die Spektren mit Zugabe von FEC dargestellt und in (b) nur mit LP30.

Zur weiteren Charakterisierung der Elektroden und wie sich das Additiv FEC auf die gesamte Elektrode auswirkt, wurden Elektrodenquerschnitte nach 100 Zyklen betrachtet. Aufgenommen wurde diese mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM). Als Referenz für eine Abschätzung, wie weit sich die gesamte Elektrodendicke verändert hat, dienen die jeweiligen *pristinen* Elektroden. Die Querschnitte wurden durch Ionenstrahlätzen mit Argon-Ionen hergestellt. Es ist zu beachten, dass die Elektroden nach dem Ätzen kurzen Luftkontakt hatten, was zu Nebenreaktionen zwischen der geätzten Oberfläche und Luftsauerstoff führen könnte. Da diese Nebenreaktionen die Elementarzusammensetzung der Oberfläche beeinflussen könnten (mehr Sauerstoff und Stickstoff), wurde auf EDX-Messungen verzichtet. Aus den Querschnitten werden die Elektrodendicken abgeschätzt und miteinander verglichen.

Abbildung 39 zeigt die Querschnitte der reinen Graphitelektrode. Der Ableiter (Kupfer) kann hier deutlich von der Elektrode unterschieden werden. In der *pristin* Elektrode (a) sind die Graphitpartikel deutlich zu sehen. Die Dicke der Elektrode beträgt ca. 6,5 μm . Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Elektrode nicht kompakt ist und teilweise Hohlräume zu sehen sind. Es wäre denkbar, dass die Hohlräume durch das Ionenätzen generiert wurden. Wird die *pristine* Elektrode mit der Elektrode nach 100 Zyklen verglichen (b), fällt auf das die Struktur beider Elektroden sehr ähnlich ist. Die Auswertung der Elektrodendicke ergab eine leichte Zunahme nach 100 Zyklen. Es lässt sich festhalten, dass auch nach 100 Zyklen die Grundstruktur der Graphitelektrode erhalten bleibt. Dies steht im Einklang mit dem Zyklieverhalten aus der Abbildung 33.

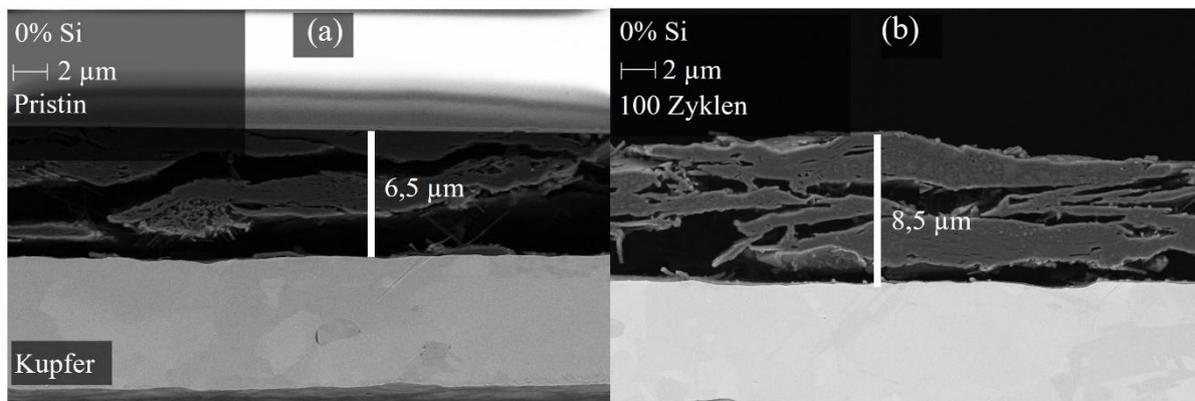


Abbildung 39: REM-Querschnitt der reinen Graphitelektrode. In (a) ist die *pristine* Elektrode gezeigt und in (b) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30.

Bei den Si-basierten Elektroden lassen sich deutliche Unterschiede feststellen. Abbildung 40 zeigt die Querschnitte der Elektrode mit 10% Silizium. Auch hier ist der Unterschied zum Ableiter deutlich erkennbar. Die Dicke der *pristin* Elektrode beträgt ca. 10 μm . Auch hier lassen sich die dunklen Graphitpartikel erkennen. Weiterhin lassen sich im unteren Bereich der *pristin* Elektrode (a) hellere Si-Agglomerate entdecken. Wird die Elektrode nach 100 Zyklen betrachtet (b), so fällt auf, dass die Elektrodendicke deutlich zugenommen hat. Sie beträgt hier schätzungsweise 17 μm . Weiterhin werden Risse und Hohlräume erhalten, die jedoch ebenfalls in der *pristin* Elektrode zu sehen sind. Diese könnten auch hier durch das Ionenätzen entstanden sein. Die Elektrode, die in LP30 + FEC zyklisiert wurde (c), zeigt nach 100 Zyklen kaum eine Vergrößerung der Elektrodendicke. Sie weist schätzungsweise eine Dicke von ca. 10,5 μm auf und liegt im gleichen Bereich wie die *pristine* Elektrode. Bei beiden zyklisierten Elektroden lassen sich die Graphitpartikel sowie die Siliziumagglomerate erkennen. Die Graphitpartikel in (c) sind jedoch größer und deutlicher zu sehen, da vermutlich die Graphitpartikel hier während des Zyklierens nicht so stark beschädigt wurden wie die

Graphitpartikel in (b). Der positive Effekt von FEC wird hier deutlich sichtbar. Zum einen nimmt die Elektrodendicke während des Zyklierens kaum zu und zum anderen scheinen die Partikel nach 100 Zyklen weitestgehend intakt zu sein. Dies zeigt sich ebenfalls in dem Zyklierverhalten aus Abbildung 33.

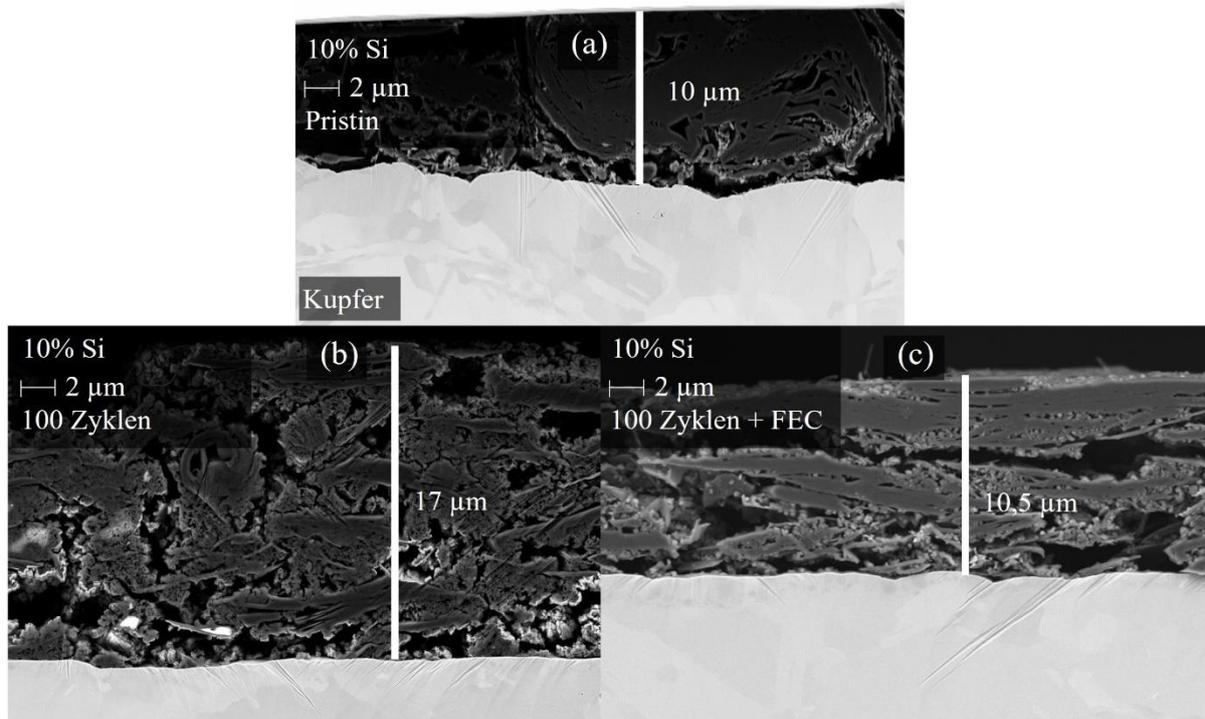


Abbildung 40: REM-Querschnitt der Elektrode mit 10% Si. In (a) ist die *pristine* Elektrode gezeigt, in (b) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30 und in (c) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30 + FEC.

In Abbildung 41 sind die REM-Aufnahmen von den Elektroden mit 20% Silizium dargestellt. In der *pristinen* Elektrode (a) sind deutlich die Graphitpartikel sowie die Si-Agglomerate zu sehen. Verglichen mit der *pristinen* Elektrode mit 10% Si, werden hier mehr Si-Agglomerate beobachtet, da hier ein höherer Si-Anteil vorliegt. Bei der Elektrode, die mit LP30 zyklisiert wurde (b), kann nicht mehr zwischen den einzelnen Komponenten entschieden werden. Bei der Elektrode, die mit Zugabe von FEC zyklisiert wurde (c), sind die einzelnen Komponenten ebenfalls nicht mehr einzeln erkennbar. In allen Elektroden zeigen sich Hohlräume zwischen dem Kupferableiter und der Elektrode selbst. Diese könnten auch hier durch das Ionenätzen hervorgerufen sein. Auch hier fällt der deutliche Dickenunterschied zwischen der *pristinen* (10,5 µm) und der zyklisierten Elektrode ohne FEC (15 µm) auf. Die Dicke bei der Elektrode, die mit FEC zyklisiert wurde, beträgt ca. 11 µm und liegt demnach im gleichen Bereich wie bei der *pristinen*. Auch ist deutlich der positive Effekt von FEC auf die Elektrodenmorphologie zu erkennen.

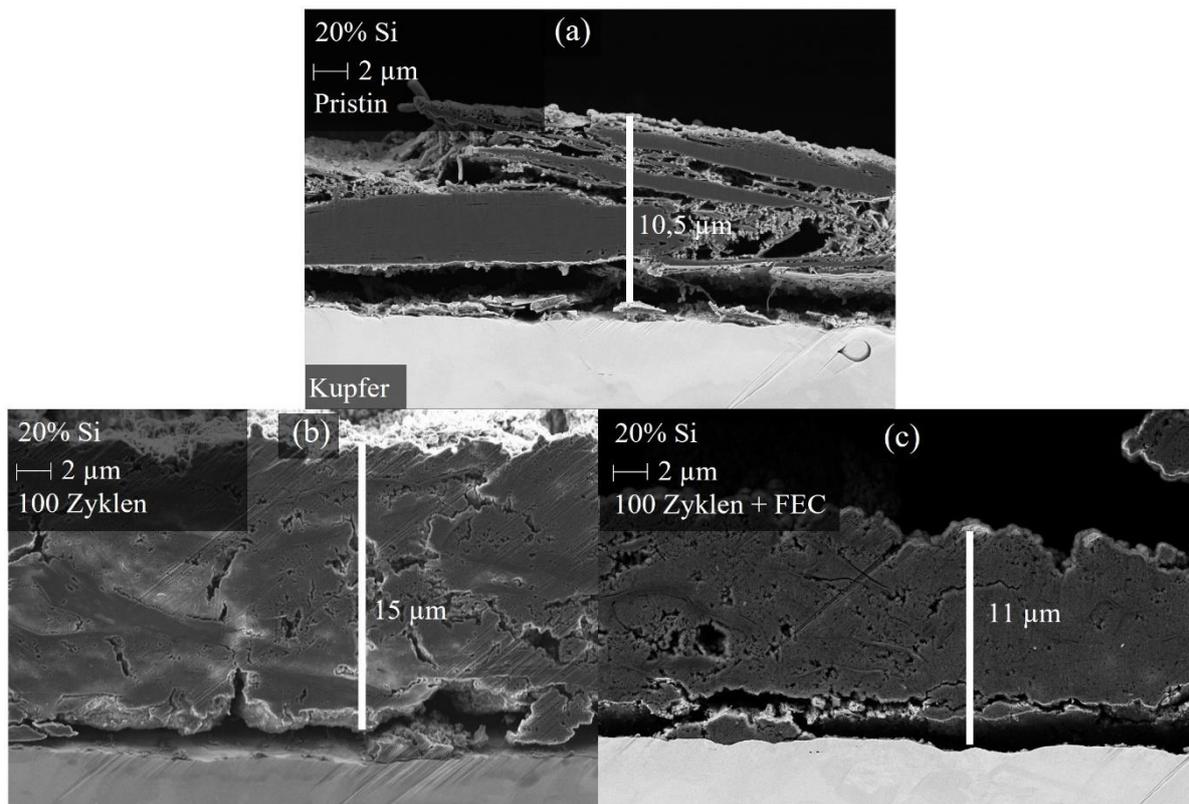


Abbildung 41: REM-Querschnitt der Elektrode mit 20% Si. In (a) ist die *pristine* Elektrode gezeigt, in (b) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30 und in (c) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30 + FEC.

Auch bei der Elektrode mit 30% Si (Abbildung 42) werden ähnliche Ergebnisse erhalten wie bei den bereits oben beschriebenen Elektroden. In der *pristinen* (a) Elektrode sind deutlich die verschiedenen Elektrodenkomponenten zu sehen. Verglichen zu den Elektroden mit 10% und 20% Si, sind hier deutlich mehr Si-Agglomerate erkennbar. Auch die Graphitpartikel lassen sich gut erkennen. Auch hier lassen sich die Elektrodenbestandteile nach dem Zyklieren nicht mehr voneinander trennen. Die Elektrode, die ausschließlich mit LP30 zyklisiert wurde (b), zeigt weiterhin einen deutlichen Riss, der sich durch die Gesamtelektrode zieht. Auch in der Elektrode, die mit Zugabe von FEC zyklisiert wurde (c), zeigen sich Risse in der Struktur. Auch hier ist der Unterschied in der Elektrodendicke deutlich zu erkennen. Die Dicke der *pristinen* Elektrode beträgt hier ca. 8,5 μm . Nach 100 Zyklen schwillt die Elektrode mit LP30 (b) auf ca. 14,5 μm , wohingegen die Elektrode mit FEC bei ca. 10,5 μm liegt. Der positive Effekt von FEC auf die Elektrodemorphologie ist auch hier deutlich zu erkennen.

