

Laserstrukturierung von Silizium-Graphit-Anoden für Lithium-Ionen-Batterien der nächsten Generation

Yijing Zheng

Institut für Angewandte Materialien -
Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP)

Juni 2024

KIT – Die Forschungsuniversität in der Helmholtz-Gemeinschaft

Laserstrukturierung von Silizium-Graphit-Anoden für Lithium-Ionen-Batterien der nächsten Generation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

M. Sc. Yijing Zheng

aus Suzhou, China

Tag der mündlichen Prüfung: 06.10.2023

Referent: Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert

Korreferent: Prof. Dr. Wilhelm Pfleging

Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Yijing Zheng

Karlsruher Institut für Technologie – KIT

Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP)

Laserprozesstechnik

Hermann-von-Helmholtz-Platz 1

D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Postfach 3640

D-76021 Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Abstract	III
Kurzfassung	V
Abkürzungen und Formelzeichen	VII
1. Einleitung	1
2. Zielsetzung und Vorgehensweise	4
3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik	6
3.1. Lithium-Ionen-Batterien.....	6
3.1.1. Aufbau und Funktionsweise	6
3.1.2. Graphit und Silizium als Anodenmaterialien	7
3.1.3. Binder und Elektrolyt	15
3.2. Grundlagen der Elektrochemie	18
3.2.1. Thermodynamik und Batterien	18
3.2.2. Spannungsabfall einer Batterie	19
3.2.3. Massentransport in der porösen Elektrode	23
3.2.4. Wichtige Kenngrößen der Batterie.....	27
3.3. 3D-Batterien	28
3.4. Lasermaterialbearbeitung in der Elektrodenherstellung	30
3.4.1. Strukturierung der Elektrodenmaterialien	31
3.4.2. Strahlparameter für die Lasermaterialbearbeitung.....	35
3.5. Zellwiderstände.....	37
3.5.1. Gleichstromwiderstand	37
3.5.2. Wechselstromwiderstand	38
4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden	42
4.1. Ultrakurzpuls-Laserstrukturierung	42
4.2. Versuchsmaterialien	43
4.3. Herstellung von Zellen mit laserstrukturierten Elektrodenmaterialien	45
4.3.1. Schlickerherstellung	45
4.3.2. Viskosimetrie.....	48
4.3.3. Beschichtung und Trocknung	49
4.3.4. Kalandrierung.....	50

4.3.5.	Charakterisierung der Schichthaftung	50
4.3.6.	Laserstrukturierung der Elektroden	51
4.3.7.	Chemische Oberflächenmodifikation mittels Atomlagenabscheidung	53
4.3.8.	Zellbau	54
4.4.	Elektronenmikroskopische Analysemethoden	57
4.4.1.	<i>In-situ</i> -Rasterelektronenmikroskopie	57
4.4.2.	Transmissionselektronenmikroskopie	58
4.5.	Elektrochemische Analysemethoden	58
4.5.1.	Galvanostatische Messung	59
4.5.2.	Cyclovoltammetrie	60
4.5.3.	Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik	61
4.5.4.	Hybridpulsleistungscharakterisierung	62
4.5.5.	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	63
4.6.	Chemische und strukturelle Analysen von Elektrodenmaterialien	65
4.6.1.	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	65
4.6.2.	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie	65
5.	Ergebnisse und Diskussion	69
5.1.	Elektrodenmaterialien	69
5.1.1.	Eigenschaften der verwendeten Siliziumpartikel	69
5.1.2.	Schlickerentwicklung	71
5.1.3.	Viskosität der Schlicker	73
5.1.4.	Schichthaftung	75
5.1.5.	Laserstrukturierung der Elektrodenmaterialien	76
5.2.	Elektrochemische Eigenschaften	81
5.2.1.	Chemische Reaktionen und Phasenänderungen	82
5.2.2.	Zyklusfestigkeit und Lebensdauer der Zellen	88
5.2.3.	Zellimpedanz	99
5.2.4.	Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten	109
5.3.	Lithiumverteilung in 3D-Elektroden	118
5.3.1.	Quantitative Untersuchung in Graphitelektroden	118
5.3.2.	Quantitative Untersuchung in Silizium-Graphit-Elektroden	128
5.3.3.	Zelldegradation der Silizium-Graphit-Elektroden	132

5.4.	Volumenänderung in Silizium-Graphit-Elektroden.....	133
5.5.	Messunsicherheit.....	138
6.	Abschließende Diskussion	143
6.1.	Einfluss mechanischer Spannungen auf die Redoxreaktion.....	143
6.2.	Einfluss der Laserstrukturierung auf Lithiumverteilung und Hochstromfähigkeit.....	145
6.3.	Diffusionskoeffizient.....	147
6.4.	Zelldegradation.....	151
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	155
Anhang A	158
Anhang B	159
Anhang C	165
Anhang D	166
Literaturverzeichnis	167
Acknowledgments	181
Eigene Veröffentlichungen	182

Danksagung

Ich möchte mich hiermit bei allen an der Arbeit beteiligten Personen bedanken. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert für die Ermöglichung dieser Arbeit und deren fachliche Betreuung und

Herrn Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah für die Übernahme des Korreferats.

Mein außerordentlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wilhelm Pfleging für das Angebot dieses interessanten Themas, für die fachliche Betreuung und Unterstützung der Arbeit, für die vielen inspirierenden und interessanten fachlichen Gespräche in den Bereichen Lithium-Ionen-Batterien, siliziumbasierte Elektrodenmaterialien und deren Charakterisierung sowie für die spannenden und erfolgreichen Entwicklungen auf diesen Gebieten. Vor allem möchte ich mich bei ihm dafür bedanken, dass er stets ein zuverlässiger und vertrauenswürdiger Ansprechpartner für meine Anliegen war und mir mit seinem Vertrauen, seinen Ermutigungen und Ratschlägen zur Seite stand. Weiterhin bedanke ich mich für die vielen Möglichkeiten, bei denen ich meine Arbeit auf internationalen Konferenzen vorstellen durfte.

Des Weiteren gilt mein Dank meinen Kolleginnen und Kollegen aus der Arbeitsgruppe Laserprozesstechnik für die tolle Atmosphäre und ihre Unterstützung. Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Heino Besser für seine Unterstützung in den Laboren sowie bei Frau Alexandra Reif und Frau Petra Severloh für ihre Unterstützung in der Metallografie, bei Frau Dr. Melanie Mangang und Herrn Dr. Johannes Pröll für die Einweisungen in die Batterieherstellung und Charakterisierung sowie Herrn Dr. Peter Smyrek für die vielen Diskussionen und für die angenehme Zeit als Bürokollegen bedanken.

Mein weiterer Dank gilt den Studentinnen und Studenten sowie den Hiwis der Lasergruppe, insbesondere Frau M.Sc. Chantal Rietdorf, Frau M.Sc. Lisa Pfäffl und Frau M.Sc. Danni Yin für ihre tolle Arbeit auf dem Gebiet der lasergestützten Anodenmaterialien sowie Herrn M.Sc. Stefan Pfleging für die Korrekturen meiner Arbeit hinsichtlich der deutschen Rechtschreibung.

Zudem gilt mein Dank den Kolleginnen und Kollegen am KIT, ohne die gewissen Untersuchungen nicht möglich gewesen wären. Dazu zählen Herr Dr. Thomas Bergfeldt und die Kolleginnen und Kollegen der chemischen Analytik für die Durchführung der chemischen Analysen sowie für die Diskussion der Ergebnisse, Herr Dr. Peter Weidler für die Unterstützung bei der Durchführung von röntgenographischen Analysen, Herr Dr. Werner Bauer und Herr Dr. Marcus Müller vom IAM-ESS für die Unterstützung bei der Schlickerherstellung und der Analyse der Partikelgröße sowie für die fachlichen Gespräche und Diskussionen auf dem Gebiet der neuen Materialien und der Batterieherstellung.

Herrn Prof. Yuefei Zhang und den Studierenden an der Polytechnischen Universität Peking (BJUT) möchte ich für die wissenschaftliche Kooperation während meiner Gastwissenschaftleraufenthalte, insbesondere für die Unterstützung bei der Beschichtung der Elektroden mittels Atomlagenabscheidung und die Untersuchungen der Volumenänderung mittels *In-situ*-Rasterelektronenmikroskopie, danken.

Danksagung

Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank meinen Eltern und Freunden. Meinen Eltern danke ich von ganzem Herzen für die Unterstützungen, die mein komplettes Studium und die Promotion in Deutschland ermöglicht haben. Meinen Freunden und meinem Partner Mathias danke ich für die unterstützende Begleitung, den starken emotionalen Rückhalt und die Liebe während der stressigen und schwierigen Zeit.

Abstract

The development of next-generation lithium-ion batteries with high energy and power density as well as significantly improved fast-charging capability is urgently needed for future electric vehicles and mobile devices. Silicon (Si) as a next-generation anode material has a much higher theoretical capacity of 3579 mAh/g at room temperature than the conventional graphite electrode with 372 mAh/g. However, the volume change of the silicon of up to 300 % during the cycling induces mechanical stress within the silicon electrode. This leads to crack formation, film delamination, accelerated cell degradation, capacity fading and finally a reduced cell lifespan. Therefore, the silicon-graphite composite electrode has been so far only commercialized in a few cases with a lower silicon content (< 5 wt%).

In this work, silicon-graphite (Si/C) composite electrodes with Si contents in the range of 10 – 20 wt % were developed to significantly increase the practical capacity and energy density compared to the commercial Si/C electrodes. In order to reduce intrinsic mechanical stress in Si/C electrodes caused by volume changes and to improve the lithium-ion transport kinetics, free-standing, micro-scale electrode structures were generated by applying laser ablation. This so-called “3D battery concept” is applying advanced industrial capable ultrafast laser technology, which is demonstrated to be a flexible and powerful tool for pushing Si/C composite anode materials beyond state-of-the-art electrodes towards application.

The electrochemical properties of cells with unstructured and laser-structured electrodes were systematically analyzed by means of cyclic voltammetry, galvanostatic measurements, electrochemical impedance spectroscopy, and hybrid pulse power characterization. In comparison to reference cells, the cells with structured Si/C electrodes exhibit a significantly enhanced rate capability, reduced cell degradation, and increased cell lifespan. The increased active surface area enables a significant impact on lithium-ion diffusion kinetics, which was studied by applying the galvanostatic intermittent titration technique. The intrinsic mechanical stress within the silicon electrode can be significantly reduced by means of laser-generated free spaces. Further improvements of cell lifetime and cycling stability can be achieved by applying atomic layer deposition on the structured Si/C electrodes. An alumina layer with a thickness of 5 nm, which acts as an artificial solid electrolyte interphase, can prevent electrodes from side reactions with the liquid electrolyte. Furthermore, lithium distributions as well as cell degradation mechanisms in structured and unstructured electrodes associated with the applied C-rate were investigated *post-mortem* by laser-induced breakdown spectroscopy. The results indicate that at high C-rates¹ the lithium-ions preferentially penetrate into the electrodes via the sidewalls of the laser-generated free-standing structures. *Post-mortem* analysis showed that laser structuring of electrodes can significantly reduce the mechanical stresses within the Si/C electrodes and minimize the mechanical and chemical degradation of the cells. In addition, full cells with lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC622) as cathode and Si/C as counter electrode were assembled and the electrochemical data are presented. The full cells with structured cathodes and Si/C anodes exhibited an improved rate capability in comparison to the reference cells, which can be proven by a doubled capacity at 2C.

Abstract

¹ Charge and discharge rates of a battery are related to battery capacity and governed by C-rates. C-rate of "1C" or "2C" is defined as complete charge/discharge of a battery in 1 h or 1/2 h, respectively.

Kurzfassung

Die Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien der nächsten Generation mit hoher Energie- und Leistungsdichte sowie mit einer deutlich verbesserten Schnellladefähigkeit wird für zukünftige Elektrofahrzeuge und mobile Geräte dringend benötigt. Silizium als Anodenmaterial der nächsten Generation hat bei Raumtemperatur eine deutlich höhere theoretische Kapazität von 3579 mAh/g als die herkömmliche Graphitelektrode mit 372 mAh/g. Allerdings induziert eine bis zu 300 %ige Volumenänderung des Siliziums beim Batteriebetrieb mechanische Spannungen innerhalb der Siliziumelektrode. Dies führt zu Rissbildung im Silizium und in der Kompositelektrodenschicht, zur Ablösung der Elektrode vom Stromableiter, zu einer beschleunigten Zelldegradation, Kapazitätsabfall und schließlich zu einer verkürzten Lebensdauer der Zelle. Daher wurde die Silizium-Graphit-Elektrode bisher nur sehr vereinzelt und dann auch nur mit einem geringen Siliziumanteil (< 5 Masse-%) kommerzialisiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Silizium-Graphit (Si/C)-Kompositelektroden mit Si-Anteilen im Bereich von 10 – 20 Masse-% entwickelt, um die praktische Kapazität und Energiedichte im Vergleich zur kommerziellen Si/C-Elektrode signifikant zu erhöhen. Um intrinsische mechanische Spannungen in Si/C-Elektroden zu reduzieren, die durch Volumenänderungen verursacht werden, und um die Lithium-Ionen-Transportkinetik zu verbessern, wurden freistehende, mikroskalige Elektrodenstrukturen (3D-Batteriekonzept) durch die Anwendung einer industrietauglichen Ultrakurzpulslaserstrahlung erzeugt. Diese fortschrittliche Lasertechnologie erweist sich als flexibles und leistungsfähiges Werkzeug, um Si/C-Kompositmaterialien über den Stand der Technik hinaus zur Anwendung zu bringen.

Die elektrochemischen Eigenschaften von unstrukturierten und laserstrukturierten Si/C-Elektroden wurden systematisch mittels zyklischer Voltammetrie, galvanostatischer Messungen, elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Hybridpulsleistungscharakterisierung analysiert. Die Zellen mit strukturierten Si/C-Elektroden zeigen, im Vergleich zu den Referenzzellen ohne strukturierte Elektroden, eine hervorragende Hochstromfähigkeit, eine reduzierte Zelldegradation sowie eine erhöhte Lebensdauer. Die vergrößerte Aktivoberfläche zwischen Elektrolyten und Elektrodenmaterialien begünstigt die Ladungstransporte und zeigt Auswirkungen auf die Diffusionskinetik, die durch Anwendung der galvanostatischen intermittierenden Titrationstechnik nachgewiesen werden konnten. Die intrinsische mechanische Spannung innerhalb der Siliziumelektrode kann durch lasergenerierte Kanäle deutlich reduziert werden. Die weitere Erhöhung der Zellebensdauer und Zyklenstabilität gelingt durch Beschichtung der strukturierten Si/C-Elektroden mit Aluminiumoxid mittels Atomlagenabscheidung. Die nanoskalige Schicht (5 nm) wirkt als Passivierungsschicht für die Aktivmaterialien und schützt die Elektrode vor Nebenreaktionen. Lithium-Ionen-Transportwege und Lithiumkonzentrationsverteilungen in strukturierten und unstrukturierten Elektroden in Abhängigkeit von der C-Rate¹ mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie wurden *post mortem* untersucht. Die Ergebnisse belegen, dass sich die Lithium-Ionen bei hohen C-Raten bevorzugt über die Seitenwände der hergestellten Strukturen in die Elektroden einlagern. Die *post-mortem* Analyse zeigt, dass durch Laserstrukturierung die mechanischen Spannungen innerhalb der Elektroden signifikant

Kurzfassung

reduziert sowie die mechanische und chemische Degradation der Zellen minimiert werden können. Schließlich wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Si/C-Elektroden in Vollzellen mit Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC622) als Kathode untersucht. Die Vollzellen mit strukturierten Kathoden und Anoden weisen im Vergleich zu den Referenzzellen eine verbesserte Hochstromfähigkeit auf, was durch die verdoppelte Kapazität bei 2C bewiesen werden kann.

¹ Die Lade- und Entladeraten einer Batterie hängen mit deren Nennkapazität zusammen und werden durch die C-Raten bestimmt. Eine C-Rate von "1C" oder "2C" ist definiert als vollständige Ladung/Entladung einer Batterie in 1 h bzw. 1/2 h.

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen	Beschreibung
3D	dreidimensional
AC	Wechselstrom (<i>alternating current</i>)
ALD	Atomlagenabscheidung
BET	Brunauer-Emmett-Teller Methode
C	C-Rate
CE	Coulombscher Wirkungsgrad
CMC	Carboxymethylcellulose
CPE	Konstantphasenelement (<i>constant phase element</i>)
CV	Zyklische Voltammetrie bzw. Cyclovoltammetrie
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DC	Gleichstrom (<i>direct current</i>)
DMC	Dimethylcarbonat
DoD	Entladezustand (<i>depth of discharge</i>)
DS	Substitutionsgrad (<i>degree of substitution</i>)
e ⁻	Elektron
EC	Ethylencarbonat
EEC	Elektrisches Ersatzschaltbild (<i>electrical equivalent circuit</i>)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
EMIM TFSI	1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid
EV	Elektrofahrzeug (<i>electric vehicle</i>)
FEC	Fluorethylencarbonat
FSW	Sperrschicht-Warburg (<i>finite-space-warburg</i>)
GITT	Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik
HPPC	Hybridpulsleistungscharakterisierung (<i>hybrid pulse power characterization</i>)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LCO	Lithium-Kobalt-Oxid (LiCoO ₂)

Abkürzungen und Formelzeichen

LFP	Lithium-Eisen-Phosphat (LiFePO ₄)
Li ⁺	Lithium-Ion
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LIBS	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie
LIFT	Laserinduzierter Vorwärtstransfer (<i>laser-induced forward transfer</i>)
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
LiTFSI	Bis(trifluormethan)sulfonimid-Lithiumsalz
LMO	Lithium-Mangan-Oxid
LS	laserstrukturiert
MEMS/NEMS	Mikro- und nanoelektromechanische Systeme
Na-CMC	Natrium-Carboxymethylcellulose
NCA	Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid
NIR	Nahinfrarot
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid
NMR	Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie
PAA	Polyacrylsäure
PVDF	Polyvinylidenfluorid
Ref	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEI	Feststoff-Elektrolyt-Grenzfläche (<i>solid electrolyte interphase</i>)
Si/C	Kompositmaterial mit Silizium und Graphit als Aktivmaterialien
SoC	Ladezustand (<i>State of Charge</i>)
SoH	Alterungszustand (<i>State of Health</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGHE	Trägergas-Heißextraktion
UKP	Ultrakurzpuls
W	Warburg
WEZ	Wärmeeinflusszone
xEV	Hybrid- und Elektrofahrzeug
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgen-Diffraktometrie (<i>X-ray diffraction</i>)

Abkürzungen und Formelzeichen

Formelzeichen	[Einheit]	Bedeutung
ΔE_V	V	Potentialänderung
ΔG	J/mol	freie Reaktionsenthalpie
ΔG_0	J/mol	freie Standardreaktionsenthalpie
ΔH	J/mol	Reaktionsenthalpie
ΔS	J/(mol·K)	Reaktionsentropie
ΔV	V	Spannungsabfall
ΔW_e	J	Elastische Energie
$\Delta \delta$	-	Änderung der Stöchiometrie
ΔE_t	V	Gesamte transiente Spannungsänderung
ΔE_s	V	Spannungsänderung im Gleichgewichtszustand
ΔG_0^\ddagger	J/mol	Aktivierungsenergie einer Reaktion
ΔG_{0a}^\ddagger	J/mol	Aktivierungsenergie der anodischen Reaktion
ΔG_{0k}^\ddagger	J/mol	Aktivierungsenergie der kathodischen Reaktion
a_{Ox}	mol/l	Aktivität (effektive Konzentration) der Oxidationsspezies
a_{Red}	mol/l	Aktivität (effektive Konzentration) der Reduktionsspezies
A	%	Absorptionsgrad
C	F	Doppelschichtkapazität
C_{Nenn}	Ah	Nennkapazität
c	mol/l	Konzentration
c_{Li^+}	mol/l	Lithiumkonzentration im Elektrolyt
c_{max}	mol/l	Maximale Konzentration
c_{Ox}	mol/l	Konzentrationen der oxidierten Spezies
c_{Re}	mol/l	Konzentrationen der reduzierten Spezies
c_p	J/(kg·K)	Spezifische Wärmekapazität
c_{pe}	J/(m ³ ·K)	Wärmekapazität des Elektronensystems
c_{pp}	J/(m ³ ·K)	Wärmekapazität des Phononensystems
c_{surf}	mol/l	Konzentration an der Oberfläche

Abkürzungen und Formelzeichen

\emptyset	m	Durchmesser
D	m	Linienbreite
\tilde{D}	m ² /s	Festkörperdiffusionskoeffizient
\tilde{D}_0	m ² /s	Chemischer Diffusionskoeffizient
\tilde{D}_{eff}	m ² /s	Effektiver Diffusionskoeffizient von Lithium-Ionen in der Elektrode
\tilde{D}_{eff-c}	m ² /s	Effektiver Diffusionskoeffizient von Lithium-Ionen in der Graphitelektrode
$\tilde{D}_{eff-si/c}$	m ² /s	Effektiver Diffusionskoeffizient von Lithium-Ionen in der Si/C-Elektrode
D_0	m ² /s	Diffusionskoeffizient im Elektrolyt
D_{eff}	m ² /s	Effektiver Diffusionskoeffizient im Elektrolyt
E	V	Zellpotential
E_0	V	Gleichgewichtspotential
E_{0s}	V	Gleichgewichtspotential unter Standardbedingungen
E_{Puls}	J	Pulsenergie
E_{Th}	J	Theoretische spezifische Energie
F	As/mol	Faradaysche Konstante
F	N	Kraft
f_{rep}	Hz	Repetitionsrate
f_b	m	Brennweite
g	-	Anzahl der Elektronen pro Molekül
h_c	µm	Tiefe des Kanals
i	A/m ² :	Stromdichte
I	A	Strom
i_0	A/m ²	Austauschstromdichte
I_L	A	Grenzstrom
I_p	A	Strompuls
j_i	mol/cm ² s	Stromdichte einer Spezies
k	m ² /s	Temperaturleitfähigkeit
k_e	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit des Elektronensystems

Abkürzungen und Formelzeichen

k_0	$(\text{mol m}^{-3})^{n-1}$	Geschwindigkeitskonstante
L	m	Schichtdicke
M	g/mol	Molare Masse
m	g	Masse
M_B	kg/mol	Molare Masse des Materials B
m_B	kg	Masse des Materials B
n	mol	Ladungsmenge, Stoffmenge
n_c	-	Komplexer Brechungsindex
P	W	Leistung
$P\ddot{U}$	%	Pulsüberlapp
q	C	Elementare Ladung
R	J/(mol·K)	Gaskonstante
R	%	Reflexionsgrad
R_0	Ω	Ohmscher Widerstand
R^2	-	Anpassungsgüte (Regression)
R_{ct}	Ω	Ladungsdurchtrittswiderstand
R_p	Ω	Polarisationswiderstand
S	m ²	Elektrodenfläche
T	K	Temperatur
V_Ω	m ³ /mol	Partielles Molvolumen
V_M	m ³ /mol	Molares Volumen
v_s	mm/s	Vorschubgeschwindigkeit
v	mol/(s·m ²)	Reaktionsgeschwindigkeit
v_0	m/s	Fließgeschwindigkeit
v'	$\mu\text{V/s}$	Spannungsabtastrate (<i>sweep rate</i>)
W	Ω	Warburg-Impedanz
W_c	μm	Kanalbreite
Z_R	m	Rayleighlänge
Z_{W-FSW}	Ω	Sperrschicht-Impedanz
α	1/m	Absorptionskoeffizient
δ_w	m	Wärmeeindringtiefe

Abkürzungen und Formelzeichen

ΔW_e	J	Elastische Energie
δ_α	m	Optische Eindringtiefe
ε_t	-	Porosität
η	V	Überspannung
η_c	V	Konzentrationsüberspannung
η_D	V	Durchtrittsüberspannung
η_o	V	Ohmsche Überspannung
η_V	Pa·s	Viskosität
τ_m	Pa	Schubspannung
$\dot{\gamma}$	1/s	Scherrate
κ	-	Extinktionskoeffizient
κ_{th}	m ² /s	Temperaturleitfähigkeit
λ	m	Wellenlänge
λ_{th}	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit
ρ	g/cm ³	Dichte
σ	-	Warburg-Faktor
σ_h	kg/m ³	Hydrostatische Spannung
σ_m	N/m	Haftfestigkeit
τ	s	Pulsdauer, Zeit
τ_p	s	Pulsdauer der Laserstrahlung
τ_t	-	Tortuosität
ϕ_0	J/cm ²	Laserfluenz
ϕ_{th}	J/cm ²	Abtragsschwelle
Ω	m ³ /mol	Partielles molares Volumen
ω	1/s	Kreisfrequenz
ω_0	m	Strahlradius im Fokus
ω_L	m	Strahlradius vor dem Objektiv
ξ	-	Inkubationsgrad
γ_e	-	Parameter zur Charakterisierung der Elektronen-Phononen-Kopplung
z	-	Anzahl ausgetauschter Elektronen

1. Einleitung

Um konventionelle fossile Brennstoffe zu substituieren und eine Klimaneutralität zu erreichen, wurden die Technologien zur Bereitstellung elektrischer Energie aus Solar- und Windenergie weiterentwickelt. Da die Verfügbarkeit dieser Energiequellen starken Schwankungen unterliegen kann, besteht ein großer Bedarf an effizienten Energiespeichersystemen. Gängige elektrochemische Energiespeicher und deren Energie- und Leistungsdichten sind dem Ragone-Diagramm (Abb. 1-1) zu entnehmen. Die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) ist aufgrund der relativ hohen Energiedichte sowohl eine wichtige Energiequelle als auch ein Energiespeicher geworden und wird z. B. bereits in Autos, verschiedenen mobilen Geräten sowie Batteriespeichern für häusliche Photovoltaikanlagen eingesetzt.

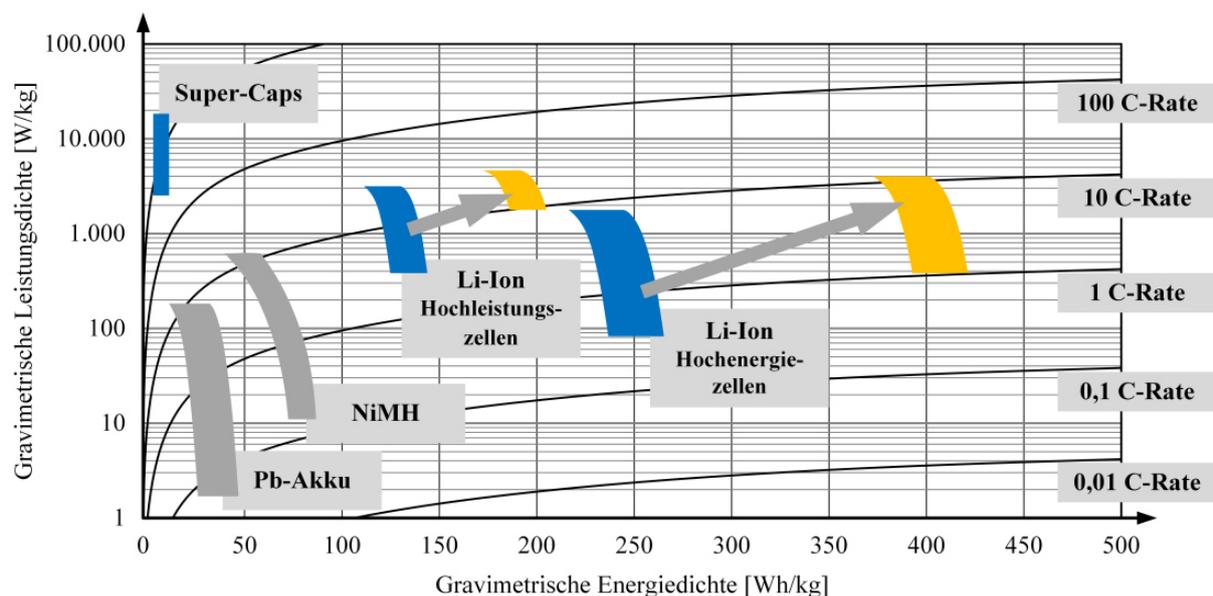


Abb. 1-1: Ragone-Diagramm der gravimetrischen Energie- und Leistungsdichten für unterschiedliche Energiespeicher mit eingetragenen C-Raten¹. Die blaue Flächen deuten den aktuellen Stand an und die orangenen Flächen weisen auf die Entwicklungsperspektive der Lithium-Ionen-Batterie in den nächsten fünf bis zehn Jahren hin [1]. Modifiziert nach [2].

Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) wurden 1991 durch die Firma Sony erstmals kommerzialisiert [3]. Im Verlauf der letzten 30 Jahre wurde die LIB der gängige und wichtigste Energiespeicher für mobile Geräte. Darüber hinaus hat sich die LIB aufgrund der hohen gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte als Energiespeicher für den elektrischen Antrieb von Fahrzeugen und Drohnen etabliert [4]. Für Lithium-Ionen-Batterien betragen die Kosten in 2009 – 2010 764 USD pro Kilowattstunde und konnten bis 2020 bereits auf einen Wert von 111 USD pro Kilowattstunde reduziert werden [5-7]. Die weitere Entwicklung und Etablierung von Hybrid- und Elektrofahrzeugen (xEV) sind eng an die nächste Generation der LIB gekoppelt, welche durch eine weiter erhöhte Leistungs- sowie eine hohe Energiedichte gekennzeichnet ist [8]. Die aktuell leistungsfähigsten fahrzeugtauglichen Lithium-Ionen-Batterien erreichen eine gravimetrische Energiedichte von ca. 250 Wh/kg [2]. In der aktuellen Forschung ist das Hauptziel, Zellen mit Energiedichten von etwa 350 – 500 Wh/kg und Leistungsdichten über 1000 W/kg auf Zellebene zu konstruieren [9, 10]. Zudem sind eine kurze

¹ Die C-Rate beschreibt die Rate, mit der die Zelle auf ihre Nennkapazität geladen bzw. entladen wird.

1. Einleitung

Ladezeit (< 15 min) und eine Reichweite von deutlich über 600 km nach einmaligem Laden anzustreben, damit das elektrische Antriebssystem mit Lithium-Ionen-Batterien eine vergleichbare Reichweite und „Tankzeit“ wie der Verbrennungsmotor anbieten kann. Hierfür besteht erheblicher Entwicklungsbedarf auf Zell- und Materialebene und die weitere Entwicklung von neuen Materialien für Anode und Kathode mit hoher spezifischer Kapazität ist notwendig. Durch dreidimensionale (3D) Elektrodenarchitekturen können im Vergleich zu herkömmlichen zweidimensionalen (2D) Elektroden signifikante Erhöhungen der Leistungsdichte erreicht werden [11].

In Bezug auf die Materialentwicklung werden siliziumbasierte Elektroden aufgrund der theoretischen Kapazität des Siliziums von 3579 mAh/g, welche deutlich oberhalb des üblicherweise verwendeten Graphits mit einer theoretischen Kapazität von 372 mAh/g liegt, als Anodenmaterial der nächsten Generation angesehen [12]. Silizium liefert ein moderates Potential von 0,2 – 0,3 V (vs. Li/Li⁺) und lithiiertes Silizium ist in flüssigen Elektrolyten stabiler als lithiiertes Graphit [13, 14]. Allerdings führt die hohe spezifische Kapazität zu einer enormen Volumenänderung des Siliziums von bis zu 300 % bei der Lithiierung und Delithiierung, welche der direkten Anwendung und Kommerzialisierung im Weg steht. Die Volumenänderung verursacht Rissbildungen im Aktivmaterial, was eine ständige Neubildung der Feststoff-Elektrolyt-Grenzfläche (*solid electrolyte interphase*, SEI) zur Folge hat. Der innere ohmsche Widerstand der Zellen steigt mit zunehmender SEI-Schichtdicke [15, 16]. Die wiederholten Rissbildungen führen zur Pulverisierung und elektrischen Isolierung des Siliziums. Eine Ablösung des Aktiv- bzw. Kompositmaterials vom Stromableiter lässt sich ebenso auf die Volumenänderung zurückführen [17].

Die größten Herausforderungen für die Kommerzialisierung siliziumbasierter Anodenmaterialien sind daher die Verbesserungen ihrer chemischen und mechanischen Integrität, um eine anwendungsbezogene Lebensdauer, Zyklenstabilität und Kapazitätserhaltung zu erreichen [18]. In den letzten Jahrzehnten wurden verschiedene Strategien in Bezug auf die Reduzierung der mechanischen Spannungen in siliziumbasierten Elektroden entwickelt. Silizium-3D-Nanostrukturen, einschließlich Nanodrähten [19, 20], porösen/hohlen Strukturen [21, 22] und siliziumbasierten Kompositelektroden [23, 24] sowie Siliziumkompositmaterialien mit 3D-Strukturdesigns [25, 26], haben eine verbesserte Zyklenstabilität und Ratenfähigkeit im Vergleich zum 2D-Elektroden-Design gezeigt. Allerdings sind die angewandten Herstellungsmethoden für Siliziumnanostrukturen, wie z. B. Ätzverfahren und chemische Gasphasenabscheidung (CVD), kostenintensiv, zeitaufwendig und können die Umwelt erheblich belasten. Andererseits weisen Si-Anoden zwar eine hohe spezifische Kapazität auf, zugleich aber eine geringe massenbezogene Flächenkapazität. Eine erhöhte Flächenkapazität durch eine zunehmende Schichtdicke verursacht aufgrund der Volumenausdehnung wiederum reduzierte Batterieleistungen und eine verstärkte Zelldegradation. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die jüngsten Forschungsergebnisse zwar erhebliche Entwicklungsschritte ermöglichten, aber noch weit von den praktischen Anforderungen des Verbrauchers und der kommerziellen Massenproduktion entfernt sind. Daher wurde ein kombinierter Einsatz von Graphit- und Siliziumpulvern

1. Einleitung

eingeführt. Graphit hat eine geringe spezifische Kapazität, kann jedoch eine verbesserte volumetrische Energiedichte, Zyklenstabilität sowie Lebensdauer (> 80 % der Ausgangskapazität über 500 Zyklen) gewährleisten. Silizium trägt zur erhöhten spezifischen Kapazität der gesamten Elektrode bei. Graphit ist ein gängiges Anodenmaterial, welches bereits erfolgreich kommerziell eingesetzt wird. Für eine Kombination dieser Aktivmaterialien lässt sich die herkömmliche Batterieproduktion schnell und kostengünstig umstellen [27, 28].

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Silizium-Graphit-Kompositelektroden entwickelt werden. Zusätzlich wird eine industrietaugliche Ultrakurzpuls-Lasermaterialbearbeitung zur Herstellung von 3D-Elektroden eingesetzt. Es ist zu erwarten, dass sich freistehende Mikrostrukturen mittels Ultrakurzpuls-Laserstrahlung (UKP-Laserstrahlung) an den Elektroden ohne thermische Schädigung des Aktivmaterials oder des Stromableiters erzeugen lassen. Dieses 3D-Elektroden-Design kann sowohl den Lithiumionentransport beschleunigen, als auch die mechanischen Spannungen während der De-/Lithiierung in den Elektroden reduzieren. Dies soll eines der wesentlichen Alleinstellungsmerkmale dieser Arbeit im Vergleich zu Strategien anderer Forschergruppen sein. Die elektrochemischen Eigenschaften von Zellen mit unstrukturierten und strukturierten Elektroden sollen mittels zyklischer Voltammetrie (CV), galvanostatischer Messungen, Hybridpulsleistungscharakterisierung (HPPC) und elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) analysiert werden. Die Entwicklung der Volumenänderung der Elektrode während des Ladens und Entladens lässt sich *in situ* mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersuchen. Die galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (GITT) wird eingesetzt, um die Lithiumdiffusionskinetik in Bezug auf das Elektroden-Design zu bewerten. Zusätzlich können hiermit Rückschlüsse auf die Ausbildung neuer Lithiumtransportwege in mit flüssigem Elektrolyten benetzten dreidimensional strukturierten Elektroden anhand der Lithiumverteilung in den Elektroden als Funktion der Stromstärke getroffen werden. Die Messung der Lithiumverteilung erfolgt *post mortem* mit Hilfe der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS). Eine verbesserte Hochstromfähigkeit, Zyklenstabilität und Zellebensdauer sollen durch den kombinierten Einsatz von Silizium- und Graphitaktivmaterialien sowie der Anwendung des 3D-Elektrodenkonzeptes erzielt werden.