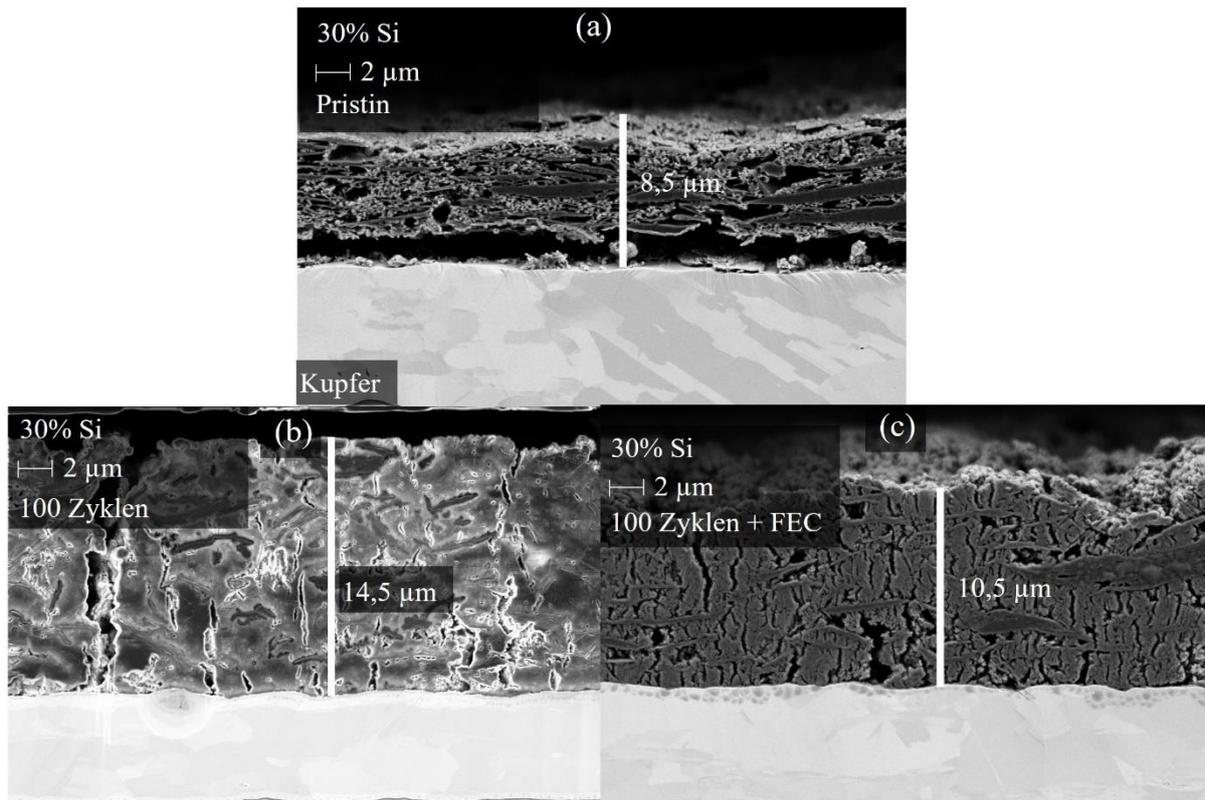


Abbildung 42: REM-Querschnitt der Elektrode mit 30% Si. In (a) ist die *pristine* Elektrode gezeigt, in (b) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30 und in (c) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30 + FEC.

Im Folgenden werden die XPS-Daten und REM-Aufnahmen nochmals zusammengefasst und mit den elektrochemischen Daten korreliert.

Aus den XPS-Daten lässt sich sagen, dass die SEI-Zusammensetzung innerhalb der Messreihe in allen Elektroden gleich aufgebaut ist. Bei den Proben, die mit FEC zyklisiert wurden, zeigt sich aus den C1s sowie den O1s Spektren das Vorhandensein von Poly(VC). Wie bereits im Abschnitt 2.4 beschrieben, wird FEC während der SEI-Bildung vor dem eigentlichen Elektrolyten zersetzt. Weiterhin ist bekannt, dass das Poly(VC) für eine dünnere und flexiblere SEI sorgt.^[82] Dies wird deutlich bei der Probe mit 10% Si (Abbildung 36, (a) unterstes Spektrum), da hier nach 100 Zyklen weiterhin Bulkinformation gemessen wird. Dies zeigt sich auch aus dem Abschnitt 4.2.1, wo anhand der sp^2 - sowie der Si2- Durchlässigkeit gezeigt wurde, dass durch Zugabe von FEC eine dünnere SEI entsteht. Neben der Bildung einer dünneren SEI, konnte durch die differentielle Kapazität (Abbildung 35) und durch die REM-Aufnahmen gezeigt werden, dass FEC nicht nur die SEI beeinflusst, sondern auch einen positiven Effekt auf die der Gesamtelektrodenstruktur hat. Die differentielle Kapazität zeigt deutlich, dass das Silizium auch noch nach 100 Zyklen elektrochemisch aktiv ist und einen Beitrag zu der Kapazität liefert. Der Vergleich aus den REM-Querschnitten zwischen den *pristin*en und den zyklisierten Elektroden zeigt deutlich, dass durch Zugabe von FEC das

Anschwellen der Elektrode weniger stark ausgeprägt ist als bei den Zellen, die nur mit LP30 zyklisiert wurden. Dieser Trend zeigt sich bei allen siliziumbasierten Elektroden. Wie bereits in den vorherigen Abschnitten erklärt, steigt die mechanische Belastung durch die Erhöhung des Si-Gehalts an. Dies zeigt sich anhand der Elektroden, die nur in LP30 zyklisiert wurden, da hier die Rissbildung mit steigendem Si-Gehalt zunimmt. Die verstärkte Rissbildung hat einen negativen Einfluss auf das Zyklieverhalten, was sich in der Auftragung des akkumulierten Kapazitätsverlustes (Abbildung 34) zeigt. Hier nimmt der irreversible Kapazitätsverlust mit steigendem Si-Gehalt zu.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erfolgreich SiGr Komposite selbstständig hergestellt und als Aktivmaterial in Lithium-Ionen-Zellen verwendet. Um den direkten Einfluss des Siliziums auf das Zyklierverhalten, die Oberflächenszusammensetzung sowie die Elektrodenmorphologie zu ermitteln, wurde schrittweise der Siliziumgehalt erhöht. Das SiGr-Verhältnis der hergestellten Elektroden beträgt: 0:100; 10:90; 20:80; 30:70, wobei die Elektrode mit 0% Si eine reine Graphitelektrode darstellt. Durch einen größeren Siliziumanteil kann die spezifische Kapazität der Elektrode gezielt erhöht werden. Aus den galvanostatischen Messungen konnte gezeigt werden, dass die spezifischen Kapazitäten mit den theoretischen Kapazitäten übereinstimmen. Die Werte für die theoretischen Kapazitäten betragen: 0% Si \rightarrow 372 mAh g⁻¹, 10% Si \rightarrow 692,7 mAh g⁻¹, 20% Si \rightarrow 1013,4 mAh g⁻¹, 30% Si \rightarrow 1334,1 mAh g⁻¹.

Im ersten Hauptteil der Arbeit wurde die SEI-Schichtdicke in Abhängigkeit des Si-Gehalts untersucht. Hierbei wurden die Zellen mit unterschiedlichen Parametern formiert und anschließend mittels XPS charakterisiert. Für die Formierung wurden die Zellen für einen Zyklus sowie für fünf und zehn Zyklen zyklisiert. Folgende Parameter wurden dafür gewählt:

- C-Rate: C/5, C/10, C/20
- Stromstärke: 170,61 mA g⁻¹, 85,31 mA g⁻¹, 42,65 mA g⁻¹

Durch die anschließende XPS-Messung wurde die SEI-Zusammensetzung nach der jeweiligen Formierung ermittelt. Aus den C1s-Spektren nach den verschiedenen Zyklen mit einer C-Rate von C/10 konnte ermittelt werden, dass die SEI-Zusammensetzung bei allen Elektroden nahezu identisch ist. Weiterhin ist erkennbar, dass in jedem Spektrum ein sp²-Signal erhalten wird. Da es sich hierbei um eine Bulk-Information handelt, kann das sp²-Signal für die Abschätzung der SEI-Dicke verwendet werden. Hierfür wurde das Flächenverhältnis $A(\text{sp}^2_{\text{formiert}})/A(\text{sp}^2_{\text{pristin}})$ für alle formierten Elektroden gebildet und miteinander verglichen. In diesem Zusammenhang wurde der Begriff der Durchlässigkeit eingeführt, der ein Maß für die SEI-Dicke darstellt. Ein höherer Wert für die Durchlässigkeit entspricht demnach einer dünneren SEI.

Die erhaltenen Werte für die sp²-Durchlässigkeit zeigen, dass die SEI-Dicke mit steigender Zyklenzahl zunimmt. Bei dem Vergleich zwischen der sp²-Durchlässigkeit für 0% Si liegt der Wert nach einem Zyklus bei 0,15 und nach fünf Zyklen bei 0,09. Dies ist ein Indiz dafür, dass die SEI nach fünf Zyklen dicker ist. Die Werte nach zehn Zyklen bei verschiedenen C-Raten zeigen, dass die SEI bei einer reinen Graphitelektrode (0% Si) generell dünner ist. Dies zeigt

sich bei allen verwendeten C-Raten. Der Grund hierfür ist die Volumenausdehnung des Siliziums und die daraus folgende mechanische Belastung auf die Elektrode. Dadurch kann die SEI während des Zyklierens aufbrechen und sich immer wieder neu bilden. Demnach wächst die SEI kontinuierlich an. Wird die sp^2 -Durchlässigkeit zwischen den Si-haltigen Elektroden verglichen, so fällt auf, dass nach zehn Zyklen bei C/5 die Werte mit steigendem Si abnehmen. Die Messungen zeigen, dass die SEI-Dicke mit steigendem Siliziumgehalt zunimmt. Der Grund hierfür ist, dass mit steigendem Si-Anteil auch die mechanische Belastung steigt. Dies führt zu mehr SEI-Bildung während des Zyklierens. Bei einer C-Rate von C/20 zeigt die sp^2 -Durchlässigkeit nach zehn Zyklen, dass die SEI-Dicke bei den siliziumhaltigen Elektroden identisch ist. Dies spricht dafür, dass bei einer langsamen C-Rate die SEI-Dicke ähnlich ist. Die Werte hierfür betragen: 10% Si \rightarrow 0,02; 20% Si \rightarrow 0,015; 30% Si \rightarrow 0,02.

Bei der Messung mit gleicher C-Rate wurden die unterschiedlichen Elektroden innerhalb der gleichen Zeit formiert. Daneben wurde auch die Formierung mit gleicher Stromstärke durchgeführt. Dabei durchlaufen die Zellen den Potentialbereich, an dem die Elektrolytzersetzung stattfindet, unterschiedlich schnell. Auch hier zeigt der Vergleich zwischen den Si-haltigen Elektroden, dass die sp^2 -Durchlässigkeit mit steigendem Si-Anteil kleiner wird. Demnach steigt auch die SEI-Dicke bei höherem Si-Gehalt.

Neben der sp^2 -Durchlässigkeit wurde weiterhin die $Si2p$ -Durchlässigkeit ermittelt. Da dieser ausschließlich bei den Si-haltigen Elektroden vorkommt, kann der Vergleich nur zwischen den Elektroden mit 10, 20 und 30% Si erfolgen. Auch hier wurde ermittelt, dass die SEI-Dicke mit steigender Zyklenzahl und steigendem Si-Gehalt zunimmt. Weiterhin zeigten die Daten das die $Si2p$ -Durchlässigkeit leicht höher liegen als die sp^2 -Durchlässigkeit. Dies deutet darauf hin, dass sich mehr SEI auf den Graphitpartikeln gebildet hat.

Neben der Verwendung von reinem LP30, wurde weiterhin die SEI-Dicke bei Zugabe von 10 vol% FEC untersucht. Durch die C1s- sowie O1s-Spektren wurde ermittelt, dass die entstandene SEI bei Zugabe von FEC eine weitere Komponente enthält. Diese Komponente kann der Verbindung Poly(VC) zugeordnet werden. Der Vergleich der sp^2 -Durchlässigkeit nach zehn Zyklen (mit C/10) zeigt ebenfalls, dass die SEI mit steigendem Si-Gehalt zunimmt. Die Werte hierfür liegen bei: 10%Si \rightarrow 0,1; 20%Si \rightarrow 0,08; 30% Si \rightarrow 0,05. Auch bei der Formierung mit gleicher Stromstärke ($85,31 \text{ mA g}^{-1}$) wird ein ähnlicher Effekt beobachtet. Werden die Werte hier mit den Werten der Formierung in reinem LP30 betrachtet, so ist zu erkennen, dass die Werte für die Durchlässigkeit mit Zugabe von FEC deutlich höher liegen.

Dies spricht für eine dünnere SEI. Auch der Vergleich der Si_{2p}-Durchlässigkeit zeigt, dass die gebildete SEI bei Zugabe von FEC dünner ist.

Im zweiten Hauptteil der vorliegenden Arbeit wurden Langzeitmessungen durchgeführt. Hierbei wurde untersucht wie sich der Si-Gehalt auf die Elektrodendegradation sowie auf die Elektrodenmorphologie auswirkt. Die Zellen wurden dafür für 50 bzw. 100 Zyklen mit einer C-Rate von C/10 zyklisiert und anschließend mittels XPS und REM analysiert.