2. Zielsetzung und Vorgehensweise

Unter Einsatz von lasergestützten Methoden werden Silizium-Graphit-Elektroden (Si/C-Elektroden) als Anodenmaterial hergestellt und erforscht sowie im Vergleich zu herkömmlichen Graphitelektroden für Lithium-Ionen-Batterien charakterisiert. Si/C-Elektroden werden unter Verwendung umweltfreundlicher Binder und Lösungsmittel gefertigt. Hierbei soll Graphit zur Gewährleistung der Zyklenstabilität sowie zur Stabilisierung der Lebensdauer der Zellen beitragen. Silizium erhöht die Energiedichte der Kompositelektroden. Diese Art von Elektroden basiert auf kommerziell erhältlichen Graphit- und Siliziumaktivmaterialien, jeweils in Pulverform. Hierbei ist die Herausforderung einen homogenen und gießfähigen Schlicker ohne Siliziumagglomerate herzustellen. Mittels UKP-Laserstrahlung sollen die hergestellten Elektroden anschließend strukturiert werden, um Eigenschaftsprofile gezielt einstellen zu können. Durch die Generierung freistehender Strukturen kann beispielsweise die Elektrodenmantelfläche vergrößert werden, was zu einem verbesserten Lithiumionentransport vom flüssigen Elektrolyten zum Aktivmaterial beitragen kann. Zudem fungieren die durch Laserablation erzeugten Mikrokavitäten als Elektrolytreservoir sowie als zusätzliche Porosität, die bei Volumenänderungen des Aktivmaterials während der elektrochemischen Zyklierung den Aufbau hoher intrinsischer Spannungen vermeiden oder maßgeblich reduzieren können. Die Gesamtheit der zur Anwendung kommenden Verfahren zur Herstellung der Si/C-Elektroden ist kompatibel mit etablierten Batterieherstellungsprozessen und lässt sich im Hinblick auf eine Massenfertigung hochskalieren.

Folgende wissenschaftliche Ziele stehen im Vordergrund dieser Arbeit:

- Entwicklung von Si/C-Anoden mit Si-Anteilen im Bereich von 10 – 20 Masse-% für Kompositschichtdicken bis zu 100 μm . Eine Flächenkapazität von bis zu 6 mAh/cm^2 wird angestrebt, welche höher als der Stand der Technik für LIBs von 2 – 4 mAh/cm^2 für EV-Anwendungen ist [29].
- Korrelation von Prozessparametern und Mikrostrukturen mit den daraus resultierenden elektrochemischen Eigenschaften.
- Bewertung der Volumenänderung der strukturierten Elektroden im Hinblick auf die Schichtdicke und die Strukturgröße sowie Optimierung der Elektrodenarchitekturen.
- Erzielung eines grundlegenden Verständnisses der Wirkung von 3D-Elektrodenarchitekturen im Zusammenhang mit den elektrochemischen Eigenschaften und sich einstellenden Lithiumkonzentrationsprofilen sowie im Hinblick auf erzielbare Energie- und Leistungsdichten.
- Identifizierung und Untersuchung der chemisch und mechanisch induzierten Zelldegradationsprozesse unter Berücksichtigung der Material- und Mikrostrukturdaten.

Zu Beginn der Arbeit werden strukturelle und chemische Analysen an den Ausgangsmaterialien durchgeführt. Anschließend wird der Herstellungsprozess des homogenen Schlickers ohne Siliziumagglomerate entwickelt und optimiert. Der

2. Zielsetzung und Vorgehensweise

hergestellte Schlicker wird rheologisch im Hinblick auf die dadurch resultierende Schichtdicke und mechanische Stabilität der Elektroden charakterisiert. Die Haftung zwischen Elektrodenmaterialien und Stromableiter wird mittels 90°-Schälprüfung untersucht. Anschließend werden die Silizium-Graphit-Elektroden mit einer Flächenkapazität von bis zu 6 mAh/cm² hergestellt. Silizium- und Graphitelektroden werden ebenfalls hergestellt, um die elektrochemischen Eigenschaften des nanoskaligen Siliziums und des mikroskaligen Graphits unabhängig voneinander analysieren zu können.

Der Einfluss des Elektrodendesigns der Si/C-Anoden auf die elektrochemischen Eigenschaften wird wie folgt untersucht:

- Bestimmung geeigneter Prozessparameter zur UKP-Laserstrukturierung von hergestellten Anoden und deren Bewertung in Bezug auf mögliche Materialmodifikationen, Strukturbreite, Aspektverhältnis, Debris-Bildung und Abtragate.
- Elektrochemische Analysen (GITT, CV, EIS, HPPC) an Knopfzellen (Halbzellen) mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden.
- Galvanostatische Messungen an Knopfzellen (Halbzellen) und Pouch-Zellen (Vollzellen) mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden.
- Erfassung der Lithiumkonzentrationsprofile in 3D-Elektrodenarchitekturen mittels LIBS.
- Analyse (*post mortem*) zyklisierter Elektroden mittels mikroskopischer Verfahren und LIBS zur Beschreibung und Bewertung von Degradationsprozessen.

Die ermittelten elektrochemischen Kenndaten der Zellen mit unstrukturierten und strukturierten Elektroden sollen zur Aufdeckung von Struktur-Eigenschafts-Zusammenhängen miteinander verglichen werden. Rissbildung und Schicht-Delamination infolge der elektrochemischen Zyklisierung sollen durch Erzeugung freistehender Strukturen vermieden werden, da diese zu einer Reduzierung intrinsischer mechanischer Spannung beitragen. Die Strukturabmessungen der lasergenerierten Elektrodenarchitekturen sollen mit den elektrochemischen Kenndaten sowie mit den Lithiumelementverteilungen (*post mortem*) korreliert werden. Das Ziel ist die Entwicklung von Zellen mit strukturierten siliziumhaltigen Elektroden, die einen verbesserten Kapazitätsrückhalt bei hohen Lade- und Entladeraten sowie eine hohe Lebensdauer aufweisen. Eine Reduzierung der chemischen und mechanischen Degradation soll durch strukturierte Si/C-Elektroden ermöglicht werden. *Post mortem* LIBS-Analysen sollen über Lithiumkonzentrationsprofile innerhalb der erzeugten Mikrostrukturen Aufschluss geben. Dies dient der Optimierung des Strukturdesigns. Zur Bewertung des Lithiumionenaustausches zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial werden chemische Diffusionskoeffizienten und innere Widerstände experimentell bestimmt und diskutiert.

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

In diesem Kapitel werden Grundlagen zu Lithium-Ionen-Batterien und zur Elektrochemie behandelt. Die für die untersuchten Aktivmaterialien relevanten elektrochemischen Eigenschaften und Prozesse werden beschrieben. Weiterhin wird das 3D-Batteriekonzept eingeführt, welches die Hochstromfähigkeit und Lebensdauer der Zellen signifikant steigern kann. Anschließend wird die Ablation durch UKP-Laserstrahlung als wesentlicher Prozessschritt zur Herstellung von strukturierten Elektroden für 3D-Batterien dargestellt. Schließlich wird der Stand der Technik zur Entwicklung von 3D-Batteriekonzepten beschrieben, um daraus die aktuellen wissenschaftlichen Fragestellungen für laserstrukturierte Elektroden abzuleiten.

3.1. Lithium-Ionen-Batterien

Eine wiederaufladbare Batterie besteht aus elektrochemischen Zellen, die elektrische Energie durch Redoxreaktionen entweder speichern oder abgeben können [30]. Diese sogenannten Sekundärbatterien können mehrfach entladen und wieder aufgeladen werden. Kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien erreichen auf Batterielevel Energiedichten in der Größenordnung von bis zu 250 Wh/kg und sind die derzeit wichtigsten Vertreter der Sekundärbatterien [31].

3.1.1. Aufbau und Funktionsweise

Die Begriffe „Anode“ bzw. „Kathode“ sind über den Oxidations- bzw. Reduktionsprozess definiert. An welcher Elektrode oxidiert bzw. reduziert wird, hängt allerdings davon ab, ob für die Batterie der Lade- oder Entladevorgang betrachtet wird. Für Batterien hat sich nun folgende Konvention etabliert: Für die Begrifflichkeiten von Anode und Kathode wird immer der Entladevorgang als Definition verwendet. Eine LIB besteht somit aus einer positiven Elektrode (Kathode) und einer negativen Elektrode (Anode), wie in Abb. 3-1 dargestellt. Beide Elektroden werden durch einen ionendurchlässigen Separator räumlich voneinander getrennt, um einen elektrischen Kurzschluss zu vermeiden. Die drei Hauptbestandteile werden mit Hilfe eines flüssigen Elektrolyten, der ein Lithiumsalz enthält, benetzt, damit Lithium-Ionen zwischen den Elektroden transportiert werden können [32]. Während der Entladung bzw. Ladung findet eine Redoxreaktion in der Batterie statt. Bei einer geladenen Vollzelle sind Lithium-Ionen in der Graphitanode eingelagert. Während des Entladevorgangs werden Lithium-Ionen aus dem Anodenmaterial ausgelagert. Anschließend werden diese nach Passieren des Separators in die Kathode eingelagert. Gleichzeitig fließen Elektronen von der negativen Elektrode [33] durch einen äußeren Stromkreis und werden von den Übergangsmetallkationen in der Kathode, z. B. im Falle von Lithium-Kobalt-Oxid (LCO) von Co^{4+} , aufgenommen (Reduktionsprozess an der Kathode: $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$). Beim Laden der Zelle findet der beschriebene Prozess in umgekehrter Reihenfolge statt [34].

Als Kathodenmaterialien werden Übergangsmetalloxide verwendet [35]. Die am häufigsten verwendeten Materialien sind LCO, Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC), Lithium-

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Nickel-Kobalt-Oxid dotiert mit Aluminiumoxid (NCA), Lithium-Mangan-Oxid (LMO) und Lithium-Eisenphosphat (LFP) [36]. Für Anoden werden Interkalationsmaterialien eingesetzt. Der graphitische Kohlenstoff ist das am häufigsten eingesetzte kommerzielle Anodenmaterial. Weitere Anodenmaterialien werden im folgenden Kapitel beschrieben.

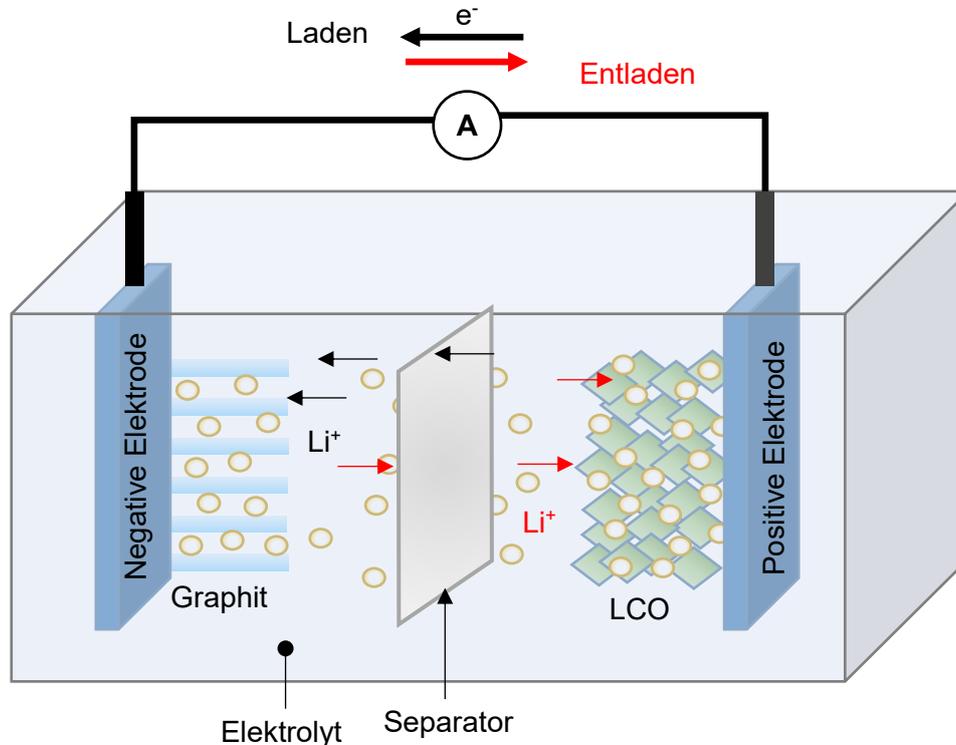


Abb. 3-1: Schematische Darstellung einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie mit LCO als positive Elektrode, Graphit als negative Elektrode, einem flüssigen Elektrolyt und einem Separator.

3.1.2. Graphit und Silizium als Anodenmaterialien

Im Jahr 1991 wurde erstmals eine Lithium-Ionen-Batterie mit amorphem Kohlenstoff (Soft Carbon) als Anode und LCO als Kathode von Sony kommerzialisiert [37]. Heutzutage dominiert graphitischer Kohlenstoff, z. B. Naturgraphit, als Anodenmaterial mit einem niedrigen elektrischen Potential (0,1 – 0,2 V vs. Li/Li⁺), einer theoretischen Kapazität von 372 mAh/g und mit Materialkosten von 20 – 40 USD/kg [38]. Graphit setzt sich aus Schichten von miteinander vernetzten, hexagonalen Ringstrukturen zusammen, welche auch als Graphenlagen oder -schichten bezeichnet werden.

Beim hexagonalen Graphit weisen die Graphenschichten entlang [001] eine ABABA-Stapelfolge mit einem Abstand zwischen den Graphenschichten von 0,3354 nm auf (Abb. 3-2 a) [35]. Durch Einlagerung der Lithium-Ionen wandelt sich im Verlauf einer vollständigen Lithiierung die ABABA-Stapelfolge zu einer AAAAA-Stapelfolge um (Abb. 3-2 b und c). Hierbei ordnen sich die Lithium-Ionen zwischen den Graphenschichten, wie in Abb. 3-2 b und c dargestellt, an, was einer theoretischen Kapazität von 372 mAh/g entspricht und eine

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Volumenänderung von bis zu 10 % verursacht [39, 40]. Die gesamte Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

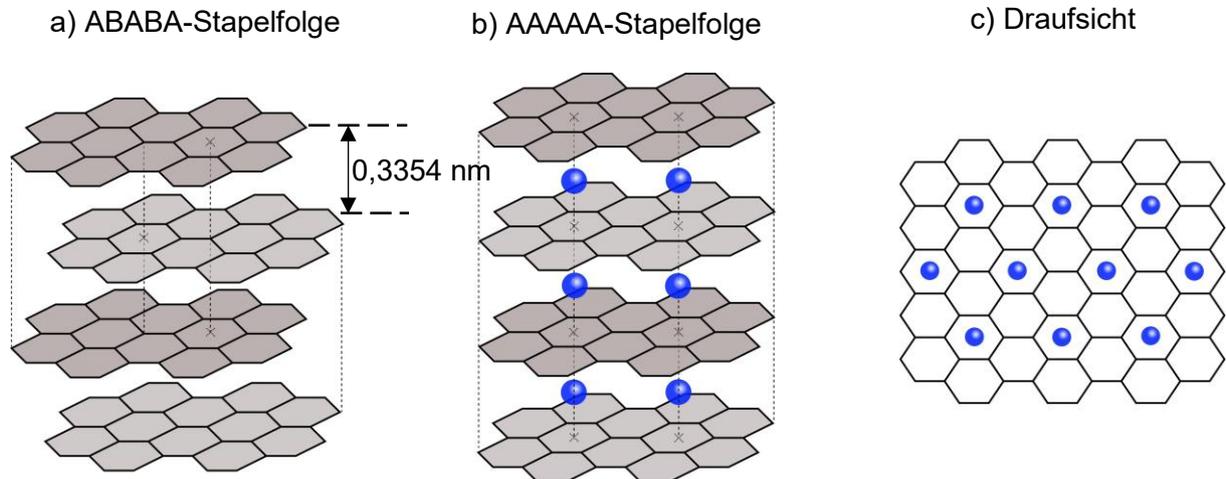


Abb. 3-2: Schematische Darstellung der Struktur: a) Graphit mit ABABA-Stapelfolge, b) LiC_6 mit AAAAA-Stapelfolge mit interkalierten Lithium-Ionen (blaue Punkte) und c) deren Draufsicht [41].

Die Interkalation von nicht solvatierten Lithium-Ionen in Graphit findet in einem Potentialfenster von 0 bis 0,25 V gegenüber Li/Li^+ statt, was sich durch das Cyclovoltammogramm in Abb. 3-3 belegen lässt. Die Interkalation durchläuft sechs verschiedene Hauptstufen ($n = 1L, 4, 3, 2L, 2, 1$) und folgt während des Entlade-/Ladeprozesses gut definierten Spannungsplateaus (Abb. 3-4). Entlang des Plateaus koexistieren jeweils zwei Phasen gleichzeitig. Die schematischen Darstellungen des Stufenmechanismus und der Einlagerung der Lithiumkationen nach dem Rüdorff-Hofmann-Modell werden in Abb. 3-4 b präsentiert [42].

Mittels *in situ* durchgeführter Röntgendiffraktometrie (XRD) und Cyclovoltammetrie konnten Levi und Aurbach [43, 44] die relevanten Potentiale der Phasengrenzen der verschiedenen Interkalationsstufen identifizieren. Fällt die Spannung unter 0,3 V, lagern sich die Lithium-Ionen zufällig zwischen den Graphenschichten ein und es bildet sich die Phase LiC_{72} (Phase IL) in der ersten Stufe 1L. Anschließend findet die Phasenumwandlung (Stromextremum a, Abb. 3-3) bei 0,205 V statt, welche sich durch die Reaktion (3-2) beschreiben lässt.

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

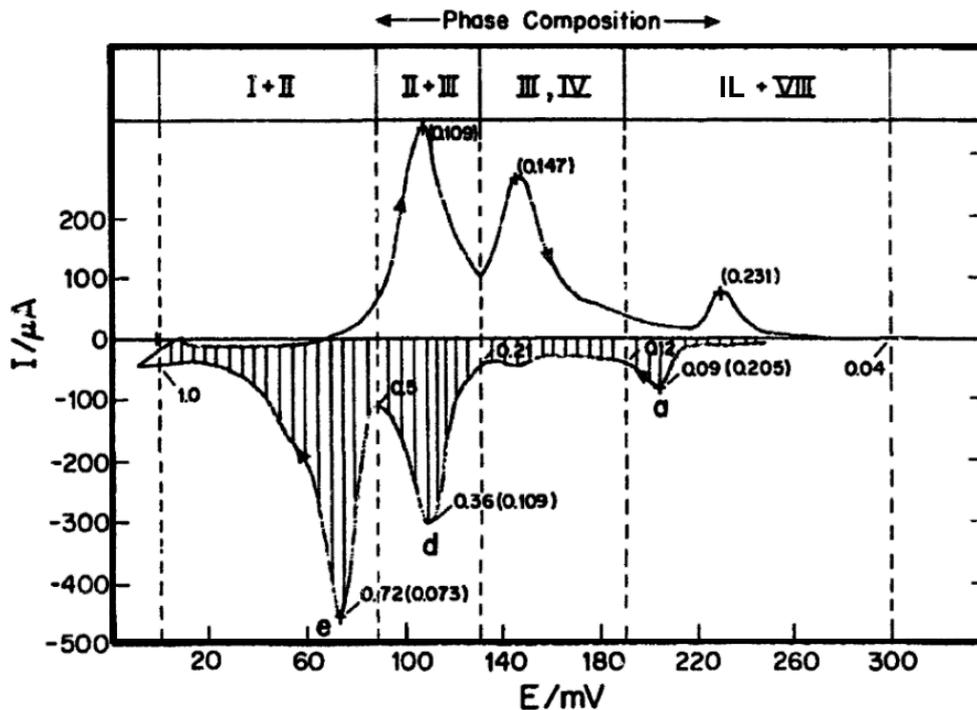
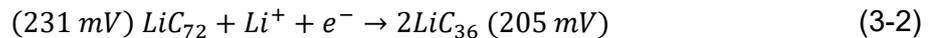


Abb. 3-3: Cyclovoltammogramm einer Graphitelektrode (vs. Li/Li^+), welches bei einer Spannungsabtastrate (sweep rate) von $v' = 4 \mu\text{V}/\text{s}$ aufgenommen wurde. Modifiziert nach [43].



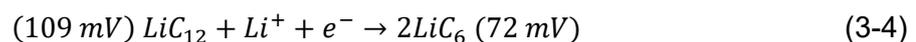
Eine kontinuierliche Potentialabnahme wird beobachtet, wenn sich die Phase IV (LiC_{36}) in Stufe 4 zur Phase III (LiC_{27}) in Stufe 3 umwandelt (Abb. 3-4). Mit steigendem Lithiumanteil bis zu Stufe 3 verhalten sich die Li-C-Interkalationsphasen wie ein Li-C-Mischkristall [45-48].

Das zweite Stromextremum (Peak „d“) lässt sich der Koexistenz der Phasen III und II zuordnen:



Stufe 2 lässt sich in zwei weitere Stufen mit den Bezeichnungen 2 ($x = 0,5$ in Li_xC_6 , LiC_{12}) und 2L ($x = 0,33$ in Li_xC_6 , LiC_{18}) aufteilen (siehe Abb. 3-4 b) [35, 44]. Die Li-ärmere Phase IIL (Stufe 2L) weist keine Li-Überstrukturen auf und die Graphenschichten besitzen eine AABBA-Stapelfolge [45, 49], während Phase II eine AAAAA-Stapelfolge aufweist.

Die dritte Phasenumwandlung beschreibt den Übergang von Phase II zu I (Peak „e“ in Abb. 3-3):



3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

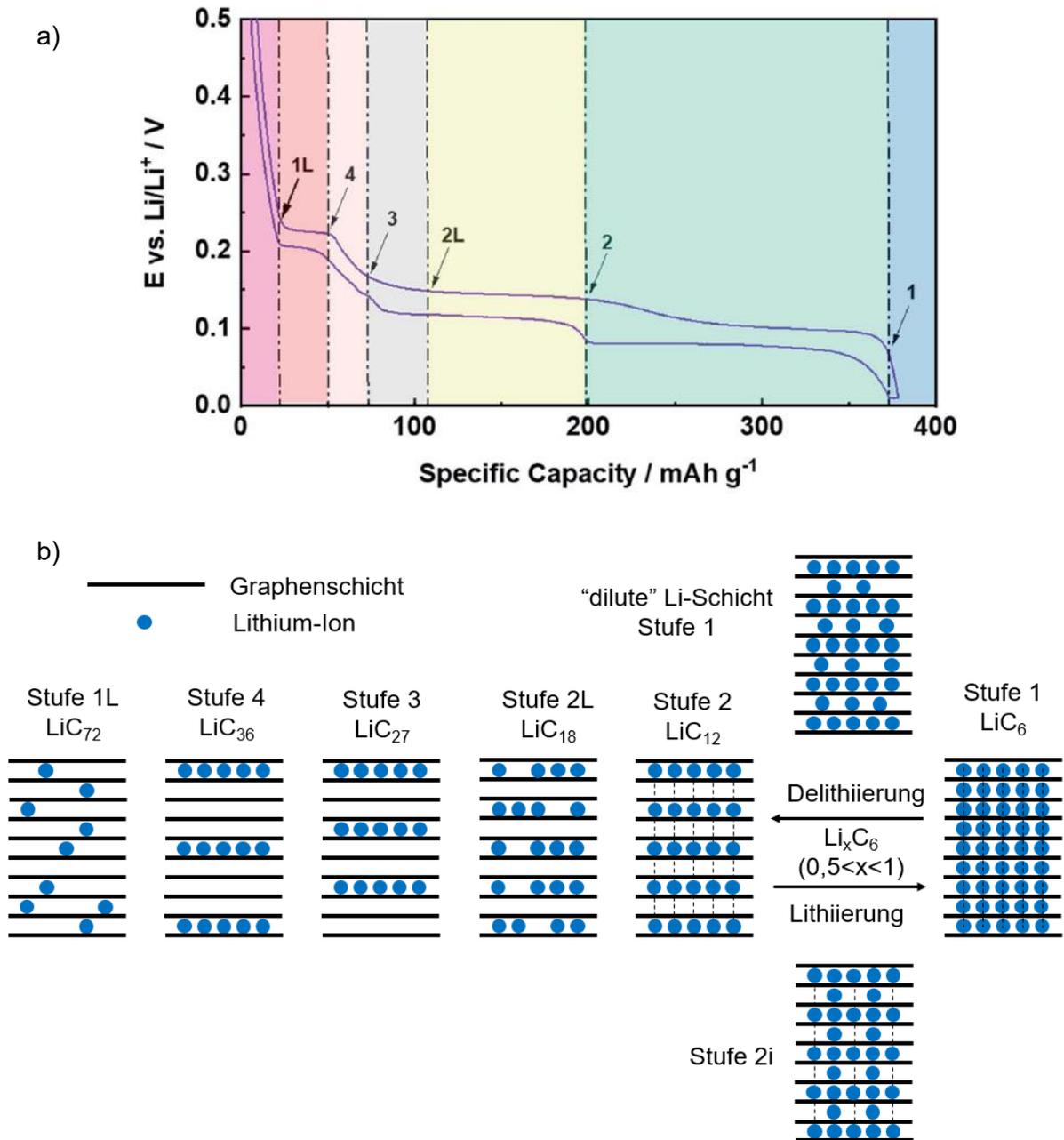


Abb. 3-4: Spannungsverlauf aus dem zweiten Entlade-/Ladezyklus in der Halbzelle und b) schematische Darstellung der Lithium-Interkalationsstufen nach Rüdorff-Hofmann-Modell in Graphit mit Phasen: I-LiC₆, II-LiC₁₂, III-LiC₁₈, IV-LiC₂₇, V-LiC₃₆ und VI-LiC₇₂ in entsprechenden Stufen sowie die möglichen Übergangsstufen („intermediate stages“) bei $0,5 < x < 1$ während der Lithiierung und Delithiierung. Li-Überstrukturen sind durch gestrichelte senkrechte Linien illustriert. Modifiziert nach [42, 50].

Yazami et al. [51] haben das thermodynamische Verhalten von Naturgraphit während der Lithiierung untersucht. Die hierbei bestimmte Reaktionsentropie liefert noch zusätzliche Informationen über die auftretenden Phasenwandlungen. Die Reaktionsentropie sinkt während der Lithiierung für den Bereich $0 < x < 0,5$. Für $x \sim 0,5$ tritt ein starker Anstieg der Reaktionsentropie auf, welcher mit der Änderung des Spannungsprofils korreliert und den Phasenübergang von LiC₁₂ zu LiC₆ beschreibt. Ein sehr interessanter Unterschied ist jedoch die abfallende Entropiekurve im Bereich von $0,55 < x < 0,88$, während der Spannungsverlauf viel flacher verläuft, bzw. ein Spannungsplateaus auftritt. Der Beginn und das Ende des

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Phasenübergangs ($0,5 < x < 0,55$ bzw. $0,88 < x < 1$) weisen auf ein eher einphasiges Verhalten mit abfallendem Spannungsverlauf hin. Dementsprechend gilt der Zweiphasenbereich nur für den Bereich $0,55 < x < 0,88$ und nicht für den gesamten Bereich $0,5 < x < 1$, wie dies in der Literatur allgemein publiziert wird. Während der Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen wurde eine Spannungshysterese beobachtet, welche auf die Bildung verschiedener Strukturen zwischen Stufe 1 und 2 ($0,5 < x < 1$) während der Interkalation und Deinterkalation hinweist. Yazami et al. [52] haben mehrere mögliche Übergangsstufen beschrieben. In Abb. 3-4 b sind die wahrscheinlichsten Übergangsstufen jeweils für die Interkalation (Stufe 2i) und Deinterkalation dargestellt, welche auch in [53] angegeben werden.

Lithiumlegierungen

Lithium kann mit Elementen wie Aluminium, Zinn und Silizium Legierungen ausbilden, die dann als Konversionselektroden zum Einsatz kommen können. Silizium ist hierbei eines der vielversprechendsten Anodenmaterialien mit einem moderaten Lithiierungspotential von $\sim 0,2$ V (vs. Li/Li^+) und einer hohen theoretischen Kapazität von 4200 mAh/g, die durch die Bildung der $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ -Phase zustande kommt [54]. Huggins und Wen [55] präsentierten die coulometrische Titrationskurve des Li-Si-Systems bei einer Temperatur von 415 °C (Abb. 3-5). Vier intermetallische Phasen, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, werden nur bei hohen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewichtszustand gebildet [55]. In späteren Studien [56] wurde $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ statt $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ als die lithiumreichste Phase angegeben. Eine weitere thermodynamisch stabile Phase ist LiSi , die sich bei einem Druck von 1 – 2,5 GPa und bei einer Temperatur zwischen 500 °C und 700 C bildet [57]. Zudem wurden die neuen thermodynamisch stabilen Phasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{4,1}\text{Si}$ in jüngeren Untersuchungen entdeckt [58-60].

Li-Si-Legierungen sind unter Hochtemperaturbedingungen (180 °C – 760 °C) thermodynamisch stabil [59]. Ein stufiges Spannungsprofil ist beim Hochtemperaturversuch zu erkennen (Abb. 3-5, Strichlinie), welches auf eine Abfolge von Zweiphasenreaktionen hindeutet. Braga et al. [61] und Liang et al. [59] berichten, dass die Phasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{4,1}\text{Si}$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ auch bei Raumtemperatur stabil sind. Allerdings zeigen die elektrochemischen Experimente, dass während des Lithiierungsprozesses keine stabilen Li-Si-Verbindungen entstehen [59]. Bei Raumtemperatur und für den Fall der elektrochemischen Lithiierung des Siliziums unterscheidet sich das Spannungsprofil (Abb. 3-5, durchgezogene Linien) signifikant vom Verlauf bei einer Temperatur von 415 °C. Das galvanostatische Spannungsprofil zeigt während der ersten Lithiierung ein flaches Plateau bei ca. 0,1 V [18]. Das kristalline Silizium wird in eine metastabile amorphe Phase Li_xSi ($\alpha\text{-Li}_x\text{Si}$) umgewandelt [18, 62]. Da die Ausbildung der thermodynamisch stabilen Phasen bei Raumtemperatur kinetisch unterdrückt wird, bildet sich die amorphe Phase aus [63]. Während des Delithiierungsprozesses wird Li_xSi in amorphes Silizium umgewandelt, das während der weiteren Reaktionen in der amorphen Phase verbleibt [64]. Die Lithiierung von Silizium bei Raumtemperatur und die Bildung der Li_xSi -Legierung werden üblicherweise mittels Cyclovoltammetrie (CV) [65-68], XRD (*in situ*) [69] und der differentiellen Kapazitätsanalyse (dQ/dV) in Abhängigkeit von der angelegten

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Spannung [69, 70] untersucht. Üblicherweise werden die Stromextrema in CV- und dQ/dV -Diagrammen der Bildung einer bestimmten Li_xSi -Legierung oder der SEI-Schicht zugeordnet. Die in der Literatur angegebenen Interpretationen sind jedoch nicht eindeutig und lassen zum Teil Raum für Spekulationen. Einige charakteristische Stromextrema und die entsprechenden Spannungen weichen in der Literatur [64, 65, 67, 71] voneinander ab.

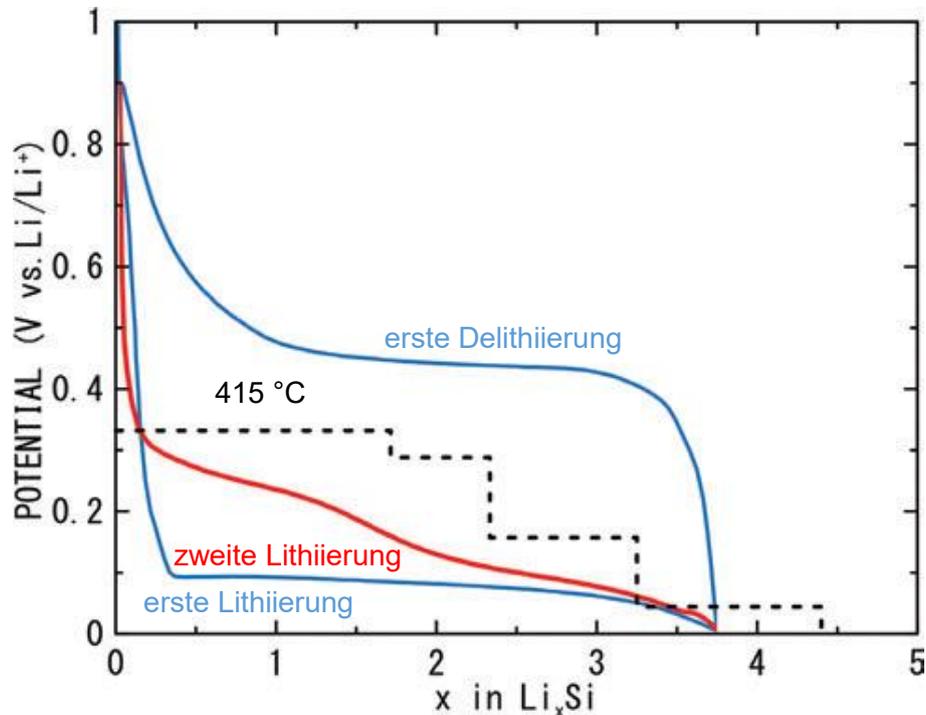


Abb. 3-5: Coulometrische Titrationskurve für das Li-Si-System bei 415 °C (schwarze Strichlinie) und galvanostatische Potentialprofile einer Siliziumelektrode bei Raumtemperatur (blaue Linie: erster Zyklus; rote Linie: zweite Lithiierung) [55, 72, 73].

Allgemein akzeptiert ist, dass bei Raumtemperatur (20 – 22 °C) die metastabile Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ die am höchsten lithiierte Phase darstellt. In dieser befinden sich alle Siliziumatome an äquivalenten kristallographischen Stellen. Jedes Siliziumatom kann bis zu zwölf Lithiumnachbarn besitzen, was einer Kapazität von 3579 mAh/g entspricht [74]. Chevrier und Dahn [74] haben festgestellt, dass die $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase für diese Bedingungen die einzige kristalline Li-Si-Phase ist. Die Bildung der kristallinen Phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ hängt im Wesentlichen von der unteren Abschaltspannung ab. Oberhalb eines Potentials von 0,05 V bildet sich die $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase nicht aus und Li_xSi verbleibt in der amorphen Phase durchgehend bis $x = 3,5 \pm 0,2$ [69]. Obrovac hat mit Hilfe der differentiellen Kapazitätsanalyse die Bildung der verschiedenen Li_xSi -Legierungen im Lithierungs- und Delithierungsprozess in Abhängigkeit von der Spannung beschrieben [18, 64, 75].

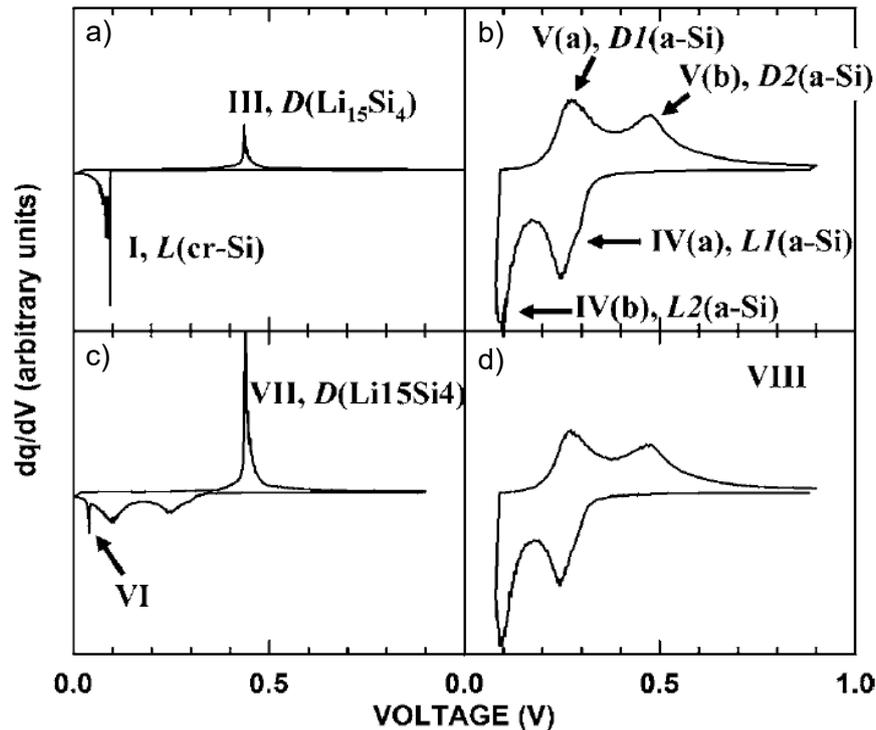


Abb. 3-6: Differentielle Kapazität in Abhängigkeit von der Spannung in einer Zelle, die in verschiedenen Spannungsbereichen zyklisiert wurde. a) Erster Zyklus, b) zweiter Zyklus, c) dritter Zyklus und d) vierter Zyklus [18].