Im ersten Abschnitt wurde untersucht, ob sich ein *constant-voltage*-Schritt (CV) auf das Zyklierverhalten auswirkt. Bei dem CV-Schritt wird das Lithiierungspotential (0,01 V) für eine gewisse Zeit gehalten, um die vollständige Lithiierung des Siliziums zu gewährleisten. Der CV-Schritt wurde für die Si-haltigen Elektroden verwendet. Alle Zellen wurden für 50 Zyklen mit einer C-Rate von C/10 zyklisiert. Wie erwartet, zeigt die Graphitelektrode einen stabilen Verlauf über die gesamte Zyklenzahl und hat eine Endkapazität von 370 mAh g⁻¹. Die Coulomb-Effizienz betrug ca. 99%. Es wurde gezeigt, dass sich bei den siliziumhaltigen Elektroden nach einer gewissen Zyklenzahl ein irreversibler Kapazitätsverlust einstellt. Bei 10% Si nach zehn Zyklen, bei 20% Si nach fünf Zyklen und bei 30% Si bereits ab dem zweiten Zyklus. Über die gesamte Zyklenzahl sank die Kapazität bei den siliziumhaltigen Elektroden. Die Werte nach 50 Zyklen betragen: ~500 mAh g⁻¹ bei 10% Si, ~580-600 mAh g⁻¹ bei 20% Si, ~600 mAh g⁻¹ bei 30% Si. Der steigende irreversible Kapazitätsverlust zeigt, dass mit einem höheren Si-Anteil nicht reversible Nebenreaktionen (z.B. SEI-Bildung) zunehmen. Dies liegt an der stärkeren mechanischen Belastung durch Erhöhung des Si-Gehalts. Dieses Verhalten konnte bei jeder Elektrode beobachtet werden. Es konnte gezeigt werden, dass bei dem verwendeten Lithiierungspotential der CV-Schritt keinen signifikanten Effekt auf die Lithiierungskapazität hat. Dies entspricht nicht den Erwartungen, da hier vermutet wurde, dass aufgrund des CV-Schritts eine vollständige Lithiierung des Siliziums erreicht wird und dies zu einer höheren Kapazität führt.

Weiterhin wurde der Effekt von FEC auf das Zyklierverhalten und die Elektrodendegradation untersucht. Dafür wurde jeweils 10 vol% FEC als Elektrolyt-Additiv bei den siliziumhaltigen Elektroden verwendet. Die Zellen wurden für 100 Zyklen mit einer C-Rate von C/10 zyklisiert. Für den direkten Vergleich wurden auch Zellen ohne FEC zyklisiert. Auch hier zeigte die Graphitelektrode einen stabilen Verlauf über die 100 Zyklen und erreichte eine Endkapazität von 371 mAh g⁻¹. Die Coulomb-Effizienz betrug ca. 99%. Bei den siliziumhaltigen Zellen, die mit reinem LP30 zyklisiert wurden, sank die Kapazität kontinuierlich ab. Auch hier war zu sehen, dass der irreversible Kapazitätsverlust proportional zu dem Si-Gehalt ist. Aufgrund des höheren

Siliziumanteils steigt die mechanische Belastung und führt somit schneller zum Versagen der Elektrode. Die Endkapazität der Zellen lag bei: $\sim 385 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 10% Si, $\sim 391 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 20% Si, $\sim 346 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 30% Si. Es konnte beobachtet werden, dass die Degradation so stark ausgeprägt ist, dass die jeweiligen Endkapazitäten einer reinen Graphitzelle entsprachen. Bei der Coulomb-Effizienz stellte sich nach ca. 35 Zyklen ein Minimum ein, das mit steigendem Si-Gehalt stärker ausgeprägt war. Dies lässt sich durch den hohen irreversiblen Kapazitätsverlust zu Beginn des Zyklierens erklären. In den ersten Zyklen bildet sich vermehrt inaktives und elektrisch isoliertes Material. Bei den Zellen, die mit FEC zyklisiert wurden, konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Auch zeigte sich ein deutlich verbessertes Zyklierverhalten. Der irreversible Kapazitätsverlust war nicht so stark ausgeprägt, wie bei den reinen LP30 Zellen und die Endkapazität nach 100 Zyklen betrug: $\sim 589 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 10% Si, $\sim 869 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 20% Si, $\sim 966 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 30% Si. Die Coulomb-Effizienz zeigte einen stabilen Verlauf bei einem Wert von ca. 99%. Weiterhin konnte durch die Auftragung des akkumulierten Kapazitätsverlusts über die gesamte Zyklenzahl gezeigt werden, dass dieser mit höherem Si-Gehalt stärker zunimmt. Nach 100 Zyklen beträgt er bei den Zellen ohne FEC: $\sim 1000 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 10% Si, $\sim 1500 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 20% Si, $\sim 2500 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 30% Si. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei Zugabe von FEC, der akkumulierte Kapazitätsverlust ist hier jedoch deutlich geringer: $\sim 750 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 10% Si, $\sim 800 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 20% Si, $\sim 1500 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 30% Si. Die hohen Werte des akkumulierten Kapazitätsverlusts lassen sich durch das Halbzellen-Setup erklären, da hier die Lithiumquelle als unendlich angesehen werden kann. Weiterhin konnte durch die Auftragung der differentiellen Kapazität ermittelt werden, dass das Silizium bei den reinen LP30-Zellen nach ca. 60 Zyklen keinen Beitrag zu der Kapazität mehr liefert. Dies zeigt sich deutlich an dem Rückgang der Peakintensitäten des Siliziums. Bei Zugabe von FEC konnte hier gezeigt werden, dass das Silizium auch nach 100 Zyklen noch weiterhin elektrochemisch aktiv ist.

Um den positiven Effekt des FEC eingehender zu ermitteln, wurden die Zellen nach 100 Zyklen mittels XPS und REM analysiert. Durch die C1s-Spektren konnte gezeigt werden, dass durch Verwendung von FEC eine dünnere SEI gebildet wird. Dies zeigte sich bei der Elektrode mit 10% Si, da hier auch nach 100 Zyklen das sp^2 -Signal noch deutlich detektiert werden konnte. Durch den Vergleich der REM-Querschnitte der Zellen mit reinem LP30 und LP30 + FEC, konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von FEC das Anschwellen der Elektrode deutlich vermindert werden kann und sich deutlich weniger Risse in der Elektrode bilden. Neben der gängigen Theorie der Ausbildung einer dünneren SEI bei Zugabe von FEC, konnte hier weiterhin ermittelt werden, dass die Zersetzungsprodukte von FEC sich positiv auf die

Gesamtelektrode auswirken. Dies zeigte sich durch die Differentielle Kapazität, da hier die Siliziumpeaks bei Zugabe von FEC auch nach 100 Zyklen noch vorhanden waren.

6 Ausblick

In der vorgelegten Arbeit wurde anhand von XPS-Daten erfolgreich eine Methode für das Abschätzen der SEI-Dicke entwickelt. Hier zeigte sich, dass die SEI bei siliziumhaltigen Elektroden dicker ist. Weiterhin konnte anhand von Langzeitmessungen gezeigt werden, dass FEC sich nicht nur positiv auf die SEI auswirkt, sondern auch dafür sorgt, die Gesamtelektrode zu stabilisieren, sodass Silizium weiterhin elektrochemisch aktiv bleibt.

Bei den hergestellten Elektroden wurde der Siliziumgehalt zwischen 0 und 30% variiert. Um den Einfluss des Siliziums eingehender zu ermitteln, müsste der Siliziumanteil noch weiter erhöht werden. Neben der Variation der Menge des Siliziums, ist es sinnvoll, verschiedene Siliziumpartikel zu verwenden, da die Größe der Partikel ebenfalls einen wichtigen Faktor darstellt. Das Weiter wäre interessant zu betrachten, wie sich die Siliziumpartikel bei unterschiedlichen Graphiten verhalten. Es wäre denkbar, dass bei Verwendung weniger kristallinen Graphits die Auswirkung der Volumenänderung des Siliziums vermindert werden kann.

In dieser Arbeit wurde ein neuer Ansatz verfolgt, um die SEI-Dicke abzuschätzen. Allerdings müssen die Versuche noch weiter ausgebaut werden, um die Genauigkeit der Methode zu erhöhen. Hierfür bedarf es einer ausreichenden Statistik. Weiterhin wäre es interessant zu ermitteln, wie sich die SEI-Dicke bei weiteren C-Raten verhält. Auch für diese Untersuchung sollten verschiedene Siliziumpartikel verwendet werden. Da die Elektrolytzersetzung an der freien Oberfläche der Elektrode stattfindet, ist es denkbar, dass die Zersetzung mit steigender spezifischer Oberfläche stärker ausgeprägt ist. Dies würde demnach zu einer dickeren SEI führen. Hier wäre die Verwendung kleinerer Siliziumpartikel in den Elektroden aufschlussreich. Die so erhaltenen Daten der SEI-Dicke können anschließend zur Erstellung eines Formierungsprotokolls beitragen. Das Protokoll kann verwendet werden, um die Zellen möglichst effizient zu formieren und danach zu zyklisieren. Ein weiterer Aspekt wäre die Untersuchung verschiedener Lithierungs-/Delithierungspotentiale. Hierbei könnte ermittelt werden, wie sich verschiedene Potentiale auf die Volumenänderung auswirken. Es kann untersucht werden, ob bei einem höheren Lithierungspotential die Volumenausdehnung kleiner ist und sich demnach eine dünnere SEI bildet.

Die Langzeitmessungen zeigten deutlich, wie sich FEC als Additiv auf die Elektroden auswirkt. Hier wäre es interessant zu sehen, wie sich die Zellen bei längerem Zyklisieren (>100) verhalten. Da FEC von Zyklus zu Zyklus abgebaut wird, wäre die Untersuchung, ab wann dieses bei den

verschiedenen Elektroden komplett aufgebraucht ist, von Interesse. Auch wäre der Einsatz verschiedener Si-Partikel wünschenswert, um den Abbau von FEC in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche zu ermitteln.

Alle verwendeten Elektroden wurden in einer Halb-Zellen-Anordnung zyklisiert. Hierbei wurde eine Lithiumfolie als Gegenelektrode verwendet. Da somit jedoch das Lithium-Reservoir als „unendlich“ angesehen werden kann, ist es wichtig, die Elektroden auch in einer Vollzelle zu testen. Dafür könnten verschiedene Kathoden zum Einsatz kommen. Da es sich hier um ein „realeres“ System handelt, würde die Abschätzung der SEI-Dicke nach der Formierung und der Vergleich dieser mit der SEI-Dicke der Halbzellen zu umfangreichen neuen Erkenntnissen führen. Im Rahmen einer Masterarbeit wurden hierfür bereits erste Ansätze und Ergebnisse generiert. Jedoch bedarf es noch weiterer Untersuchungen, da hier die Flächenbeladung auf Anoden- und Kathodenseite noch angepasst werden muss.

7 Literatur

- [1] B. Ketterer, U. Karl, D. Möst, S. Ulrich, *Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotential in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen. Lithium-ion batteries: state of the art and application potential in hybrid-, plug-in hybrid- and electric vehicles*, Karlsruhe, **2010**.
- [2] W.-J. Zhang, *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 877.
- [3] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [4] H. Wu, Y. Cui, *Nano Today* **2012**, 7, 414.
- [5] M. Yoshio, T. Tsumura, N. Dimov, *Journal of Power Sources* **2005**, 146, 10.
- [6] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [7] C. J. Wen, R. A. Huggins, *Journal of Solid State Chemistry* **1981**, 37, 271.
- [8] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J.-M. Tarascon, C. P. Grey, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 9239.
- [9] B. A. Boukamp, G. C. Lesh, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 725.
- [10] R. A. Sharma, R. N. Seefurth, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123, 1763.
- [11] K. Amezawa, N. Yamamoto, Y. Tomii, Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 1986.
- [12] P. Limthongkul, Y.-I. Jang, N. J. Dudney, Y.-M. Chiang, *Journal of Power Sources* **2003**, 119-121, 604.
- [13] M. N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A93.
- [14] V. A. Sethuraman, M. J. Chon, M. Shimshak, V. Srinivasan, P. R. Guduru, *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 5062.
- [15] V. A. Sethuraman, M. J. Chon, M. Shimshak, N. van Winkle, P. R. Guduru, *Electrochemistry Communications* **2010**, 12, 1614.
- [16] C. Pereira-Nabais, J. Światowska, A. Chagnes, F. Ozanam, A. Gohier, P. Tran-Van, C.-S. Cojocar, M. Cassir, P. Marcus, *Applied Surface Science* **2013**, 266, 5.
- [17] M. J. Chon, V. A. Sethuraman, A. McCormick, V. Srinivasan, P. R. Guduru, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, 45503.

- [18] J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung, S. M. Oh, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A306.
- [19] M. Holzapfel, H. Buqa, L. J. Hardwick, M. Hahn, A. Würsig, W. Scheifele, P. Novák, R. Kötz, C. Veit, F.-M. Petrat, *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 973.
- [20] B. Liang, Y. Liu, Y. Xu, *Journal of Power Sources* **2014**, *267*, 469.
- [21] R. Teki, M. K. Datta, R. Krishnan, T. C. Parker, T.-M. Lu, P. N. Kumta, N. Koratkar, *Small* **2009**, *5*, 2236.
- [22] D. Aurbach, *Journal of Power Sources* **2000**, *89*, 206.
- [23] C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong, Y. Cui, *Journal of Power Sources* **2009**, *189*, 1132.
- [24] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 6332.
- [25] S. Chae, S.-H. Choi, N. Kim, J. Sung, J. Cho, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2020**, *59*, 110.
- [26] T. H. Hwang, Y. M. Lee, B.-S. Kong, J.-S. Seo, J. W. Choi, *Nano letters* **2012**, *12*, 802.
- [27] J.-I. Lee, Y. Ko, M. Shin, H.-K. Song, N.-S. Choi, M. G. Kim, S. Park, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2075.
- [28] Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupré, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez, D. Guyomard, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6201.
- [29] G. Jeong, J.-G. Kim, M.-S. Park, M. Seo, S. M. Hwang, Y.-U. Kim, Y.-J. Kim, J. H. Kim, S. X. Dou, *ACS nano* **2014**, *8*, 2977.
- [30] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nature Nanotech* **2008**, *3*, 31.
- [31] H. M. Fahad, C. E. Smith, J. P. Rojas, M. M. Hussain, *Nano letters* **2011**, *11*, 4393.
- [32] M.-H. Park, M. G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho, *Nano letters* **2009**, *9*, 3844.
- [33] H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. McDowell, S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu et al., *Nature Nanotech* **2012**, *7*, 310.
- [34] H. Ma, F. Cheng, J.-Y. Chen, J.-Z. Zhao, C.-S. Li, Z.-L. Tao, J. Liang, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4067.

- [35] H. Kim, B. Han, J. Choo, J. Cho, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10305.
- [36] J. Cho, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4009.
- [37] Y. Liu, B. Chen, F. Cao, H. L. W. Chan, X. Zhao, J. Yuan, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17083.
- [38] N. Liu, H. Wu, M. T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, Y. Cui, *Nano letters* **2012**, *12*, 3315.
- [39] N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M. T. McDowell, H.-W. Lee, W. Zhao, Y. Cui, *Nature Nanotech* **2014**, *9*, 187.
- [40] Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix, Y. Cui, *Nano letters* **2011**, *11*, 2949.
- [41] Z. Lu, N. Liu, H.-W. Lee, J. Zhao, W. Li, Y. Li, Y. Cui, *ACS nano* **2015**, *9*, 2540.
- [42] S. Chae, M. Ko, K. Kim, K. Ahn, J. Cho, *Joule* **2017**, *1*, 47.
- [43] S. Chae, N. Kim, J. Ma, J. Cho, M. Ko, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700071.
- [44] V. L. Chevrier, L. Liu, D. B. Le, J. Lund, B. Molla, K. Reimer, L. J. Krause, L. D. Jensen, E. Figgemeier, K. W. Eberman, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A783-A791.
- [45] R. Dash, S. Pannala, *Sci Rep* **2016**, *6*, 27449.
- [46] X. Li, P. Yan, X. Xiao, J. H. Woo, C. Wang, J. Liu, J.-G. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1427.
- [47] T. Schott, R. Robert, P. A. Ulmann, P. Lanz, S. Zürcher, M. E. Spahr, P. Novák, S. Trabesinger, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 18423.
- [48] T. Schott, R. Robert, S. Pacheco Benito, P. A. Ulmann, P. Lanz, S. Zürcher, M. E. Spahr, P. Novák, S. Trabesinger, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 25718.
- [49] F. Jeschull, Y. Surace, S. Zürcher, M. E. Spahr, P. Novák, S. Trabesinger, *Electrochimica Acta* **2019**, *320*, 134602.
- [50] F. Jeschull, Y. Surace, S. Zürcher, G. Lari, M. E. Spahr, P. Novák, S. Trabesinger, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 100535.
- [51] M. Wetjen, D. Pritzl, R. Jung, S. Solchenbach, R. Ghadimi, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A2840-A2852.
- [52] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587.

- [53] K. Xu, *Chemical reviews* **2004**, *104*, 4303.
- [54] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, S.-J. Yoon, *Materials Research Bulletin* **2008**, *43*, 1913.
- [55] S. Leroy, F. Blanchard, R. Dedryvère, H. Martinez, B. Carré, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Surf. Interface Anal.* **2005**, *37*, 773.
- [56] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3809.
- [57] A. Schechter, D. Aurbach, H. Cohen, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **1999**, *15*, 3334.
- [58] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, A. Schechter, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2195.
- [59] J. M. Buriak, *Chemical reviews* **2002**, *102*, 1271.
- [60] S. F. Lux, I. T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, R. Kostecki, *Electrochemistry Communications* **2012**, *14*, 47.
- [61] A. Guéguen, D. Streich, M. He, M. Mendez, F. F. Chesneau, P. Novák, E. J. Berg, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1095-A1100.
- [62] S. Solchenbach, M. Metzger, M. Egawa, H. Beyer, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A3022-A3028.
- [63] B. Philippe, R. Dedryvère, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 394.
- [64] B. Philippe, R. Dedryvère, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 9829.
- [65] F. Jeschull, F. Lindgren, M. J. Lacey, F. Björefors, K. Edström, D. Brandell, *Journal of Power Sources* **2016**, *325*, 513.
- [66] J. Bareño, I. A. Shkrob, J. A. Gilbert, M. Klett, D. P. Abraham, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 20640.
- [67] C. C. Nguyen, T. Yoon, D. M. Seo, P. Guduru, B. L. Lucht, *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8*, 12211.
- [68] J. Saint, M. Morcrette, D. Larcher, L. Laffont, S. Beattie, J.-P. Pérès, D. Talaga, M. Couzi, J.-M. Tarascon, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1765.

- [69] B. Philippe, R. Dedryvère, J. Allouche, F. Lindgren, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1107.
- [70] S. Shiraishi, K. Kanamura, Z. Takehara, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **1997**, *13*, 3542.
- [71] D. E. Arreaga-Salas, A. K. Sra, K. Roodenko, Y. J. Chabal, C. L. Hinkle, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9072.
- [72] Y. M. Lee, J. Y. Lee, H.-T. Shim, J. K. Lee, J.-K. Park, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A515.
- [73] I.-S. Kim, P. N. Kumta, *Journal of Power Sources* **2004**, *136*, 145.
- [74] C. Pereira-Nabais, J. Światowska, M. Rosso, F. Ozanam, A. Seyeux, A. Gohier, P. Tran-Van, M. Cassir, P. Marcus, *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6*, 13023.
- [75] P. Hovington, M. Dontigny, A. Guerfi, J. Trottier, M. Lagacé, A. Mauger, C. M. Julien, K. Zaghbi, *Journal of Power Sources* **2014**, *248*, 457.
- [76] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1423.
- [77] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratçabal, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A103.
- [78] L. Martin, H. Martinez, M. Ulldemolins, B. Pecquenard, F. Le Cras, *Solid State Ionics* **2012**, *215*, 36.
- [79] D. Mazouzi, N. Delpuech, Y. Oumellal, M. Gauthier, M. Cerbelaud, J. Gaubicher, N. Dupré, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué et al., *Journal of Power Sources* **2012**, *220*, 180.
- [80] F. Lindgren, C. Xu, L. Niedzicki, M. Marcinek, T. Gustafsson, F. Björefors, K. Edström, R. Younesi, *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8*, 15758.
- [81] A. L. Michan, B. S. Parimalam, M. Leskes, R. N. Kerber, T. Yoon, C. P. Grey, B. L. Lucht, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 8149.
- [82] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2012**, *28*, 965.
- [83] M. Nie, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, B. L. Lucht, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13403.

- [84] V. Winkler, T. Hanemann, M. Bruns, *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49*, 361.
- [85] N.-S. Choi, K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim, S.-S. Kim, *Journal of Power Sources* **2006**, *161*, 1254.
- [86] J. S. Kim, D. Byun, J. K. Lee, *Current Applied Physics* **2014**, *14*, 596.
- [87] Q. Li, X. Liu, X. Han, Y. Xiang, G. Zhong, J. Wang, B. Zheng, J. Zhou, Y. Yang, *ACS applied materials & interfaces* **2019**, *11*, 14066.
- [88] C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors, K. Edström, T. Gustafsson, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2591.
- [89] V. Švrček, J.-L. Rehspringer, E. Gaffet, A. Slaoui, J.-C. Muller, *Journal of Crystal Growth* **2005**, *275*, 589.
- [90] A. Reindl, A. Voronov, P. K. Gorle, M. Rauscher, A. Roosen, W. Peukert, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *320*, 183.
- [91] A. Reindl, C. Cimpean, W. Bauer, R. Comanici, A. Ebberts, W. Peukert, C. Kryschi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *301*, 382.
- [92] J. F. Moulder, J. Chastain (Eds.) *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minn., **1992**.
- [93] I. S. Gilmore, J. C. Vickerman, *Surface analysis. The principal techniques*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2009**.
- [94] A. Klein, T. Mayer, A. Thissen, W. Jaegermann, *Photoelectron spectroscopy in materials science and physical chemistry*, **2008**.
- [95] D. Briggs, M. P. Seah (Eds.) *Practical surface analysis. By auger and x-ray photoelectron spectroscopy*, Wiley, Chichester, New York, **1983**.
- [96] Bio-Logic Science Instruments, *Differential (Incremental) Capacity Analysis*.
- [97] H. P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66*, 1893.
- [98] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725.
- [99] D. S. Moock, S. O. Steinmüller, I. D. Wessely, A. Llevot, B. Bitterer, M. A. R. Meier, S. Bräse, H. Ehrenberg, F. Scheiba, *ACS applied materials & interfaces* **2018**, *10*, 24172.

- [100] C. S. Wang, G. T. Wu, X. B. Zhang, Z. F. Qi, W. Z. Li, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2751.
- [101] X. H. Liu, J. Y. Huang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3844.
- [102] M.-S. Wang, L.-Z. Fan, *Journal of Power Sources* **2013**, *244*, 570.
- [103] M. Klett, J. A. Gilbert, S. E. Trask, B. J. Polzin, A. N. Jansen, D. W. Dees, D. P. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A875-A887.
- [104] T. Azib, C. Thaury, C. Fariaut-Georges, T. Hézèque, F. Cuevas, C. Jordy, M. Latroche, *Materials Today Communications* **2020**, *23*, 101160.
- [105] A. Reyes Jiménez, R. Klöpsch, R. Wagner, U. C. Rodehorst, M. Kolek, R. Nölle, M. Winter, T. Placke, *ACS nano* **2017**, *11*, 4731.
- [106] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D. L. Wood, *Carbon* **2016**, *105*, 52.
- [107] J. Maibach, F. Lindgren, H. Eriksson, K. Edström, M. Hahlin, *The journal of physical chemistry letters* **2016**, *7*, 1775.
- [108] F. Lindgren, D. Rehnlund, I. Källquist, L. Nyholm, K. Edström, M. Hahlin, J. Maibach, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 27303.
- [109] T. Kennedy, M. Brandon, F. Laffir, K. M. Ryan, *Journal of Power Sources* **2017**, *359*, 601.
- [110] K. Ciosek Högström, S. Malmgren, M. Hahlin, M. Gorgoi, L. Nyholm, H. Rensmo, K. Edström, *Electrochimica Acta* **2014**, *138*, 430.
- [111] K. Tasaki, K. Kanda, S. Nakamura, M. Ue, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1628.
- [112] N. Zhang, H. Tang, *Journal of Power Sources* **2012**, *218*, 52.
- [113] S. Dalavi, P. Guduru, B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A642-A646.
- [114] J. Li, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A156.
- [115] T. D. Hatchard, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A838.
- [116] R. Jung, M. Metzger, D. Haering, S. Solchenbach, C. Marino, N. Tsiouvaras, C. Stinner, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1705-A1716.

8 Abkürzungen

A	Fläche
Ah	Amperestunde
As	Amperesekunde
a.u.	<i>arbitrary units</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	Coulomb
CC	<i>Constant Current</i>
CE	Coulomb-Effizienz
CCCV	<i>Constant Current Constant Voltage</i>
DMC	Dimethylcarbonat
E_B	Bindungsenergie
EC	Ethylencarbonat
E_{Kin}	Kinetische Energie
eV	Elektronenvolt
EZ	Elementarzelle
FEC	Fluorethylencarbonat
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
GCPL	<i>Galvanostatic cycling with potential limitation</i>
GIC	<i>Graphite Intercalation Compound</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HF	Fluorwasserstoff
LIB	Lithium-Ionen-Batterie

LiTFSi	Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid
LiPAA	Lithium Polyacrylsäure
LUMU	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i>
PAA	Polyacrylsäure
Poly(VC)	Poly Vinylencarbonat
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	<i>revolutions per minute</i>
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i>
SiGr	Silizium-Graphit
SiNP	Siliziumnanopartikel
SiNTS	<i>Silicon Nanotubes</i>
UHV	Ultrahochvakuum
VC	Vinylencarbonat
VGCF	<i>Vapor Grown Carbon Fibres</i>
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
μ_{Anode}	Elektrochemisches Potential der Anode
μ_{Kathode}	Elektrochemisches Potential der Kathode

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle mit einer Graphit-Anode und einer Metalloxid-Kathode. ^[1]	4
Abbildung 2: Galvanostatische Lade- und Entladekurven einer Silizium Pulver Anode (Größe der Partikel = 10 μm). ^[18]	8
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Materialversagens einer Si-basierten Anode. ^[25] .	9
Abbildung 4: Energetische Betrachtung der Zersetzung des Elektrolyten und Bildung der SEI. Grafik modifiziert aus ^[52]	12
Abbildung 5: Geeignete Elektrolytadditive für Si-basierten Elektroden.	14
Abbildung 6: Möglicher Abbaumechanismus von Fluorethylencarbonat und Bildung von Poly(VC). ^[83]	15
Abbildung 7: Herstellung von LiPAA aus einer wässrigen PAA-Lösung	17
Abbildung 8. Schematische Darstellung der Herstellung der verwendeten SiGr-Elektroden.	18
Abbildung 9: Hergestellte SiGr-Elektroden mit unterschiedlichem Si-Gehalt und die jeweilige theoretische Kapazität.	19
Abbildung 10: REM Aufnahmen der Ausgangsmaterialien mit BET Oberfläche.....	21
Abbildung 11: C1s Spektren der Ausgangsmaterialien ((a): Mechano CAP Graphit; (b): Vapor Grown Carbon Fibres; (c): Polyacrylsäure.....	23
Abbildung 12: Si2p und O1s Spektrum des Wacker Silizium ((a) und (b)) sowie O1s Spektrum der Polyacrylsäure (c).....	24
Abbildung 13: C1s und O1s Spektrum der <i>pristinen</i> Elektroden 0% - 30% Si.	25
Abbildung 14: 1. Zyklus einer GCPL Messung mit einer C-Rate von C/10 für alle hergestellten Elektroden.	27
Abbildung 15: Differentielle Kapazität nach einem Zyklus mit einer C-Rate von C/10.....	29
Abbildung 16: Differentielle Kapazität nach einem Zyklus mit einer C-Rate von C/5 (a) und C/20 (b).	30
Abbildung 17: C1s Spektren der hergestellten Zellen nach einem sowie nach fünf und zehn Zyklen. Die verwendete C-Rate beträgt C/10.	32