Wenn die untere Abschaltspannung während der Lithiierung kleiner als 50 mV (Abb. 3-6 a und Abb. 3-6 c) gewählt wurde, dann tritt ein schmales Strommaximum (III bzw. VII) bei etwa 0,45 V auf. Das Strommaximum entspricht der Delithiierung von $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ ($D(\text{Li}_{15}\text{Si}_4)$). Dahn [69] berichtete, dass die Kristallisation bei 60 mV stattfindet und während der Delithiierung die $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase mit amorphem Li_2Si koexistiert. Dabei liegt der z-Wert im Bereich von 1 bis 2, was sich aufgrund der Elektrodendegradation nicht enger eingrenzen lässt. Wenn die untere Abschaltspannung auf über 50 mV begrenzt wird, verbleibt Li_xSi im amorphen Zustand und es zeigen sich zwei breite Strommaxima V(a) und V(b) in Abb. 3-6 b und Abb. 3-6 d. Es ist allerdings noch nicht eindeutig geklärt und Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussionen, ab welcher Abschaltspannung sich $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ bildet. Datta et al. [70] haben beispielsweise während der Lithiierung ein zusätzliches Stromminimum bei 0,29 V detektiert, wobei Silizium in $a\text{-LiSi}$ (Phase „P-I“) umgewandelt wird. Mit weiter reduzierter Spannung wird $a\text{-LiSi}$ zu $a\text{-Li}_7\text{Si}_3$ („P-II“) umgewandelt. Dies entspricht dem Stromminimum bei 0,24 V. Bei 0,1 V bildet sich die dritte Phase („P-III“) $a\text{-Li}_{3,16}\text{Si}$ aus. Während der Delithiierung wurden zwei breite Strommaxima bei 0,28 V und 0,47 V detektiert. Der Übergang zwischen P-III und P-II bedingt das Strommaximum bei 0,28 V [70].

Die Bildung von $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ führt zu einer Volumenänderung von etwa 300 % [76]. Allerdings weist das kristalline Silizium eine anisotrope Volumenausdehnung während der Lithiierung auf, die von der Kristallorientierung abhängt.

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

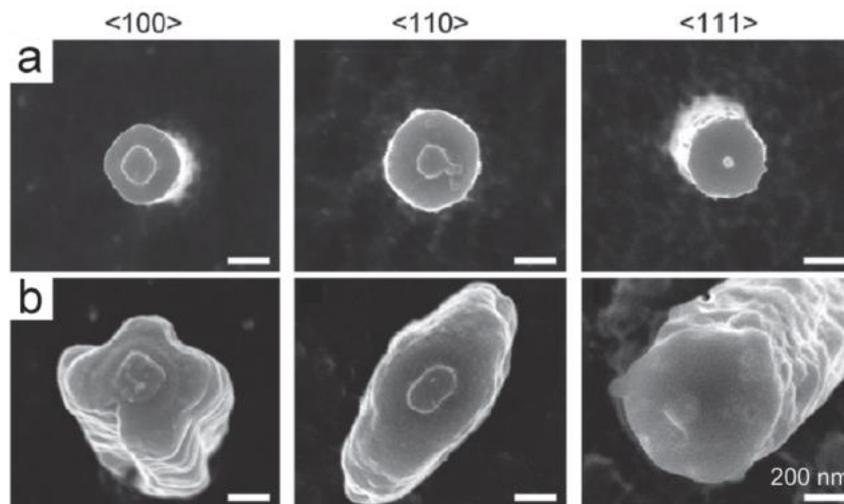
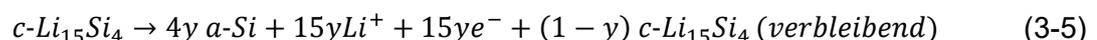


Abb. 3-7: REM-Bilder von a) Si-Nanosäulen mit verschiedenen Kristallorientierungen (<100>, <110> sowie <111>) und b) entsprechende Volumenausdehnung nach einem vollständigen Lithierungsprozess [72].

Wie in Abb. 3-7 dargestellt, dehnen sich die kreisförmigen Si-Nanosäulen mit den axialen Orientierungen <100>, <110> und <111> nach der Lithierung zu Kreuz-, Ellipsen- bzw. Sechseckformen aus. Die am stärksten ausgeprägte Volumenausdehnung findet an den <110>-Oberflächen im Bereich der Seitenwände der Säulen statt. Die durchschnittliche Volumenausdehnung der Säulen mit den axialen Orientierungen <100>, <110> und <111> beträgt jeweils 242,7 %, 270,8 % und 263,8 % [77].

Allerdings findet der Lithierungsprozess bevorzugt an der Stelle statt, an der eine geringe mechanische Spannung vorliegt, also freier Raum für die Volumenausdehnung zur Verfügung steht.

Die Volumenänderung führt zu Pulverisierung der Partikel, großem intrinsischen mechanischen Druck und Verlust des elektrischen Kontakts der Komponenten sowie zu Rissbildungen innerhalb der Elektroden [78]. Dennoch kann die kristalline Phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ während des Delithierungsprozesses nicht vollständig delithieren. Diese Irreversibilität lässt sich durch Gleichung (3-5) beschreiben [79].



Das Produkt $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ der irreversiblen Reaktion bleibt für die weiteren Zyklen inaktiv und fungiert als isolierende Masse in der Elektrode. Folglich behindert diese Phase die Diffusionskinetik der Lithium-Ionen und bewirkt eine signifikante Kapazitätsabnahme mit zunehmender Anzahl elektrochemischer Zyklen. Um die Bildung dieser Phase zu vermeiden, ist eine untere Abschaltspannung von über 50 mV bzw. 70 mV zu empfehlen [75, 79]. Jedoch wird dadurch die spezifische Kapazität, also die Energiedichte von Silizium als Anodenmaterial, reduziert.

Zusammengefasst gilt Silizium heutzutage aufgrund seiner hohen theoretischen Kapazität, seines moderaten Arbeitspotentials von 0,2 V (vs. Li/Li^+) und seiner guten

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Sicherheitseigenschaften im Elektrolyt als Anodenmaterial der nächsten Generation. Bisher kommt es während der elektrochemischen Zyklisierung zu Rissbildung in den Elektroden und Pulverisierung der Siliziumsubstrate oder Partikel [76, 80]. Demzufolge bildet sich ständig die sogenannte SEI an den Rissstellen. Die Dicke der SEI-Schicht nimmt während der Zyklisierung zu und zugleich zersetzt sich der Elektrolyt. Dies führt zu einer erhöhten Impedanz und Kapazitätsabnahme und letztendlich zum Zellversagen [15, 16].

3.1.3. Binder und Elektrolyt

Die chemischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Bindermaterialien haben Einfluss auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der gesamten Kompositelektrode, die elektrochemische Performance sowie die Zyklenstabilität der Zellen. Die geeignete Auswahl der Bindermaterialien ist daher ein wichtiges Thema in der Batterieforschung.

Polyvinylidenfluorid (PVDF) ist ein herkömmliches Bindermaterial, sowohl für NMC-basierte Kathoden als auch für graphitische Anodenmaterialien. Aufgrund der guten elektrochemischen und thermischen Stabilität und der Haftung an den Elektrodenkomponenten (Stromableiter und Partikel) wird PVDF als Bindemittel von Lithium-Ionen-Batterien in der Massenproduktion eingesetzt.

Allerdings weisen siliziumbasierte Materialien mit PVDF als Binder keine ausreichende mechanische Haftung und einen unzureichenden Kapazitätsrückhalt auf. So konnte z. B. in [81], ausgehend von einer Anfangskapazität von etwa 3000 mAh/g, nach 10 Zyklen eine Restkapazität von nur noch 1000 mAh/g erreicht werden. PVDF ist ein teilkristalliner Thermoplast mit der Strukturformel $[-C_2H_2F_2-]_n$, welcher über schwache Van-der-Waals-Kräfte mit den Siliziumpartikeln verbunden ist [82]. Während der Lithiierung und Delithiierung wird das PVDF durch akkumulierte mechanische Spannungen signifikant beansprucht. Mit steigender Zyklenzahl lösen sich die Van-der-Waals-Bindungen und die Elektrodenkomponenten verlieren den mechanischen und elektrischen Kontakt zueinander. Carboxymethylcellulose (CMC) wurde daher als Bindermaterial für Si-Anoden eingeführt [81-84]. CMC ist ein wasserbasiertes, flexibles Bindermaterial und ist fluorfrei, wasserlöslich und thermisch stabil bis 240 °C [81-84]. Die Carboxymethylgruppen ($-CH_2COOH-$) in CMC sind für dessen Bindung an Silizium verantwortlich. In Abb. 3-8 wird ein möglicher Bindungsmechanismus von Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC) dargestellt [83]. Bei Na-CMC handelt es sich chemisch gesehen um mit Natriumsalz quervernetzte Carboxymethylcellulose. In wässrigen Medien wird das Kation (Na^+) des CMC-Salzes teilweise durch das Wasserstoffion (H^+) ersetzt und dabei entsteht die freie Carboxylsäure [85]. Die Carboxylgruppen in CMC binden sich jeweils über kovalente Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen an Siliziumoxid (SiO_x) (Abb. 3-8) [83]. Eine erste Wechselwirkung erfolgt durch die Bildung von kovalenten Bindungen zwischen der Carboxylgruppe des CMC und der Hydroxylgruppe, die auf der Siliziumoberfläche vorhanden

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

ist („Reaktion A“) [83, 85]. Die zweite Wechselwirkung ergibt sich über die Wasserstoffbrückenbindungen („Reaktion B“) [78]. Da die Wasserstoffbrückenbindungen eine im Vergleich zu kovalenten und ionischen Bindungen geringere Bindungsenergie aufweisen, können diese während des Lithiierungs-/Delithiierungsprozesses kontinuierlich aufbrechen und wieder neu entstehen. Diese selbstorganisierten Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichen eine kontinuierliche Änderung der Verteilung der Siliziumpartikel innerhalb der Bindemittelmatrix, was zu einer Reduzierung der mechanischen Spannung innerhalb der Elektrode beiträgt [83]. Die chemischen und mechanischen Eigenschaften von CMC hängen vom Molekulargewicht bzw. der Länge der CMC-Polymerketten ab, die die Löslichkeit und Viskosität in wässrigen Lösungen beeinflusst. Der Substitutionsgrad (*degree of substitution*, DS) bezeichnet die Anzahl der Carboxymethylgruppen pro Strukturformel, die die Wechselwirkungen mit Silizium beeinflusst. Er kann von 0,2 bis 3 variieren. Für die Batterieanwendungen liegt der DS zwischen 0,6 und 1,4 [86]. Um die mechanische Stabilität und Elastizität der Elektrode zu erhöhen, wird Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) als zusätzliches Bindermaterial verwendet. Durch Zugabe von SBR kann die Haftkraft zwischen den Elektrodenmaterialien und dem Stromableiter erhöht werden. Allerdings ergab die CMC/SBR-Mischung als Bindermaterial, im Vergleich zur alleinigen Verwendung von CMC, eine reduzierte elektrochemische Performance sowie eine verkürzte Zellebensdauer [87].

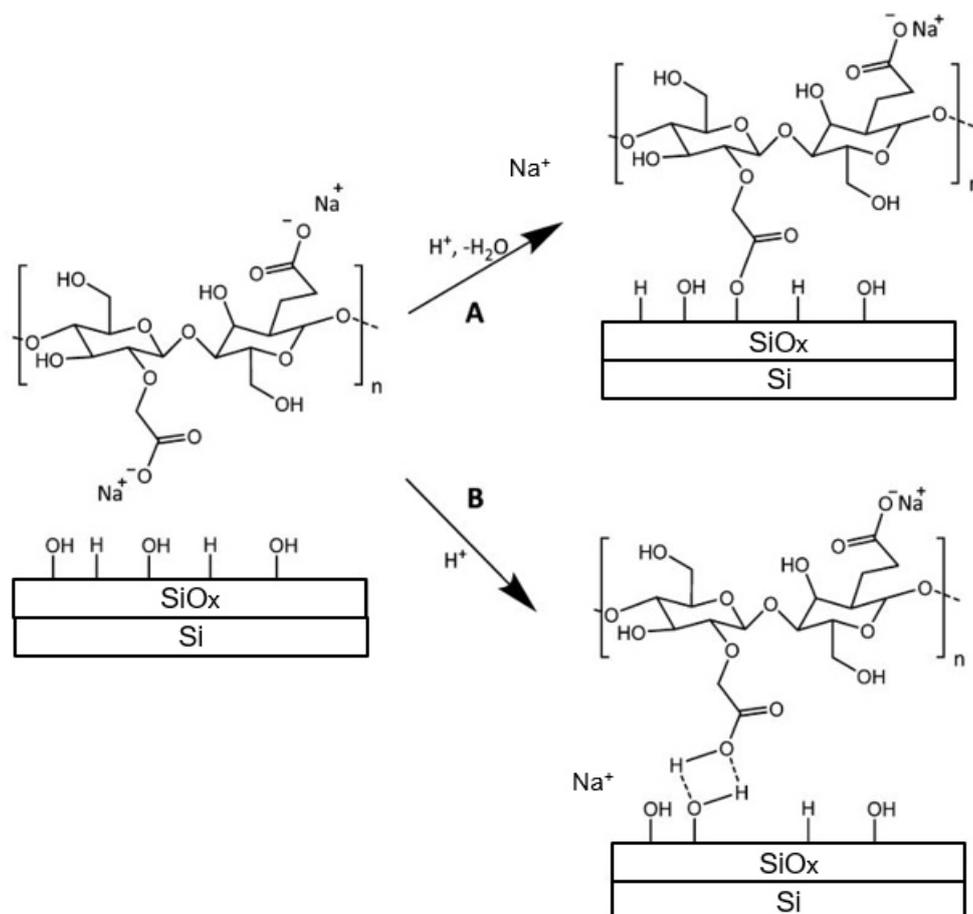


Abb. 3-8: Wechselwirkungsmechanismen von Natrium-Carboxymethylcellulose mit Siliziumoberflächen: „Reaktion A“ zeigt die Bildung der esterartigen kovalenten Bindung und „Reaktion B“ die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen [83].

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Weitere mögliche Bindermaterialien sind Polyacrylsäure (PAA) [88, 89] und vernetztes PAA-CMC [81, 90]. Wei et al. [90] berichten, dass die Siliziumanode mit quervernetztem PAA-CMC-Polymerbinder innerhalb von hundert Zyklen höhere spezifische Kapazitäten und geringere Kapazitätsabnahmen im Vergleich zur Verwendung von ausschließlich PAA oder CMC aufwies. Letztere zeigen nur einen punktuellen oder linearen Kontakt mit Si-Partikeln.

Der Elektrolyt in der LIB dient als Medium für den Transport der Lithium-Ionen zwischen den Elektroden. Der Elektrolyt ist üblicherweise flüssig und besteht in der Regel aus einem organischen Lösungsmittel und einem gelösten Lithiumionenleitsalz. Ein Elektrolyt sollte eine hohe Leitfähigkeit von Lithium-Ionen ($> 1 \text{ S/m}$ bei Raumtemperatur) über einen weiten Temperaturbereich (von -40 °C bis $+80 \text{ °C}$) sowie eine hohe thermische und chemische Stabilität bieten. Ein weitverbreiteter Elektrolyt für Lithium-Ionen-Batterien ist die Lösung des Lithiumsalzes LiPF_6 in einem binären organischen Lösungsmittel wie Ethylencarbonat (EC) gemischt mit Ethylmethylcarbonat (EMC). LiPF_6 kann den Aluminiumstromableiter auf der positiven Elektrodenseite passivieren und vor Korrosion schützen. EC weist eine hohe relative Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 90$, bei 40 °C) auf, die zu einer hohen Ionenleitfähigkeit führt. Die Beimischung von EMC reduziert die Viskosität und den Schmelzpunkt des Elektrolyten (Schmelzpunkt von EC: 36 °C) [91, 92]. Diese Art von Elektrolyt kann außerdem zur Bildung einer stabilen SEI-Schicht auf dem Anodenmaterial beitragen.

Während des ersten Ladevorgangs einer Batterie bildet sich die SEI-Schicht auf der Elektrode im Grenzbereich zum flüssigen Elektrolyt [92]. Dabei zersetzt sich das Lösungsmittel und zum Teil auch das Anion des Lithiumsalzes. Die SEI-Schicht besteht daher hauptsächlich aus organischen Carbonaten, schwerlöslichen Lithium-Alkylcarbonaten ($\text{Li}[\text{OC}(\text{O})\text{OR}]$) und $\text{Li}_2[\text{OC}(\text{O})\text{O}-(\text{CHR})_n-\text{O}(\text{O})\text{CO}]$ [93]. Sie hat einen signifikanten Einfluss auf die Lebensdauer und die Zellperformance von Lithium-Ionen-Batterien.

Die SEI-Schicht schützt vor weiteren Reaktionen des Elektrolyten mit dem Graphit, vor der Interkalation von solvatisiertem Li^+ und somit vor der Exfoliation, die zur Zerstörung der Graphitstruktur und zu hohen irreversiblen Kapazitätsverlusten führen kann [42]. Für Silizium, das während der elektrochemischen Zyklisierung als Folge der Silizidbildung mit Lithium eine signifikante Vergrößerung des Aktivmaterialvolumens verursacht, ist eine stabile SEI-Schicht im Hinblick auf die verfügbare spezifische Kapazität von großer Bedeutung. Sethuraman et al. [94, 95] berichten, dass die mechanische Spannung in Siliziumdünnschichten während der elektrochemischen Lithiierung in der Größenordnung von einigen GPa liegt. Mechanische Ausdehnung und Schrumpfung der Siliziumpartikel während der Zyklisierung kann zu Rissbildungen in der SEI-Schicht führen. An einem Riss, der im Kontakt mit flüssigem Elektrolyt steht, bildet sich eine neue SEI-Schicht. Rissbildung und die nachfolgende Bildung einer neuen SEI-Schicht führen zu einem kontinuierlichen Elektrolytverbrauch und folglich zu einem Kapazitätsverlust und Zellversagen. Die Stabilität von SEI-Schichten kann durch die Zugabe von geeigneten Additiven verbessert werden. Beispielsweise wird Fluorethylencarbonat (FEC) als Additiv zur Bildung einer stabilen SEI-Schicht auf Siliziumelektroden vorgeschlagen [96]. Laut den Untersuchungen von Aurbach et al. [97] kann ein Elektrolyt mit FEC als Additiv im Vergleich zur SEI-Bildung mit herkömmlichen Elektrolyten

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

eine stabilere und kompaktere SEI-Schicht mit geringerer Dicke ausbilden. Des Weiteren untersuchten Nguyen und Lucht [96] die elektrochemischen Eigenschaften hinsichtlich des Masseanteils von FEC (5 – 25 Masse-%) in flüssigen Elektrolyten. Die Verwendung eines Elektrolyten mit 10 Masse-% FEC erweist sich als vorteilhaft im Hinblick auf die Einstellung einer niedrigen Impedanz bei gleichzeitig hoher Kapazitätserhaltung.

3.2. Grundlagen der Elektrochemie

3.2.1. Thermodynamik und Batterien

Die Batterie ist ein elektrochemischer Energiespeicher. Bei Ablauf einer Redoxreaktion unter konstanten Bedingungen (Druck, Temperatur) kann dem betrachteten System eine Änderung der Enthalpie (Reaktionsenthalpie) ΔH und eine Änderung der freien Enthalpie (freie Reaktionsenthalpie) ΔG zugeordnet werden. Hierbei beschreibt ΔH die insgesamt abgegebene bzw. die aufgenommene Energie und ΔG die maximale elektrisch umsetzbare Energie bei einer elektrochemischen Reaktion. Alle Größen beziehen sich auf eine Stoffmenge von einem Mol. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG entspricht der Reaktionsenthalpie ΔH abzüglich des reversiblen Wärmebeitrags $T \cdot \Delta S$ mit Temperatur T und Reaktionsentropie ΔS [98]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3-6)$$

Für $T \cdot \Delta S > 0$ ergibt sich beispielsweise eine Abkühlung bei der langsamen Entladung und eine Erwärmung beim langsamen Laden einer Batterie. Die Kenndaten der Batterie, wie das Gleichgewichtspotential E_0 und die theoretische spezifische Energie E_{Th} , können mithilfe von ΔG ermittelt werden [98]:

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (3-7)$$

$$E_{Th} = -\frac{\Delta G}{M} \quad (3-8)$$

mit Faradayscher Konstante F [As/mol], Stoffmenge der ausgetauschten Elektronen n [mol] und Molmasse M [kg/mol] aller beteiligten Reaktanten.

Betrachtet wird im Folgenden eine Redoxreaktion, bei der ein Stoff A ein Elektron abgibt und ein Stoff B ein Elektron aufnimmt:



Für die gegebene Reduktionsreaktion (3-10) lässt sich beispielweise die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG über [99, 100]

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

$$\Delta G = \Delta G_0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (3-12)$$

berechnen, mit

ΔG_0 [J/mol]: Freie Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen (einmolare Konzentration, Temperatur: 25 °C, Druck: 101325 Pa)

R [J/(mol·K)]: Universelle Gaskonstante

T [K]: Temperatur

C_O/C_R [mol/L]: Konzentrationen der oxidierten bzw. reduzierten Spezies

Aus den Gleichungen (3-7) und (3-12) ergibt sich schließlich die sogenannte historische Nernst-Gleichung [101]:

$$E_0 = E_{0s} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (3-13)$$

wobei E_0 [V] und E_{0s} [V] jeweils das Gleichgewichtspotential bzw. das Gleichgewichtspotential unter Standardbedingungen sind.

3.2.2. Spannungsabfall einer Batterie

Wird ein Strom durch eine Batterie geleitet, verändert sich wie in Abb. 3-9 dargestellt das Zellpotential. Der Spannungsabfall kann auf die limitierte Leitfähigkeit der verwendeten Materialien, die Geschwindigkeit des ionischen Ladungstransports und die für die Redoxreaktion benötigte Aktivierung zurückgeführt werden. Die Größe der Abweichung des Potentials bei Stromfluss vom Gleichgewichtspotential E_0 wird als Überspannung η bezeichnet [101].

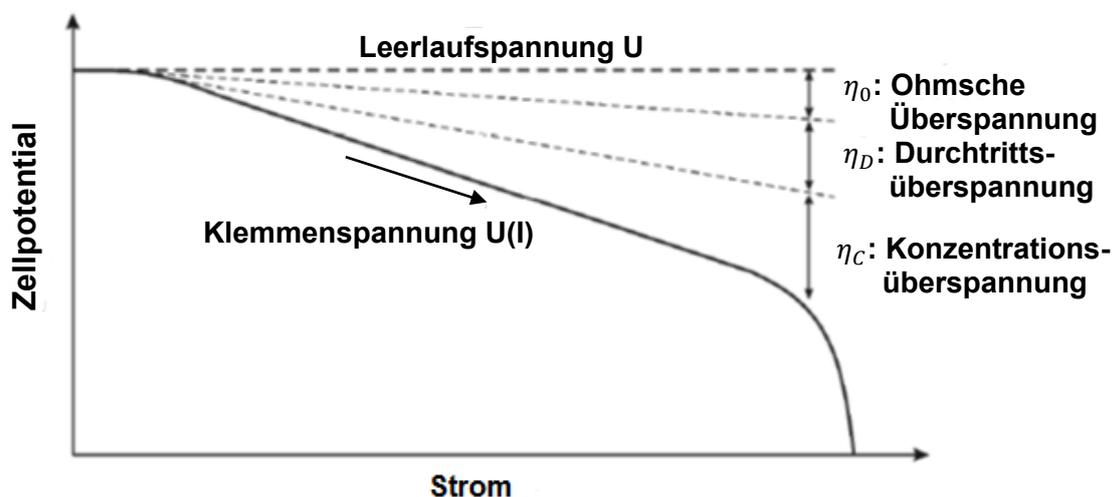


Abb. 3-9: Der Spannungsabfall einer Zelle bei Stromfluss und die dabei auftretenden Überspannungen [102], modifiziert nach [103].

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Die Überspannungen in einer Batterie setzen sich aus ohmscher Überspannung, Ladungsdurchtrittsüberspannung und Konzentrationsüberspannung (auch Diffusionsüberspannung genannt) zusammen. Diese werden als Polarisierungseffekte bezeichnet.

Ohmsche Überspannung

Die ohmsche Überspannung wird durch die ohmschen Widerstände in einer Batterie hervorgerufen, welche in Kapitel 3.5 eingehender beschrieben werden.

Durchtrittsüberspannung

Unter einer Durchtrittsreaktion versteht man den Übergang von solvatisierten Lithium-Ionen durch die Phasengrenze Elektrolyt/Aktivmaterial. Im Aktivmaterial werden die Lithium-Ionen in Gitterplätze eingebaut. Das „Abstreifen“ der Solvathülle und der Eintritt in das Aktivmaterial erfordern eine Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergie G_0^\ddagger dieser Durchtrittsreaktion ist die Ursache der Durchtrittsüberspannung η_D . Die Aktivierungsenergie muss überwunden werden, damit die jeweilige Reaktion, sprich der Einbau in das Gitter oder der Austritt aus dem Aktivmaterial, abläuft. Die Butler-Volmer-Gleichung (3-14) beschreibt in der Nähe des Gleichgewichts der Redoxreaktion die Stromdichte i in Abhängigkeit von der Durchtrittsüberspannung η_D [99, 104]:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \eta_D\right) \right] \quad (3-14)$$

mit: α : Symmetriefaktor ($\alpha = 0,5$ wird üblicherweise für Si-Elektroden verwendet [105, 106])
 i_0 [A/m²]: Austauschstromdichte
 F [C/mol]: Faradaysche Konstante
 R [J/(mol·K)]: Universelle Gaskonstante
 T [K]: Temperatur

Für die Austauschstromdichte i_0 gilt [105]:

$$i_0 = F k_0 c_{Li^+}^{1-\alpha} (c_{max} - c_{surf})^{1-\alpha} c_{surf}^\alpha \quad (3-15)$$

wobei k_0 [(mol m⁻³)ⁿ⁻¹] die Geschwindigkeitskonstante (*rate constant*), c_{max} [mol/dm³] die maximale Lithiumkonzentration im Aktivmaterial, c_{surf} [mol/dm³] die Lithiumkonzentration an der Oberfläche des Aktivmaterials und c_{Li^+} [mol/dm³] die Lithiumkonzentration im Elektrolyt sind. Der Wert der Geschwindigkeitskonstante k_0 hängt von der Reaktionsart (Lithierung/Delithierung) ab, die an der Elektrode stattfindet [105].

Der Einfluss mechanischer Spannungen im Aktivmaterial auf die Redoxreaktion wird von der Butler-Volmer-Gleichung nicht erfasst. Die mechanischen Spannungen werden im Allgemeinen aufgrund der Volumenänderungen in Interkalations- und Legierungsmaterialien hervorgerufen. Sethuraman et al. [95] haben eine maximale Druckspannung von 1,5 GPa während der Lithierung in Siliziumdünnschichten mit einer Schichtdicke von 250 nm gemessen. Die mechanische Spannung in der Größenordnung von GPa ist hoch genug, um

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

die Thermodynamik der Reaktion und das elektrochemische Potential zu beeinflussen [107]. Lu et al. [108] haben gezeigt, wie die mechanische Spannung die Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen beeinflusst und eine modifizierte Butler-Volmer-Gleichung unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Aktivierungsenergie eingeführt.

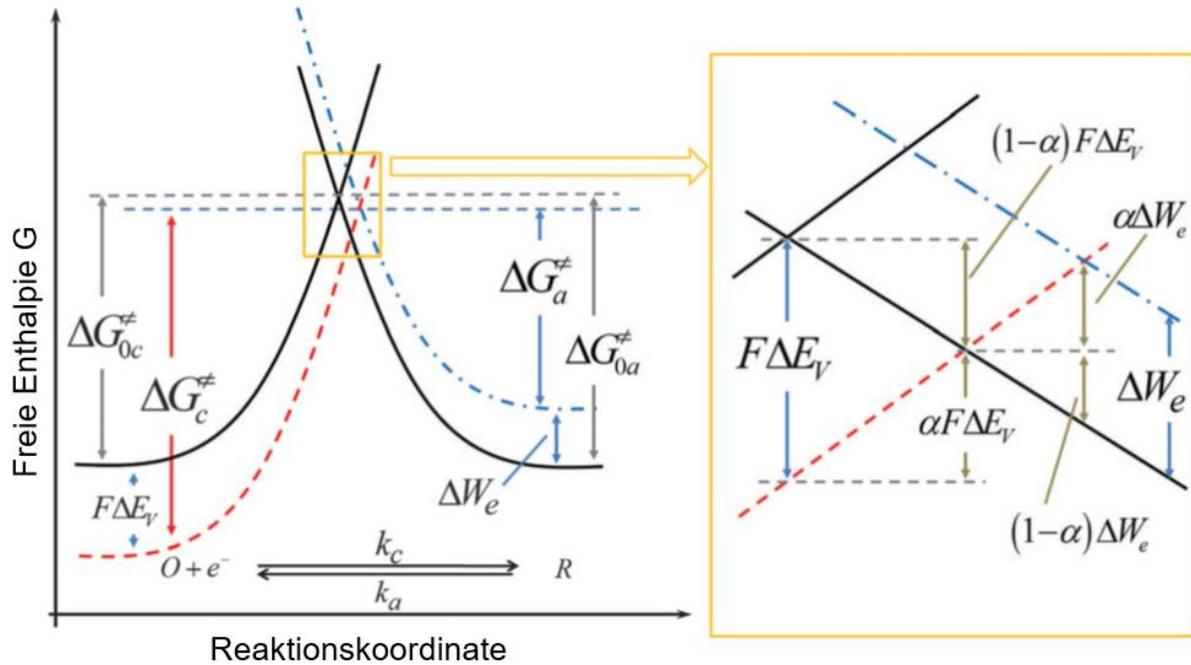


Abb. 3-10: Änderung der freien Energie pro verwendetem Mol an Lithium und der Aktivierungsenergie aufgrund des angelegten elektrischen Potentials und der mechanischen Spannung [108]: Faradaysche Konstante F , Aktivierungsenergie ΔG_0^\ddagger , Aktivierungsenergie der Kathode ΔG_{0c}^\ddagger , Aktivierungsenergie der Anode ΔG_{0a}^\ddagger , elastische Energie ΔW_e , Potentialänderung ΔE_v , Geschwindigkeitskonstante der kathodischen Reaktion k_c , Geschwindigkeitskonstante der anodischen Reaktion k_a und Symmetriefaktor α .

Wie in Abb. 3-10 dargestellt, sind die Aktivierungsenergien von kathodischen und anodischen Reaktionen im chemischen Gleichgewichtszustand identisch ($\Delta G_{0c}^\ddagger = \Delta G_{0a}^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger$ durchgezogene Linien). Der Gleichgewichtszustand in einem elektrochemischen System wird sowohl durch das angelegte elektrische Potential als auch durch die mechanische Spannung beeinflusst. Das angelegte elektrische Potential E_v , welches mit $E_v = E_{0S} + \Delta E_v$ angegeben wird, senkt die freie Energie des oxidierten Zustands relativ zum reduzierten Zustand um $F\Delta E_v$ (gestrichelte rote Linie). Gleichzeitig erschwert die mechanische Kompression in der Oberflächenschicht die Interkalation von Lithium in die Aktivmaterialien, wodurch die kathodische Reaktion gehemmt wird und die anodische Reaktion bevorzugt abläuft. Die entsprechende elastische Energie wird mit ΔW_e [J] bezeichnet und erhöht die freie Energie des reduzierten Zustandes um den Betrag ΔW_e relativ zum spannungsfreien Zustand. Die Zunahme der elastischen Energie ($\Delta W_e = -\sigma_h V_\Omega$) ist gleich der Arbeit, die durch die mechanische Spannung an isotropen Materialien geleistet wird. Hierbei ist σ_h [kg/m³] die hydrostatische Spannung und V_Ω [m³/mol] das partielle molare Volumen [95, 109].

So ergibt sich die Änderung der gesamten freien Energie ($\Delta W_e + F\Delta E_v$) des reduzierten Zustands relativ zum oxidierten Zustand. Diese freie Energie trägt zur Änderung der

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Aktivierungsenergien von kathodischen und anodischen Reaktionen bei. Die Aktivierungsenergie wird unter Berücksichtigung der elastischen Energie und der angelegten Spannung im Folgenden beschrieben:

$$\begin{aligned}\Delta G_c^\ddagger &= \Delta G_0^\ddagger + \alpha F \Delta E_v + \alpha \Delta W_e \\ \Delta G_a^\ddagger &= \Delta G_0^\ddagger - (1 - \alpha) F \Delta E_v - (1 - \alpha) \Delta W_e,\end{aligned}\quad (3-16)$$

wobei ΔG_0^\ddagger die Aktivierungsenergie im chemischen Gleichgewichtszustand ohne mechanische Druckspannung, ΔG_c^\ddagger die Aktivierungsenergie der kathodischen Reaktion und ΔG_a^\ddagger die Aktivierungsenergie der anodischen Reaktion sind. Unter Verwendung der Gleichungen (3-13), (3-14) und (3-16) ergibt sich folgende modifizierte Butler-Volmer-Gleichung:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[(1 - \alpha) \frac{F(E_v - E_0) - \alpha_n \Omega}{RT} \right] - \exp \left[-\alpha \frac{F(E_v - E_0) - \alpha_n \Omega}{RT} \right] \right\} \quad (3-17)$$

Es wurde eine modifizierte Butler-Volmer-Gleichung abgeleitet, indem die elastische Energie in die Aktivierungsenergie für die elektrochemische Reaktion miteinbezogen wurde. Die Druckspannungen auf der Oberflächenschicht aktiver Materialien können den Prozess der Lithiierung hemmen. Daher ist eine zusätzliche Überspannung erforderlich, um die durch mechanische Spannungen verursachte Reaktionsbarriere zu überwinden. Diese führt zu einer Hysterese der Spannung als Funktion der Kapazität während der Zyklisierung [108].

Konzentrationsüberspannung (Diffusionsüberspannung)

An der Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Aktivmaterial findet der Ladungsdurchtritt statt. Dies führt zu einem Lithiumkonzentrationsgradienten im Elektrolyten und im Aktivmaterial normal zur Elektrodenoberfläche. Im Folgenden werden die Lithiumkonzentrationsgradienten im Elektrolyten betrachtet (Abb. 3-11). Die Ionenkonzentration im Nahbereich der Elektrode ist vom angelegten Strom abhängig. Mit zunehmender Stromstärke sinkt die Ionenkonzentration an der Grenzfläche zur Elektrode. Im Grenzfall (I_3) erreicht die Ionenkonzentration an der Elektrodenoberfläche Werte nahe Null. Als Folge bricht die Spannung der Zelle vollständig zusammen. Dies führt zum Grenzstrom I_L , der maximal möglichen Stromstärke. Die Gleichgewichtsspannung hängt von der Konzentration ab, was sich aus der Nernstschen Gleichung (3-13) ergibt. Diese Veränderung wird als Konzentrationsüberspannung oder auch Diffusionsüberspannung bezeichnet und lässt sich mit Hilfe des Grenzstroms I_L darstellen [98]:

$$\eta_c = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{I_L}{I_L - I} \quad (3-18)$$

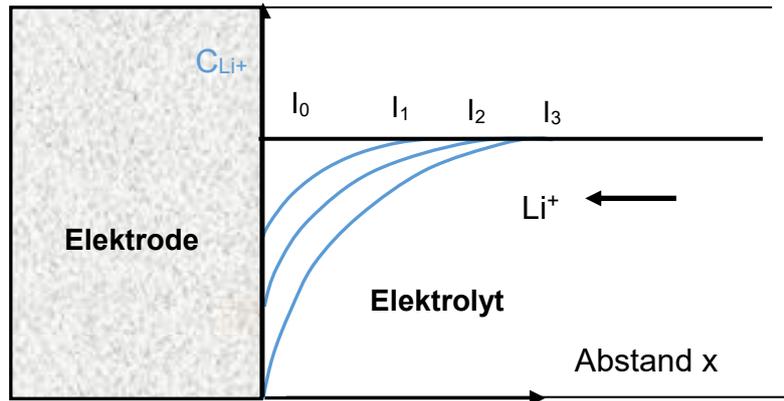


Abb. 3-11: Schematische Darstellung der Lithiumkonzentrationsänderung im Elektrolyt an der Grenzfläche zum Aktivmaterial für unterschiedliche Stromstärken $I_0 < I_1 < I_2 < I_3$ (modifiziert nach [98]).

Die Überspannungen sind nicht konstant und hängen von Stromstärke, Temperatur, Ladezustand sowie Alter der Batterie ab. Dadurch entstehen zusätzliche Spannungsabfälle. Letztendlich ergibt sich die resultierende Spannung $U(I)$ (Klemmenspannung) einer Batterie bei Stromfluss unter Berücksichtigung der Überspannungen zu [98]:

$$U(I) = U - \eta_o - \eta_D - \eta_c \quad (3-19)$$

wobei U die Leerspannung, η_o die Ohmsche Überspannung, η_D die Durchtrittsüberspannung und η_c die Konzentrationsüberspannung sind.

3.2.3. Massentransport in der porösen Elektrode

Der Transport der Lithium-Ionen in einer porösen Elektrode während einer Redoxreaktion findet gleichzeitig sowohl in der flüssigen Phase (Elektrolyt) als auch im Festkörper (Aktivmaterial) statt.

Massentransport im Festkörper (Aktivmaterial)

Während einer Redoxreaktion dringen Lithium-Ionen durch die Phasengrenze zwischen Partikeloberfläche und Elektrolyt. Die durch diesen Ladungsdurchtritt erzeugte Stromdichte i lässt sich im Bereich des Gleichgewichtspotentials mittels Butler-Volmer-Gleichung (3-14) beschreiben. Der darauffolgende Massentransport im Aktivmaterial lässt sich über das erste und zweite Ficksche Gesetz darstellen [99, 103].

Das erste Ficksche Gesetz

$$j_{Li}(x) = -\tilde{D} \frac{\partial c_{Li}(x)}{\partial x} \quad (3-20)$$

beschreibt die Stromdichte der Lithium-Ionen j_{Li} [mol/(m²·s)] in Diffusionsrichtung x [m] als Funktion vom Gradienten der Lithiumionenkonzentration $c_{Li}(x)$ [mol/m³] und dem Diffusionskoeffizienten \tilde{D} [m²/s].

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Das zweite Ficksche Gesetz

$$\frac{\partial c_{Li}(x, t)}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 c_{Li}(x, t)}{\partial x^2} \quad (3-21)$$

folgt aus der Massenerhaltung und verknüpft die zeitabhängige Konzentration $\partial c_{Li}(x, t)/\partial t$ mit der Divergenz vom Gradienten der Konzentration $\partial^2 c_{Li}(x, t)/\partial x^2$.

Auf Basis der Fickschen Gesetze wurden verschiedene potentiostatische und galvanostatische Messmethoden, wie die galvanostatische intermittierende Titrationstechnik, die elektrochemische Impedanzspektroskopie sowie die Cyclovoltammetrie, zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten im Festkörper entwickelt [110]. Unter den oben genannten Methoden ist GITT die am häufigsten verwendete Methode zur qualitativen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten sowie zur Analyse der Diffusionskinetik in porösen Elektroden der Lithium-Ionen-Batterie geworden [111, 112]. Die grundlegenden Ideen zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten durch GITT-Messungen wurden von Weppner und Huggins in [113] vorgestellt. Hierbei wird angenommen, dass der Diffusionsprozess in einer dünnen, planaren und gemischtleitenden Elektrode stattfindet, die sich ausgehend von Material A durch Diffusion in Material B umwandelt. Der durch GITT-Messungen ermittelte Wert wurde von Huggins als chemischer Diffusionskoeffizient bezeichnet. In Abb. 3-12 wird der zeitliche Verlauf von Strom und Spannung während der GITT-Messung schematisch dargestellt. Wird ein konstanter Strompuls I_0 über eine Zeitdauer τ an eine galvanische Zelle angelegt, findet die Einlagerung von Material A, beispielsweise Lithium, in Material B statt. Dies führt zur Änderung der Stöchiometrie $\Delta\delta$ ($A_\delta B \rightarrow A_{\delta+\Delta\delta} B$), bzw. des Lithiumanteils im Aktivmaterial und es resultiert daraus eine Spannungsänderung ΔE_t der galvanischen Zelle.

Nach dem Strompuls erfolgt eine weitere Spannungsänderung ΔE_s , die den Verlauf der Spannung bis zum Gleichgewichtszustand beschreibt. Unter der Berücksichtigung der Randbedingungen in [113] lässt sich der chemische Diffusionskoeffizient \tilde{D}_0 im Material B durch Lösung des ersten und zweiten Fickschen Gesetzes mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\tilde{D}_0 = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_M}{SFz_i} \right)^2 \left[I_0 \left(\frac{dE}{d\delta} \right) / \left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right) \right]^2, \text{ für } t \ll \frac{L^2}{\tilde{D}_0} \quad (3-22)$$

wobei V_M [m³/mol] das molare Volumen, S [m²] die Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Elektrode, F [As/mol] die Faradaysche Konstante und z_i die Ladungszahl sind. $dE/d\delta$ ist die Steigung der coulometrischen Titrationskurve. In GITT-Messungen wird üblicherweise ein kleiner Strom verwendet, damit die Änderung der Gleichgewichtsspannung $\Delta E_s = (E_1 - E_0)$ über die gesamte galvanostatische Titration klein gehalten wird. Weisen die Spannung E während des Pulses (Abb. 3-12) und \sqrt{t} ein lineares Verhalten zueinander auf, lässt sich der chemische Diffusionskoeffizient \tilde{D}_0 mit Formel (3-23) berechnen:

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

$$\tilde{D}_0 = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 [\Delta E_s / \Delta E_t]^2 \quad (3-23)$$

wobei M_B [kg/mol] die molare Masse und m_B [kg] die Masse des Materials B sind. S [m²] ist die Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Elektrode, τ [s] die Dauer des Titrationspulses und L [m] die Dicke der Elektrode.

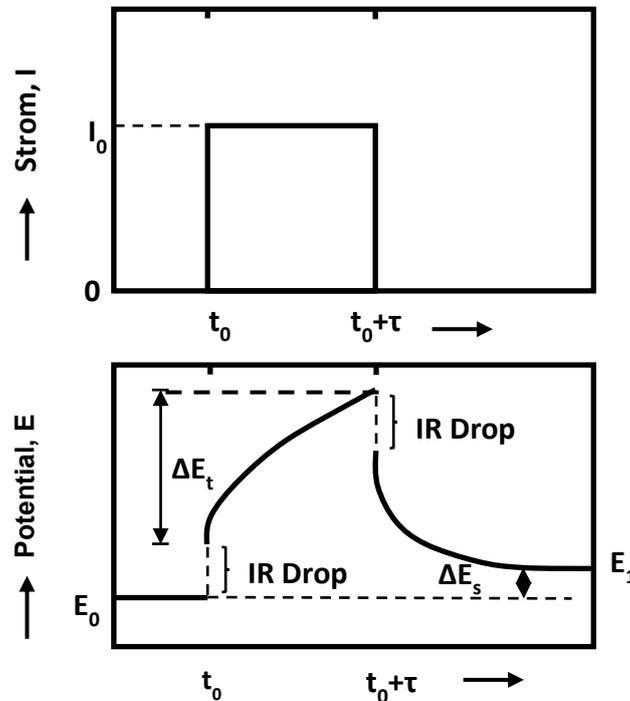


Abb. 3-12: Schematische Darstellung des zeitlichen Strom- und Spannungsverlaufs während eines Titrationspulses in der galvanostatischen intermittierenden Titrationstechnik (GITT). ΔE_t ist die gesamte transiente Spannungsänderung der galvanischen Zelle durch einen angelegten galvanostatischen Strom I_0 innerhalb eines Zeitraums τ . ΔE_s ist die Spannungsänderung im Gleichgewichtszustand nach einem Titrationschritt [113].

Massentransport in der flüssigen Phase (Elektrolyt)

Der Massentransport im Elektrolyt setzt sich hauptsächlich aus den Teilprozessen der Migration, der Diffusion und der Konvektion des Lösemittels zusammen [114]. Die treibende Kraft der Migration ist das angelegte elektrische Feld, welches durch einen Potentialgradienten zwischen den Elektroden entsteht. Der Prozess der Diffusion wird durch das Ficksche Gesetz beschrieben.

Allerdings ist der Transportweg der Lithium-Ionen in einer porösen Elektrode im Allgemeinen nicht geradlinig. Die Diffusion im flüssigen Elektrolyten wird durch die Porosität und die Schichtdicke beeinflusst. Grathwohl [115] führte den Begriff des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} [m²/s] ein, der die makroskopische Diffusion in einem porösen Medium beschreibt. Hierbei werden alle Poren in einem Medium betrachtet. Der effektive

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Diffusionskoeffizient D_{eff} lässt sich durch die für den Teilchentransport verfügbare Porosität ε_t und die Tortuosität τ_t beschreiben [115].

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_t}{\tau_t} D_0 \quad (3-24)$$

D_0 [m ² /s]:	Diffusionskoeffizient im flüssigen Elektrolyt
ε_t [%]:	Porosität des Mediums
τ_t [-]:	Tortuosität, die die relative Verlängerung des Massentransportwegs in einem porösen Medium in Bezug auf den kürzestmöglichen Weg (Schichtdicke) beschreibt.

Für sphärische Aktivmaterialpartikel, z. B. bei NMC und Silizium, ist die Tortuosität eine richtungsunabhängige Größe. Jedoch verhält sich die Tortuosität bei zylindrischen (z. B. LiCoO₂) oder plattenförmigen Partikeln (z. B. Graphit) anisotrop. In diesem Fall muss der Massentransport richtungsabhängig betrachtet werden. Habedank et al. [116] berichten, dass die Tortuosität τ_{tx} entlang der Schichtnormalen (x -Richtung) wesentlich größer ist als τ_{ty} und τ_{tz} , die die Tortuositäten in den senkrecht dazu verlaufenden Richtungen (y, z), die zusammen eine Ebene parallel zum Stromableiter aufspannen, beschreiben. Die Anisotropie von τ_t in Graphitanoden liegt in der Ausrichtung der flachen Graphitpartikel begründet: die Basalebene des Graphits sind bevorzugt parallel zur Stromableiterfläche orientiert. Unter Berücksichtigung dieses richtungsabhängigen Effekts lässt sich die Tortuosität empirisch mit $\tau_{tx} = 8$ und $\tau_{ty} = \tau_{tz} = 2,5$ beschreiben [117]. Der Separator wird als isotropes Material mit einer Tortuosität $\tau_{tx} = \tau_{ty} = \tau_{tz} = 2,5$ angenommen [116].

Massentransport in der porösen Elektrode

Beim Ablauf einer Redoxreaktion in porösen Elektroden der Lithium-Ionen-Batterie kommt es zu einer Überlagerung mehrerer Diffusionsprozesse. Daher können die Lithium-Ionen-Transportwege im Elektrolyten und im Festkörper bei Anwendung der Messmethode GITT nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Der bei der Messmethode GITT ermittelte Term $\Delta E_s / \Delta E_t$ in Gleichung (3-23) wird bei einer Kompositelektrode zusätzlich von der Porosität und Tortuosität der Elektrode, der Schichtdicke sowie der Diffusion im Elektrolyten beeinflusst. Der ermittelte Diffusionskoeffizient ist daher als integrale Größe zu verstehen, der unterschiedliche Diffusionsprozesse berücksichtigt: die Diffusion im flüssigen Elektrolyten, die Diffusion von Lithium-Ionen entlang Korngrenzen sowie die anisotrope Diffusion in das kristalline Aktivmaterial (d. h. Primärpartikel). In [112] wird dieser Diffusionskoeffizient als effektiver chemischer Diffusionskoeffizient der Elektrode (*effective chemical lithium ion diffusion coefficient in lithium insertion electrodes*), in die das Lithium eingelagert wird, bezeichnet. Im Folgenden wird der Begriff des effektiven Diffusionskoeffizienten in der Elektrode \tilde{D}_{eff} verwendet.

3.2.4. Wichtige Kenngrößen der Batterie

Im Folgenden werden die wichtigsten Kenngrößen der Batterie kurz dargelegt.

Theoretische spezifische Kapazität Q/m [Ah/kg]

Die theoretische Kapazität bezeichnet die Menge der in der Redoxreaktion (Laden oder Entladen) ausgetauschten elektrischen Ladung Q einer Zelle bzw. Batterie bezogen auf die Masse m des Kathodenmaterials. Die elektrische Ladung Q lässt sich mittels des Faradayschen Gesetzes beschreiben [98]:

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad (3-25)$$

mit:

n [Mol]:	Stoffmenge
z [-]:	Anzahl der ausgetauschten Elektronen
F [As/mol]:	Faradaysche Konstante

Nennkapazität C_{Nenn} [Ah]

Die Nennkapazität C_{Nenn} beschreibt die aus dem Aktivmaterial entnehmbare Ladungsmenge unter Nennbedingungen. Der Lade- oder Entladestrom, die Betriebstemperatur sowie das Ladeverfahren gehören zu den in den Nennbedingungen zu definierenden Größen.

C-Rate [1/h]

Die C-Rate beschreibt die Rate, mit der die Zelle auf ihre Nennkapazität geladen bzw. entladen wird. Hierzu wird das Verhältnis von angelegtem Strom I [A] zu Nennkapazität C_{Nenn} [Ah] gebildet [100].

$$xC = \frac{I}{C_{Nenn}} \quad (3-26)$$

Bei einer C-Rate von 1C ($x = 1$) wird die Zelle innerhalb einer Stunde geladen bzw. entladen.

Ladezustand (*State of Charge, SoC*)

Der Ladezustand bezeichnet in einem Ladeprozess das Verhältnis der eingebrachten Ladungsmenge Q zur Nennkapazität.

$$SoC = \frac{Q}{C_{Nenn}} \quad (3-27)$$

Entladezustand (*Depth of Discharge, DoD*):

Der Entladezustand ist ein Maß für die Ladungsentnahme in einem Entladeprozess und bezieht sich auf den Ladezustand SoC mit folgender Gleichung:

$$DoD = 1 - SoC \quad (3-28)$$

3.3. 3D-Batterien

Aufgrund des eingeschränkten Ionentransports verlieren konventionelle 2D-Batterien an Leistung und Kapazität, insbesondere unter Verwendung von C-Raten größer als 1C. Als Folge daraus ist die Schichtdicke herkömmlicher 2D-Elektroden in kommerziellen Anwendungen für Hochleistungsbatterien typischerweise auf unter 60 μm begrenzt [7]. Vor über 20 Jahren wurde das 3D-Batteriekonzept zur Verbesserung der Batterieleistung, der Zyklenstabilität und der Lebensdauer für Mikrobatterien eingeführt [11].

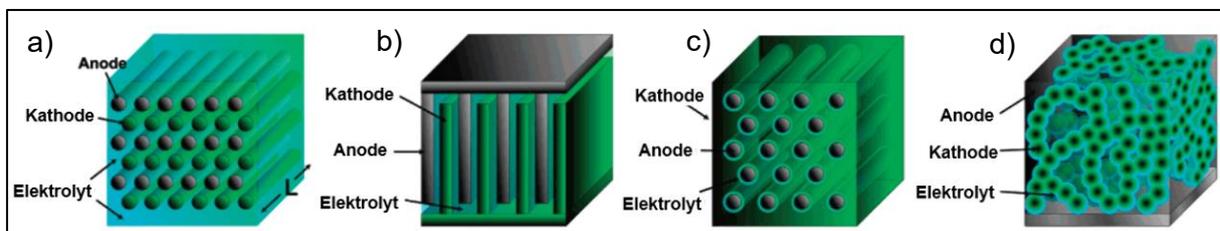


Abb. 3-13: Beispiele von Designs und Konfigurationen der 3D-Elektrodenarchitekturen mit unterschiedlicher Anordnung für Lithium-Ionen-Batterien: a) nebeneinanderliegende zylindrische Kathoden und Anoden, b) gegenüberliegende scheibenförmige Kathoden und Anoden, c) zylindrische Anoden mit Elektrolytdünnschicht und Kathoden ummantelt und d) aperiodische "Schwamm"-Architektur [11].

Long et al. [11] haben verschiedene Designs und Konfigurationen der 3D-Architekturen für Lithium-Ionen-Batterien vorgeschlagen (Abb. 3-13). Im Allgemeinen bezieht sich der Begriff 3D-Batterien auf die 3D-Architekturen in den Aktivmaterialien [118-121], Elektroden [120, 122], Stromableitern [123, 124] und Separatoren [125, 126] sowie deren Kombinationen. Das Grundprinzip des 3D-Batteriekonzepts liegt darin, die aktive Oberfläche für die elektrochemischen Reaktionen zu vergrößern und den Diffusionsweg des Ionentransports zwischen und innerhalb der Elektroden zu verkürzen. Der innere Zellwiderstand und die dadurch verursachten Leistungsverluste werden reduziert. Für Anodenmaterialien, die während der Lithierung und Delithierung eine signifikante Volumenänderung und damit einhergehende, sich aufbauende, mechanische Spannungen durchlaufen, sind 3D-Architekturen von entscheidender Bedeutung. Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, kann die Volumenänderung von Silizium bis zu 300 % erreichen. Verschiedene 3D-Architekturen in Siliziumanoden werden erforscht [127]. Abb. 3-14 präsentiert verschiedene Arten von 3D-Architekturen für Siliziumanoden, wie z. B. poröse Si-Dünnschichten und Partikel, Si-Nanodrähte sowie freistehende Si-Strukturen. Diese Arten von 3D-Mikrostrukturen enthalten meistens Hohlräume, die während einer Volumenausdehnung aufgefüllt werden. Die aus der Volumenausdehnung resultierenden mechanischen Spannungen und Rissbildungen in den Aktivmaterialien lassen sich dadurch reduzieren. Zellen mit diesen 3D-Elektroden weisen, im Vergleich zu Zellen mit 2D-Elektroden, verbesserte elektrochemische Kenndaten (z. B.: Leistungsdichte) auf.

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

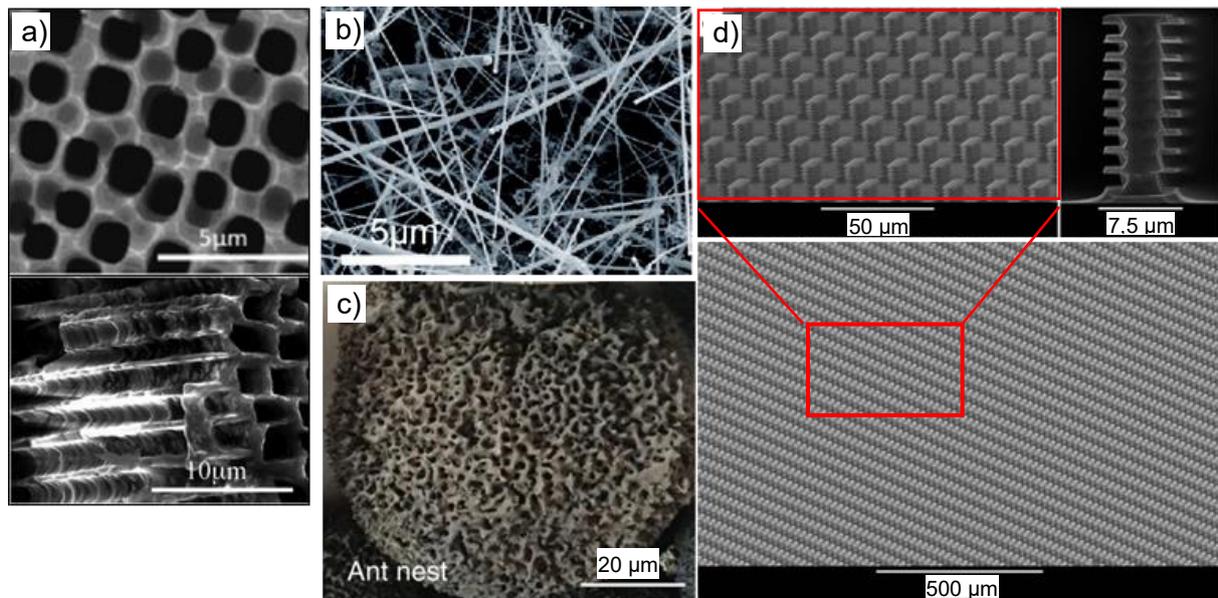


Abb. 3-14: REM-Aufnahmen der verschiedenen 3D-Architekturen von Siliziumanoden: a) Draufsicht und Seitenansicht einer freistehenden porösen Si-Dünnschicht [118], b) Si-Nanodrähte [119], c) poröse Si-Partikel [121] und d) Arrays von mikrometergroßen einkristallinen Siliziumstrukturen mit quasi-3D-Design [120].

Im Allgemeinen lassen sich die 3D-Architekturen in Batteriematerialien durch verschiedene Verfahren, wie beispielweise elektrochemisches Ätzen, chemische Gasphasenabscheidung (CVD), physikalische Gasphasenabscheidung (PVD), Laserablation, Lithografie oder durch die Kombination der genannten Verfahren, erfolgreich herstellen. Jedoch sind die Herstellungsprozesse der Siliziumanoden mit 3D-Architekturen kostenintensiv, zeitaufwendig und können die Umwelt belasten. Vor allem wurde das 3D-Batteriekonzept auf Mikrobatterien mit Anwendungen in mikro- und nanoelektromechanischen Systemen (MEMS/NEMS) angewandt [128]. Heutzutage nimmt das Design und die Herstellung von 3D-Elektroden in Batteriesystemen an Bedeutung zu [129].

In der aktuellen Forschung zeigen die Lasertechnologie [116, 130], die 3D-Drucktechnologie, wie z. B. der laserinduzierte Vorwärtstransfer (LIFT) [129, 131], das Siebdruckverfahren [132, 133] sowie extrusionsbasierte 3D-Druckverfahren [134] aufgrund ihrer hohen Designflexibilität und Effizienz ein vielversprechendes Potential für Anwendungen in 3D-strukturierten Elektroden. In Abb. 3-15 sind verschiedene 3D-Architekturen in Kathoden und Anoden dargestellt, die mittels Laserstrahlung realisiert wurden. Pfleging et al. [135] haben zum ersten Mal die Laserstrukturierung zur Herstellung von 3D-Architekturen in kommerziellen Elektroden eingeführt. Pouch-Zellen mit 3D-Mikrostrukturen in NMC-Kathoden zeigten eine erhöhte Hochstromfähigkeit während des Ladens und Entladens und konnten nach 10.000 Zyklen noch 60 % ihrer ursprünglichen Kapazität vorweisen. Im Vergleich dazu versagten Pouch-Zellen mit 2D-Elektroden nach nur 1573 Zyklen gänzlich. Zusätzlich zu der vergrößerten aktiven Oberfläche entsteht in den Mikrostrukturen eine Kapillarwirkung, wodurch die Elektrolytbenetzung signifikant beschleunigt wird und eine homogene Elektrolytbenetzung insbesondere in dicken Elektroden ($> 100 \mu\text{m}$) gewährleistet werden kann. Des Weiteren

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

können die generierten Freiräume zwischen den Elektrodenmaterialien als Elektrolytreservoirs dienen, was zusätzlich zu einer längeren Lebensdauer der Zellen beiträgt [126, 136].

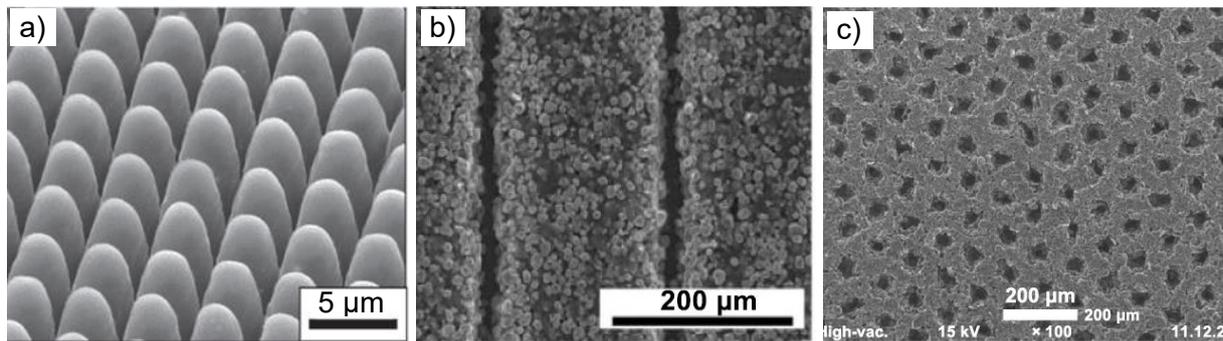


Abb. 3-15: REM-Aufnahmen lasergefertigter 3D-Architekturen in Kathoden und Anoden: a) zylindrische Strukturen einer LCO-Dünnschichtelektrode [137], b) NMC-Dickschichtelektrode mit Linienstrukturen [137] und c) Graphitelektrode mit Lochstrukturen [138].

Auch in Anodenmaterialien, Silizium- [139] und Graphitelektroden [116, 140], wurde durch Laserstrukturierung ein verbesserter Kapazitätsrückhalt bei erhöhten C-Raten nachgewiesen. Eine effiziente, schnelle Ladung von Lithium-Ionen-Batterien mit lochstrukturierten Graphitelektroden ($> 4C$) wurde verwirklicht und dabei haben die Zellen mehr als 90 % der Ausgangskapazität erreicht [140]. Die bis zum Stromableiter reichenden Lochstrukturen konnten im Vergleich zur Zelle mit unstrukturierten Elektroden zur Beschleunigung des Lithiumionentransports in der Kompositelektrode beitragen und folglich die Hochstromfähigkeit der Zellen während des Ladens signifikant steigern [140].

3.4. Lasermaterialbearbeitung in der Elektrodenherstellung

Die klassische Elektrodenbeschichtung für Lithium-Ionen-Batterien erfolgt industriell mit Prozessgeschwindigkeiten im Bereich von 30 m/min [137]. Je nach Beschichtungsprozess und Elektrodenschichtdicke sind niedrigere oder höhere Prozessgeschwindigkeiten möglich. Das Laserstrahlschneiden und insbesondere das Laserstrahlschweißen werden bereits seit über einer Dekade in der Batterieherstellung eingesetzt. Die Laserverfahren sind schnell, präzise, verschleißfrei und führen zu einer Reduzierung der Batterieherstellungskosten. Im Vergleich dazu ist die neue Technologie der Laserstrukturierung von Elektroden im Rahmen der Batterieherstellung noch nicht etabliert und befindet sich derzeit in der technischen Entwicklung auf Laborebene, was dem TRL-Level 4 entspricht [129]. Zur Bearbeitung von Batteriekomponenten, wie Elektroden, Stromableitermaterialien sowie Separatoren, eignen sich die Laserstrukturierung und die lasergestützte Oberflächenmodifikation. Für die Herstellung von Elektroden mit 3D-Architekturen kommt die Laserstrukturierung bzw. die Laserablation zum Einsatz.

3.4.1. Strukturierung der Elektrodenmaterialien

Bei der Lasermaterialbearbeitung wird die Intensität der Laserstrahlung, abzüglich der Reflexionsverluste an der Grenzfläche, auf das Elektronen- oder Phononensystem des Materials übertragen. Wenn die Laserstrahlintensität I_0 auf die Materialgrenzfläche auftrifft, wird in Abhängigkeit von Einstrahlwinkel und komplexem Brechungsindex n_c ein Teil der Intensität I_r an der Oberfläche reflektiert. Für senkrechte Inzidenz lässt sich folgende Beziehung für den Reflexionsgrad R aufstellen [141]:

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (\kappa_1 - \kappa_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (\kappa_1 + \kappa_2)^2} = \frac{(1 - n_0)^2 + \kappa^2}{(1 + n_0)^2 + \kappa^2} \quad (3-29)$$

mit

$$n_2 = n_c(\text{Material}) = n_0 - i \cdot \kappa \quad (3-30)$$

und

$$n_1 = n_1(\text{Luft}) \approx 1 - i \cdot 0 = 1 \quad (3-31)$$

Der komplexe Brechungsindex n_c setzt sich aus dem Brechungsindex n_0 und dem Extinktionskoeffizienten κ zusammen. Die vom Material absorbierte Intensität wird bei vernachlässigbarer Transmission durch den Absorptionsgrad

$$A = 1 - R \quad (3-32)$$

beschrieben. Dabei ist R der Reflexionsgrad. Dem Lambert-Beerschen-Gesetz folgend kommt es zu einer exponentiellen Schwächung der absorbierten Laserstrahlintensität $A \cdot I_0$ entlang des durchstrahlten Materials als Funktion des Abstands ausgehend von der Materialoberfläche. Bei kurzwelliger Laserstrahlung und bei UKP-Laserstrahlung wird die optische Energie im Elektronensystem deponiert. Bei Metallen erfolgt die Energieübertragung an das Elektronengas, wobei die Elektronen eine Beschleunigung erfahren und diese Energie über Stoßprozesse an andere Elektronen oder über Phononenanregung an das Gitter weitergeben. Die Laserpulsdauer τ_p bestimmt maßgeblich über die Art der Energiedeposition in die Materialoberfläche.

Die energetisch angeregten Elektronen benötigen eine gewisse Zeitspanne, die sogenannte Relaxationszeit, um eine Thermalisierung mit dem Gittersystem zu erreichen. Wenn die Pulsdauer τ_p größer als die Relaxationszeit ist, dann befindet sich das Elektronen- und Phononensystem nach dem Laserpuls bereits im thermodynamischen Gleichgewicht. Der räumliche und zeitliche Temperaturverlauf im Material wird in diesem Falle, unter der Annahme temperaturunabhängiger Materialkennwerten und unter Vernachlässigung von Konvektion und Strahlungsverlusten an die Umgebung, durch folgende Wärmeleitungsgleichung beschrieben [141]:

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\kappa_{th}} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{\rho \cdot c_p} \cdot \alpha \cdot (1 - R) \cdot I(x, y, 0, t) \cdot e^{-\alpha z} \quad (3-33)$$

mit $\kappa_{th} = \lambda_{th}/(\rho \cdot c_p)$. Dabei ist κ_{th} [m²/s] die Temperaturleitfähigkeit, λ_{th} [W/(m·K)] die Wärmeleitfähigkeit, ρ [kg/m³] die Massendichte und c_p [J/(kg·K)] die spezifische Wärmekapazität. α [1/m] ist der Absorptionskoeffizient der Laserstrahlwellenlänge λ , der mit dem Brechungsindex n_0 und dem Extinktionskoeffizienten κ [-] zusammenhängt:

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_0 \cdot \kappa}{\lambda} = \frac{1}{\delta_\alpha} \quad (3-34)$$

δ_α [m] wird als optische Eindringtiefe bezeichnet.

Je nach Größe der ins Material eingekoppelten Intensität I wird das Material lokal aufgeheizt, geschmolzen oder sogar verdampft. Die Wärmeeindringtiefe δ_w bezeichnet in erster Näherung die Ablations- oder Wirktiefe pro Laserpuls und ergibt sich zu:

$$\delta_w = 2 \cdot \sqrt{\kappa_{th} \cdot \tau_p} \quad (3-35)$$

Die durch δ_w [m] definierte Strecke ins Material hinein beschreibt die räumliche Ausdehnung der Wärmeeinflusszone (WEZ). Je größer die Laserpulsdauer τ_p , desto größer ist auch die Wärmeeindringtiefe. Die Wärmeausbreitung verursacht das Auftreten von Schmelze außerhalb des bestrahlten Bereichs und führt in vielen Fällen zu einem qualitativ beeinträchtigten Ablationsergebnis oder zu chemischen und strukturellen Modifikationen im Material. Für gepulste Laserstrahlung mit einer Laserpulsdauer τ_p von größer als 10 ps kann die durch δ_w definierte thermische Wirktiefe bereits zu Materialmodifikationen oder Schmelzbildung mit Abmessungen oberhalb der Mikrometerskala führen [142, 143].

Ist die Pulsdauer kürzer als die Relaxationszeit, stellen sich nach dem Laserpuls für das Elektronen- bzw. Phononensystem unterschiedliche Temperaturen (T_e und T_p) ein. Elektronen- und Phononensysteme sind für Zeiten bis ca. 100 ps nicht im thermischen Gleichgewicht, sondern der Großteil der optischen Energie ist im Elektronensystem deponiert. Der Energietransport kann durch das folgende eindimensionale Zwei-Temperatur-Modell beschrieben werden [143]:

$$c_{pe} \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{-k_e \partial T_e}{\partial z} \right) - \gamma_e (T_e - T_p) + I(t) A \alpha e^{(-\alpha z)} \quad (3-36)$$

$$c_{pp} \frac{\partial T_p}{\partial t} = \gamma_e (T_e - T_p) \quad (3-37)$$

mit:

c_{pe}, c_{pp} [J/(m ³ ·K)]:	Wärmekapazität des Elektronen- bzw. Phononensystems
k_e [W/(m·K)]:	Wärmeleitfähigkeit des Elektronensystems

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

γ_e [-]:	Parameter zur Charakterisierung der Elektron-Phonon-Kopplung
T_e, T_p [K]:	Temperatur des Elektronen- bzw. Phononensystems
z [m]:	Ausbreitungsrichtung senkrecht zur Materialoberfläche

Bei Femtosekunden-Laserpulsen ist die Laserpulsdauer viel kürzer als die Elektron-Phonon-Relaxationszeit. Die Elektron-Phonon-Kopplung kann vernachlässigt werden. In diesem Fall findet ein unmittelbarer Energietransfer in die Dampfphase des Materials und nur ein geringer Transfer in das Phononensystem statt [141]. Dies führt zu einer nahezu kalten Ablation im bestrahlten Bereich, wobei nur ein geringer Anteil der Energie als Wärmeverlust durch Wärmeleitung in die Umgebung des bestrahlten Bereiches abtransportiert wird. Die Wärmeeindringtiefe und mögliche Schmelzfildicke liegen bei der UKP-Laserprozessierung im Nanometerbereich.

Für die Herstellung von 3D-Batterien wird die Laserablation eingesetzt, um Elektrodenmaterialien bis zum Stromableiter zu strukturieren. Überschreitet die eingekoppelte Laserstrahlintensität eine materialspezifische Schwelle, die sogenannte Abtragsschwelle F_{th} [J/cm²], dann werden die Materialien direkt vom festen in den gasförmigen Zustand, dem sogenannten Materialdampfplasma, überführt. Durch die Wärmeleitung entsteht dabei ein Schmelzfilm im Bereich der WEZ. Das verdampfte oder geschmolzene Material wird über den Ablationsdruck ausgetrieben. Am Strukturrand entstehen bei Verwendung von Laserpulsdauern im Nanosekundenbereich Schmelzrückstände durch Erstarrung des geschmolzenen Materials. Bei Verwendung einer UKP-Laserstrahlquelle ($\tau_p < 10$ ps) kann die Schmelzbildung signifikant reduziert oder sogar vermieden werden. Außerdem kann aufgrund der hohen Pulsintensität der UKP-Laserstrahlquelle eine Multi-Photonen-Absorption im Material auftreten. Auf diese Weise können präzise Abtragsergebnisse erzielt werden.

In Abb. 3-16 sind die Schnittkanten von Graphitelektroden in der Draufsicht dargestellt, die jeweils mit ns- bzw. fs-Laserstrahlquelle erzeugt wurden. Da die Abtragsschwellen der Graphitelektroden und Kupferstromableiter unterschiedlich sind und sich eine WEZ im Aktivmaterial ausbildet, entstand im Falle der ns-Laserablation eine stufige Schnittkante (Abb. 3-16 a). Im Vergleich dazu konnte eine glatte Schnittkante und ein stufenfreier Graphit-Kupfer-Übergang mittels fs-Laserstrahlquelle erzielt werden (Abb. 3-16 b). Zusätzlich können durch Verwendung von fs-Laserablation Kupferablagerungen auf der Elektrodenoberseite vermieden werden. Das Schneiden mit kontinuierlicher Laserstrahlung oder mit ns-Laserablation dagegen führt zu einer messbaren Cu-Kontamination auf der Elektrodenoberseite [136].