Abbildung 18: Elementare Zusammensetzung in Atomprozent für die Formierung mit C/10.	33
Abbildung 19: O1s Spektren der hergestellten Zellen nach einem sowie nach fünf und zehn Zyklen. Die verwendete C-Rate beträgt C/10.	34
Abbildung 20: F1s Spektren der hergestellten Zellen nach einem sowie nach fünf und zehn Zyklen. Die verwendete C-Rate beträgt C/10.	35
Abbildung 21: P2p Spektren der hergestellten Zellen nach einem sowie nach fünf und zehn Zyklen. Die verwendete C-Rate beträgt C/10.	36
Abbildung 22: Si2p Spektren der hergestellten Si-haltigen Zellen nach einem sowie nach fünf und zehn Zyklen. Die verwendete C-Rate beträgt C/10.	37
Abbildung 23: C1s Spektren der reinen Graphitelektrode (0% Si). In (a) ist die <i>pristine</i> Elektrode dargestellt und in (b) die Elektrode nach einem Zyklus mit einer C-Rate von C/10.	38
Abbildung 24: Schematische Darstellung zur Abschätzung der SEI-Dicke anhand des Beispiels von 0% und 10% Si. Wobei $A(sp^2)_{pristin}$ die Fläche des sp^2 -Signals darstellt und $A(sp^2)_{formiert}$ die Fläche des sp^2 -Signals nach der Formierung.	39
Abbildung 25: Bestimmung der SEI-Schichtdicke nach verschiedenen Zyklen mit einer C-Rate von C/10.	41
Abbildung 26: Bestimmung der SEI-Schichtdicke nach zehn Zyklen mit verschiedenen C-Raten.	43
Abbildung 27: Bestimmung der SEI-Schichtdicke nach zehn Zyklen mit verschiedenen Stromstärken.	45
Abbildung 28: Bestimmung der SEI-Schichtdicke anhand des Si2p-Signals. In (a) wird die Si2p-Durchlässigkeit in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei einer C-Rate von C/10 gezeigt. In (b) sind 10 Zyklen nach verschiedenen C-Raten dargestellt und in (c) sind 10 Zyklen nach verschiedenen Stromstärken gezeigt.	48
Abbildung 29: C1s Spektren nach zehn Zyklen mit einer C-Rate von C/10. In (a) LP30 mit Zugabe von 10 vol% FEC und in (b) ausschließlich mit LP30.	49
Abbildung 30: O1s Spektren nach zehn Zyklen mit einer C-Rate von C/10. In (a) LP30 mit Zugabe von 10 vol% FEC und in (b) ausschließlich mit LP30.	50

Abbildung 31: Bestimmung der SEI-Schichtdicke mit FEC nach zehn Zyklen mit C/10 sowie mit einer Stromstärke von 85,31 mA/g. In (a) ist die sp^2 - Durchlässigkeit dargestellt und in (b) die Si ₂ -Durchlässigkeit.	51
Abbildung 32: Delithierungskapazität der verschiedenen Elektroden über 50 Zyklen (a) sowie die dazugehörige Coulomb-Effizienz (b). Die ausgefüllten Punkte sind die Zellen mit <i>constant current</i> , die halbausgefüllten Punkte die Zellen mit <i>constant current – constant voltage</i> -Schritt.	54
Abbildung 33: Delithierungskapazität der verschiedenen Elektroden über 100 Zyklen (a) sowie die dazugehörige Coulomb-Effizienz (b). Die ausgefüllten Punkte sind die Zellen mit constant current und LP30, die unausgefüllten Punkte sind die Zellen mit FEC.	57
Abbildung 34: Akkumulierter Kapazitätsverlust aller Elektroden nach 100 Zyklen.	60
Abbildung 35: Differenzielle Kapazität der Elektroden im Verlauf von 100 Zyklen. Links ohne FEC, rechts mit FEC. (a) 10% Si, (b) 20% Si, (c) 30% Si.	63
Abbildung 36: C1s Spektren nach 100 Zyklen für alle Si-basierten Elektroden. In (a) die die Spektren mit Zugabe von FEC dargestellt und in (b) nur mit LP30.	65
Abbildung 37: O1s Spektren nach 100 Zyklen für alle Si-basierten Elektroden. In (a) die die Spektren mit Zugabe von FEC dargestellt und in (b) nur mit LP30.	66
Abbildung 38: F1s Spektren nach 100 Zyklen für alle Si-basierten Elektroden. In (a) die die Spektren mit Zugabe von FEC dargestellt und in (b) nur mit LP30.	67
Abbildung 39: REM-Querschnitt der reinen Graphitelektrode. In (a) ist die <i>pristine</i> Elektrode gezeigt und in (b) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30.	68
Abbildung 40: REM-Querschnitt der Elektrode mit 10% Si. In (a) ist die <i>pristine</i> Elektrode gezeigt, in (b) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30 und in (c) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30 + FEC.	69
Abbildung 41: REM-Querschnitt der Elektrode mit 20% Si. In (a) ist die <i>pristine</i> Elektrode gezeigt, in (b) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30 und in (c) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30 + FEC.	70
Abbildung 42: REM-Querschnitt der Elektrode mit 30% Si. In (a) ist die <i>pristine</i> Elektrode gezeigt, in (b) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30 und in (c) die Elektrode nach 100 Zyklen mit LP30 + FEC.	71
Abbildung 43: Si2p der <i>pristinen</i> Elektroden.7	95

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften von verschiedenen Anodenmaterialien für die Lithium-Ionen-Batterie (bearbeitet). ^[4]	4
Tabelle 2: Kristallstruktur, Volumen der Elementarzelle (EZ) und Volumen per Silizium Atom für das Li-Si-System (bearbeitet). ^[9]	7
Tabelle 3: Verwendete Materialien, Spezifikationen und Hersteller.	16
Tabelle 4: Verwendete Chemikalien für die Herstellung von Knopfzellen.	19
Tabelle 5: Erhaltene Fläche des sp^2 -Kohlenstoffs der <i>pristinen</i> Elektroden für 5 Messungen und der jeweilige Mittelwert.	40
Tabelle 6: Erhaltene Fläche des Silizium-Signals der <i>pristinen</i> Elektroden für 5 Messungen und der jeweilige Mittelwert.	46
Tabelle 7: Theoretische Kapazität, Lithiierungs- sowie Delithiierungskapazität und Coulomb-Effizienz nach dem ersten Zyklus.	54
Tabelle 8: Theoretische Kapazität, Lithiierungs- sowie Delithiierungskapazität und Coulomb-Effizienz nach dem ersten Zyklus.	57
Tabelle 9: Fittparameter für den sp^2 -Peak.	95
Tabelle 10: Peakparameter von der <i>pristinen</i> Elektrode mit 0% Si.	95
Tabelle 11: Peakparameter von der <i>pristinen</i> Elektrode mit 10% Si.	96
Tabelle 12: Peakparameter von der <i>pristinen</i> Elektrode mit 20% Si.	96
Tabelle 13: Peakparameter von der <i>pristinen</i> Elektrode mit 30% Si.	97
Tabelle 14: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 1 mit C/5.....	97
Tabelle 15: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 1 mit C/5.....	98
Tabelle 16: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 1 mit C/5.....	99
Tabelle 17: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 1 mit C/5.....	100
Tabelle 18: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 1 mit C/10.....	101
Tabelle 19: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 1 mit C/10.....	102
Tabelle 20: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 1 mit C/10.....	103

Tabelle 21: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 1 mit C/10.....	104
Tabelle 22: Peakparameter von der Elektrode mit % Si nach Zyklus 1 mit C/20.....	105
Tabelle 23: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 1 mit C/20.....	106
Tabelle 24: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 1 mit C/20.....	107
Tabelle 25: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 1 mit C/20.....	108
Tabelle 26: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 5 mit C/10.....	109
Tabelle 27: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 5 mit C/10.....	110
Tabelle 28: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 5 mit C/10.....	111
Tabelle 29: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 5 mit C/10.....	112
Tabelle 30: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 10 mit C/5.....	113
Tabelle 31: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 10 mit C/5.....	114
Tabelle 32: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 10 mit C/5.....	115
Tabelle 33: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 10 mit C/5.....	116
Tabelle 34: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 10 mit C/10.....	117
Tabelle 35: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 10 mit C/10.....	118
Tabelle 36: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 10 mit C/10.....	119
Tabelle 37: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 10 mit C/10.....	120
Tabelle 38: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 10 mit C/20.....	121
Tabelle 39: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 10 mit C/20.....	122
Tabelle 40: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 10 mit C/20.....	123
Tabelle 41: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 10 mit C/20.....	124
Tabelle 42: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 10 mit 170,61 mA g ⁻¹	125
Tabelle 43: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 10 mit 170,61 mA g ⁻¹	126
Tabelle 44: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 10 mit 170,61 mA g ⁻¹	127

Tabelle 45: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 10 mit 170,61 mA g ⁻¹	128
Tabelle 46: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 10 mit 85,31 mA g ⁻¹ . 129	
Tabelle 47: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 10 mit 85,31 mA g ⁻¹	130
Tabelle 48: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 10 mit 85,31 mA g ⁻¹	131
Tabelle 49: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 10 mit 85,31 mA g ⁻¹	132
Tabelle 50: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 10 mit 42,65 mA g ^{-1s}	133
Tabelle 51: Tabelle 52: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 10 mit 42,65 mA g ⁻¹	134
Tabelle 53: Tabelle 54: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 10 mit 42,65 mA g ⁻¹	135
Tabelle 55: Tabelle 56: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 10 mit 42,65 mA g ⁻¹	136

11 Anhang

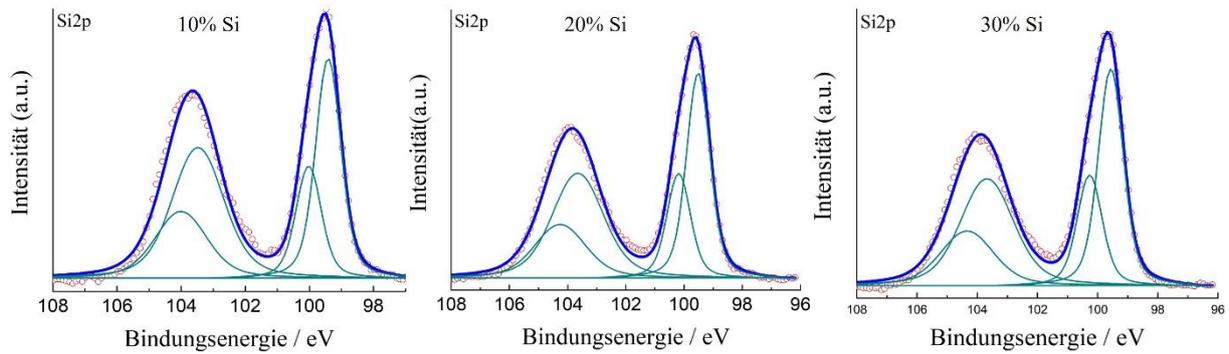


Abbildung 43: Si2p der *pristinen* Elektroden.⁷

Tabelle 9: Fittparameter für den sp^2 -Peak.

L/G Mix (%) Convolve	Tail Mix (%)	Tail Exponent
20:30	84,94	0,0441

Tabelle 10: Peakparameter von der *pristinen* Elektrode mit 0% Si.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp^2	284,2	0,88	122734	75,35
CC/CH	285	1	4825	2,96
O-C=O	288,16	1,2	5509	3,39
Fluor	687,36	1,82	6539	1,33
C=O	531,41	1,56	55346	14,06
C-O	532,88	1,64	11465	2,92

Tabelle 11: Peakparameter von der *pristinen* Elektrode mit 10% Si.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	284,2	0,85	119162	71,24
CC/CH	285	1	4139	2,48
O-C=O	288,2	1,2	2317	1,39
C=O	531,38	1,57	33520	8,29
C-O	532,97	1,86	41082	10,17
Si	99,41	0,94	3233	2,9
Si	100,02	0,94	1649	0
SiOx	103,47	1,92	3912	3,52
SiOx	104	1,92	1995	0

Tabelle 12: Peakparameter von der *pristinen* Elektrode mit 20% Si.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	284,2	0,84	75936	47,08
CC/CH	285	1,56	9945	6,17
O-C=O	288,21	1,24	2611	1,62
Fluor	688,07	3,5	9047	1,86
C=O	531,55	1,71	25075	6,43
C-O	533,24	2,01	81743	21
Si	99,51	0,96	8050	7,5
Si	100,18	0,96	4106	0
SiOx	103,65	2,08	8937	8,34
SiOx	104,26	2,08	4557	0

Tabelle 13: Peakparameter von der *pristin*en Elektrode mit 30% Si.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	284,2	0,83	83846	50,99
CC/CH	285	1,64	6620	4,03
O-C=O	288,12	1,2	1492	0,91
Fluor	688,21	3,53	10077	2,03
C=O	531,63	1,78	21926	5,52
C-O	533,34	2,01	79709	20,08
Si	99,56	0,99	8815	8,05
Si	100,26	0,99	4497	0
SiOx	103,67	2,08	9163	8,39
SiOx	104,34	2,08	4672	0