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

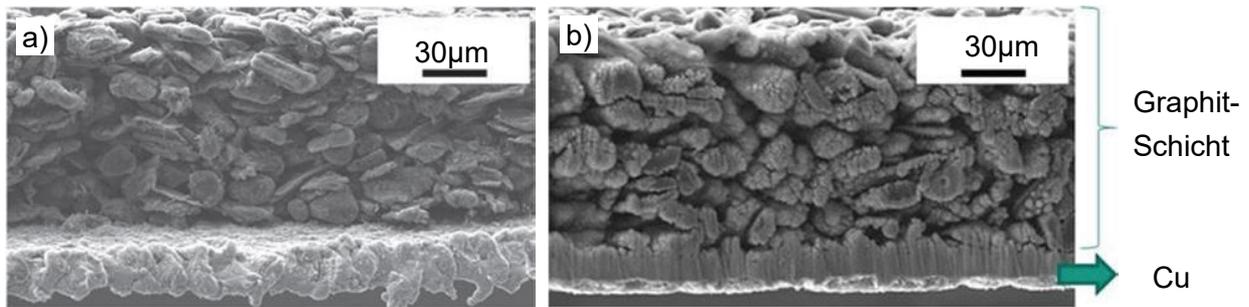


Abb. 3-16: REM-Aufnahmen der Schnittkante der Graphitelektroden: a) geschnitten mit ns-Laserstrahlung und b) geschnitten mit fs-Laserstrahlung [136].

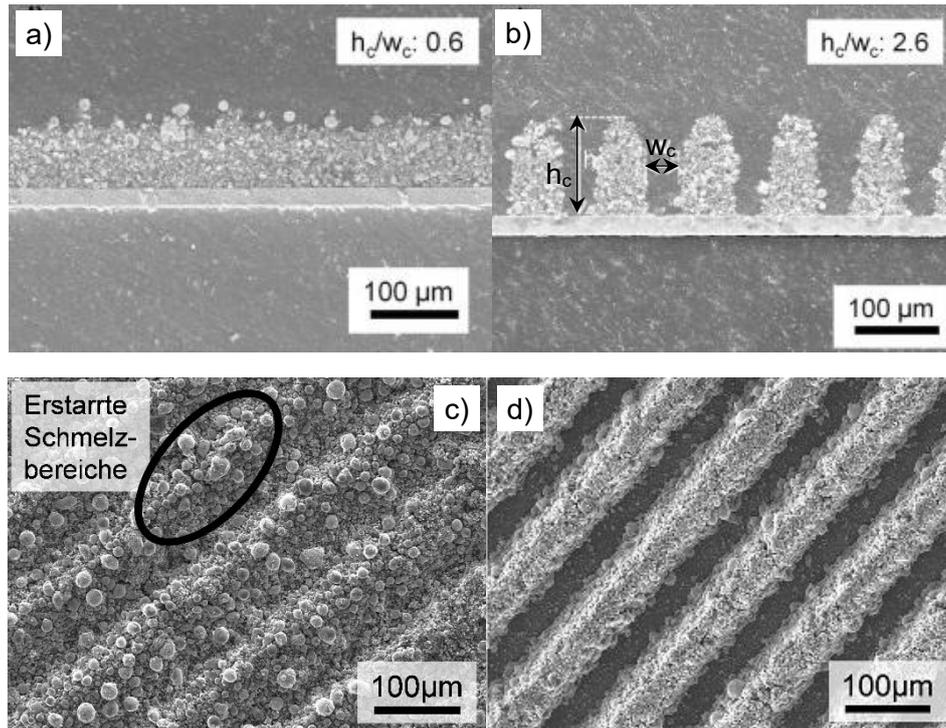


Abb. 3-17: REM-Aufnahmen der mit ns- bzw. fs-Laserstrahlung strukturierten LiFePO₄-Kompositelektroden: a) und c) Quersicht mit Angabe des Struktur-aspektverhältnisses (h_c/w_c) und Draufsicht der mit ns-Laserstrahlung sowie b) und d) Quersicht und Draufsicht der mit fs-Laserstrahlung ($P = 3,3 \text{ W}$, $f_{ref} = 200 \text{ kHz}$, $v_s = 400 \text{ mm/s}$) strukturierten Elektroden [144].

Die Abtragungsschwelle der Materialien ist ein materialspezifischer Parameter, der aber durch die Pulsdauer der Laserstrahlung maßgeblich beeinflusst wird. Im Vergleich zur ns-Laserablation weist die Anwendung der fs-Laserablation ein effektiveres Abtragergebnis bis zum Stromableiter auf. In Abb. 3-17 sind die Ergebnisse der Linienstrukturen an LiFePO₄-Kompositelektroden zu sehen, die mit ns- bzw. fs-Laserstrahlung erzeugt wurden. Zum Vergleich der Abtragergebnisse wurden die gleichen Laserparameter (Leistung P , Repetitionsrate f_{rep} und Vorschubgeschwindigkeit v_s) verwendet. Durch die Verwendung der fs-Laserstrahlung wurde ein größeres Struktur-aspektverhältnis, dem Quotienten aus Strukturhöhe zu Strukturweite (h_c/w_c), von 2,6, im Vergleich zu 0,6 mit der ns-Laserablation, erreicht (Abb. 3-17). Da es sich bei der fs-Laserstrukturierung um eine vorwiegend kalte Ablation handelt, ergibt sich eine glatte Strukturkante ohne Tropfenbildung des Aktivmaterials

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

(Abb. 3-17 c). Eine durch thermische Ablation induzierte chemische Modifikation des LiFePO_4 -Aktivmaterials führt zu einer reduzierten elektrochemischen Kapazität der Batterien [144].

3.4.2. Strahlparameter für die Lasermaterialbearbeitung

Zur Laserstrukturierung wird bevorzugt der Gaußstrahl (TEM₀₀-Mode, Abb. 3-18 a) eingesetzt, da er die kleinste Divergenz aufweist und sich mit ihm minimale Fokusbereiche realisieren lassen [141].

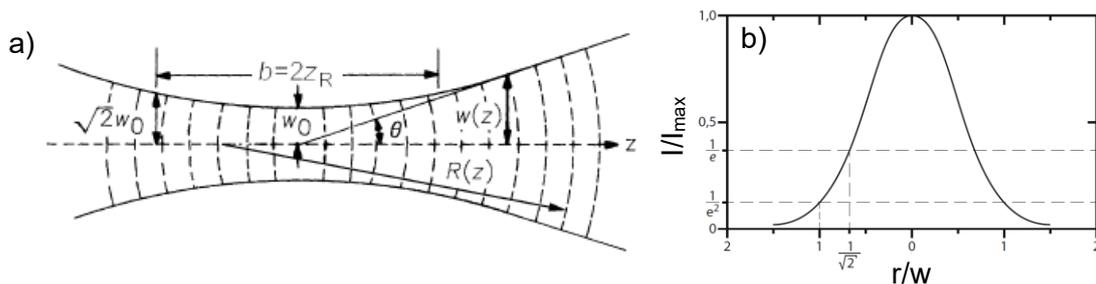


Abb. 3-18: Strahlradius (a) eines Gaußstrahls und dessen Intensitätsverteilung (b) im Bereich der Strahltaile ω_0 [142]: Änderung des Strahlradius $\omega(z)$, Änderung des Krümmungsradius der Wellenfronten $R(z)$, Rayleighlänge Z_R , Strahlradius ω und Intensität I .

Die Strahltaile ω_0 bezeichnet den Strahlradius im Fokusbereich und hängt von der Wellenlänge der Strahlung, der Brennweite f_b des Objektivs und dem Strahlradius ω_L vor dem Objektiv ab und ergibt sich für Gegenstandsweiten (Abstand von Strahltaile zu Objektiv), die viel größer sind als die Brennweite f_b , zu [142]:

$$\omega_0 = \frac{\lambda f_b}{\pi \omega_L} \quad (3-38)$$

Eine charakteristische Kenngröße des Gaußstrahls ist die Rayleighlänge Z_R :

$$Z_R = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (3-39)$$

Die Rayleighlänge gibt den Längenbereich vom Fokus ausgehend an, in dem sich die Strahlquerschnittsfläche auf das Zweifache der Tailenfläche aufweitet. In der Praxis befindet sich das zu bearbeitende Material innerhalb der Rayleighlänge, damit die Oberfläche mit einer definierten Intensität bestrahlt wird. Die Intensität des Gaußstrahls ϕ_0 im Fokusbereich, die auch als Laserfluenz bezeichnet wird, ergibt sich aus der Strahltaile ω_0 und der Pulsenergie E_{Puls} :

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

$$\phi_0 = \frac{2E_{puls}}{\pi\omega_0^2} \quad (3-40)$$

Die Intensität des TEM₀₀-Modes ist räumlich gaußförmig verteilt (Abb. 3-18 b). Die Laserfluenz ϕ_0 bezieht sich auf die maximale Intensität im Zentrum der räumlichen Verteilung ($r/\omega = 0$ in Abb. 3-18 b).

Die Abtragsschwelle ϕ_{th} für ein Material lässt sich experimentell über die Messungen der Ausdehnung von Ablationskratern nach Laserbestrahlung der Materialoberfläche ermitteln. Dabei muss die Laserfluenz die Abtragsschwelle überschreiten. Für einen Laserpuls erfüllen der quadratische Durchmesser \varnothing^2 des Ablationskraters, die verwendete Laserfluenz ϕ_0 und die Abtragsschwelle ϕ_{th} folgende Beziehung [145].

$$\varnothing^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{\phi_0}{\phi_{th}}\right) \quad (3-41)$$

Für Polymere [145] und Halbleitermaterial [146] steht der quadratische Durchmesser \varnothing^2 zum Logarithmus der Pulsenergie E_{puls} in einem linearen Verhältnis.

Für Metalle und Dielektrika wurde ein Inkubationseffekt festgestellt, welcher die Abtragsschwelle eines Materials mit zunehmender Pulsanzahl N reduziert. Mögliche Erklärungen hierfür sind die mechanische Ermüdung des Materials oder laserinduzierte Defekte, die durch vorherige Pulse erzeugt wurden. Ein Zusammenhang zwischen dem Schwellenwert des Einzelpulses $\phi_{th}(1)$ und dem Schwellenwert $\phi_{th}(N)$ für den Einsatz von N Laserpulsen auf der gleichen Stelle [145] ergibt sich zu:

$$\phi_{th}(N) = \phi_{th}(1)N^{\xi-1} \quad (3-42)$$

wobei ξ der Inkubationsgrad ist. Kein Inkubationseffekt ist zu beobachten, wenn $\xi = 1$ gilt. In diesem Fall ist die Ablationsschwelle nicht abhängig von der Anzahl der eingesetzten Laserpulse.

Für die Laserstrukturierung ist eine Relativbewegung zwischen Material und gepulster Laserstrahlung notwendig. Daraus ergibt sich der Pulsüberlapp $P\ddot{U}$ als ein Maß dafür, wie stark sich zwei aufeinanderfolgende Pulse überlappen. Dieser Parameter wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$P\ddot{U} = \left(1 - \frac{v_s}{2\omega_0 \cdot f_{rep}}\right) \cdot 100 \% \quad (3-43)$$

wobei v_s [m/s] und f_{rep} [Hz] jeweils die Vorschubgeschwindigkeit und Repetitionsrate der Laserstrahlquelle sind.

3.5. Zellwiderstände

Die Leistungs- und Hochstromfähigkeit einer Lithium-Ionen-Batterie wird durch ihren inneren Widerstand beeinflusst, welcher von der Temperatur, dem Ladezustand und dem sogenannten State-of-Health (SoH) abhängt. Im Allgemeinen werden Messprinzipien unter Verwendung von Gleichstrom (DC) oder Wechselstrom (AC) eingesetzt, um den Gleichstromwiderstand (großer Signalwiderstand) bzw. Wechselstromwiderstand (kleiner Signalwiderstand) zu ermitteln [147, 148].

3.5.1. Gleichstromwiderstand

Der Gleichstromwiderstand einer Batterie wird durch das Verhältnis von Spannung zu Strom bestimmt. Der Gleichstromwiderstand beinhaltet den ohmschen Widerstand sowie dynamische Widerstände, die durch elektrochemische Doppelschichtkapazität und Diffusion verursacht werden [98]. Im Allgemeinen wird die Impulstechnik zur Ermittlung des Gleichstromwiderstands verwendet.

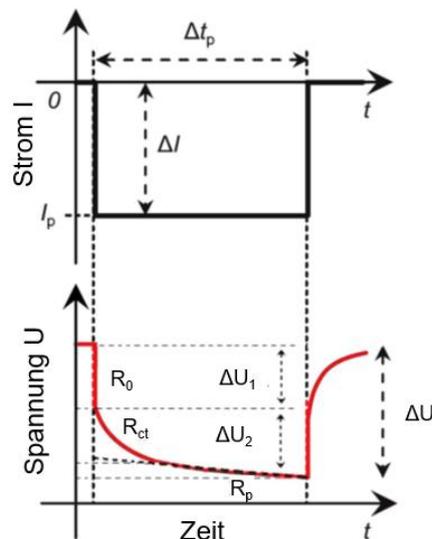


Abb. 3-19: Spannungsverlauf innerhalb eines Strompulses (I_p : Strompuls, Δt_p : Dauer eines Strompulses, R_0 : ohmscher Widerstand, R_{ct} : Ladungsdurchtrittswiderstand, R_p : Polarisationswiderstand, ΔU_1 : der durch den ohmschen Widerstand verursachte Spannungsabfall, ΔU_2 : der durch den Ladungsdurchtritt verursachte Spannungsabfall und ΔU : der Spannungsänderung innerhalb eines Strompulses) [149].

Abb. 3-19 stellt beispielhaft den resultierenden Spannungsabfall einer Batterie unter Verwendung eines Strompulses I_p dar. Der momentane Spannungsabfall ΔU_1 wird als ohmsche Polarisierung oder IR -Abfall (IR drop) bezeichnet und durch den rein ohmschen Widerstand R_0 verursacht. Der ohmsche Widerstand umfasst alle elektrischen Widerstände (elektrischer Widerstand der Aktivmaterialien, Kontaktwiderstand zwischen den Partikeln, dem Stromableiter sowie der Zuleitungen der Batterie) und den ionischen Widerstand des Elektrolyten (innerhalb des Separators und der porösen Elektroden) [103, 150]. Der

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Spannungsabfall ΔU_2 erfolgt innerhalb weniger hundert Millisekunden bis zu mehreren Sekunden und wird durch den Ladungsdurchtritt mit Doppelschichtkapazität und den Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} verursacht, bei dem eine Durchtrittsreaktion an der Grenze zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt stattfindet [98, 148]. Der danach folgende flache und asymptotisch verlaufende Spannungsabfall ist auf den Polarisationswiderstand R_p zurückzuführen. Hierbei erfolgen Lithium-Diffusionsprozesse im Elektrolyt und in den Aktivmaterialien [151]. Aus dem Spannungsabfall während der gesamten Pulsbelastung und dem gegebenen Strom lässt sich der Gleichstromwiderstand berechnen [149].

Für die Anwendung ist der Spannungsabfall ($\Delta U_1 + \Delta U_2$) in Abb. 3-19, der durch den rein ohmschen Widerstand und die Ladungsdurchtrittsreaktion verursacht wird, von großer Bedeutung. Da dessen Zeitkonstante typischerweise im Bereich von 1 – 20 s liegt, wird er oft für die Charakterisierung der Leistungskapazität der Batterien in Hybrid- und Elektrofahrzeugen eingesetzt. Entlade-/Ladepulse wurden bereits in der Literatur [148, 149, 152] und in Normen [153, 154] zur Berechnung der inneren Widerstände von Batterien verwendet. Ein Nachteil der Anwendung von Gleichstrompulsen ist, dass die verschiedenen Widerstände innerhalb einer Batterie nicht vollständig voneinander getrennt betrachtet und ermittelt werden können. Außerdem ist der Gleichstromwiderstand von der Höhe des angelegten Pulsstroms abhängig, der sich aus dem nichtlinearen Verhalten der Ladungsdurchtrittsreaktion ergibt [98]. Ebenso tragen die Genauigkeit des Messsystems und die Messdauer zu Abweichungen vom Sollwert der Widerstände bei.

3.5.2. Wechselstromwiderstand

Der Wechselstromwiderstand einer Batterie wird üblicherweise über einen Wechselstrom mit einer Frequenz von 1 kHz gemessen [98]. Die Leistung der Batterie lässt sich jedoch durch einen einzigen Widerstandswert nicht vollständig charakterisieren. Der Grund hierfür ist, dass der Ladungsdurchtritt durch die Grenzfläche der Elektrode sowie Diffusionsprozesse in den festen und flüssigen Phasen der Batterie zu einem frequenzabhängigen Widerstand führen [149]. Daher wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) verwendet, die eine gängige Methode zur Messung der Impedanz über einen breiten Frequenzbereich ist. Bei der Messung wird eine sinusförmige Spannung, mit einer Amplitude von beispielsweise 10 mV und einer variierenden Kreisfrequenz ω , an die Batterie angelegt. Die entsprechende Stromantwort ist ebenfalls ein annähernd sinusförmiges Signal. Der resultierende Widerstand wird als komplexer Widerstand oder auch Impedanz \bar{Z} bezeichnet. Dies ist der komplexe Quotient aus der Wechselspannung $\bar{U}(\omega)$ und dem Wechselstrom $\bar{I}(\omega)$ und wird mit nachfolgender Gleichung beschrieben:

$$\bar{Z} = \frac{\bar{U}(\omega)}{\bar{I}(\omega)} = \text{Re}(\bar{Z}) + j\text{Im}(\bar{Z}) = R + jX \quad (3-44)$$

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Die Impedanz \bar{Z} besteht aus einem Realteil R und einem Imaginärteil X . Diese Werte können für die Charakterisierung der Batterie verwendet werden. Da für die Messung kleine Spannungsanregungen verwendet werden, um die Linearität zwischen der Anregung (Spannung) und der Antwort (Strom) sicherzustellen, wird die Impedanz auch als kleiner Signalwiderstand oder kleine Signalimpedanz bezeichnet [148]. Die gemessenen Widerstände werden meist mittels eines Nyquist-Diagramms, mit der Frequenz als Parameter, dargestellt. Ein typisches Impedanzspektrum einer Lithium-Ionen-Batterie ist in Abb. 3-20 mit den drei wichtigsten Kenngrößen schematisch dargestellt. Die Batterie weist als Funktion der jeweiligen Frequenz ein entweder vollständig kapazitives (bei mittleren Frequenzen), induktives (bei hohen Frequenzen) oder diffusives (bei niedrigen Frequenzen) Verhalten auf.

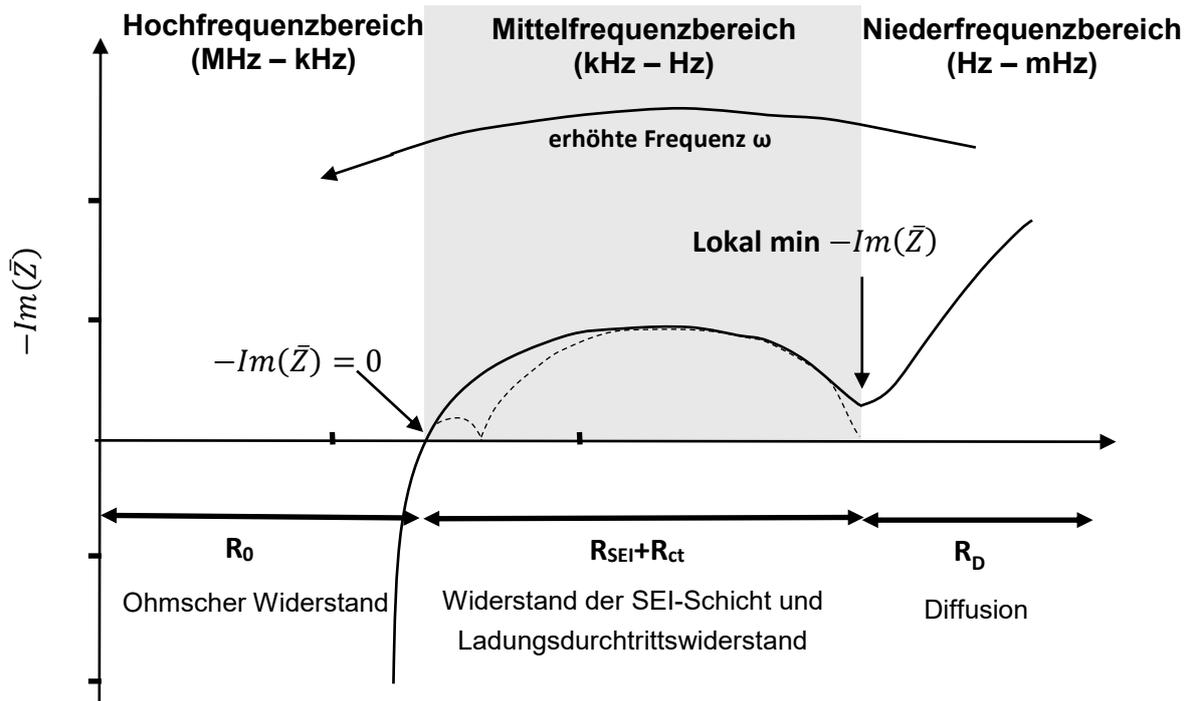


Abb. 3-20: Schematische Darstellung eines typischen Impedanzspektrums (Nyquist-Diagramm) einer Lithium-Ionen-Batterie, modifiziert nach [149].

Ist der imaginäre Teil $Im(\bar{Z})$ größer als Null, weist die Batterie ein induktives Verhalten auf. Im Hochfrequenzbereich (MHz bis kHz) bei $Im(\bar{Z}) = 0$ entspricht der Widerstand der Batterie dem rein ohmschen Widerstand R_0 . Im Mittelfrequenzbereich (kHz bis Hz) zeigt das Impedanzspektrum einen Halbkreis. Der Realteil der Impedanz, bei welchem der negative imaginäre Teil ein lokales Minimum aufweist, entspricht dem Widerstand $(R_0 + R_{SEI} + R_{ct})$. Der in Abb. 3-20 dargestellte Halbkreis setzt sich demnach aus mindestens zwei einzelnen Halbkreisen (gestrichelte Linien) zusammen, einem bei höheren Frequenzen und einem bei niedrigeren Frequenzen. Die Halbkreisform bei höheren Frequenzen wird von der SEI-Schicht auf der Anode hervorgerufen. Die Halbkreisform bei niedrigeren Frequenzen wird durch die Ladungsdurchtrittsreaktion (*charge transfer*, ct) an der Grenzoberfläche zum Aktivmaterial und durch die Doppelschichtkapazität verursacht [155-157]. Im Bereich niedriger Frequenz (Hz bis mHz) lässt sich die Impedanz durch Diffusionsvorgänge im Elektrolyten und im Feststoff

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

beschreiben. Die Diffusion zeigt sich im Nyquist-Diagramm im Idealfall als eine gerade Linie mit einer Steigung von 45° .

Zur Beschreibung der EIS-Messdaten bzw. des Nyquist-Diagramms kann das elektrochemische Verhalten von Lithium-Ionen-Batterien durch eine definierte Verschaltung von passiven elektrischen Bauelementen angenähert werden. Das Ersatzschaltbild ermöglicht dabei die Modellierung und Auswertung der Beiträge der jeweiligen Impedanzen. Ein elektrisches Ersatzschaltbild, welches in der Literatur oft verwendet wird, ist in Abb. 3-21 dargestellt [139, 158-160].

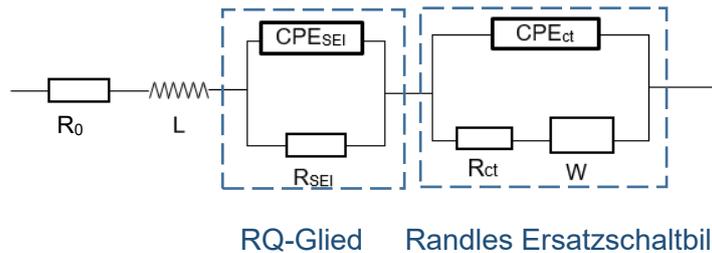


Abb. 3-21: Ein typisches Ersatzschaltbild zur Beschreibung der physikalischen Prozesse einer Batterie (L : Spule, R_0 : ohmscher Widerstand, R_{SEI} : Widerstand der SEI, R_{ct} : Ladungsdurchtrittswiderstand, CPE_{SEI} : Konstantphasenelement der SEI, CPE_{ct} : Konstantphasenelement des Ladungsdurchtritts), W : Warburg-Impedanz [139].

Das elektrische Ersatzschaltbild beinhaltet grundlegende Bauelemente, wie Spulen, Widerstände und Kondensatoren, die seriell oder parallel miteinander verschaltet sind. Ein Widerstand R_0 und eine Spule L repräsentieren jeweils den rein ohmschen Widerstand und den induktiven Teil der Batterie. Parallel verschaltet sind ein RQ-Glied und ein Randles-Ersatzschaltbild. Das RQ-Glied basiert im Idealfall auf einer parallel verschalteten Doppelschichtkapazität C und einem ohmschen Widerstand. Das RC-Glied wird oft zur Abbildung des Ladungstransfers an den Grenzflächen verwendet. Beispielweise findet ein Ladungsdurchtritt von Lithium-Ionen an der Grenzfläche zwischen Elektrolyten und SEI-Schicht statt, welche hier durch den Widerstand R_{SEI} abgebildet wird. Die elektrochemische Doppelschicht an der SEI-Schicht wird über eine Doppelschichtkapazität C abgebildet. In der Realität entsprechen die Oberflächen der Elektroden und Partikel keiner idealen elektrochemischen Doppelschicht. Zur Berücksichtigung einer verlustbehafteten Kapazität wird bei Modellierungen poröser Elektroden ein Konstantphasenelement (*constant phase element*, CPE) statt einer Doppelschichtkapazität C verwendet und zusammen mit einem Widerstand parallel verschaltet. Die komplexe Impedanz des RQ-Glieds ergibt sich zu:

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega RC)^a}, 0 < a < 1 \quad (3-45)$$

a ist ein dimensionsloser Parameter und beschreibt die Nicht-Uniformität der Doppelschicht. Für $a = 1$ liegt ein ideales RC-Glied vor, welches durch einen idealen Halbkreis im Nyquist-Diagramm dargestellt wird [161]. In einer porösen Elektrode ($a < 1$) ergibt sich ein abgeflachter Halbkreis (Abb. 3-20).

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Zur Modellierung der Diffusion an der Grenzfläche zwischen der SEI-Schicht und dem Festkörper wird hier ein Randles-Ersatzschaltbild eingeführt. Ein Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} ist mit einer Warburg-Impedanz W in Serie geschaltet. Die Warburg-Impedanz [162]

$$Z_W(\omega) = \sigma \frac{1}{\sqrt{i\omega}} \quad (3-46)$$

beschreibt den Impedanzbeitrag für den Idealfall einer unbegrenzten Diffusion in den Elektroden und lässt sich im Nyquist-Diagramm als Gerade mit einem Phasenwinkel von -45° darstellen. σ wird als Warburg-Faktor bezeichnet. Lithium-Ionen im Aktivmaterial der Elektroden verfügen jedoch nur über begrenzte Diffusionsmöglichkeiten innerhalb der begrenzten Stoffmenge, was als Sperrschicht-Impedanz Z_{W-FSW} (*Finite-Space-Warburg-Element*, FSW) bezeichnet und mit Gleichung (3-47) mathematisch beschrieben wird [163]:

$$Z_{W-FSW} = \sigma \frac{\coth(\sqrt{i\omega\tau})}{\sqrt{i\omega D}}, \text{ mit } \tau = L^2 / \tilde{D} \quad (3-47)$$

Dabei ist \tilde{D} [m^2/s] der Festkörperdiffusionskoeffizient, L [m] die Dicke der Elektrode und σ der Warburg-Faktor oder Diffusionswiderstand. Der Diffusionskoeffizient im Festkörper lässt sich nach

$$\tilde{D} = \frac{R^2 T^2}{2 S^2 g^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (3-48)$$

ermitteln [164, 165]. Dabei ist R [J/(mol·K)] die universelle Gaskonstante, T [K] die absolute Temperatur, S [m^2] die Oberfläche der Elektrode, g [-] die Anzahl der während der Oxidation ausgetauschten Elektronen pro Molekül, F [C/mol] die Faradaysche Konstante und C [mol/l] die Lithiumionenkonzentration.

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die Versuchsmaterialien, der Herstellungsprozess der Elektroden, der Einsatz von Laserprozessen und die Zellenfertigung sowie die experimentellen Methoden zur Charakterisierung und Analyse der verwendeten Materialien eingeführt. Verschiedene Analysetechniken und die Durchführungen der Versuche werden ebenfalls detailliert beschrieben.

4.1. Ultrakurzpuls-Laserstrukturierung

Zur Erzeugung von 3D-Strukturen auf den Oberflächen von Anoden und Kathoden sowie zum Ausschneiden der Elektroden wurde eine Bearbeitungsanlage (PS450-TO, Optec, Belgien) mit Femtosekundenlaser (Tangerine, Amplitude Systèmes, Frankreich) verwendet. Der Femtosekundenlaser liefert eine Grundwellenlänge von 1030 nm. Die Pulsrepetitionsrate f_{rep} des Lasers liegt im Bereich von 200 kHz bis 2 MHz und die Laserpulsdauer kann im Bereich von 350 fs bis 10 ps eingestellt werden. Die Laserstrahlquelle lässt sich zusätzlich zur Grundwellenlänge mit Hilfe eines Frequenzvervielfachers hinter dem Laserstrahlausgang (Abb. 4-1) mit einer Wellenlänge von 343 nm oder 515 nm betreiben. Dahinter wird die Laserstrahlung mittels Spiegel über eine Strahlaufweitung zur Prozesskammer geführt. Mit Hilfe einer Scanneroptik (Rhothor™ Laser Deflection System, Newson Engineering BV, USA), mit eingebautem F-Theta-Objektiv (Sill Optics GmbH, Deutschland), lässt sich die Strahlung auf die Probenoberfläche über ein Bearbeitungsfeld von bis zu 80 × 80 mm² fokussieren. Die Laserstrahltaile ω_0 im Fokus wird mit der Gleichung [142]:

$$\omega_0 = M^2 \frac{\lambda f_b}{\pi \omega_L} \quad (4-1)$$

berechnet, wobei λ [m] die Wellenlänge, f_b [m] die Brennweite und ω_L [m] der Laserstrahlradius vor dem Objektiv sind. M^2 ist die Beugungsmaßzahl. Je kleiner M^2 , desto kleiner ist der Durchmesser des minimal möglichen Laserstrahlfokus. Für jede der genannten Wellenlängen sind separate Strahlführungssysteme sowie Scanneroptiken vorgesehen. Die Spezifikationen der Laserbearbeitungsanlage sind Tabelle 4-1 zu entnehmen. Um mögliche thermische Modifikationen der Elektrodenmaterialien während des Laserprozesses zu reduzieren und eine effektive und präzise Ablation zu erzielen, wird eine Pulsdauer von 350 fs für die Laserablation verwendet. Die Laserprozessierung erfolgt stets mit der Fokusebene auf der Probenoberfläche.

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

Tabelle 4-1: Auflistung der technischen Spezifikationen des eingesetzten Ultrakurzlasers und der verwendeten Laserbearbeitungsanlage.

Wellenlänge λ	1030 nm, 515 nm, 343 nm
Pulsdauer τ_p	350 fs – 10 ps
Max. Pulsenergie E_{puls}	175 μ J (200 kHz)
M^2	< 1,2
Repetitionsrate f_{rep}	200 kHz – 2 MHz (oszillatorgenerierte Grundrepetitionsrate) bis 1 Hz mittels akusto-optischem Modulator
Brennweite f_b	100 mm ($\lambda = 1030$ nm), 160 mm ($\lambda = 515$ nm)
Fokusbereich Δz	20 μ m ($\lambda = 1030$ nm), 16 μ m ($\lambda = 515$ nm)
Bearbeitungsfeld	80 mm \times 80 mm ($\lambda = 515$ nm), 35 mm \times 35 mm ($\lambda = 1030$ nm)

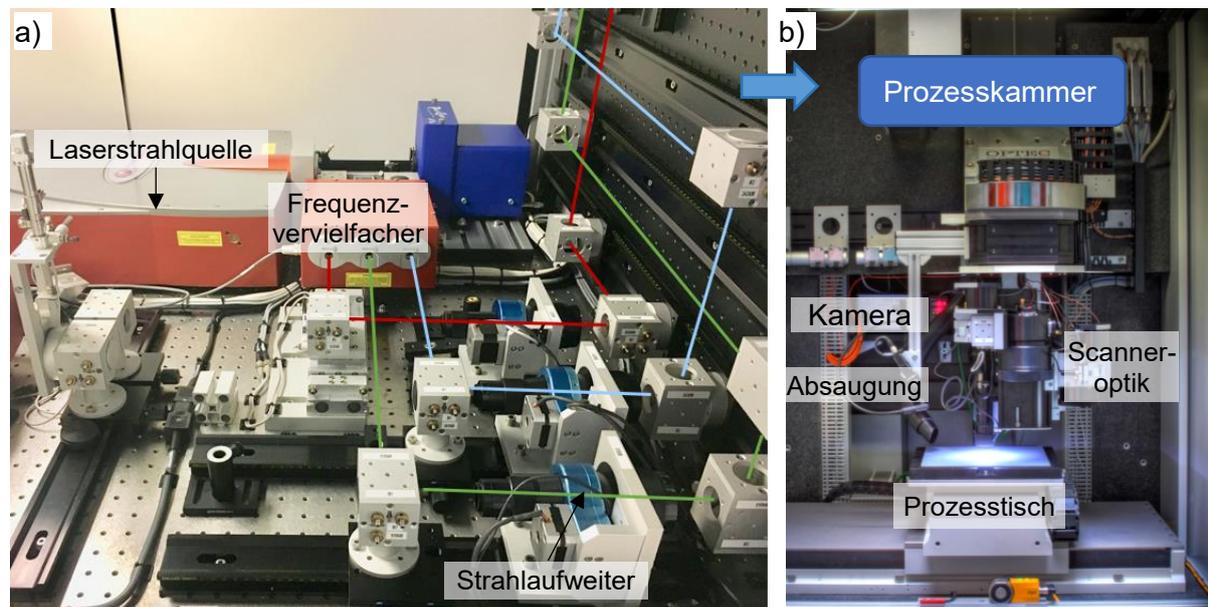


Abb. 4-1: a) Darstellung des Lasersystems (PS450-TO, Optec, Belgien) mit den Strahlengängen und b) fotografische Aufnahme der Prozesskammer.

4.2. Versuchsmaterialien

In diesem Kapitel werden die Versuchsmaterialien zur Herstellung der Kathoden und Anoden vorgestellt. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Entwicklung von neuartigen Silizium-Graphit-Elektroden mit hoher Energie- und Leistungsdichte. Bei der Herstellung kommen kommerzielle Graphitpartikel und nanoskalige Siliziumpartikel zum Einsatz.

Graphit

Synthetischer Graphit (SPGPT808, Targray Technology International Inc., Kanada) mit $D_{50} = 15,26 \mu\text{m}$ (d. h. 50 % der Partikeldurchmesser sind geringer als der angegebene Wert) wurde verwendet. Die massenbezogene spezifische Oberfläche (*Specific surface area, SSA*)

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

der Graphitpartikel beträgt laut Herstellerangabe 2,58 m²/g. Die spezifische Oberfläche gibt an, welche Oberfläche ein Gramm eines Materials besitzt und umfasst die Gesamtheit aller darin enthaltenen Oberflächen, die mittels Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET-Methode) bestimmt werden können.

Silizium

Liu et al. [76] untersuchten Siliziumpartikel während der Lithiierung und identifizierten das Kriterium, wonach Si-Partikeldurchmesser kleiner als 150 nm sein sollten, um Rissbildung und nachfolgende Pulverisierung zu vermeiden. In Versuchen wurden Siliziumpartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser kleiner als 150 nm zweier verschiedener Hersteller verwendet. Die Elektroden, die im Rahmen der galvanostatischen Messungen, der Cyclovoltammetrie sowie der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, verwendet wurden, wurden mit nanoskaligen Siliziumpartikeln der Firma MTI Corporation (USA) hergestellt. Die Siliziumpartikel der Firma 2W iTech, LLC (USA) wurden für die Untersuchungen der Lithiumverteilung mittels LIBS und zur Ermittlung der chemischen Diffusionskoeffizienten in Si/C-Elektroden eingesetzt. Die Oberfläche der Siliziumpartikel bildet mit Sauerstoff bei Raumtemperatur eine amorphe Siliziumdioxidschicht (α -SiO₂), die als natürliche Oxidschicht bezeichnet wird. Diese Schicht besitzt eine Dicke von 1 – 2,5 nm und ist thermodynamisch stabil [166, 167]. Um Oxidierungsprozessen auf den Siliziumpartikeln entgegenzuwirken, wurden kohlenstoffbeschichtete Siliziumpartikel (mittlere Partikelgröße von 150 nm) der Firma Paraclete Energy (USA) verwendet und deren elektrochemische Eigenschaften untersucht.