Tabelle 14: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 1 mit C/5.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	283,21	0,83	12307	5,61
CC/CH	285	1,24	45007	20,53
C-O	286,8	1,25	11146	5,09
C=O	287,6	1,27	2104	0,96
O-C=O	288,96	1,05	2442	1,12
Karbonat	290,3	1,33	12353	5,65
LiF	685,09	1,47	32890	4,95
Li _x PO _y F _z	687,22	1,98	28518	4,30
C-O-Li	531,12	1,35	31055	5,86
C=O	532,15	1,50	88766	16,75
C-O	533,72	1,53	30882	5,84
Lithium	55,58	1,73	3383	22,10
P-O/P=O	134,45	1,75	1692	0,79
P-O/P=O	135,55	1,75	864	0,00
Li _x PO _y F _z	136,96	1,06	996	0,46
Li _x PO _y F _z	137,86	1,06	508	0,00

Tabelle 15: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 1 mit C/5.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	283,29	0,86	15482	5,8
CC/CH	285	1,35	29315	10,99
C-O	286,79	1,46	6171	2,32
C=O	287,60	1,75	2571	0,97
O-C=O	289,09	1,27	2904	1,09
Karbonat	290,10	1,27	7793	2,93
LiF	685,21	1,53	178596	22,09
Li _x PO _y F _z	688,20	1,90	21612	2,68
C-O-Li	531,18	1,46	23182	3,59
C=O	532,08	1,50	80288	12,45
C-O	533,48	1,64	22435	3,48
Lithium	55,82	1,56	5417	29,1
P-O/P=O	134,14	1,64	1725	0,66
P-O/P=O	135,09	1,64	881	0
Li _x PO _y F _z	135,46	1,53	2357	0,9
Li _x PO _y F _z	136,48	1,53	1204	0
Si/lithiiertes Si	98,23	1,20	513	0,29
Si/lithiiertes Si	98,96	1,19	261	0
SiO _x	101,95	2,16	1153	0,65
SiO _x	102,48	2,16	588	0

Tabelle 16: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 1 mit C/5.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,91	0,96	6385	2,96
CC/CH	285	1,27	36994	17,17
C-O	286,70	1,40	9008	4,19
C=O	287,60	1,64	2928	1,36
O-C=O	288,96	1,20	3390	1,58
Karbonat	290,09	1,30	9721	4,53
LiF	684,99	1,53	50760	7,77
Li _x PO _y F _z	687,61	2,14	16103	2,47
C-O-Li	530,67	1,42	22699	4,35
C=O	531,89	1,57	105409	20,24
C-O	533,51	1,68	26158	5,03
Lithium	55,46	1,73	3727	24,78
P-O/P=O	134,03	1,57	998	0,47
P-O/P=O	135,10	1,57	510	0
Li _x PO _y F _z	134,86	2,49	1987	0,94
Li _x PO _y F _z	135,96	2,51	1014	0
Si/lithiiertes Si	97,77	1,03	1067	0,74
Si/lithiiertes Si	98,50	1,03	544	0
SiO _x	101,49	2,53	2036	1,42
SiO _x	102,22	2,52	1037	0

Tabelle 17: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 1 mit C/5.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,63	0,98	7859	3,49
CC/CH	285	1,25	44182	19,66
C-O	286,78	1,43	9642	4,30
C=O	287,6	1,73	388	0,17
O-C=O	288,96	1,38	5088	2,27
Karbonat	290,1	1,24	9800	4,38
LiF	684,95	1,53	45918	6,74
Li _x PO _y F _z	687,36	2,03	11159	1,64
C-O-Li	530,76	1,49	33636	6,19
C=O	531,85	1,5	102490	18,87
C-O	533,42	1,57	23335	4,30
Lithium	55,32	1,74	4013	25,57
P-O/P=O	134,35	1,93	1738	0,79
P-O/P=O	135,29	1,93	888	0,00
Li _x PO _y F _z	136,45	0,85	225	0,1
Li _x PO _y F _z	137,35	0,85	115	0
Si/lithiiertes Si	97,4	0,98	668	0,45
Si/lithiiertes Si	98,13	0,98	341	0
SiO _x	101,33	2,67	1625	1,09
SiO _x	102,06	2,66	827	0

Tabelle 18: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 1 mit C/10.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
s sp²	283,07	0,91	20855	11,03
CC/CH	285,00	1,31	47288	25,05
C-O	286,78	1,25	6742	3,58
C=O	287,80	1,55	1677	0,89
O-C=O	288,96	1,05	2870	1,52
Karbonat	290,20	1,40	8619	4,58
LiF	685,15	1,64	23516	4,11
Li_xPO_yF_z	687,12	1,64	20670	3,62
C-O-Li	531,03	1,44	20767	4,55
C=O	532,03	1,54	76625	16,79
C-O	533,63	1,57	19964	4,38
Lithium	55,59	1,68	2478	18,80
P-O/P=O	134	1,56	1161	0,63
P-O/P=O	134,9	1,56	593	0,00
Li_xPO_yF_z	137	1,20	893	0,48
Li_xPO_yF_z	137,9	1,20	456	0,00

Tabelle 19: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 1 mit C/10.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,84	0,95	23424	12,11
CC/CH	285	1,29	47119	24,38
C-O	286,6	1,44	5878	3,05
C=O	287,6	1,57	1448	0,75
O-C=O	288,86	1,2	3947	2,05
Karbonat	290	1,3	8514	4,42
LiF	684,94	1,6	18084	3,09
Li _x PO _y F _z	687,03	1,6	5476	0,94
C-O-Li	530,74	1,49	20508	4,39
C=O	531,83	1,5	89179	19,09
C-O	533,37	1,68	18260	3,91
Lithium	55,42	1,7	2688	19,93
P-O/P=O	133,95	1,65	1071	0,57
P-O/P=O	134,85	1,65	547	0
Li _x PO _y F _z	136,64	1,48	262	0,14
Li _x PO _y F _z	137,54	1,48	133	0
Si/lithiiertes Si	97,82	1,2	506	0,39
Si/lithiiertes Si	98,35	1,2	258	0
SiO _x	101,47	2,63	1037	0,81
SiO _x	102,2	2,62	528	0

Tabelle 20: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 1 mit C/10.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,85	0,99	9541	4,72
CC/CH	285,00	1,24	47570	23,57
C-O	286,66	1,54	8679	4,3
C=O	288,10	1,42	864	0,43
O-C=O	288,86	1,24	4909	2,44
Karbonat	290,04	1,27	9354	4,65
LiF	684,95	1,63	20556	3,36
Li _x PO _y F _z	687,06	1,63	6953	1,14
C-O-Li	530,53	1,41	17338	3,55
C=O	531,78	1,57	110219	22,58
C-O	533,39	1,71	19656	4,03
Lithium	55,37	1,68	3132	22,23
P-O/P=O	133,89	1,68	1084	0,55
P-O/P=O	134,79	1,68	553	0
Li _x PO _y F _z	136,56	1,10	265	0,13
Li _x PO _y F _z	137,46	1,10	135	0
Si/lithiiertes Si	97,72	1,04	1082	0,8
Si/lithiiertes Si	98,45	1,04	552	0
SiO _x	101,33	2,67	2040	1,52
SiO _x	102,06	2,66	1039	0

Tabelle 21: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 1 mit C/10.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,92	0,97	11005	5,14
CC/CH	285	1,3	37828	17,7
C-O	286,78	1,57	9959	4,67
C=O	287,7	1,56	791	0,37
O-C=O	288,87	1,27	3897	1,83
Karbonat	290,1	1,31	8812	4,14
LiF	685,1	1,64	65820	10,16
Li _x PO _y F _z	687,48	1,64	13018	2,01
C-O-Li	530,8	1,53	24514	4,74
C=O	531,93	1,5	85285	16,51
C-O	533,45	1,72	26695	5,17
Lithium	55,55	1,75	3674	24,63
P-O/P=O	134,4	1,89	1497	0,71
P-O/P=O	135,3	1,89	764	0
Li _x PO _y F _z	136,37	1,86	692	0,33
Li _x PO _y F _z	137,45	1,86	353	0
Si/lithiiertes Si	97,72	1,13	809	0,57
Si/lithiiertes Si	98,45	1,13	413	0
SiO _x	101,56	2,93	1876	1,32
SiO _x	102,29	2,92	955	0

Tabelle 22: Peakparameter von der Elektrode mit % Si nach Zyklus 1 mit C/20.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp²	283,05	0,90	25260	12,38
CC/CH	285,00	1,27	51782	25,41
C-O	286,70	1,33	6915	3,4
C=O	287,50	1,53	2256	1,11
O-C=O	288,96	1,27	4515	2,22
Karbonat	290,18	1,26	7533	3,71
LiF	685,13	1,63	24744	4,01
Li_xPO_yF_z	687,07	1,63	15672	2,54
C-O-Li	531,1	1,49	31242	6,34
C=O	532,00	1,38	68995	14,01
C-O	533,47	1,72	24752	5,03
Lithium	55,57	1,76	2683	18,86
P-O/P=O	133,94	1,49	1321	0,66
P-O/P=O	134,84	1,49	674	0
Li_xPO_yF_z	136,86	1,20	635	0,32
Li_xPO_yF_z	137,79	1,20	324	0

Tabelle 23: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 1 mit C/20.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,86	0,96	17392	9,51
CC/CH	285	1,29	45082	24,68
C-O	286,6	1,29	4879	2,67
C=O	287,5	1,59	2133	1,17
O-C=O	288,86	1,05	3351	1,84
Karbonat	290,03	1,32	9286	5,10
LiF	684,97	1,66	15997	2,89
Li _x PO _y F _z	687,03	1,66	6855	1,24
C-O-Li	530,76	1,4	17915	4,05
C=O	531,85	1,54	91700	20,77
C-O	533,43	1,64	16786	3,81
Lithium	55,42	1,69	2633	20,65
P-O/P=O	133,85	1,42	743	0,41
P-O/P=O	134,75	1,42	379	0,00
Li _x PO _y F _z	136,63	1,49	315	0,18
Li _x PO _y F _z	137,53	1,49	161	0,00
Si/lithiiertes Si	97,89	1,31	435	0,36
Si/lithiiertes Si	98,42	1,31	222	0,00
SiO _x	101,44	2,53	809	0,67
SiO _x	101,97	2,52	412	0

Tabelle 24: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 1 mit C/20.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,86	0,97	6244	3,22
CC/CH	285	1,25	43993	22,69
C-O	286,66	1,39	8457	4,37
C=O	287,6	1,69	1578	0,82
O-C=O	288,96	1,24	4492	2,32
Karbonat	290,1	1,29	9720	5,03
LiF	685,01	1,62	15684	2,67
Li _x PO _y F _z	687,06	1,62	12229	2,08
C-O-Li	530,69	1,43	20586	4,39
C=O	531,85	1,54	104187	22,23
C-O	533,45	1,72	22267	4,76
Lithium	55,41	1,67	3061	22,61
P-O/P=O	133,87	1,6	1031	0,54
P-O/P=O	134,77	1,6	526	0,00
Li _x PO _y F _z	136,85	1,12	491	0,26
Li _x PO _y F _z	137,75	1,12	250	0,00
Si/lithiiertes Si	97,74	1,09	923	0,71
Si/lithiiertes Si	98,46	1,09	471	0,00
SiO _x	101,26	2,55	1675	1,30
SiO _x	101,99	2,54	853	0

Tabelle 25: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 1 mit C/20.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,89	1,01	2822	1,32
CC/CH	285	1,18	43696	20,39
C-O	286,7	1,43	9922	4,64
C=O	287,7	1,72	1472	0,69
O-C=O	288,86	1,13	3282	1,54
Karbonat	290,03	1,3	12333	5,77
LiF	684,85	1,46	28804	4,43
Li _x PO _y F _z	686,78	1,6	5616	0,87
Salz	687,95	1,52	3894	0,6
C-O-Li	530,98	1,56	47922	9,24
C=O	531,87	1,38	88259	17,04
C-O	533,32	1,68	27235	5,26
Lithium	55,28	1,69	3807	25,44
P-O/P=O	134,11	1,87	1519	0,72
P-O/P=O	135,01	1,87	776	0,00
Li _x PO _y F _z	136,44	1,34	316	0,15
Li _x PO _y F _z	137,34	1,34	161	0,00
Si/lithiiertes Si	97,52	1,16	970	0,68
Si/lithiiertes Si	98,25	1,16	494	0,00
SiO _x	101,41	2,64	1746	1,23
SiO _x	102,14	2,63	889	0

Tabelle 26: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 5 mit C/10.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp²	282,43	0,99	12207	6,3
CC/CH	285	1,23	53930	27,88
C-O	286,7	1,29	5092	2,64
C=O	288,1	1,24	98	0,05
O-C=O	289,06	1,38	5921	3,07
Karbonat	290,13	1,11	7626	3,96
LiF	684,99	1,64	6025	1,03
Li_xPO_yF_z	687	1,64	8335	1,42
Salz	530,8	1,29	16196	3,46
C-O-Li	531,82	1,53	104304	22,31
C=O	533,42	1,49	11951	2,56
C-O	55,15	1,96	3287	24,34
Lithium	133,75	1,54	928	0,49
P-O/P=O	134,65	1,54	474	0,00
P-O/P=O	136,79	1,13	395	0,21
Li_xPO_yF_z	137,82	1,13	201	0,00
Li_xPO_yF_z	282,43	0,99	12207	6,3

Tabelle 27: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 5 mit C/10.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,78	0,97	5859	2,77
CC/CH	285	1,23	38121	18,03
C-O	286,72	1,46	8801	4,17
C=O	288,2	1,16	781	0,37
O-C=O	289,04	1,2	4134	1,96
Karbonat	290,02	1,2	12479	5,92
LiF	684,89	1,46	32540	5,08
Li _x PO _y F _z	686,98	1,56	4821	0,75
Salz	688,19	1,56	2815	0,44
C-O-Li	530,85	1,27	27182	5,31
C=O	531,8	1,46	119015	23,29
C-O	533,37	1,57	20568	4,03
Lithium	55,33	1,64	3935	26,66
P-O/P=O	133,96	1,68	1493	0,72
P-O/P=O	135,03	1,68	762	0,00
Li _x PO _y F _z	136,55	1,15	194	0,09
Li _x PO _y F _z	137,45	1,15	99	0,00
Si/lithiiertes Si	97,82	0,82	47	0,03
Si/lithiiertes Si	98,35	0,82	24	0
SiO _x	101,21	2,49	530	0,38
SiO _x	101,94	2,49	270	0