Kathode

Zur Assemblierung der Vollzellen im Pouch-Zellen-Design wurde LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ (NMC622) der Firma BASF (Deutschland) mit einer praktischen spezifischen Kapazität von 166 mAh/g eingesetzt (Tabelle A 1 in Anhang A).

Leitruß

Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit zwischen den Graphit- und Siliziumpartikeln wurde der Leitruß SuperC65 der Firma Imerys (Frankreich) verwendet (Tabelle A 1 in Anhang A).

Binder

Als Bindemittel für wasserbasierte Schlicker zur Herstellung von Si/C-Elektroden und Graphitelektroden kam Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC) der Firma MTI Corporation (USA) mit einem Substitutionsgrad von 0,98 zusammen mit Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR, MTI Corporation, USA) zum Einsatz. Der Binder PVDF wird für den NMP(N-Methyl-2-pyrrolidon)-basierten Schlicker und ebenso für die Herstellung von Graphit- und NMC622-Elektroden verwendet.

4.3. Herstellung von Zellen mit laserstrukturierten Elektrodenmaterialien

In diesem Kapitel werden die Herstellung der Elektrodenmaterialien, die Laserstrukturierung der Elektroden sowie schließlich der Aufbau der Zellen beschrieben. Des Weiteren werden die Analytik zur Charakterisierung von hergestellten Elektrodenmaterialien und die Durchführung der Untersuchungen dargestellt. Der Herstellungsprozess der Elektroden unterteilt sich in vier Schritte, nämlich der Schlickerpräparation, der Beschichtung sowie dem Trocknen und Kalandrieren der Elektrodenschichten.

4.3.1. Schlickerherstellung

Die Schlickerherstellung ist im Grunde ein Mischprozess, der durch das „Verrühren“ von Rohmaterial, Bindemittel und Lösungsmittel unter mechanischem Druck gekennzeichnet ist. Durch einen Rührprozess entsteht ein viskoser Schlicker mit einer homogenen Partikelverteilung.

Anode

Graphitelektroden sowie die Silizium- und Silizium-Graphit-Elektroden werden mit verschiedenen Mixern und verschiedenen Mischvorgängen hergestellt. Die Zusammensetzung der verschiedenen Anodenmaterialien und ihre typischen Schichtdicken sind in Tabelle 4-2 aufgeführt. Die Graphitkompositelektroden enthalten 85 Masse-% Graphit als Aktivmaterial, 5 Masse-% Leitruß und 10 Masse-% Binder, wobei sowohl PVDF als auch CMC und SBR verwendet werden. Das Bindemittel ist kein aktiver Teil der Elektrode und beeinflusst nicht unmittelbar ihre verfügbare Kapazität. Um die Energiedichte auf Zelllevel zu steigern, müssen die Anteile inaktiver Materialien reduziert werden. Unter Berücksichtigung der geringeren elektrischen Leitfähigkeit von Silizium ($\sim 0,1 \text{ S/m}$) [71] im Vergleich zu Naturgraphit (10^6 S/m) [168] wurde der Anteil der aktiven Materialien in Silizium-Graphit-Elektroden auf 80 Masse-% reduziert. Der Anteil an Leitruß wurde auf 10 Masse-% gesteigert, um die Ausbildung elektrischer Leitpfade zwischen Silizium- und Graphitpartikeln zum Stromableiter zu gewährleisten.

Für LIBS-Untersuchungen zur Lithiumverteilung wurden Graphitelektroden verwendet, die mit Polyvinylidenfluorid (PVDF) statt CMC als Binder und N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel nach Rezept 1 in Tabelle 4-2 hergestellt wurden.

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

Tabelle 4-2: Zusammensetzung, theoretische Kapazität und Schichtdicke der hergestellten Kompositanoden (Si@C: kohlenstoffbeschichtetes Silizium und Si/C@ALD: Si/C-Elektrode mit Al₂O₃-Schicht).

Rezept	Elektroden-typen	Zusammensetzung [Masse-%]					Theoretische Kapazität [mAh/g]	Schicht-dicke ¹ [µm]
		Si NP	C	Leitruß	CMC	SBR		
1	Graphit	-	85	5	10	-	372	50 – 100
2	Graphit	-	85	5	5	5	372	75 – 100
3	Si	40	-	30	15	15	3579	20 – 30
4	Si@C	40	-	30	15	15	3579	30 – 40
5	Si/C	20	60	10	5	5	1178	50 – 70
6	Si/C	10	70	10	10	-	773	50 – 110
7	Si/C	10	70	10	8	2	773	90
8	Si/C	10	70	10	5	5	773	50 – 110
9	Si/C@ALD	10	70	10	5	5	773	75
10	Si@C/C	10	70	10	5	5	773	55

¹ Schichtdicke wurde nach dem Kalandrieren gemessen.

Für die Herstellung von wasserbasierten Anoden wird zunächst eine CMC-Lösung mit einer Konzentration von 2,2 oder 2,5 Masse-% hergestellt. CMC-Pulver wird in destilliertem Wasser gelöst, mit dem Vakuumrührer SMF-7 der Firma MTI Corporation (USA) angerührt und schließlich entgast. Die fertige Lösung wird mit einem Magnetrührer für weitere 24 Stunden gerührt, damit sich die CMC-Ketten im Wasser homogen verteilen. Im Hauptmischvorgang wird zunächst der Leitruß in die CMC-Lösung hinzugegeben und vermischt. Durch die Vormischung bilden sich Leitruß/Binder-Cluster während des Trocknens, welche die leeren Räume zwischen den Partikeln des Aktivmaterials füllen. Dies kann zur Steigerung der Schichthaftung, Hochstromfähigkeit und Lebensdauer der Zellen beitragen [169].



Abb. 4-2: Die verwendeten Mixer und Homogenisatoren: a) Vakuumrührer SMF-7 (MTI Corporation, USA), b) FILMIX Model 40L (Primix Corporation, Japan), c) SpeedMixer™ DAC 150 SP (Hauschild & Co. KG, Deutschland) und d) Planetenkugelmühle Pulverisette 7 premium line (Fritsch GmbH, Deutschland).

Schließlich wird das Aktivmaterial der Binderlösung mit aufgelöstem Leitruß zugefügt. Im Verlauf des Mischvorganges wurde kein zusätzliches Wasser hinzugefügt. Alle Typen von Elektrodenpaste mit organischem Bindemittel lassen sich mittels des Vakuumrührers SMF-7 homogen vermischen. Der gesamte Rührprozess dauert über drei Stunden. Aufgrund der

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

geringen Rotationsgeschwindigkeit von 320 U/min lassen sich die Siliziumnanopartikel nicht homogen in der CMC-Lösung dispergieren. Mikroskalige Siliziumagglomerate konnten im Schlicker nachgewiesen werden. Im Allgemeinen stellt eine homogene Dispersion der Nanopartikel eine Herausforderung für Forschung und Produktion dar. Insbesondere Silizium ist chemisch reaktionsträge und Siliziumagglomerate lassen sich in Wasser nahezu nicht auflösen [167]. Eine ausreichende mechanische Energie ist nötig, um die Siliziumagglomerate aufzutrennen und schließlich kovalente Bindungen und Wasserstoffbrücken zwischen der Siliziumoberfläche und den CMC-Ketten auszubilden. Alternativ wurde daher ein Hochgeschwindigkeitsmischer, FILMIX Model 40L der Firma Primix Corporation (Japan), mit einer max. Rotationsgeschwindigkeit von 22.000 U/min verwendet. Dies wird als erste Entwicklungsphase bezeichnet. In der zweiten Entwicklungsphase wurde der SpeedMixer™ (DAC 150 SP) der Firma Hauschild & Co. KG (Deutschland) und eine Planetenkugelmühle (Pulverisette7 premium line) der Firma Fritsch GmbH (Deutschland) eingesetzt. Das Mischprinzip des SpeedMixer™ beruht auf einer Verdopplung der Rotationsgeschwindigkeit des Mischbechers. Der Mischbecher steht in einem Winkel von etwa 30° zur Drehachse und dreht sich beim Mischvorgang entgegen der Rotation der Hauptscheibe. Diese Art von asymmetrischer Doppelzentrifuge ermöglicht durch die erzeugten Zentrifugalkräfte eine homogene Dispersion des Schlickers. Das Prinzip der Planetenkugelmühle beruht darauf, dass die Mahlprobe vorwiegend durch mechanische Schläge von Mahlkugeln und zum Teil durch Reibung zwischen Kugeln und Mahlbecherwand zerkleinert und dispergiert wird. Dazu drehen sich die Mahlbecher mit Mahlgut und Kugeln auf der rotierenden Hauptscheibe entgegengesetzt um die eigene Achse. Ab einer bestimmten Geschwindigkeit bewirkt die Zentrifugalkraft das Ablösen von Mahlgut und Kugeln von der Innenwand des Mahlbechers. Die Mahlkugeln durchqueren den Becher mit hoher Geschwindigkeit und zerkleinern das Mahlgut an der gegenüberliegenden Becherwand [170]. Aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößen der Aktivmaterialien wurden zwei Arten von Mahlkugeln aus ZrO₂ mit einem Durchmesser von 1 mm bzw. 3 mm für den Mischprozess verwendet.

Die vier Mixer in Abb. 4-2 wurden für die Entwicklung der siliziumbasierten Anodenmaterialien verwendet und die Mischverfahren wurden im Hinblick auf die Homogenität des Schlickes und die Mischdauer optimiert.

Kathode

NMC622 mit einer praktischen spezifischen Kapazität von 166 mAh/g wurde als Kathodenmaterial verwendet. Die Elektrode enthält 92 Masse-% NMC622 (BASF, Deutschland), 3 Masse-% PVDF (Solef 5130, Solvay, Belgien), 2 Masse-% Leitruß (Super C65, Imerys, Frankreich) und 3 Masse-% KS6L-Graphit (Imerys, Schweiz). Der Leitruß wurde mit PVDF-Lösung im SpeedMixer™ vorgemischt. Anschließend wurde NMC622 und KS6L-Graphit hinzugefügt und der Schlicker mit einer maximalen Umdrehungszahl von 3000 U/min homogenisiert.

4.3.2. Viskosimetrie

Die Viskosität wird zur Beschreibung des Schlickers und seiner Fließeigenschaften herangezogen. Beim Fließen gleiten die Partikel in der Flüssigkeit aneinander entlang. Dabei zeigt sich eine Fließwiderstandskraft, die durch innere Reibung verursacht wird. Die Viskosität bzw. die dynamische Scherviskosität η_V wird mit Hilfe des Zwei-Platten-Modells (Abb. 4-3) beschrieben und definiert. Die Flüssigkeit (blau) befindet sich zwischen zwei Platten (rot). Wenn die obere Platte verschoben wird, während die untere fixiert ist, wird die Flüssigkeit geschert. Laut des Newtonschen Gesetzes (auch Viskositätsgesetz genannt) ist die Viskosität η_V [Pa·s] als der Quotient von Schubspannung τ_m [Pa] und Scherrate $\dot{\gamma}$ [1/s] definiert:

$$\eta_V = \frac{\tau_m}{\dot{\gamma}} \quad (4-2)$$

Die Schubspannung τ_m wird durch die Scherkraft F [N] und die Scherfläche A_0 [m²] bestimmt:

$$\tau_m = \frac{F}{A_0} \quad (4-3)$$

Die Scherrate ist definiert als Fließgeschwindigkeit v_0 [m/s] dividiert durch den Plattenabstand h [m]:

$$\dot{\gamma} = \frac{v_0}{h} \quad (4-4)$$

Die Viskosität wird insbesondere durch die Partikelgrößenverteilung, die Art des Bindemittels, den Wassergehalt des Schlickers und die Homogenität der Partikelverteilung beeinflusst. Ein homogener und hochviskoser Schlicker ist erforderlich, um eine homogene und reproduzierbare Elektrodenbeschichtung zu gewährleisten. Zudem wird die Nassfilmdicke durch die Viskosität maßgeblich beeinflusst bzw. in ihrem einstellbaren Wertebereich beschränkt.

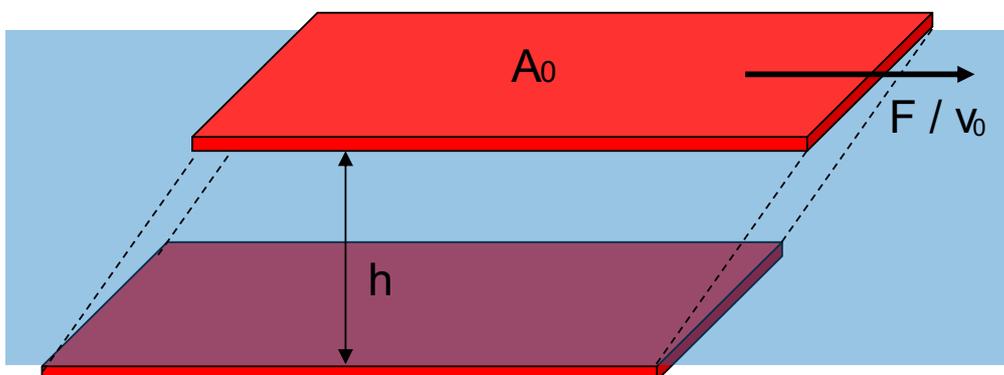


Abb. 4-3: Zwei-Platten-Modell für Scherversuche zur Berechnung der Viskosität mit der Scherfläche A_0 , dem Spaltabstand h , der Scherkraft F und der Fließgeschwindigkeit v_0 .

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

Zur Ermittlung der Viskosität des Schlickers wird das Rotationsrheometer MCR 72 EDU (Anton Paar GmbH, Österreich) eingesetzt. Das Platte/Platte-Messsystem kommt für die rheologischen Messungen zum Einsatz. Der Schlicker wird hierbei zwischen zwei planaren Platten mit einem Spaltabstand von 0,5 mm platziert. Bei der Messung wird die obere Platte mit definierter Geschwindigkeit rotiert, während die untere ruht. CMC ist ein wasserlösliches Polymer. Die CMC-Ketten verschränken sich untereinander und ziehen sich zu kugelförmigen Knäueln zusammen. Bei Scherbelastung werden die Ketten im Schlicker teilweise voneinander getrennt. Es ergibt sich eine geringere Viskosität bei einer höheren Scherrate. Um das Fließverhalten des Schlickers vollständig charakterisieren zu können, wurde die Viskosität als Funktion der Scherrate im Bereich von 0 bis 500 s^{-1} gemessen. Die Viskositätskurve wurde mit steigender Scherrate über einen Zeitraum von 100 s ermittelt. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt [171].

4.3.3. Beschichtung und Trocknung

Der Schlicker wurde nach dem Mischprozess mit Hilfe des Schlickergußverfahrens auf einen metallischen Stromableiter aufgebracht. Die Beschichtung erfolgte mittels der beheizbaren Beschichtungsanlage MSK-AFA-L800-LD der Firma MTI Corporation (USA). Die Nassfilmdicke wurde durch eine höhenverstellbare Rakel der Firma Zehntner GmbH (Schweiz) eingestellt. Um eine definierte Schichtdicke und folgerichtig eine definierte Flächenkapazität zu erreichen, wurde der Rakelspalt in einem Bereich von 300 bis $550 \mu\text{m}$ variiert. Die Beschichtungsgeschwindigkeit betrug 5 mm/s . Für die Anode wurde einseitig nickelbeschichtete Kupferfolie (Targray, Kanada) verwendet. Die Nickelschicht hat eine Dicke von $1 - 2 \mu\text{m}$ und dient der Verbesserung der Schichthftung. Die beschichteten Elektroden mit CMC als Bindemittel wurden je nach Schichtdicke eineinhalb bis zwei Stunden lang bei einer Raumtemperatur von $22 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Durch Verdunstung des Wassers während der Elektrodentrocknung können mechanische Spannungen infolge des Schrumpfens des Komposits entstehen. Dies kann zu Rissbildung und Filmdelamination führen. Daher wurden die Anodenschichten ohne zusätzliche Wärmequelle getrocknet, um hohe Temperaturgradienten innerhalb des Nassfilms zu vermeiden.

Als Stromableiter für die Kathode wurde Aluminiumfolie mit einer Dicke von $20 \mu\text{m}$ (MTI Corporation, USA) verwendet. NMP besitzt einen Siedepunkt von $202 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $101,3 \text{ Pa}$ [172]. Um das Lösungsmittel NMP effektiv zu verdampfen und Feststoffsedimentation zu vermeiden, war ein zusätzliches Aufheizen notwendig. Daher wurde die Kathodenschicht in der Beschichtungsanlage unter einem Heizstab bei ca. $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (gemessen an der Oberfläche der Schicht) für 2 bis 3 Stunden getrocknet.

4.3.4. Kalandrierung

Im letzten Schritt der Elektrodenfertigung wurden die getrockneten Kompositschichten mittels eines Kalenders (HR01 Hot Rolling Machine, MTI Corporation, USA) mehrmals durch zwei gegenläufig zueinander rotierende Walzen mit schrittweise verringertem Rollenspaltabstand geführt. Dadurch werden die Schichtdicke und Porosität der Elektroden reduziert und die Schichthftung zwischen Kompositschicht und Stromableiter verbessert. Die durch den Kalandrierprozess eingestellte Elektrodenporosität ε_t lässt sich aus dem Verhältnis von Hohlvolumen der Kompositschichten zum Gesamtvolumen berechnen [173]:

$$\varepsilon_t = 1 - \frac{\sum^n \frac{m_n}{\rho_n}}{S \cdot L} \quad (4-5)$$

m_n [kg] entspricht dabei der Masse eines einzelnen Elektrodenbestandteils (Aktivmaterial, Binder, Leitruß), ρ_n [kg/m³] der jeweiligen Dichte, S [m²] der Elektrodenfläche und L [m] der Schichtdicke. Die Materialdichten der jeweiligen Elektrodenbestandteile wurden den technischen Spezifikationen der Zulieferer (Tabelle A 1 in Anhang A) entnommen.

Die unkalandrierten Anodenschichten besitzen eine Porosität von $53,7 \pm 1,6$ %. Nach dem Kalandrierprozess betrug die Porosität der Anoden $40,3 \pm 2,4$ %. Die Porosität der Kathodenschicht wurde auf 35 ± 2 % eingestellt. Das Kalandrieren ist in der Batterieherstellung ein qualitätsentscheidender Prozessschritt. Durch die Erhöhung der Partikeldichte werden die einzelnen Partikel in mechanischen und elektrischen Kontakt zueinander gebracht und die mittlere Anzahl der Kontaktpunkte erhöht sich, was insgesamt zu einer reduzierten Zellimpedanz und einer erhöhten volumetrischen Energiedichte auf Elektrodenlevel führt [174].

4.3.5. Charakterisierung der Schichthftung

Die Haftung der Kompositschicht auf dem Stromableiter wurde anschließend mittels 90°-Schälprüfung untersucht. Das Messverfahren basiert auf der Norm DIN EN 28510-1 [175]. Hierzu kam eine Universalprüfmaschine (10T, UTS, Deutschland) zum Einsatz. Während des Experiments wurde die Kompositschichtseite mit einseitigem und doppelseitigem Klebeband (Tesa SE, Deutschland) auf der in Abb. 4-4 dargestellten Messschiene befestigt und die Stromableiterseite mit der Kraftmesszelle der mechanischen Prüfmaschine verbunden. Um eine definierte Haftung zwischen Kompositschicht und Messschiene zu gewährleisten, wurde die zu untersuchende Kompositschicht mit den Klebebändern und der Messschiene an einer Pressmaschine mit einer Kraft von 3 N für 3 s verpresst. Die Kraft F [N] zum Trennen der Anodenmaterialien vom Stromableiter ist senkrecht zur Elektrodenoberfläche ausgerichtet und ermöglicht die Haftfestigkeit σ_m [N/m] mit folgender Gleichung zu berechnen:

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

$$\sigma_m = \frac{F}{d} \quad (4-6)$$

d ist hierbei die Breite des Klebebands bzw. der Elektrode.

Die Kraft F wurde während des Abziehvorgangs mit einem Kraftsensor gemessen. Die Prüfgeschwindigkeit v betrug 50 mm/min und die Breite d der untersuchten Elektroden war 17 mm. Für jeden untersuchten Parameter wurden jeweils drei identische Versuche durchgeführt.

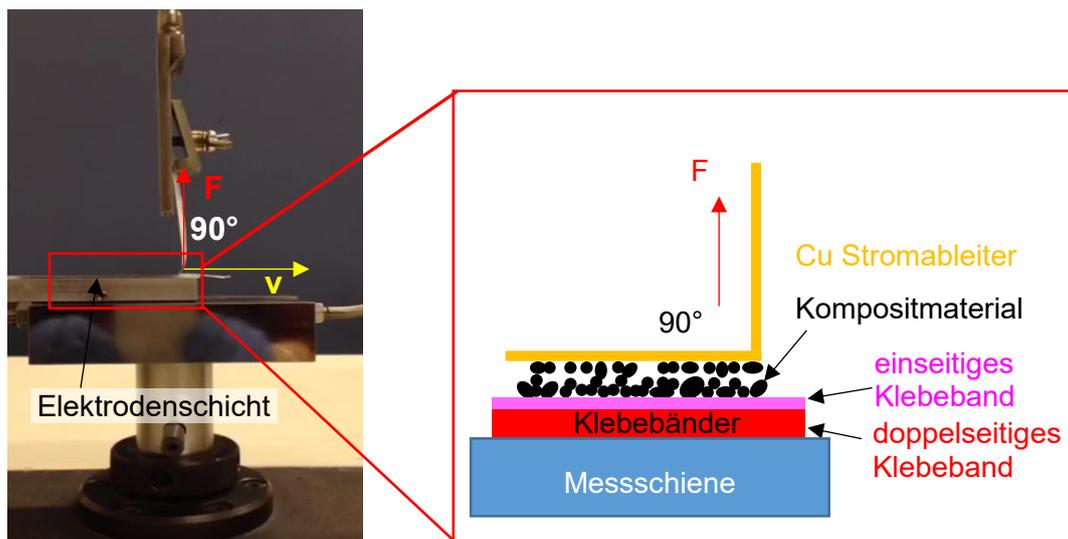


Abb. 4-4: Versuchsaufbau der 90°-Schälprüfung und die vergrößerte schematische Darstellung.

4.3.6. Laserstrukturierung der Elektroden

Im Anschluss an die Elektrodenbeschichtung und den Kalandrierprozess erfolgen die lasergestützte Strukturierung sowie das Laserstrahlschneiden. Die Laserstrukturierung wurde an Kathoden und Anoden mit verschiedenen Schichtdicken durchgeführt. Linien- und Gitterstrukturen mit unterschiedlichen Strukturabständen wurden durch Ablation mittels Femtosekundenlaserstrahlung realisiert.

Die Oberflächenabsorption der Laserstrahlung ist ein prozentscheidender Faktor in der Lasermaterialbearbeitung. Sie entscheidet, welcher Anteil der Laserstrahlintensität in die Materialoberfläche eingekoppelt wird. Abb. 4-5 stellt den Absorptionsgrad als Funktion der Wellenlänge für Silber (Ag), Kupfer (Cu) und Aluminium (Al) dar. Die beiden letzteren Metalle sind die für die Batterieherstellung wichtigen Stromableiter. Kupfer hat einen hohen Absorptionsgrad (> 40 %) im UV- und sichtbaren Wellenlängenbereich und weist einen geringeren Absorptionsgrad im nahinfraroten Bereich (NIR) auf. Unter Berücksichtigung des Absorptionsgrads erfolgt eine effektive Laserstrahleinkopplung in Kupferoberflächen bei Wellenlängen kleiner als 700 nm. Für die Strukturierung der Anodenmaterialien ist eine

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

selektive Ablation ohne Schädigung des Kupferstromableiters wichtig. Dafür eignet sich insbesondere NIR-Strahlung mit einer Wellenlänge von 1064 nm bzw. 1030 nm. Ein geringer Materialverlust und eine kurze effektive Bearbeitungszeit werden bei der Strukturierung von Elektrodenmaterialien angestrebt. Aluminium hat einen geringen Absorptionsgrad (< 5 %) im sichtbaren und nahinfraroten Wellenlängenbereich. Daher konnte eine Wellenlänge von 515 nm für die Strukturierung der Kathodenmaterialien eingesetzt werden, womit aufgrund der besseren Fokussierbarkeit (siehe Gleichung (3-38)), im Vergleich zu NIR, schmalere Kanäle erzeugt werden können.

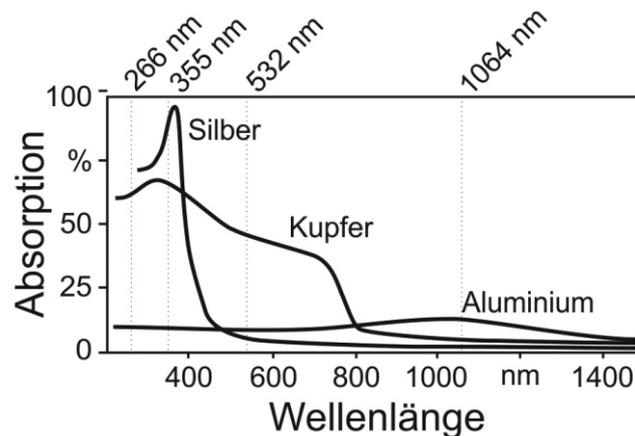


Abb. 4-5: Absorptionsgrad der metallischen Stromableiter als Funktion der Wellenlänge [176].

Zwei verschiedene Repetitionsraten (200 kHz und 500 kHz) wurden für die Strukturierung verwendet. Bei konstanter Vorschubgeschwindigkeit von 500 mm/s ergibt sich beispielweise ein Pulsüberlapp von ca. 95 % unter Anwendung einer Repetitionsrate von 500 kHz und eines Fokusradius von 10 μm , welcher sich mittels Gleichung (4-1) berechnen lässt. Der Pulsüberlapp (Gleichung (3-43)) ist durch die Anzahl von eingestrahlt Pulsen pro Fläche definiert. Die Abtragungsschwelle für Metalle [177] und auch für Dielektrika [178] sinkt mit zunehmender Anzahl von eingestrahlt Pulsen (Inkubationseffekt, siehe Kapitel 3.4.2). Zur Ermittlung optimierter Laserparameter für die Strukturierung wurden die Laserfluenz ϕ_0 und die Repetitionsrate f_{rep} variiert. Die Vorschubgeschwindigkeit bleibt dabei konstant bei 500 mm/s. Die Ablation bis zum Stromableiter erfolgt durch die Wiederholung des Laserabtragprozesses. Die Anzahl der erforderlichen Wiederholungen N wurde für alle verwendeten Schichtdicken untersucht.

Eine Verbesserung der Hochstromfähigkeit der Kathode und der Graphitanode wurde durch Verwendung von Linienstrukturen erzielt [179]. Im Hinblick auf dreidimensionale Volumenausdehnungen in siliziumbasierten Anodenmaterialien wurden Gitterstrukturen mit einer Periodizität von 100 μm auf den Elektroden erzeugt.

4.3.7. Chemische Oberflächenmodifikation mittels Atomlagenabscheidung

Ren et al. [180] berichten, dass eine nanoskalige Al_2O_3 -Schicht als künstliche SEI-Schicht auf den siliziumbasierten Anoden die Nebenreaktionen zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt unterdrückt und den coulombschen Wirkungsgrad sowie die reversible Kapazität erhöht. Hierfür wurde die Al_2O_3 -Schicht mit einer Schichtdicke von 5 nm direkt auf den strukturierten Si/C-Elektroden aufgebracht. In Abb. 4-6 wird eine Al_2O_3 -Schicht auf der Oberfläche und den Seitenwänden der strukturierten Elektrode schematisch dargestellt.

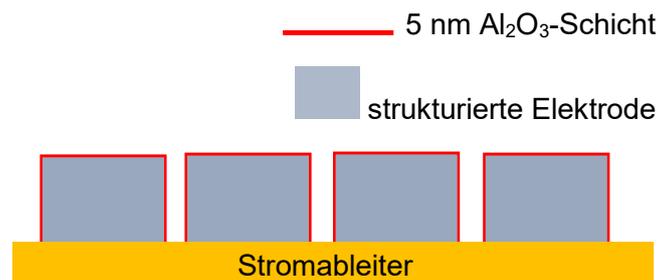


Abb. 4-6: Schematische Darstellung der Al_2O_3 -Schicht (rote Linie) auf der Oberfläche der strukturierten Elektrode (grauer Block).

Die nanoskalige Schicht wurde mittels Atomlagenabscheidung (*atomic layer deposition*, ALD) realisiert. Zur Beschichtung wurde eine eigens konzipierte ALD-Anlage (BTF-1200C, Anhui BEQ Equipment Technology Co., China) verwendet. Ein gängiger ALD-Prozess mit Trimethylaluminium (TMA) und H_2O als Vorläufer wurde direkt auf die vorgefertigten Si/C-Elektroden bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ angewendet. Ein kontinuierlicher Strom von Stickstoff (N_2) von 80 sccm wurde als Träger- und Spülgas während des Abscheidungsprozesses verwendet. Der Prozess besteht aus den folgenden fünf Schritten:

1. 0,5 s Injektion von TMA in die Elektroden. TMA reagiert mit der Hydroxylgruppe auf der Elektrodenoberfläche und eine $\text{Al}(\text{CH})_3$ -Gruppe bildet sich.
2. 15 s Spülung mit N_2 , um das Nebenprodukt Methan (CH_4) zu entfernen.
3. 0,2 s Injektion von H_2O . H_2O reagiert mit der Methylgruppe auf der neuen Oberfläche und es bilden sich die Al-O-Brücken und eine neue Hydroxylgruppe auf der Oberfläche, die für weitere Zyklen zur Verfügung stehen.
4. 15 s Spülung mit N_2 , um die Nebenprodukte zu entfernen.
5. 10 s Evakuieren, um das restliche Gas zu entfernen.

Die Schichtdicke konnte durch die Anzahl der Zyklen der oben beschriebenen Sequenz kontrolliert werden. Zum Kontrollieren des Schichtwachstums wurde eine Referenzprobe bei der Beschichtung eingesetzt. Schließlich wurde die Kartierung der Aluminiumverteilung mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie (RTEM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Mit RTEM wurde die Schichtdicke auf der Referenzprobe gemessen. Die Abscheiderate des ALD- Al_2O_3 betrug 0,1 nm pro Zyklus. Für eine Schichtdicke von 5 nm wurden demnach 50 Zyklen durchgeführt.

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

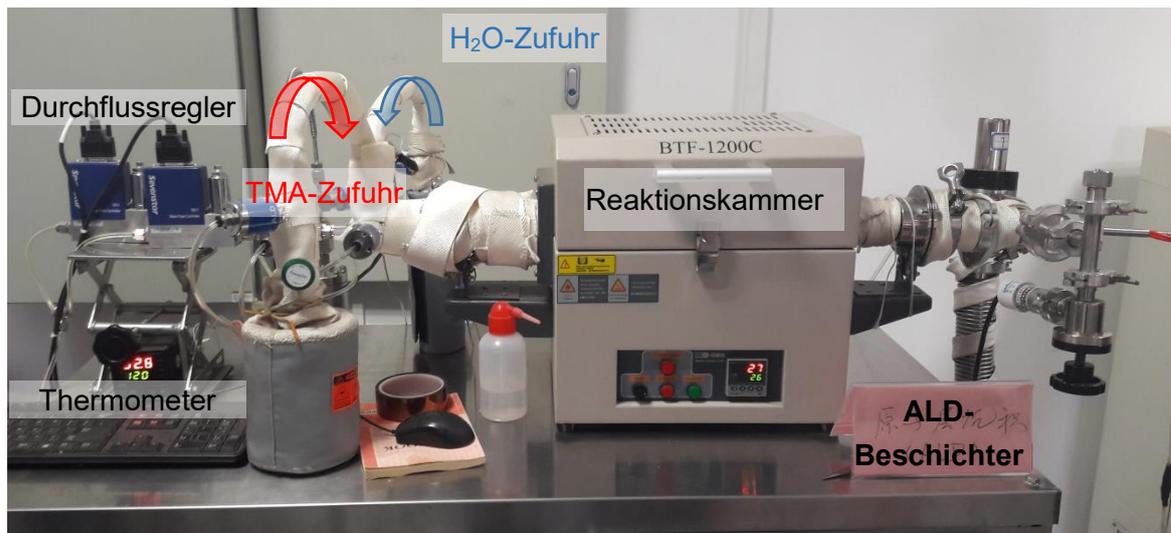


Abb. 4-7: ALD-Beschichter BTF-1200C (Anhui BEQ Equipment Technology Co., China).

4.3.8. Zellbau

Zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden wurden zwei Zellformate verwendet. Zum einen wurden Knopfzellen mit den zu untersuchenden siliziumhaltigen Elektroden und mit Lithium als Referenzelektrode hergestellt und zum anderen wurden Vollzellen mit NMC622 als Kathode im Pouch-Zellen-Format gefertigt. Der Zellbau wurde in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox (LABmastersp, MBraun Inertgas-Systeme GmbH) in hochreiner Atmosphäre ($O_2 < 0,1$ ppm, $H_2O < 0,1$ ppm) durchgeführt.

Halbzelle im Knopfzellen-Format

Der Knopfzellentyp CR2032 (MTI Corporation, USA) mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 3,2 mm wurde verwendet. Die untersuchten Elektroden besitzen einen Durchmesser von 12 mm. Als Referenzelektrode wurde Lithiumfolie (Sigma Aldrich, USA) mit einer Dicke von 250 μm und einem Durchmesser von 11 mm eingesetzt. Ein Glasfaserseparator mit einem Durchmesser von 15 mm (GF/A Filter, Dicke 260 μm , Whatman, UK) diente als elektrischer Isolator zwischen den Elektroden. Der verwendete Elektrolyt (LP57, Merck AG) besteht aus einer 1,3 M/l Lösung von Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) in Ethylencarbonat (EC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) mit einem Gewichtsverhältnis von 3:7. Um eine stabile SEI-Schicht zu bilden, wurden der Mischung zusätzlich 5 Masse-% Fluorethylencarbonat (FEC) hinzugefügt.

In Abb. 4-8 sind die Bestandteile einer Halbzelle im Knopfzellen-Format dargestellt. Insgesamt 120 μl Elektrolyt wurde auf Elektrode und Separator aufgebracht. Um die Benetzung der Elektroden mit Elektrolyt zu gewährleisten, wurden die dicken Elektroden (Schichtdicke $L > 100$ μm) zuvor für 30 Minuten in ein Elektrolytbad eingelegt. Die Zellkomponenten wurden mittels einer elektrischen Knopfzellpresse (MSK-160D, MTI Corporation, USA) assembliert. Die Feder gewährleistet einen ausreichenden Anpressdruck zwischen Kathode und Anode.

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

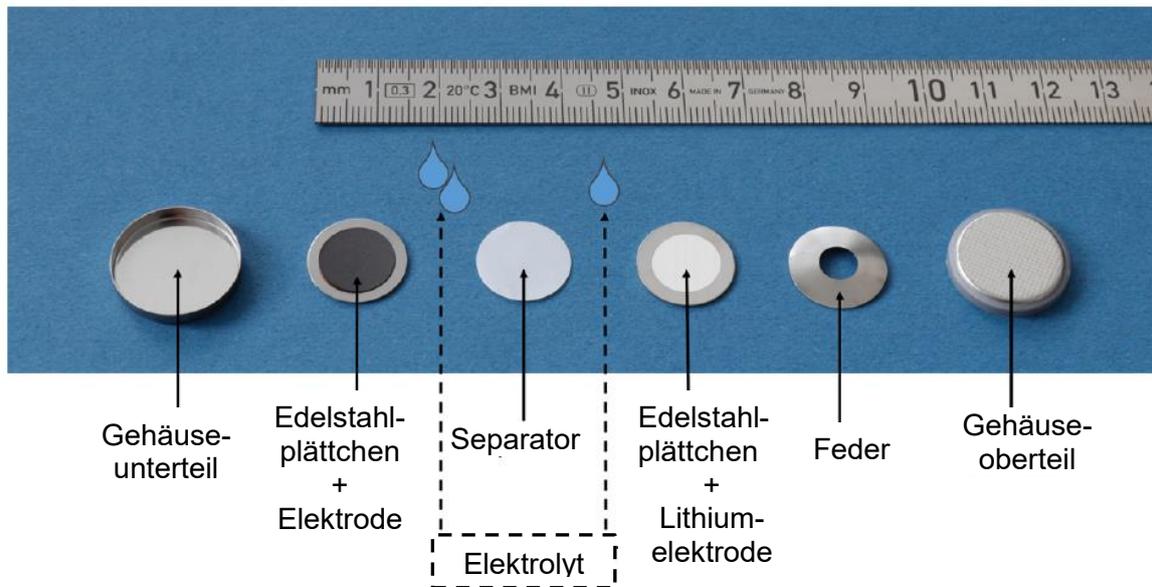


Abb. 4-8: Komponenten des Halbzellentyps CR2032.