Tabelle 28: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 5 mit C/10.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	283,28	0,87	3489	1,64
CC/CH	285	1,2	35721	16,82
C-O	286,63	1,5	8560	4,03
C=O	288,2	1,2	1205	0,57
O-C=O	289,04	1,2	5423	2,56
Karbonat	289,97	1,2	15067	7,12
LiF	684,89	1,48	22364	3,47
Li _x PO _y F _z	686,89	1,58	3888	0,60
C-O-Li	688,15	1,58	1837	0,29
C=O	531,11	1,24	27724	5,40
C-O	531,9	1,42	132769	25,86
Lithium	533,38	1,64	20960	4,09
P-O/P=O	55,44	1,53	3900	26,29
P-O/P=O	133,95	1,38	1040	0,50
Li _x PO _y F _z	134,97	1,38	531	0,00
Li _x PO _y F _z	136,45	1,21	209	0,10
Si/lithiiertes Si	137,55	1,21	106	0,00
Si/lithiiertes Si	98,06	0,91	122	0,09
SiO _x	98,61	0,91	62	0
SiO _x	101,34	2,49	818	0,58

Tabelle 29: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 5 mit C/10.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp²	282,52	1,03	6657	3,39
CC/CH	285	1,31	48338	24,67
C-O	286,65	1,32	9675	4,94
C=O	287,7	1,62	1665	0,85
O-C=O	288,86	1,42	6398	3,27
Karbonat	290,12	1,24	9674	4,95
LiF	684,93	1,68	7211	1,21
Li_xPO_yF_z	686,97	1,68	9234	1,56
C-O-Li	530,73	1,46	24798	5,23
C=O	531,82	1,54	103480	21,84
C-O	533,32	1,68	27235	5,26
Lithium	55,25	1,65	2940	21,49
P-O/P=O	133,66	1,45	532	0,28
P-O/P=O	134,62	1,45	271	0,00
Li_xPO_yF_z	136,65	1,22	418	0,22
Li_xPO_yF_z	137,55	1,22	213	0,00
Si/lithiiertes Si	97,29	1,26	287	0,22
Si/lithiiertes Si	98,02	1,26	146	0,00
SiO_x	101,15	3,19	1311	1,01
SiO_x	101,88	3,17	667	0

Tabelle 30: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 10 mit C/5.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp²	283,01	0,88	18046	9,07
CC/CH	285	1,23	54140	27,26
C-O	286,7	1,37	5800	2,92
C=O	288,1	1,67	919	0,46
O-C=O	289,06	1,42	6157	3,11
Karbonat	290,12	1,2	9653	4,88
LiF	684,94	1,59	7257	1,21
Li_xPO_yF_z	687,05	1,59	6309	1,05
C-O-Li	530,91	1,24	17128	3,56
C=O	531,87	1,52	110071	22,92
C-O	533,5	1,53	13901	2,90
Lithium	55,41	1,59	2805	20,22
P-O/P=O	133,79	1,49	601	0,31
P-O/P=O	134,76	1,49	307	0,00
Li_xPO_yF_z	136,83	1,13	242	0,12
Li_xPO_yF_z	137,73	1,13	124	0,00

Tabelle 31: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 10 mit C/5.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp²	282,82	0,87	2764	1,37
CC/CH	285	1,19	45298	22,52
C-O	286,64	1,49	9364	4,66
C=O	288,1	1,19	509	0,25
O-C=O	289,06	1,46	6714	3,35
Karbonat	290,11	1,2	11468	5,72
LiF	684,91	1,6	7255	1,19
Li_xPO_yF_z	687,02	1,6	7742	1,27
C-O-Li	530,88	1,36	26437	5,43
C=O	531,83	1,5	116212	23,90
C-O	533,47	1,64	18529	3,82
Lithium	55,3	1,66	3596	25,61
P-O/P=O	133,76	1,45	394	0,20
P-O/P=O	134,85	1,45	201	0,00
Li_xPO_yF_z	136,69	0,98	331	0,17
Li_xPO_yF_z	137,73	0,98	169	0,00
Si/lithiiertes Si	101,01	2,94	716	0,54
Si/lithiiertes Si	101,54	2,93	365	0

Tabelle 32: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 10 mit C/5.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,72	1,03	4031	2,03
CC/CH	285	1,23	41652	21,05
C-O	286,68	1,5	9704	4,91
C=O	288,1	1,38	808	0,41
O-C=O	289,06	1,42	5941	3,01
Karbonat	290,07	1,2	9847	4,99
LiF	684,89	1,59	11027	1,84
Li _x PO _y F _z	687,01	1,59	8287	1,38
C-O-Li	530,64	1,38	23241	4,85
C=O	531,78	1,5	115365	24,11
C-O	533,31	1,78	22614	4,73
Lithium	55,29	1,65	3367	24,36
P-O/P=O	133,73	1,6	1072	0,55
P-O/P=O	134,63	1,6	547	0,00
Li _x PO _y F _z	136,68	2,35	517	0,27
Li _x PO _y F _z	137,58	2,34	263	0,00
Si/lithiiertes Si	97,57	1,04	182	0,14
Si/lithiiertes Si	98,3	1,04	92	0,00
SiO _x	101,26	2,77	1791	1,36
SiO _x	101,99	2,77	912	0

Tabelle 33: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 10 mit C/5.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,79	0,96	5543	2,87
CC/CH	285	1,24	43260	22,47
C-O	286,68	1,52	12236	6,36
C=O	288,1	1,31	1184	0,62
O-C=O	289,06	1,49	6731	3,50
Karbonat	290,18	1,26	9916	5,17
LiF	684,94	1,64	7973	1,37
Li _x PO _y F _z	687,04	1,64	11482	1,97
C-O-Li	530,7	1,38	17402	3,73
C=O	531,86	1,57	109788	23,58
C-O	533,56	1,68	22866	4,92
Lithium	55,34	1,66	2952	21,96
P-O/P=O	133,93	2,53	442	0,23
P-O/P=O	134,83	2,53	226	0,00
Li _x PO _y F _z	136,8	1,2	493	0,26
Li _x PO _y F _z	137,7	1,2	252	0,00
Si/lithiiertes Si	97,76	0,96	102	0,08
Si/lithiiertes Si	98,29	0,96	52	0
SiO _x	101,17	2,78	1158	0,9
SiO _x	101,9	2,77	590	0

Tabelle 34: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 10 mit C/10.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp²	283,24	0,82	9603	4,59
CC/CH	285	1,19	55434	26,54
C-O	286,64	1,42	9261	4,44
C=O	287,7	1,71	500	0,24
O-C=O	289,06	1,42	7022	3,37
Karbonat	290,09	1,16	11153	5,36
LiF	684,81	1,59	7263	1,15
Li_xPO_yF_z	686,84	1,59	3272	0,52
C-O-Li	530,95	1,2	23292	4,61
C=O	531,82	1,45	113199	22,42
C-O	533,35	1,6	21090	4,18
Lithium	55,39	1,62	3231	22,15
P-O/P=O	133,76	1,42	719	0,35
P-O/P=O	134,68	1,42	367	0,00
Li_xPO_yF_z	136,82	1,74	190	0,09
Li_xPO_yF_z	137,92	1,74	97	0,00

Tabelle 35: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 10 mit C/10.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp²	283,03	0,86	5834	2,72
CC/CH	285	1,22	45595	21,26
C-O	286,69	1,42	11624	5,43
C=O	288,1	1,13	901	0,42
O-C=O	289,06	1,41	6554	3,06
Karbonat	290,07	1,16	11311	5,29
LiF	684,83	1,59	19001	2,92
Li_xPO_yF_z	686,96	1,59	7226	1,11
C-O-Li	530,79	1,2	17192	3,31
C=O	531,77	1,5	124582	24,03
C-O	533,37	1,6	26504	5,12
Lithium	55,42	1,64	3628	24,23
P-O/P=O	133,95	1,56	1521	0,72
P-O/P=O	134,86	1,56	777	0,00
Li_xPO_yF_z	136,69	1,37	335	0,16
Li_xPO_yF_z	137,62	1,37	171	0,00
Si/lithiiertes Si	100,99	1,64	299	0,21
Si/lithiiertes Si	101,72	1,64	152	0,00

Tabelle 36: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 10 mit C/10.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	283,12	0,9	5934	2,46
CC/CH	285	1,31	34005	14,1
C-O	286,7	1,49	13588	5,64
C=O	287,71	1,79	3127	1,30
O-C=O	289,06	1,35	5572	2,32
Karbonat	290,11	1,22	9324	3,88
LiF	685	1,58	87152	11,92
Li _x PO _y F _z	687,21	1,58	16339	2,24
C-O-Li	530,9	1,49	23985	4,11
C=O	531,87	1,5	103410	17,73
C-O	533,45	1,68	34115	5,86
Lithium	55,62	1,65	4391	26,07
P-O/P=O	134,17	1,68	2930	1,24
P-O/P=O	135,12	1,68	1496	0,00
Li _x PO _y F _z	136,7	1,49	726	0,31
Li _x PO _y F _z	137,6	1,49	371	0,00
Si/lithiiertes Si	98,3	0,56	66	0,04
Si/lithiiertes Si	98,83	0,56	34	0,00
SiO _x	101,23	2,7	1288	0,8
SiO _x	101,96	2,7	656	0

Tabelle 37: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 10 mit C/10.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	283,11	0,85	3086	1,5
CC/CH	285	1,19	47962	23,36
C-O	286,63	1,44	12563	6,12
C=O	288,1	1,74	796	0,39
O-C=O	289,06	1,53	7812	3,81
Karbonat	290,13	1,16	11937	5,83
LiF	684,81	1,56	10026	1,61
Li _x PO _y F _z	686,92	1,56	8951	1,44
C-O-Li	531,03	1,31	23597	4,75
C=O	531,87	1,46	115005	23,16
C-O	533,43	1,57	23721	4,78
Lithium	55,48	1,58	3182	22,19
P-O/P=O	133,9	1,49	394	0,20
P-O/P=O	134,8	1,49	201	0,00
Li _x PO _y F _z	136,78	1,12	453	0,23
Li _x PO _y F _z	137,68	1,12	231	0,00
Si/lithiiertes Si	98,09	0,68	82	0,06
Si/lithiiertes Si	98,82	0,68	42	0,00
SiO _x	101,31	2,74	763	0,56
SiO _x	102,04	2,73	388	0

Tabelle 38: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 10 mit C/20.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp²	282,9	0,91	13444	6,16
CC/CH	285	1,3	44620	20,46
C-O	286,7	1,4	11311	5,19
C=O	288,09	1,6	2314	1,06
O-C=O	289,06	1,46	4831	2,22
Karbonat	290,08	1,29	10790	4,97
LiF	685,04	1,59	15538	2,35
Li_xPO_yF_z	686,83	1,79	13322	2,02
C-O-Li	530,91	1,37	20471	3,88
C=O	531,8	1,56	120637	22,89
C-O	533,48	1,57	25155	4,78
Lithium	55,48	1,69	3440	22,60
P-O/P=O	133,85	1,45	2534	1,18
P-O/P=O	134,75	1,45	1294	0,00
Li_xPO_yF_z	136,8	1,23	499	0,23
Li_xPO_yF_z	137,7	1,23	255	0,00

Tabelle 39: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 10 mit C/20.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,59	0,94	2636	1,2
CC/CH	285	1,27	40618	18,51
C-O	286,7	1,42	12815	5,85
C=O	288,1	1,64	2270	1,04
O-C=O	289,06	1,38	5229	2,39
Karbonat	290,13	1,29	10882	4,97
LiF	685,02	1,53	29959	4,50
Li _x PO _y F _z	686,84	1,82	15799	2,38
C-O-Li	530,79	1,35	18276	3,44
C=O	531,74	1,57	117474	22,14
C-O	533,44	1,64	26916	5,08
Lithium	55,47	1,76	4127	26,93
P-O/P=O	133,79	1,46	1954	0,91
P-O/P=O	134,7	1,46	998	0,00
Li _x PO _y F _z	136,74	1,24	739	0,34
Li _x PO _y F _z	137,64	1,24	377	0,00
Si/lithiiertes Si	100,91	2,55	483	0,33
Si/lithiiertes Si	101,64	2,54	246	0,00

Tabelle 40: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 10 mit C/20.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,79	0,89	1324	0,65
CC/CH	285	1,33	40420	19,82
C-O	286,7	1,42	13631	6,69
C=O	288,2	1,24	18659	0,92
O-C=O	289,06	1,49	6893	3,39
Karbonat	290,17	1,27	9640	4,74
LiF	685,01	1,53	16668	2,70
Li _x PO _y F _z	686,84	1,83	15974	2,59
C-O-Li	530,63	1,35	12942	2,62
C=O	531,74	1,57	117354	23,79
C-O	533,41	1,75	30907	6,27
Lithium	55,47	1,66	3408	23,93
P-O/P=O	133,73	1,56	1782	0,89
P-O/P=O	134,63	1,56	910	0,00
Li _x PO _y F _z	136,72	1,28	672	0,34
Li _x PO _y F _z	137,62	1,28	343	0,00
Si/lithiiertes Si	100,98	3,1	908	0,67
Si/lithiiertes Si	101,51	3,1	462	0,00

Tabelle 41: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 10 mit C/20.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,68	0,88	1898	0,92
CC/CH	285	1,31	47555	23,19
C-O	286,68	1,33	13553	6,62
C=O	288,2	1,35	3776	1,85
O-C=O	289,06	1,27	5533	2,71
Karbonat	290,2	1,3	10440	5,11
LiF	684,92	1,51	10008	1,61
Li _x PO _y F _z	686,81	1,82	17972	2,90
C-O-Li	530,74	1,49	17325	3,49
C=O	531,8	1,57	111634	22,52
C-O	533,47	1,71	29776	6,01
Lithium	55,42	1,68	3092	21,60
P-O/P=O	133,72	1,48	1137	0,56
P-O/P=O	134,67	1,48	580	0,00
Li _x PO _y F _z	136,68	1,31	797	0,40
Li _x PO _y F _z	137,58	1,31	407	0,00
Si/lithiiertes Si	101,07	2,46	724	0,53
Si/lithiiertes Si	101,6	2,46	369	0,00