Vollzelle im Pouch-Zellen-Format

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von Vollzellen werden Pouch-Zellen im Labormaßstab mit den äußeren Abmessungen von ca. 60 mm x 60 mm gebaut. Sie verfügen über eine NMC622-Kathode und eine Si/C- oder Graphitanode. Die Kathode besitzt eine Fläche von 50 mm x 50 mm und die Anode eine Fläche von 54 mm x 54 mm (Abb. 4-9). Linienstrukturen mit einem Linienabstand von 100 µm wurden auf die Kathode aufgebracht. Ausschließlich strukturierte Si/C-Elektroden mit Gitterstruktur und einer Periodizität von 100 µm werden in den Pouch-Zellen verbaut.

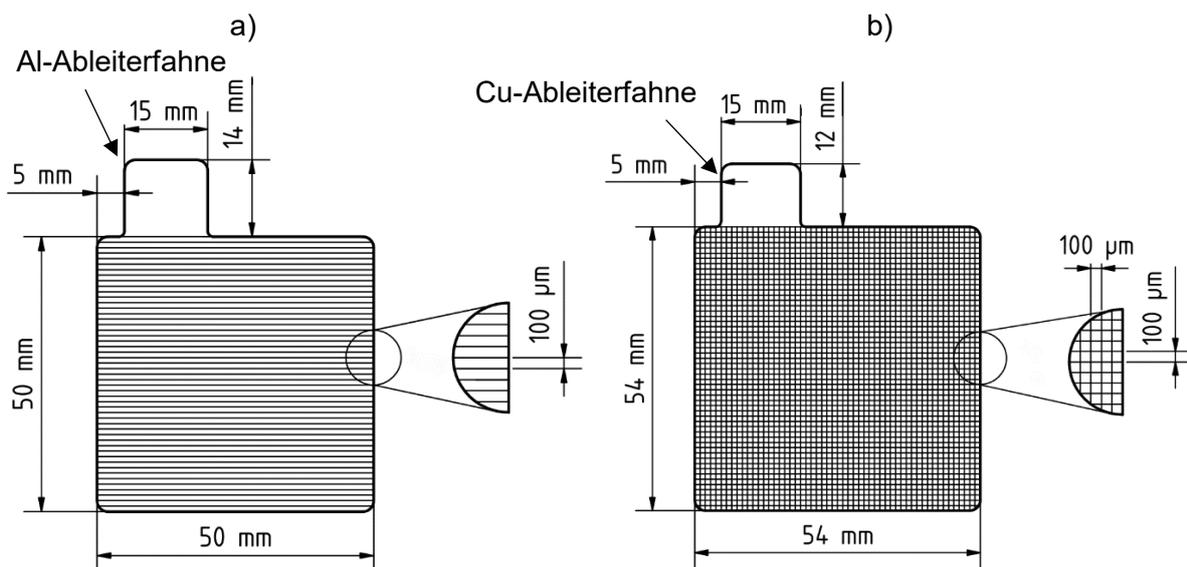


Abb. 4-9: Abmessungen einer strukturierten Kathode a) und einer strukturierten Anode b) für Labor-Pouch-Zellen.

Für die Pouch-Zellen wird die Balancierung der Elektrodenbeladung, also das Verhältnis von Anoden- zu Kathodenkapazität, auf Werte im Bereich von 1,25 bis 1,32 ausgelegt. Die

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

eingebauten Si/C-Elektroden enthalten 10 Masse-% Silizium und 70 Masse-% Graphit. Die detaillierten Parameter der Elektroden und verbauten Zellen sind in Tabelle 4-3 aufgelistet.

Schließlich werden die gefertigten Elektroden mit einem zusätzlichen Stromableiter aus Nickel bzw. Aluminium verschweißt (Abb. 4-10), um die fertige Zelle nachfolgend an externe Batteriezyklierer anschließen zu können. Der Stromableiter besitzt einen Kunststoffstreifen, der für die spätere Versiegelung der Pouch notwendig ist. Ein Ultraschallschweißgerät (NP1540K, Xindongli Ultrasonic Electronic Equipment Co. Ltd., China) wird für den Schweißprozess eingesetzt. Die Elektrode wird zwischen dem Schweißkopf und dem Amboss fixiert. Die Ultraschallenergie wird durch den Schweißkopf in den zu verschweißenden Bereich eingebracht [181].

Tabelle 4-3: Elektrodenparameter für die gebauten Pouch-Zellen.

		Typ 1	Typ 2	Typ 3	Typ 4
Anode	Aktivmaterial	Graphit	Silizium-Graphit		
	Schichtdicke	99 ± 3 µm	75 ± 3 µm	90 ± 3 µm	103 ± 3 µm
	Strukturierung	-	Gitterstruktur (100 µm × 100 µm)		
Kathode	Aktivmaterial	NMC622			
	Schichtdicke	67 ± 3 µm	67 ± 3 µm	100 ± 3 µm	100 ± 3 µm
	Beladung	0,016 g/cm ²	0,016 g/cm ²	0,024 g/cm ²	0,021 g/cm ²
	Strukturierung	-	-	Linienstruktur (100 µm)	-
Zellkapazität (1C)		62 ± 2 mAh	62 ± 2 mAh	89 ± 6 mAh	102 ± 2 mAh
Elektrodenkapazitätsverhältnis		1,27	1,32	1,28	1,25

Die Elektroden und Separatoren aus Polyethylen (MTI Corporation, USA) wurden jeweils bei einer Temperatur von 130 °C bzw. 60 °C über 24 Stunden ausgeheizt. Der Zellbau findet in einer Handschuhbox statt. Als Verpackungsmaterial wird Laminataluminiumfolie (MTI Corporation, USA) verwendet.

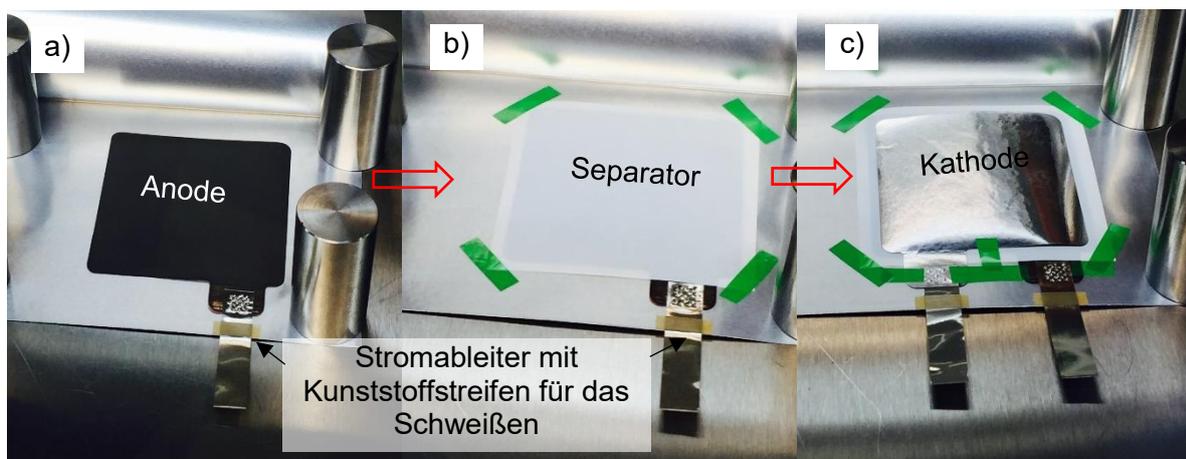


Abb. 4-10: Fotografische Aufnahmen zur Darstellung der Sequenzen beim Bau einer Pouch-Zelle.

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

Die Anode, der Separator und die Kathode werden schrittweise, wie in Abb. 4-10 dargestellt, aufeinander positioniert und ausgerichtet. Schließlich werden die Elektroden in die Pouch eingeschweißt. Nach der Elektrolytbefüllung wird die Zelle vakuumiert und versiegelt.

4.4. Elektronenmikroskopische Analysemethoden

Zur Charakterisierung der Aktivmaterialien, der Elektrodenschichten und der mittels Laserablation erzeugten Mikrostrukturen sowie der Volumenänderung während der Zyklisierung kommen Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zum Einsatz. Die Morphologie der strukturierten Elektroden wird direkt nach der Laserprozessierung am REM untersucht. Zur Charakterisierung der Schichtdicke und der Breite der durch Laserablation erzeugten Kanäle werden die untersuchten Elektroden zuvor im Querschliff präpariert und schließlich mittels REM untersucht. Hierzu werden Rasterelektronenmikroskope der Firmen FEI (Philips XL 30S, USA) und Thermo Fischer Scientific (Phenom XL, USA) eingesetzt.

Die Volumenänderung der Si/C-Elektroden während der elektrochemischen Zyklisierung wird mittels *In-situ*-REM analysiert. Der Versuchsaufbau und die Durchführung der Experimente werden im folgenden Unterkapitel beschrieben.

4.4.1. *In-situ*-Rasterelektronenmikroskopie

In-situ-Studien zur Betrachtung der Volumenänderung, die durch die Lithiierung und Delithiierung der Elektroden verursacht wird, wurden mit einem REM (Quanta250, FEI, USA) durchgeführt. Die untersuchten Zellen wurden an einen externen elektrochemischen Batteriezyklisierer (BTS-4000, NEWARE, China) angeschlossen. Hierzu wurden Halbzellen, wie in Abb. 4-11 dargestellt, für *In-situ*-Untersuchungen konzipiert. In Abb. 4-11 b wird der aufgenommene Querschnitt des Versuchsaufbaus gezeigt, wobei die Komponenten der Batterie mit verschiedenen Farben markiert sind. Die *In-situ*-Zelle besteht aus einem Glasfaserseparator (GF/D, Whatman, UK), Lithium als Gegenelektrode und der zu untersuchenden Si/C-Elektrode mit einer Schichtdicke von $45 \pm 3 \mu\text{m}$. Die dabei zum Einsatz kommenden Si/C-Elektroden enthalten 20 Masse-% Silizium und wurden nach Rezept 5 (Tabelle 4-2) angefertigt. Der Querschnitt der Zelle ist senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der REM-Elektronenstrahlung angeordnet, was eine Betrachtung der Volumenänderung ermöglicht. Die standardmäßig zum Einsatz kommenden flüssigen Elektrolyten verdampfen schnell in der Vakuumumgebung. Daher ist die Auswahl des passenden Elektrolyten eine Herausforderung für die *In-situ*-Untersuchung. Der Elektrolyt soll in der Vakuumumgebung eine elektrochemische Stabilität und Kompatibilität aufweisen, was die elektrochemische Reaktion unterstützen kann. Für die Untersuchung wurde ein ionischer Flüssigelektrolyt mit

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

10 Masse-% Bis(trifluormethan)sulfonimid-Lithiumsalz (LiTFSI, Aladdin, China) in 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (EMIM TFSI, Aladdin, China) verwendet. Um eine vollständige Benetzung zu gewährleisten, wurden die untersuchten Elektroden und der Separator für 24 Stunden im Elektrolytbad eingelegt.

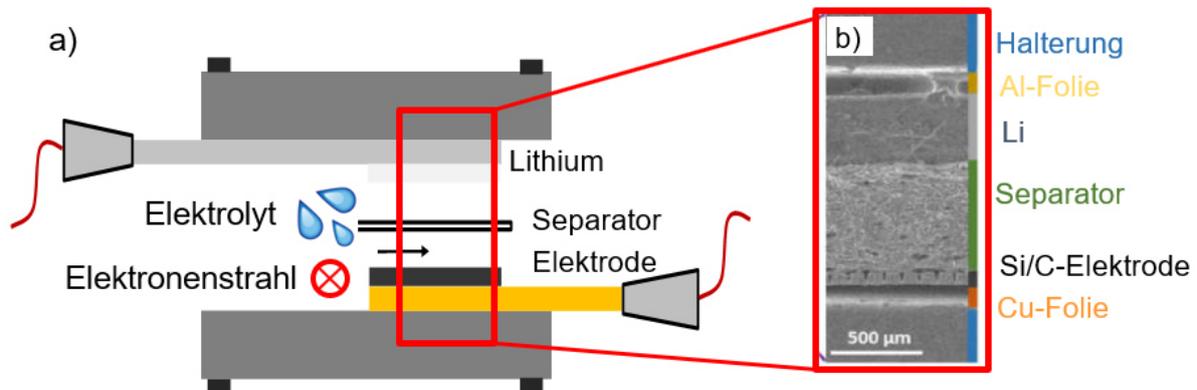


Abb. 4-11: Darstellung des Zellaufbaus für die *In-situ*-REM-Untersuchung: a) schematische Darstellung des Zellaufbaus und b) detaillierte REM-Aufnahme der markierten Stelle [182].

Schließlich wurde die Laborzelle in der REM-Kammer platziert und mit C/10 für einen Zyklus zyklisiert, um die Ausdehnung und Schrumpfung des Aktivmaterials während der Lithierung und Delithierung zu untersuchen.

4.4.2. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie wurde angewandt, um die Oxidschichtdicke und Topographie von Siliziumnanopartikeln zu untersuchen. Die TEM-Charakterisierung wurde mit einem aberrationskorrigierten System der Firma FEI (Titan 80-300, USA) durchgeführt, das mit einem Tridium 863-Abbildungsfilm (Firma Gatan, USA) ausgestattet ist. Die Siliziumnanopartikel wurden in einer Ethanollösung gelöst und durch ein kohlenstoffbeschichtetes TEM-Gitter (Quantifoil) aufgefangen. Zur Detektion von Silizium und Siliziumoxiden wurden Energiefilter bei 17 eV für Silizium und bei 24 eV für Siliziumoxid eingesetzt.

4.5. Elektrochemische Analysemethoden

Methoden zur Untersuchung elektrochemischer Redoxreaktionen und der Phasenänderungen sowie zur Beschreibung der Diffusionskinetik werden in diesem Kapitel vorgestellt. Zwei Messverfahren zur Ermittlung des Innenwiderstands der Zellen werden eingeführt. Die verschiedenen Messsysteme und die Durchführung der Experimente werden beschrieben. Für

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

alle Untersuchungen an den zu erforschenden Anodenmaterialien werden Knopfzellen (CR2032) verwendet.

4.5.1. Galvanostatische Messung

Die galvanostatischen Messungen wurden mit dem Batterietestgerät BT 2000 (Arbin Instruments, USA) durchgeführt. Die Halbzellen im Knopfzellendesign wurden mit konstantem Strom (*constant current*, CC) bis zur Abschaltspannung zyklisiert. Zur Lithierung des Anodenmaterials wurde eine konstante Spannung (*constant voltage*, CV) angelegt, kurz nachdem die Zelle die untere Abschaltspannung erreicht hatte. Der CV-Schritt ist beendet, wenn der gemessene Strom an der Zelle kleiner als ein vorgegebener Abschaltstrom ist. Dieser Messschritt soll einen möglichst vollständigen Lithierungsvorgang sowie eine Reduktion der Zellpolarisation bewirken. Das gesamte Messverfahren wird als CCCV-Messverfahren bezeichnet. Der Ablauf der galvanostatischen Untersuchungen wurde jeweils an die zu untersuchenden Anodenmaterialien, nämlich Graphit, Silizium und Silizium-Graphit, angepasst. Die technischen Daten zur Formierung der verschiedenen Halbzellen sind Tabelle 4-4 zu entnehmen.

Nach der Formierung wurden die elektrochemischen Messmethoden, wie z. B. die elektrochemische Impedanzspektroskopie, die galvanostatische intermittierende Titrationstechnik und die Hybridpulsleistungscharakterisierung (*Hybrid Pulse Power Characterization*, HPPC), durchgeführt. Für die Ratentests wurden die Zellen mit steigender C-Rate bis 2C und anschließend mit einer geringeren C-Rate von C/5 zyklisiert, um zum einen die Hochstromfähigkeit und zum anderen die Zelldegradation untersuchen zu können. Mindestens drei identisch aufgebaute Zellen wurden für die Ratentests hergestellt. Anschließend wurden Langzeitanalysen durchgeführt, um die Zelllebensdauer zu ermitteln.

Tabelle 4-4: Technische Daten zur Formierung im Knopfzellen-Format.

Elektrodentyp	Strom für Formierung	Abschaltstrom	Spannungsfenster	Zyklenzahl
Si und Si/C	C/50	C/100	0,01 V – 1,5 V	5
Graphit	C/20	C/50	0,01 V – 1,5 V	3

Tabelle 4-5 und Tabelle 4-6 sind die Zyklusprotokolle der galvanostatischen Messungen für Halb- und Vollzellen zu entnehmen. Die C-Rate lässt sich gemäß folgender Gleichung berechnen:

$$xC = I / \left[\sum_{i=1}^n \frac{m_{n\text{-Aktivmaterial}}[g]}{m_{\text{Aktivmaterial}}[g]} \cdot \left(m_{n\text{-Aktivmaterial}}[g] \cdot C_{n\text{-praktische Kapazität}} \left[\frac{Ah}{g} \right] \right) \right] \quad (4-7)$$

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

wobei $m_{n\text{-Aktivmaterial}}$ die Masse des jeweiligen Aktivmaterials, $C_{n\text{-praktische Kapazität}}$ dessen praktische Kapazität und I Lade- oder Entladestrom einer Zelle sind. $m_{\text{Aktivmaterial}}$ bezeichnet die Gesamtaktivmasse, also $m_{\text{Aktivmaterial}} = \sum_{i=1}^n m_{n\text{-Aktivmaterial}}$. Für Silizium und Graphit wurde jeweils die praktische Kapazität von 3000 mAh/g bzw. 330 mAh/g verwendet.

Tabelle 4-5: Zyklusprotokoll der galvanostatischen Messungen für die Halbzellen.

Messung	M1 ¹	M2 ³	M3	M4	M5	M6	M7	M8 ³	M9
C-Rate (Laden)	C/50 ²	C/20	C/10	C/5	C/2	1C	2C	3C	C/5
C-Rate (Entladen)	C/50 ²	C/20	C/10	C/5	C/2	1C	2C	3C	C/5
Abschaltstrom	C/100 ²	C/50				C/20			
Zyklenzahl	5	5	10	10	10	10	10	10	10 – 400

¹ M1: Formierung

² Strom der Formierung für Zellen mit Graphitelektroden beträgt C/20.

³ nur für Zellen mit Si/C-Elektroden

Zur Berechnung der Zellbalancierung und C-Rate der Vollzellen wurde für NMC622 eine praktische Kapazität von 166 mAh/g verwendet. Zwischen jeder Messung wurde eine fünfstündige Pause eingelegt.

Tabelle 4-6: Zyklusprotokoll der galvanostatischen Messungen für die Vollzellen im Pouch-Zellen-Format.

Messung	M1 ¹	M2	M3	M4	M5	M6	M7
C-Rate (Laden)	C/20	C/10	C/5	C/5	C/5	C/5	C/10
C-Rate (Entladen)	C/20	C/10	C/5	C/2	1C	2C	C/10
Abschaltstrom	C/50				C/20		
Zyklenzahl	3	5	10	10	10	10	5

¹ M1: Formierung

4.5.2. Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) wurde zur Untersuchung der in den Zellen ablaufenden Redoxreaktionen eingesetzt, um Rückschlüsse auf mögliche Phasenänderungen ziehen zu können. Ein Potentiostat (VMP-3, BioLogic Science Instruments, Frankreich) mit einer hohen Strom/Spannungs-Auflösung (5 μV / 0,76 nA) wurde für die Versuche verwendet. Da die Zusammensetzungen und Strukturen der sich ausbildenden Li-Si-Legierungen von der unteren Grenzspannung abhängen, wurden CV-Messungen an Zellen mit Si- und Si/C-Elektroden in verschiedenen Spannungsbereichen von 0,01 V – 1,5 V, 0,05 V – 1,5 V und 0,07 V – 1,5 V durchgeführt. Die Spannungsabtastrate (*sweep rate*) wurde von 10 $\mu\text{V/s}$ bis auf

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

50 $\mu\text{V/s}$ schrittweise erhöht. Die Potentiallage der jeweiligen Redoxpeaks (Stromextrema) wurde bei einer geringen Abtastrate von 10 $\mu\text{V/s}$ ermittelt. Laut Literatur findet der Interkalationsprozess in Graphit im Wesentlichen zwischen 0,01 V und 0,3 V statt [43]. Folglich wurde ein festes Spannungsfenster von 0,01 V – 1 V für die CV-Messungen an Zellen mit Graphitelektroden verwendet. Um die Bildung der SEI-Schicht zu untersuchen, wird die Cyclovoltammetrie unmittelbar nach dem Zellbau und ohne eine vorherige Formierung gestartet.

4.5.3. Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik

Zur Untersuchung der Diffusionskinetik und Bestimmung chemischer Diffusionskoeffizienten der Elektrodenmaterialien wurde die galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (*Galvanostatic Intermittent Titration Technique*, GITT) eingeführt. Hierfür kommt Gleichung (3-23) zum Einsatz. Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben wird der integral zu ermittelnde Diffusionskoeffizient der Kompositelektrode von der Porosität, Tortuosität und Schichtdicke der untersuchten Elektroden unmittelbar beeinflusst. Dabei überlagern sich die Beiträge der Festkörperdiffusion in den Aktivmaterialien und die der effektiven Diffusion im flüssigen Elektrolyten. Aus diesen Gründen weicht der ermittelte Diffusionskoeffizient vom Diffusionskoeffizient im Festkörper ab und wird als *der effektive Diffusionskoeffizient in der Elektrode* bezeichnet.

Die Optimierung der Lithiumtransportprozesse in dicken Elektroden ist von großem Interesse, um Lithium-Ionen-Batterien mit hoher Energiedichte und darauf optimierte Leistungsdichten bereitstellen zu können. Die Diffusionskinetik in Elektroden mit einer Schichtdicke von $100 \pm 3 \mu\text{m}$ wurde in Halbzellen untersucht. Zellen mit jeweils strukturierten und unstrukturierten Elektroden wurden für die Messungen hergestellt. Die Zellen wurden, wie in Tabelle 4-4 beschrieben, formiert. Da die spezifische Kapazität während der Formierung sinkt und der coulombsche Wirkungsgrad der Zelle auf nahezu 100 % ansteigt, wurde die C-Rate für den Titrationspuls mit Hilfe der praktischen Kapazität des letzten Zyklus der Formierung berechnet. Beide Elektrodentypen, Graphit- sowie Silizium-Graphit-Elektroden mit gleicher Schichtdicke und gleichen lasergefertigten Strukturen, wurden eingesetzt. Die GITT-Messung an Graphitelektroden dient als Referenzmessung, um die komplexen Diffusionsprozesse im Silizium-Graphit (Si/C)-Mischsystem untersuchen und bewerten zu können.

Der Potentiostat VMP-3 wurde für die GITT-Messungen verwendet. Die GITT-Messung startet nach der Formierung, wenn sich die Anode im vollständig delithiierten Zustand befindet. Ein Titrationsstrom von C/20 wird verwendet, damit sich nur ein geringer Potentialgradient über die Elektrode und nur ein kleiner Gradient der Lithiumkonzentration im Elektrolyten einstellen [112]. Ein Titrationspuls dauert 30 Minuten, worauf eine achtstündige Relaxationspause folgt. Dieser Abschnitt wurde mit dem verwendeten Strom von C/20 insgesamt vierzig Mal wiederholt, bis die Elektroden vollständig lithiiert bzw. delithiiert waren. Hierbei wurde das gleiche Spannungsfenster (0,01 V – 1,5 V) eingestellt. Es wird angenommen, dass die Zellen

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

nach einer Relaxationszeit von acht Stunden ein (quasi) thermodynamisches Gleichgewicht erreicht haben. Als Kriterium hierzu gilt eine Änderung der Leerspannung im Bereich von 0,1 – 1 mV/h [183].

Im Titrationsschritt wurde alle 0,5 Sekunden ein Datenpunkt aufgenommen, damit ein IR-Abfall während der Messung detektiert und für die nachfolgende Auswertung berücksichtigt werden kann. In der Relaxationspause wurden Datenpunkte im zeitlichen Abstand von 60 Sekunden aufgenommen.

4.5.4. Hybridpulsleistungscharakterisierung

Zur Ermittlung des Gleichstromwiderstands der Zelle wurde die Hybridpulsleistungscharakterisierung (HPPC) verwendet. Die Testprozedur folgt dem amerikanischen Batterietesthandbuch für Elektrofahrzeuge (*Battery Test Manual For Electric Vehicles*), welches für die amerikanische Regierung zur Charakterisierung von fortschrittlichen Batteriesystemen in Elektrofahrzeugen erstellt wurde [154].

Für HPPC wurden die Halbzellen mit unstrukturierten bzw. strukturierten Si/C-Elektroden mit einer Schichtdicke von $100 \pm 2 \mu\text{m}$ und einer Flächenkapazität von $6,71 \pm 0,08 \text{ mAh/cm}^2$ im Knopfzellen-Format assembliert. Da die Umgebungstemperatur der Zelle die inneren Zellwiderstände beeinflusst, wurde die HPPC-Messung in einer Temperaturkammer bei 25°C durchgeführt. Nach der Formierung wurden die zu untersuchenden Zellen zuerst mit einer C-Rate von C/3 entladen und wieder bis zu einer Spannung von 1,5 V geladen. Nach einstündiger Relaxation wurde die Zelle für 30 Sekunden einem Entladestrompuls von 1C ausgesetzt und im Anschluss für 40 Sekunden relaxiert. Schließlich wurde die Zelle mit einem Ladepuls von 0,75C für 10 Sekunden beaufschlagt. Die Spannung wurde während der Strompulse in Intervallen von 0,05 s aufgenommen. Die HPPC-Pulse bei einem definierten DoD bzw. SoC sind in Abb. 4-12 schematisch dargestellt, wobei die Zeitpunkte zur Berechnung des Gleichstromwiderstandes gekennzeichnet sind. Der Entladewiderstand R_{Ent} bzw. der Ladewiderstand R_{Lad} werden durch

$$R_{Ent/Lad} = \frac{\Delta U}{\Delta I} = \left| \frac{U_{t1} - U_{t0}}{I_{t1} - I_{t0}} \right| \quad (4-8)$$

beschrieben [154]. Der in der Abb. 4-12 dargestellte „Regenpuls (*regen pulse*)“ simuliert die Rückgabe kinetischer Energie des Fahrzeugs an das Batteriesystem, typischerweise bei einem Bremsenvorgang, der nur für einige Sekunden andauert und wird daher in der Auswertung nicht berücksichtigt.

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

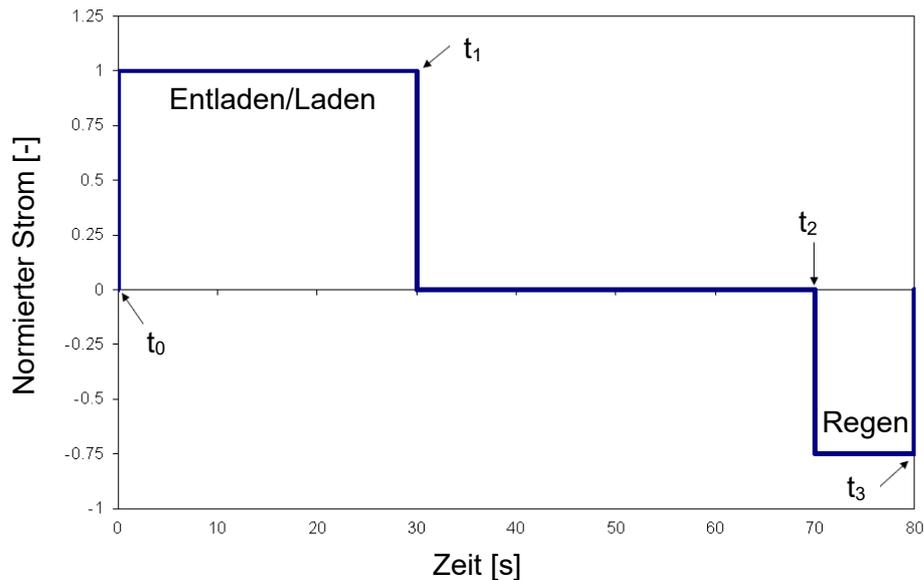


Abb. 4-12: Schematische Darstellung der HPPC-Pulse mit markierten Zeitpunkten zur Berechnung des Gleichstromwiderstands [154].

Der entsprechende Messvorgang und die Relaxation sind in Tabelle 4-7 mit den zugehörigen Parametern aufgelistet. Nach den HPPC-Pulsen wurde die Zelle mit C/3 entladen. Hierbei wurde die abgeführte Ladung ΔQ im Programm des Potentiostat VMP-3 auf 10 % der Gesamtladung Q limitiert. Die ganze Prozedur wurde neun Mal wiederholt, damit die Gleichstromwiderstände in verschiedenen Entladezuständen (DoD) untersucht werden können. Analog zum Entladeprozess wurde die Zelle mit der gleichen Prozedur im Ladeprozess (SoC) untersucht. Hierzu startet die HPPC mit einem Ladepuls anstatt eines Entladepulses.

Tabelle 4-7: Messprotokoll der Strompulse im HPPC-Test, das dem „Battery Test Manual For Electric Vehicles“ [154] entnommen ist.

Schritt	Strom	Zeit [s]
Entladen/Laden	1C	30
Relaxation	-	40
Laden/Entladen	0,75C	10

4.5.5. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Zellen wurden nach der Formierung mit einer niedrigen Stromstärke (C/20 oder C/50) mittels des CCCV-Verfahrens bis zur untersuchten Spannung zyklisiert. Nach der Relaxationszeit wurden die Impedanzspektren an den Zellen im Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 10 mHz in einer Temperaturkammer bei 25 °C unter Anlegung einer Sinusspannung mit einer Amplitude von 7 mV aufgenommen. Der elektrochemische Zellzustand bezieht sich direkt auf die Änderung der Zellspannung und der verfügbaren Kapazität der Zelle, welche aus den Rohdaten der galvanostatischen Messungen gewonnen

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

werden. Die Spannung für die Zyklierung liegt im Bereich von 0,01 V bis 1,5 V, wobei der Zustand mit einer Zellspannung von 0,01 V als DoD100 und der mit 1,5 V als SoC100 bezeichnet werden. DoD50 und SoC50 wurden jeweils auf 0,13 V im Lithierungsprozess und 0,3 V im Delithierungsprozess festgelegt, wobei angenommen wird, dass die Elektroden zur Hälfte lithiert oder delithiert sind.

Die Messdaten werden von der Software EC-Lab (Bio-Logic Science Instruments, Frankreich) aufgezeichnet und in einem Nyquist-Diagramm aufgetragen. Darin werden die realen und imaginären Teile der Impedanz in verschiedenen Frequenzbereichen dargestellt. Die Analyse der gemessenen EIS-Spektren wurde durch Anpassung und Simulation der Nyquist-Diagramme mittels eines geeigneten elektrischen Ersatzschaltbildes (EEC) ermöglicht. Die Simulationssoftware ZView® (Scribner Associate Inc., USA) wurde in dieser Arbeit für die EIS-Anpassung verwendet. Die zwei in Abb. 4-13 dargestellten EEC-Modelle wurden für die Anpassung der EIS-Spektren und die Ermittlung der Widerstände der Zellkomponenten eingesetzt. Dabei wurden die Widerstände der Zellkomponenten und die entsprechenden Messunsicherheiten ermittelt.

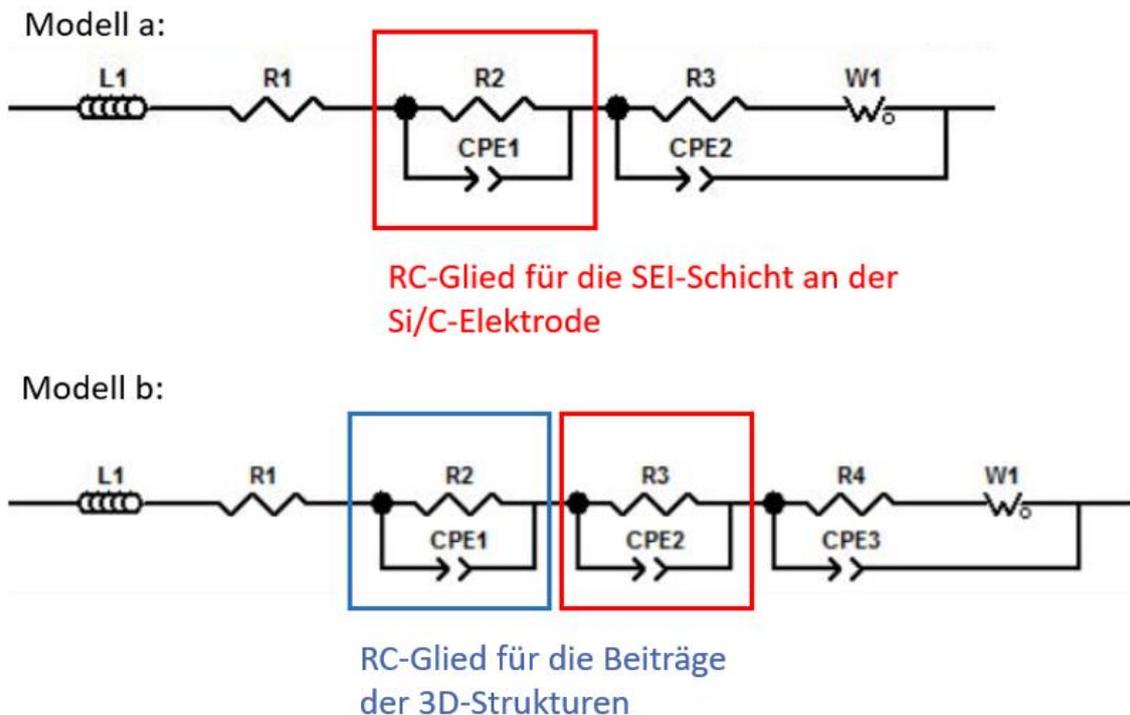


Abb. 4-13: Ersatzschaltbilder zur Ermittlung der Widerstände der Zellkomponenten sowie der Diffusion, wobei ein RC-Glied aus einem Widerstand R und einer realen Doppelschichtkapazität CPE an der Grenzfläche besteht. W1 stellt die Sperrschicht-Impedanz dar und beschreibt den Diffusionsprozess im Aktivmaterial und Elektrolyt.

Das Modell a wurde bereits erfolgreich von Kim et al. [139] verwendet. Das Ersatzschaltbild beinhaltet die Widerstände in einer Elektrode, wie den ohmschen Widerstand R1, den Widerstand der SEI-Schicht R2 und den Ladungsdurchtrittswiderstand R3 an der Grenze von SEI-Schicht und Aktivmaterial. W1 bezeichnet das Warburg-Element, welches die Diffusion innerhalb der Elektrode beschreibt. Im Modell b wird zusätzlich ein RC-Glied (in Abb. 4-13 blau

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

markiert) eingeführt. Dies wurde erforderlich, weil Modell a nicht für alle Elektroden eine ausreichende Anpassung ermöglichte. Es wird angenommen, dass das zusätzliche RC-Glied dabei auf Beiträge der in 3D-Strukturen generierten Oberflächen zurückzuführen ist.

4.6. Chemische und strukturelle Analysen von Elektrodenmaterialien

4.6.1. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung des Siliziumpulvers und der Kalibrierungsproben wurde die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*, ICP-OES, OPTIMA 4300 DV, PerkinElmer, USA) eingesetzt.