Tabelle 42: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 10 mit 170,61 mA g⁻¹.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,36	0,94	11413	5,09
CC/CH	285	1,37	52464	23,44
C-O	286,72	1,27	8647	3,87
C=O	288,1	1,57	2823	1,26
O-C=O	289,06	1,46	8730	3,91
Karbonat	290,16	1,2	6609	2,96
LiF	684,78	1,49	18784	2,77
Li _x PO _y F _z	686,71	1,79	10439	1,54
C-O-Li	531,75	1,64	99895	18,46
C=O	530,98	1,9	42527	7,85
C-O	533,49	1,6	17866	3,31
Lithium	55,23	1,88	3839	24,56
P-O/P=O	133,74	1,5	1683	0,77
P-O/P=O	134,75	1,5	860	0,00
Li _x PO _y F _z	136,75	1,36	455	0,21
Li _x PO _y F _z	137,65	1,36	232	0,00

Tabelle 43: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 10 mit 170,61 mA g⁻¹.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	283,32	0,85	12253	3,98
CC/CH	285	1,64	16083	5,22
C-O	286,8	1,51	9044	2,94
C=O	287,7	1,42	2430	0,79
O-C=O	289,06	1,38	2859	0,93
Karbonat	290,11	1,31	7055	2,30
LiF	685,16	1,52	229576	24,60
Li _x PO _y F _z	688,25	1,82	44225	4,75
C-O-Li	55,89	1,57	6906	32,13
C=O	531,11	1,49	27402	3,68
C-O	532,12	1,64	92421	12,42
Lithium	533,54	1,75	25702	3,46
P-O/P=O	134,18	1,68	3072	1,02
P-O/P=O	135,08	1,68	1569	0,00
Li _x PO _y F _z	135,57	1,35	4458	1,48
Li _x PO _y F _z	136,47	1,35	2277	0,00
Si/lithiiertes Si	101,42	2,16	622	0,30
Si/lithiiertes Si	101,95	2,15	317	0,00

Tabelle 44: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 10 mit 170,61 mA g⁻¹.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	283,29	0,84	4993	1,89
CC/CH	285	1,57	16975	6,42
C-O	286,78	1,58	11821	4,48
C=O	287,7	1,88	3672	1,39
O-C=O	289,06	1,38	3166	1,2
Karbonat	290,1	1,38	8638	3,28
LiF	685,09	1,53	130299	16,27
Li _x PO _y F _z	688,13	1,83	44750	5,6
C-O-Li	530,83	1,46	16563	2,59
C=O	532,01	1,68	120670	18,89
C-O	533,6	1,71	27835	4,36
Lithium	55,77	1,64	5478	29,7
P-O/P=O	134,16	1,55	3179	1,23
P-O/P=O	135,06	1,55	1623	0
Li _x PO _y F _z	135,47	1,36	4499	1,74
Li _x PO _y F _z	136,39	1,36	2298	0
Si/lithiiertes Si	101,43	2,94	1671	0,95
Si/lithiiertes Si	101,96	2,94	852	0

Tabelle 45: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 10 mit 170,61 mA g⁻¹.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,43	0,87	1875	0,83
CC/CH	285	1,27	49351	21,82
C-O	286,59	1,35	13574	6,01
C=O	288,1	1,65	3846	1,7
O-C=O	289,06	1,55	7500	3,32
Karbonat	290,2	1,31	10270	4,56
LiF	685,08	1,56	14276	2,08
Li _x PO _y F _z	686,75	1,86	13650	1,99
C-O-Li	531,87	1,42	91688	16,77
C=O	531,01	1,64	51278	9,37
C-O	533,4	1,71	31959	5,85
Lithium	55,35	1,78	3826	24,23
P-O/P=O	101,06	3,39	1182	0,79
P-O/P=O	101,59	3,38	601	0
Li _x PO _y F _z	133,82	1,55	1101	0,5
Li _x PO _y F _z	134,87	1,55	562	0
Si/lithiiertes Si	136,81	1,09	413	0,19
Si/lithiiertes Si	137,71	1,09	211	0

Tabelle 46: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 10 mit 85,31 mA g⁻¹.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp²	283,37	0,78	7786	3,66
CC/CH	285	1,23	44897	21,12
C-O	286,52	1,31	5246	2,47
C=O	287,7	1,61	0	0,00
O-C=O	289,06	1,51	9412	4,44
Karbonat	290,05	1,13	11032	5,21
LiF	685,04	1,55	11467	1,78
Li_xPO_yF_z	686,86	1,85	3323	0,52
C-O-Li	531,14	1,34	59289	11,53
C=O	531,9	1,31	101097	19,67
C-O	533,16	1,42	12827	2,50
Lithium	55,4	1,55	3976	26,79
P-O/P=O	133,67	1,6	581	0,28
P-O/P=O	134,57	1,6	297	0,00
Li_xPO_yF_z	136,67	1,31	98	0,05
Li_xPO_yF_z	137,57	1,31	50	0,00

Tabelle 47: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 10 mit 85,31 mA g⁻¹.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	283,32	0,79	3695	1,75
CC/CH	285	1,23	41482	19,64
C-O	286,5	1,33	6606	3,13
C=O	287,7	1,63	177	0,08
O-C=O	289,06	1,53	8424	4,00
Karbonat	290,05	1,14	12646	6,01
LiF	684,98	1,57	7285	1,14
Li _x PO _y F _z	686,97	1,71	8485	1,33
C-O-Li	531,1	1,38	51948	10,17
C=O	531,88	1,31	111575	21,85
C-O	533,1	1,49	15015	2,94
Lithium	55,42	1,52	3990	27,06
P-O/P=O	133,66	1,57	640	0,31
P-O/P=O	134,56	1,57	326	0,00
Li _x PO _y F _z	136,91	1,31	425	0,21
Li _x PO _y F _z	137,99	1,31	217	0,00
Si/lithiiertes Si	101,08	2,09	529	0,38
Si/lithiiertes Si	101,61	2,08	270	0,00

Tabelle 48: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 10 mit 85,31 mA g⁻¹.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,59	0,96	7794	3,47
CC/CH	285	1,41	42382	18,89
C-O	286,65	1,26	12488	5,57
C=O	287,7	1,56	3546	1,58
O-C=O	289,06	1,46	8700	3,89
Karbonat	290,16	1,18	9675	4,33
LiF	684,79	1,54	14784	2,17
Li _x PO _y F _z	686,76	1,84	11278	1,66
C-O-Li	530,67	1,56	28150	5,18
C=O	531,75	1,53	119513	22,03
C-O	533,39	1,75	34334	6,34
Lithium	55,34	1,68	3616	23,08
P-O/P=O	133,67	1,54	1557	0,71
P-O/P=O	134,6	1,54	795	0,00
Li _x PO _y F _z	136,69	1,2	465	0,21
Li _x PO _y F _z	137,59	1,2	237	0,00
Si/lithiiertes Si	101,09	2,84	1344	0,90
Si/lithiiertes Si	101,62	2,83	684	0,00

Tabelle 49: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 10 mit 85,31 mA g⁻¹.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,61	0,94	3990	1,7
CC/CH	285	1,32	52928	22,59
C-O	286,62	1,24	13783	5,89
C=O	288,1	1,54	4471	1,91
O-C=O	289,06	1,44	7223	3,09
Karbonat	290,2	1,34	12379	5,3
LiF	684,89	1,49	4566	0,64
Li _x PO _y F _z	686,85	1,79	21581	3,04
C-O-Li	530,82	1,45	28254	4,99
C=O	531,82	1,53	121111	21,39
C-O	533,47	1,75	33693	5,96
Lithium	55,34	1,67	3663	22,39
P-O/P=O	100,83	2,31	635	0,41
P-O/P=O	101,36	2,3	324	0
Li _x PO _y F _z	133,7	1,38	638	0,28
Li _x PO _y F _z	134,61	1,38	326	0
Si/lithiiertes Si	136,8	1,09	949	0,41
Si/lithiiertes Si	137,7	1,09	484	0

Tabelle 50: Peakparameter von der Elektrode mit 0% Si nach Zyklus 10 mit 42,65 mA g^{-1s}.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,36	0,94	11414	5,09
CC/CH	285	1,37	52449	23,44
C-O	286,72	1,27	8636	3,86
C=O	288,1	1,57	3009	1,35
O-C=O	289,06	1,42	8426	3,78
Karbonat	290,15	1,2	6746	3,03
LiF	684,78	1,49	18802	2,77
Li _x PO _y F _z	686,71	1,79	10444	1,54
C-O-Li	530,42	1,41	13711	2,53
C=O	531,64	1,71	127365	23,54
C-O	533,45	1,71	19004	3,52
Lithium	55,23	1,88	3839	24,57
P-O/P=O	133,74	1,5	1683	0,77
P-O/P=O	134,75	1,5	860	0,00
Li _x PO _y F _z	136,75	1,36	455	0,21
Li _x PO _y F _z	137,65	1,36	232	0,00

Tabelle 51: Tabelle 52: Peakparameter von der Elektrode mit 10% Si nach Zyklus 10 mit 42,65 mA g⁻¹.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,69	0,93	8358	3,64
CC/CH	285	1,35	46036	20,08
C-O	286,67	1,27	12601	5,50
C=O	288,1	1,42	2717	1,19
O-C=O	289,06	1,42	7735	3,38
Karbonat	290,14	1,23	10798	4,73
LiF	684,85	1,58	13985	2,01
Li _x PO _y F _z	686,75	1,88	9548	1,38
C-O-Li	530,62	1,37	20501	3,70
C=O	531,72	1,6	137886	24,88
C-O	533,46	1,64	27873	5,04
Lithium	55,35	1,62	3710	23,18
P-O/P=O	133,63	1,57	1518	0,67
P-O/P=O	134,64	1,57	775	0,00
Li _x PO _y F _z	136,81	1,31	417	0,19
Li _x PO _y F _z	137,71	1,31	213	0,00
Si/lithiiertes Si	100,97	2,28	673	0,44
Si/lithiiertes Si	101,5	2,27	343	0,00

Tabelle 53: Tabelle 54: Peakparameter von der Elektrode mit 20% Si nach Zyklus 10 mit 42,65 mA g⁻¹.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,54	0,98	5274	2,31
CC/CH	285	1,38	39953	17,51
C-O	286,66	1,33	15378	6,75
C=O	287,7	1,63	3544	1,56
O-C=O	289,06	1,53	8739	3,84
Karbonat	290,19	1,26	12245	5,38
LiF	684,81	1,53	12324	1,78
Li _x PO _y F _z	686,74	1,78	15069	2,18
C-O-Li	531,8	1,49	119570	21,67
C=O	530,82	1,6	31609	5,72
C-O	533,41	1,75	39973	7,25
Lithium	55,36	1,67	3583	22,49
P-O/P=O	133,69	1,7	1352	0,6
P-O/P=O	134,59	1,7	691	0
Li _x PO _y F _z	136,72	1,16	625	0,28
Li _x PO _y F _z	137,62	1,16	319	0
Si/lithiiertes Si	100,92	2,35	1023	0,67
Si/lithiiertes Si	101,45	2,35	521	0

Tabelle 55: Tabelle 56: Peakparameter von der Elektrode mit 30% Si nach Zyklus 10 mit 42,65 mA g⁻¹.

Name	Peak / BE	FWHM / eV	Area (P) CPS / eV	Atomic %
sp ²	282,53	0,96	4365	1,86
CC/CH	285	1,38	45889	19,55
C-O	286,68	1,31	16029	6,84
C=O	288,1	1,61	3938	1,68
O-C=O	289,06	1,49	8180	3,49
Karbonat	290,2	1,24	12267	5,24
LiF	684,79	1,51	13138	1,85
Li _x PO _y F _z	686,72	1,81	15493	2,18
C-O-Li	531,87	1,46	101497	17,89
C=O	531,09	1,71	49451	8,71
C-O	533,46	1,75	40788	7,2
Lithium	55,37	1,66	3660	22,33
P-O/P=O	133,66	1,57	1028	0,45
P-O/P=O	134,56	1,57	525	0
Li _x PO _y F _z	136,61	1,2	697	0,3
Li _x PO _y F _z	137,53	1,2	356	0
Si/lithiiertes Si	97,56	0,6	64	0,04
Si/lithiiertes Si	98,21	0,59	33	0
SiOx	100,88	1,77	618	0,4
SiOx	101,61	1,77	315	0

12 Wissenschaftliche Beiträge

2021

1. **Paper:** A. Ghamlouche, M. Müller, F. Jeschull, M. Maibach “Degradation Phenomena in Silicon/Graphite Electrodes with varying Silicon Content” eingereicht bei “*Journal of The Electrochemical Society*”.
2. **Paper:** V. Mereacre, P. Stüble, A. Ghamlouche and J. R. Binder, *Nanomaterials*, “Enhancing the Stability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by Coating with LiNbO_3 Solid-State Electrolyte: Novel Chemically Activated Coating Process versus Sol-Gel Method”, 2021, 11, 548.
3. **Paper:** H. Radinger, A. Ghamlouche, H. Ehrenberg and F. Scheiba, *J. Mater. Chem. A*, “Origin of the catalytic activity at graphite electrodes in vanadium flow batteries”, 2021.

2019

1. **Konferenz:** European Materials Research Society (EMRS), Fall Meeting in Warschau. Posterbeitrag über Oberflächenanalytik an SiGr-Elektroden.
2. **Konferenz:** Jungchemikerforum, Frühjahrssymposium in Bremen. Posterbeitrag über Synthese von SGr-Komposite.