Zunächst wurde der Sauerstoffgehalt des Siliziumpulvers verschiedener Lieferanten bestimmt. Das jeweilige Siliziumpulver wurde in Salzsäure (HCL) und Salpetersäure (HNO₃) mit Hilfe einem Mikrowellenaufschluss (speedwave Xpert, Berghof GmbH, Deutschland) gelöst. Für die Kalibrierungsproben wurden die lithiierten Elektroden mit Cu-Stromableitern in Säure, die aus 2,5 ml HNO₃, 2,5 ml H₂SO₄, 1,5 ml HF und 2,5 ml HClO₄ besteht, aufgelöst. Anschließend erfolgte die Untersuchung der relevanten Elemente (Si, Ni, Li) mittels ICP-OES (iCAP 7600 DUO, Thermo Fisher Scientific, USA). Der Elementgehalt an Sauerstoff (O) und Kohlenstoff (C) wurde jeweils separat mit Trägergas-Heißextraktion (TGHE) und mit einem Kohlenstoff-Schwefel (CS) Analysator bestimmt. Für die Analyse des Lithiums wurden zwei verschiedene Wellenlängen (610,362 nm und 670,784 nm) verwendet. Weiterhin erfolgte die Kalibrierung des Messverfahrens durch zertifizierte Standard-Einzelement-Lösungen (Natrium und Scandium).

4.6.2. Laserinduzierte Plasmaspektroskopie

Für den Nachweis und die Analyse der Lithiumverteilung in den Anoden wurde die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS, Typ: FiberLIBS SN013, Secopta analytics GmbH, Deutschland) eingesetzt. Im LIBS-System ist ein passiv-modengekoppelter Nd:YAG-Laser (Wellenlänge 1064 nm, Pulsdauer 1,5 ns, Repetitionsrate 1 Hz – 100 Hz) integriert. Die Laserstrahlung wird mittels eines Fokussierspiegels mit einer Brennweite von 75 mm auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Messungen wurden mit einer maximalen Pulsenergie von 3 mJ und einer Repetitionsrate von 100 Hz durchgeführt. Durch das Abtragen von Material werden laserinduzierte Materialdampfplasmen generiert. Beim Zerfall der Plasmen werden die elementspezifischen Emissionsspektren mittels eines Czerny-Turner-Spektrometers

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

(FiberLIBS SN013, SECOPTA analytics GmbH, Deutschland) in Kombination mit zwei ladungsgekoppelten Detektoren (CCD) des Typs Hamamatsu S11155 (Hamamatsu Photonics K.K., Japan) aufgenommen. Das Spektrometer besteht aus einem Reflexionsgitter mit 1200 Rillen/mm und einer Blaze-Wellenlänge von 250 nm. Die Detektoren haben jeweils 2048 Pixel, eine Pixelbreite von 14 μm und eine elektronische Shutterfunktion, womit sie in der Lage sind, Emissionsspektren im Bereich von 229 nm – 498 nm und 569 nm – 792 nm mit einem einzelnen Laserpuls zu messen.

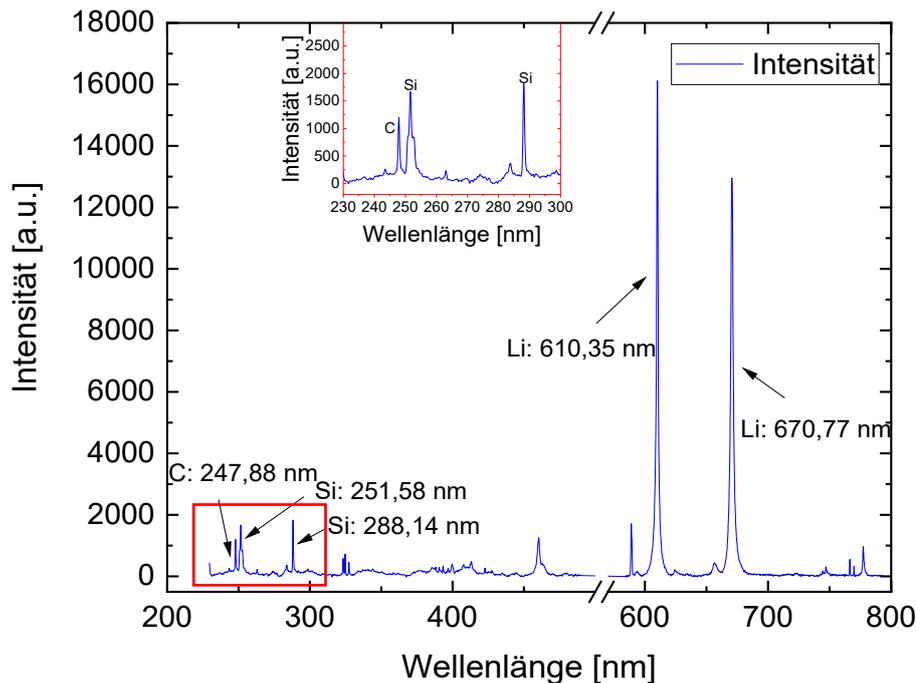


Abb. 4-14: LIBS-Spektrum einer Silizium-Graphit-Elektrode unter Anwendung eines Datenfilters (g1a5;o3s20b100;[490-585]) mit der Beschriftung relevanter Emissionsspektren und der entsprechenden Elementzuordnung [184].

Der Laserstrahldurchmesser von 100 μm begrenzt entsprechend die horizontale Auflösung der Elementkartierung. Zur Analyse der Spektren wurde die Software SecViewer (SECOPTA analytics GmbH, Deutschland) verwendet. In Abb. 4-14 ist ein typisches LIBS-Spektrum einer Silizium-Graphit-Elektrode unter Anwendung eines Datenfilters dargestellt. Der Datenfilter lautet: g1a5;o3s20b100;[490-585]. Hierzu kam eine Savitzky-Golay-Glättung „g1a5“ zweiten Grades mit fünf Stützstellen sowie eine Offset-Korrektur „o3s20b100“ mit einem gleitenden Mittelwert, 20 Stützstellen und einer Fensterbreite von 100, zum Einsatz. Mit der Option "[490-585]" werden Spektren im Wellenlängenbereich von 490 nm bis 585 nm nicht berücksichtigt. Dies wurde angewendet, weil dieser Wellenlängenbereich von den beiden Detektoren nicht mit abgedeckt wird.

Die charakteristischen Wellenlängen der für die Si/C-Elektroden relevanten Elemente sind in Abb. 4-14 gekennzeichnet. Die Intensität der charakteristischen Wellenlänge ermöglicht eine qualitative Analyse der Elementverteilung in einer Elektrode. Aufgrund des Effekts der

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

Selbstabsorption bei der Wellenlänge von 670,77 nm wird die Wellenlänge von 610,35 nm für die Analyse von Lithium verwendet [185].

Tabelle 4-8: Spannungen der elektrochemischen Titration der für die Kalibrierung erstellten Proben.

Elektrode	Spannungen der elektrochemischen Titration [V]								
Graphit	0,01	0,05	0,06	0,085	0,1	0,11	0,15	0,19	0,3
Si/C	0,01	0,05	0,08	0,105	0,118	0,13	0,162	0,2	0,218
	0,24	0,3	0,32	0,55					

Für eine quantitative Auswertung der Lithiumkonzentration an einer beliebigen Elektrode ist eine Kalibrierung notwendig. Identische Graphit- und Si/C-Elektroden wurden dafür hergestellt. Nach der Formierung wurden die Zellen bis zu den gewählten Spannungen (Tabelle 4-8) zyklisiert. Schließlich wurden die Zellen in der Handschuhbox zerlegt. Die Elektroden wurden für 30 Minuten in einer Dimethylcarbonat (DMC)-Lösung eingelegt und anschließend mit frischer DMC-Lösung gespült. Dieser Reinigungsschritt wurde wiederholt, um eine Kontamination durch das Lithiumsalz im Elektrolyt ausschließen zu können.

Tabelle 4-9: Lithiierungszustand der vorbereiteten Zellen für die LIBS-Untersuchungen und deren galvanostatische Präparationsschritte.

Elektrodentyp	Lithiierungszustand der Zellen für LIBS-Untersuchungen	Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3	Schritt 4	Schritt 5
Laserstrukturierte und Referenzelektroden	Lithiierung bis 0,01 V mit C/20	Formierung (Tabelle 4-4)	Entladen: C/20, CV bei 0,01 V für 10 min	-	-	-
	Delithiierung bis 1 V ¹ mit C/20		-	-	-	-
Modellelektroden	Lithiierung bis 0,01 V mit 1C		Laden/Entladen ² : 1C, Zyklus: 3	Laden/Entladen ² : C/5, Zyklus: 1	Entladen: 1C, CV bei 0,01 V für 10 min	-
	Delithiierung bis 1 V ¹ mit 1C			Entladen ² : C/5;	Laden: 1C	

¹ 1,5 V für Si/C-Elektroden

² CCCV-Messverfahren wurde angewandt.

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

Die Elektroden wurden nach dem Reinigungsprozess mithilfe von UKP-Laserstrahlung in drei gleich große Teile geschnitten. Die quantitative Analyse der verschiedenen Elemente wurde mit zwei der drei Elektrodenabschnitte mittels ICP-OES (Kapitel 4.6.1) durchgeführt. Der dritte Teil wurde zur Aufnahme von LIBS-Spektren verwendet. Die Kalibrierungsdatei wurde mit dem Sec Analysis Tool (SECOPTA analytics GmbH, Deutschland) erstellt.

Abgesehen davon, wurden die LIBS-Messungen an den gealterten Elektroden durchgeführt, um die Wirkung der Zelldegradation in strukturierten und unstrukturierten Elektroden zu untersuchen. Die Lithiumverteilung und die Lithiumkonzentration innerhalb der Elektroden werden über 3D-Lithium-Elementabbildungen illustriert.

5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse zur Entwicklung der Si/C-Elektroden sowie die der Laserstrukturierung von Elektrodenmaterialien dargestellt. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen zu den elektrochemischen Eigenschaften der hergestellten Si/C-Elektroden an Halb- und Vollzellen präsentiert. Der Einfluss der Laserstrukturierung auf die Hochstromfähigkeit der Elektroden wird mit galvanostatischen Messungen evaluiert. Weiterhin werden die effektiven Diffusionskoeffizienten in Graphit- und Silizium-Graphit-Elektroden mittels GITT ermittelt. Anschließend wird *post mortem* die Lithiumverteilung in strukturierten und unstrukturierten Elektroden in Abhängigkeit der C-Rate mithilfe von LIBS gemessen und bewertet. Die räumliche Abhängigkeit von Lithiumkonzentrationsverteilungen wird mittels Mikrosäulen in einer Modellelektrode dargelegt. Die Widerstände der Zellen mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden werden mittels EIS und HPPC ermittelt. Abgesehen davon, wird die Volumenausdehnung der Si/C-Elektroden sowohl mit *In-situ*-REM als auch *post mortem* bewertet und quantifiziert. Schließlich wird die Messunsicherheit der Experimente, der angestellten Berechnungen sowie der Ergebnisauswertungen bewertet und diskutiert.

5.1. Elektrodenmaterialien

In diesem Unterkapitel werden die Materialeigenschaften, die Schlickerentwicklung sowie die Schichtherstellung der Si/C-Elektroden und deren Charakterisierungen behandelt. Die rheologischen und mechanischen Eigenschaften der entwickelten Schlicker und die damit hergestellten Elektroden werden dargestellt. Schließlich werden die optimierten Laserparameter für die Strukturierung und Ablation der Elektroden vorgestellt und die strukturierten Elektroden präsentiert.

5.1.1. Eigenschaften der verwendeten Siliziumpartikel

Abb. 5-1 zeigt TEM-Aufnahmen von Siliziumpartikeln der Firma MTI Corporation (USA) nach einer 24-monatigen Lagerung im Exsikkator. Eine natürliche Oxidschicht (grün, Abb. 5-1 c) konnte auf den Siliziumpartikeln (orange, Abb. 5-1 c) nachgewiesen werden. Der Sauerstoffanteil wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) gemessen und betrug 34 Masse-%. Siliziumdioxid ist ebenfalls ein Anodenwerkstoff mit einer spezifischen Kapazität von 800 mAh/g [186]. Das aus der irreversiblen Reaktion hervorgegangene Produkt Li_4SiO_4 entsteht während des Entladungsprozesses auf den Oberflächen der Siliziumpartikel und verhindert die weitere Einbringung von Lithium in eben diese, was zu einer reduzierten spezifischen Kapazität führt. Dennoch können Oxidschichten stabilisierend wirken, da dadurch die Pulverisierung der Siliziumpartikel durch Volumenausdehnungen reduziert werden kann. Die Erhöhung des

5. Ergebnisse und Diskussion

Sauerstoffgehalts im Pulver wurde während der Versuche gemessen. Die Sauerstoffgehalte verschiedener Siliziumpulver sind in Tabelle 5-1 aufgelistet.

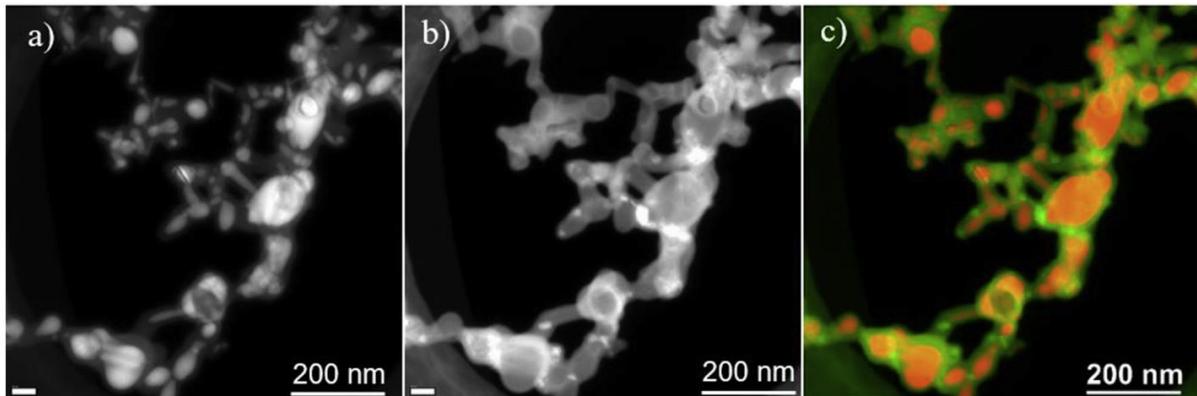


Abb. 5-1: TEM-Aufnahmen von Siliziumnanopartikeln der Firma MTI Corporation (USA): a) TEM-Aufnahme von Siliziumpartikeln im hellen Bereich mit einem Energiefilter von 17 eV aufgenommen, b) Partikel mit Oxidschicht mit einem Energiefilter von 24 eV aufgenommen und c) bearbeitete TEM-Aufnahme, um die Elementverteilung von Silizium (orange) und Sauerstoff (grün) sichtbar zu machen [158].

Eine zweite Charge der Siliziumpartikel der Firma MTI wurde nach der ersten Anwendung in einem Exsikkator etwa vier Monate aufbewahrt und wies danach einen Sauerstoffgehalt von 14,8 Masse-% auf. Daraufhin wurde das Siliziumpulver für weitere 12 Monate in einer Handschuhbox aufbewahrt, wodurch der Sauerstoffgehalt leicht auf 15,4 Masse-% angestiegen ist. Der Sauerstoffgehalt der Siliziumpartikel der Firma 2W iTech (USA) betrug nach einer kurzzeitigen Exposition an Luft 3,81 Masse-%. Anhand der Sauerstoffgehalte verschiedener Chargen ist festzustellen, dass der Oxidationsprozess der Siliziumpartikel kontinuierlich stattfindet und daher der Sauerstoffgehalt in jedem Pulver mit der Zeit ansteigt. Schließlich wurde das Siliziumpulver in der Handschuhbox aufbewahrt, um eine weitere Oxidation zu vermeiden und eine dadurch bedingte Reduzierung der Kapazität während der gesamten Experimentperiode zu minimieren.

Tabelle 5-1: Anteil von Si, O und C in Siliziumpulvern nach einer Expositionszeit an Luft. Bestimmt durch ICP-OES-Messungen.

Element	Silizium (2W iTech) (nach kurzzeitiger Exposition an Luft)		Silizium (MTI) Charge 1 ²		Silizium (MTI) Charge 2 (nach vier Monaten an Luft)		Silizium (MTI) Charge 2 (nach 12 Monaten in einer Handschuhbox)	
	Masse-%	STABW	Masse-%	STABW	Masse-%	STABW	Masse-%	STABW
Si	94,0	0,2	61,6	2,9	82,7	0,3	82,6	0,3
O	3,8	0,1	33,4	0,5	14,8	0,2	15,4	0,1
C	0,064	0,002	0,828	0,062	0,074	0,002	< 0,062 ¹	-

¹ kleiner als Bestimmungsgrenze

² nach einer 24-monatigen Auslagerung an Luft im Exsikkator

5.1.2. Schlickerentwicklung

Der Prozess der Herstellung eines möglichst homogenen Schlickers wurde unter Verwendung von vier Mixern (Abb. 4-2) entwickelt. Das Ziel des Mischprozesses ist es, eine homogene Verteilung der pulverförmigen Materialien in der polymeren Bindemittelmatrix zu realisieren. Ein homogener Kathoden- oder graphitbasierter Anodenschlicker mit NMP als Binderlösung kann mittels Vakuümrührer SMF-7 oder SpeedMixer™ DAC 150 SP hergestellt werden. Die Herausforderung liegt in der gleichförmigen Dispersion der nanoskaligen Siliziumpartikel. Die Siliziumnanopartikel in der CMC-Binderlösung ließen sich mittels Vakuümrührer, aufgrund der geringen Rotationsgeschwindigkeit von 320 U/min, nicht dispergieren. Daher kamen alternative Mixer zum Einsatz. Abhängig von den jeweils verwendeten Mixern wurde die Schlickerentwicklung in zwei Entwicklungsphase unterteilt.

Erste Entwicklungsphase

In der ersten Entwicklungsphase wurde der Dispergierer FILMIX Model 40L verwendet. Zunächst wurde Ruß mit einer CMC-Lösung vermischt, damit sich die Rußpartikel in der CMC-Lösung möglichst homogen verteilen und in den nachfolgenden Prozessschritten Silizium-Ruß-Agglomerate vermieden werden können. Das Gemisch wurde anschließend im Dispergierer, unter der Zugabe von Silizium- und Graphitpartikeln, mit einer Drehzahl von 5400 U/min weiter vermischt. Die Partikel wurden durch die auftretenden Scherkräfte innerhalb des Mischbrechers dispergiert. Nach der Vormischung aller Komponenten wurde der Schlicker bei der maximalen Rotationsgeschwindigkeit des Gerätes von 21200 U/min so lange gemischt, bis mit dem bloßen Auge keine makroskopischen Agglomerate mehr zu beobachten waren. Dank der integrierten Wasserkühlung konnte die Temperatur des Schlickers während des Rührprozesses unter 40 °C gehalten werden. SBR wurde nach dem Hauptmischvorgang zugegeben und mit einer Drehzahl von 2700 U/min für 60 s eingerührt.

Die Schicht wurde mittels eines Gießverfahrens hergestellt. Die getrocknete Elektrodenschicht wird in Abb. 5-2 a und c gezeigt. In der Draufsicht sind noch zahlreiche gelbgraue Siliziumagglomerate zu erkennen. Im Querschnitt ist ein Agglomerat mit einer Größe von $37,2 \times 24,8 \mu\text{m}^2$ zu erkennen. Bei Verwendung des Dispergierers ließen sich demnach Siliziumagglomerate nicht vollständig durch die Scherkräfte zerkleinern und dispergieren.

Zweite Entwicklungsphase

In der zweiten Entwicklungsphase wurde eine Planetenkugelmühle eingesetzt, um die Siliziumagglomerate durch Verwendung von Kugeln mechanisch aufzutrennen. Zunächst wurden Ruß, Graphit und Silizium der Reihenfolge nach zugegeben und mit dem SpeedMixer™ bei einer Drehzahl von 1000 U/min bis 3000 U/min vorgemischt. Anschließend wurde der Schlicker in die Kugelmühle überführt. Im Hauptmischvorgang (Schritt 4 im Anhang A Tabelle A 2) wurden ZrO_2 -Kugeln (\varnothing 3mm) mit einem Gesamtgewicht von 70 g zu 60 ml des Schlickers gegeben. Die Parameter des Hauptmischvorgangs sind in Tabelle 5-2 aufgeführt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5-2: Parameter des Hauptmischvorgangs mit der Planetenkugelmühle.

Drehzahl [U/min]	800	0	Wiederholung
Mischdauer [s]	60	60	2 mal
Drehzahl [U/min]	900	0	Wiederholung
Mischdauer [s]	60	60	2 mal
Drehzahl [U/min]	1000	0	Wiederholung
Mischdauer [s]	30	60	10 mal

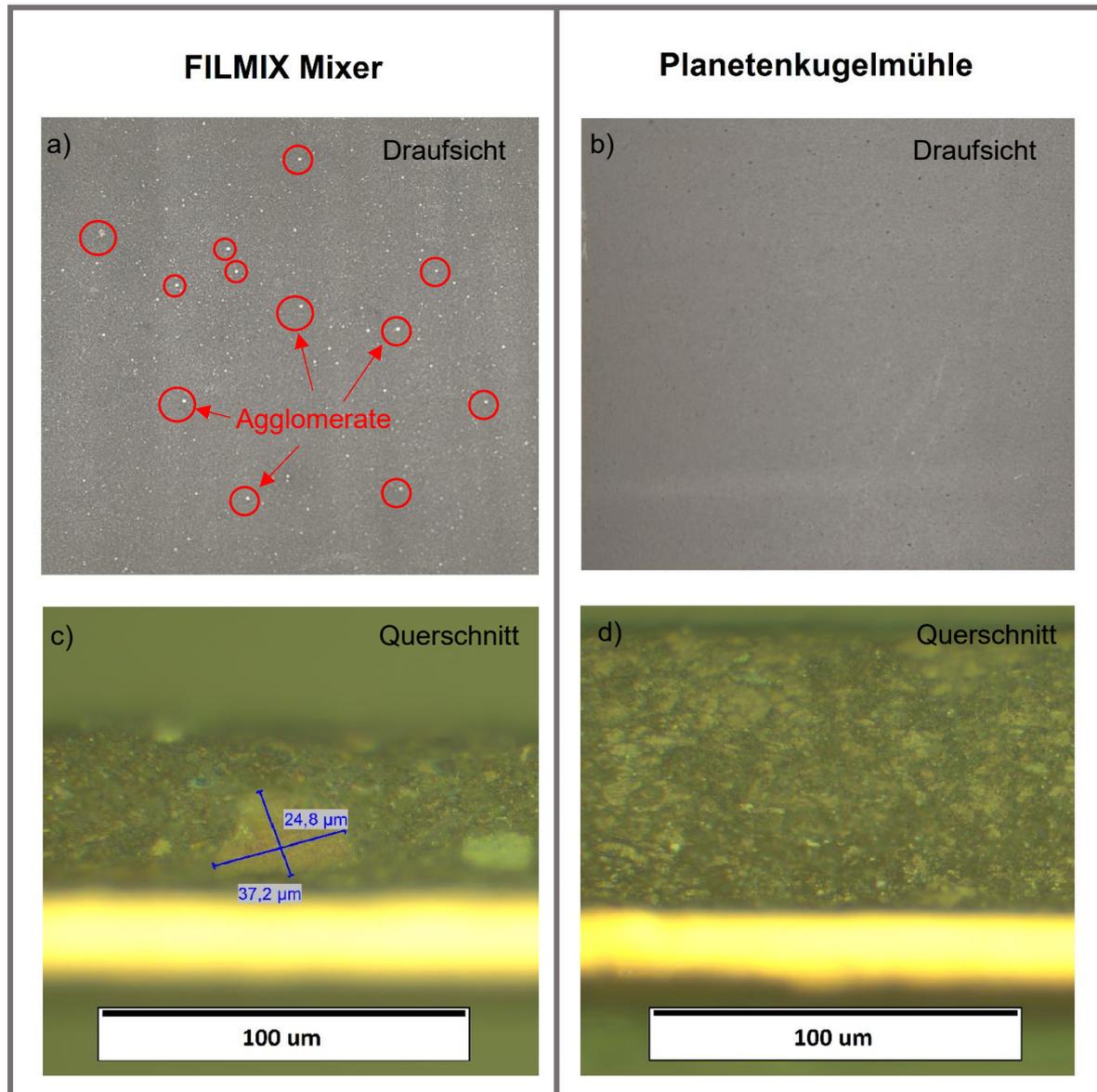


Abb. 5-2: Entwicklungsstufen der hergestellten Si/C-Elektroden: a) erste Entwicklungsstufe unter Verwendung des Dispergierers FILMIX Model 40L und b) zweite Entwicklungsstufe unter Verwendung der Planetenkugelmühle sowie die entsprechenden Querschnitte c) und d).

Während des Mischvorgangs steigt die Temperatur innerhalb des Mahlbeckers und es besteht infolge des sich dadurch aufbauenden Überdrucks die Möglichkeit der Zerstörung des Mahlbeckers, weshalb die typische Mischdauer in der Planetenkugelmühle, je nach Drehzahl,

5. Ergebnisse und Diskussion

nur wenige Minuten beträgt. Zusätzlich wurde zwischen jedem Mischgang eine Pause von 60 s eingelegt, um den Schlicker vor Überhitzung zu schützen. Bei einer Drehzahl von 1000 U/min wurde die Mischdauer auf 30 s reduziert und nach zwei Durchgängen wurde der Becher im Wasserbad abgekühlt. Schließlich wurden die Kugeln durch ein Sieb vom Schlicker getrennt und dieser unter Zugabe von SBR im Speedmixer™ mit 1000 U/min für 60 s angerührt. SBR zersetzt sich bei hoher Temperatur und Drehzahl und wurde deshalb erst zum Ende hinzugegeben. Die gesamten Mischvorgänge mit den fünf Arbeitsschritten können Tabelle A 2 im Anhang A entnommen werden. Eine homogene Schicht ohne Silizium-Agglomerate konnte durch die Verwendung der Kugelmühle erfolgreich erzielt werden (Abb. 5-2 b und d).

Abb. 5-3 zeigt die REM-Aufnahmen einer mit der Kugelmühle hergestellten Si/C-Elektrode. Die flockenartigen, mikroskaligen Graphitpartikel stapeln sich aufeinander (Abb. 5-3 a) und zwischen ihnen befinden sich die nanoskaligen Siliziumpartikel (Abb. 5-3 b und c), die im Bindemittel eingebettet sind. Siliziumagglomerate wurden in den Elektroden nicht detektiert.

Die Siliziumagglomerate wurden hauptsächlich bei Drehzahlen oberhalb von 1000 U/min durch die Kugeln zerkleinert. Ein Nachteil bei der Verwendung der Kugelmühle ist der Materialverlust durch die Trennung der Kugeln vom Schlicker. Je weniger Kugeln verwendet werden, desto mehr Elektrodenmaterial wird dabei zurückgewonnen. Eine Absenkung der Viskosität des Schlickers kann auch zur Reduzierung des Materialverlusts beitragen.

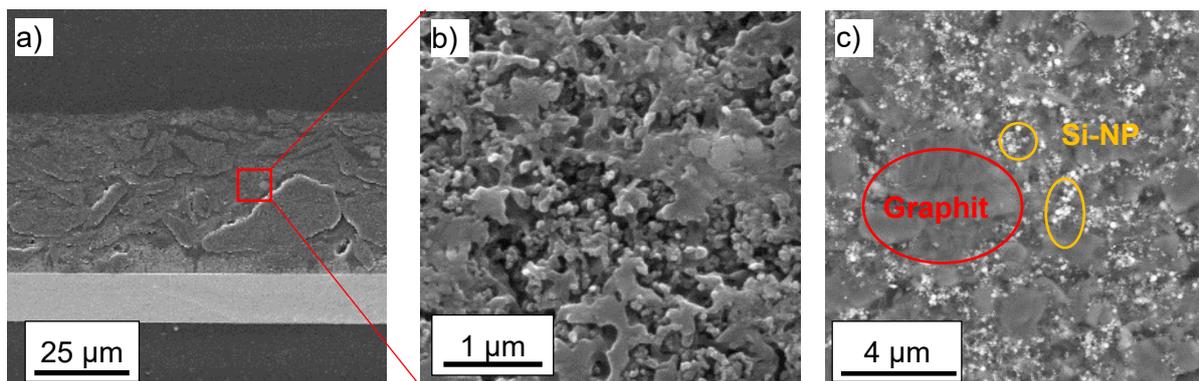


Abb. 5-3: REM-Aufnahmen der Si/C-Elektrode in Querschnittansicht: a) Übersicht, b) und c) Detailansichten zur Visualisierung der zwischen den Graphitpartikeln im Bindemittel eingebetteten Siliziumnanopartikel (Si-NP).

5.1.3. Viskosität der Schlicker

Die hergestellten Schlicker wurden rheologisch charakterisiert. In der Entwicklungsphase wurden CMC-Lösungen mit drei unterschiedlichen Konzentrationen, 2,2, 2,5 und 3 Masse-%, verwendet. Je nachdem welches Lösungsmittelverhältnis eingesetzt wird, ändert sich der Wasseranteil des Schlickers und folglich auch seine Viskosität. Bei Erhöhung der Feststoffmenge wird der Schlicker viskoser. Es ergibt sich ein erhöhter Materialverlust bei der Trennung der Kugeln vom Schlicker während des Siebvorgangs. Um die gewünschte Schichtdicke und Beladung der Elektrode zu erzielen, wurde bei der Beschichtung der Rakelabstand in Abhängigkeit von Feststoffmenge, Viskosität und Bindervarianten variiert. Die

5. Ergebnisse und Diskussion

daraus resultierenden Schichtdicken der Si/C-Elektroden mit einem Siliziumanteil von 10 Masse-% und einem Graphitanteil von 70 Masse-% sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst. Der Binderanteil der Elektrode beträgt 10 Masse-%. Hierfür kamen die Siliziumnanopartikel der Firma MTI Corporation zum Einsatz.

Die Viskosität wird hauptsächlich durch den Wasseranteil, den Bindemittelanteil und deren Verhältnis zueinander bestimmt. In „Rezept 6“ (Tabelle 4-2) mit reinem CMC als Bindemittel und einem Rakelabstand von 300 μm ergab sich eine Schichtdicke von 48 μm . Der hohe Wasseranteil führt zu Rissbildungen auf der getrockneten Schicht. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke konnte durch Reduzierung des Wasseranteils (77 Masse-%), bzw. unter Anwendung einer höher konzentrierten CMC-Lösung (3 Masse-%) erzielt werden. Die größte Schichtdicke ohne Rissbildung betrug 78 μm . Um dickere Elektroden entwickeln zu können, wurde anschließend SBR hinzugegeben. Der Wasseranteil sank durch die Zugabe des SBR (2 Masse-%), während die Viskosität des Schlickers unverändert blieb. Eine Schichtdicke von 92 μm konnte durch das Binderverhältnis in „Gruppe 2“ erzielt werden.

Tabelle 5-3: Resultierende Schichtdicke der Si/C-Elektroden (10 Masse-% Silizium, 70 Masse-% Graphit, 10 Masse-% Leitruß und 10 Masse-% Binder) mit Angabe der Bindermaterialien, des Wasseranteils, des Rakelabstands sowie der Viskosität.

Gruppe	Binder	Wasseranteil [Masse-%]	Viskosität ¹ [Pa·s]	Rakelabstand [μm]	Schichtdicke ² [μm]
1 (Rezept 6)	CMC	80	$3 \pm 0,5$	300	48
		77		300	60
				350	68
				400	78
2 (Rezept 7)	CMC:SBR 8:2	72	$5 \pm 0,5$	300	63
				350	73
				400	83
				450	92
3 (Rezept 8)	CMC:SBR 1:1	67	$3 \pm 0,5$	300	77
				350	90
				400	101
				500	134

¹ Viskosität wurde bei einer Scherrate von 50 s^{-1} abgelesen.

² Schichtdicke ohne Kalandrieren.

Die Zugabe des SBR als Bindemittel und die Reduzierung des Wasseranteils konnte die Rissbildung vermeiden und die mechanische Stabilität der Schicht verbessern. Mit erhöhtem SBR-Anteil (CMC:SBR = 1:1) und einem reduzierten Wasseranteil von 67 Masse-% in „Gruppe 3“ wurde eine Schichtdicke von 134 μm realisiert. Die Schichtdicke als Funktion des Rakelabstands wurde bestimmt und ist in Abb. 5-4 dargestellt. Die resultierende Schichtdicke weist auf ein lineares Verhältnis zum Rakelabstand mit einer Anpassungsgüte $R^2 = 0,997$ hin. Die Kennwerte der Schichten mit Rissen liegen im grau hinterlegten Bereich (Abb. 5-4) oberhalb eines Rakelabstandes von 500 μm . Das Binderverhältnis von 1:1 wurde für die weiteren Versuche in dieser Arbeit verwendet. Je höher die Viskosität und je geringer der

5. Ergebnisse und Diskussion

Wasseranteil, desto größere Schichtdicken konnten hergestellt werden. Jedoch wird die homogene Vermischung der Komponenten und die Trennung der Kugeln vom Schlicker dabei zunehmend erschwert. Schichtdicken von bis zu 200 µm ohne Rissbildung konnten durch weitere Reduzierung des Wasseranteils und durch Verwendung einer 3 %igen CMC-Lösung realisiert werden.

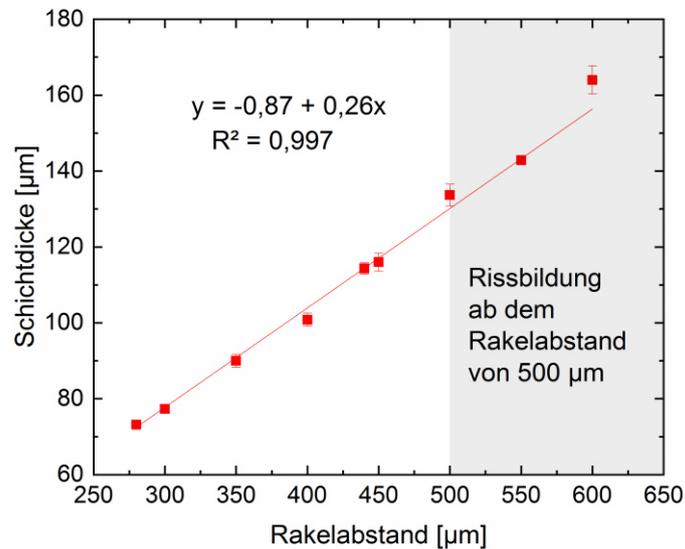


Abb. 5-4: Resultierende Schichtdicke der Si/C-Elektroden (10 Masse-% Silizium, 70 Masse-% Graphit) als Funktion vom Rakelabstand, wobei x und y jeweils Schichtdicke und Rakelabstand sowie R^2 die Anpassungsgüte repräsentieren. Der Schlicker wurde mit 2,5 %iger CMC-Lösung hergestellt.

5.1.4. Schichthaftung

Die Haftfestigkeit ist im Hinblick auf die verwendeten Anodenmaterialien, die Volumenänderung und die sich einstellenden intrinsischen mechanischen Spannungen während der elektrochemischen Reaktionen, eine sehr wichtige mechanische Kenngröße. Diese beeinflusst die Impedanz, die Lebensdauer der Zellen und auch die Handhabung bei der Zellenherstellung. Eine ausreichende Schichthaftung bzw. Adhäsion zwischen den Elektrodenmaterialien und dem Stromableiter ist für die Einhaltung reproduzierbarer elektrochemischer Kenndaten, aber auch für die im Rahmen des Zellbaus nachfolgenden Handhabungs- und Prozessschritte, erforderlich. Zur Bewertung der Haftfestigkeit wurde die Methode der 90°-Schälprüfung eingesetzt. Die verschiedenen Elektrodenschichten wurden durch die Verwendung verschiedener Binderverhältnisse und Mixer hergestellt und charakterisiert. Die Haftfestigkeit der kalandrierten Elektrodenschichten über die gesamte Messstrecke ist in Abb. 5-5 dargestellt. Die Messdaten der ersten und letzten 10 mm der Messstrecke wurden durch die Beschleunigung und das Abbremsen der Schiene (Abb. 4-4) beeinflusst. Zur Charakterisierung der Haftfestigkeit wurden deshalb nur Messdaten im ausgewählten Bereich mit einer Länge von 10 mm berücksichtigt.

5. Ergebnisse und Diskussion

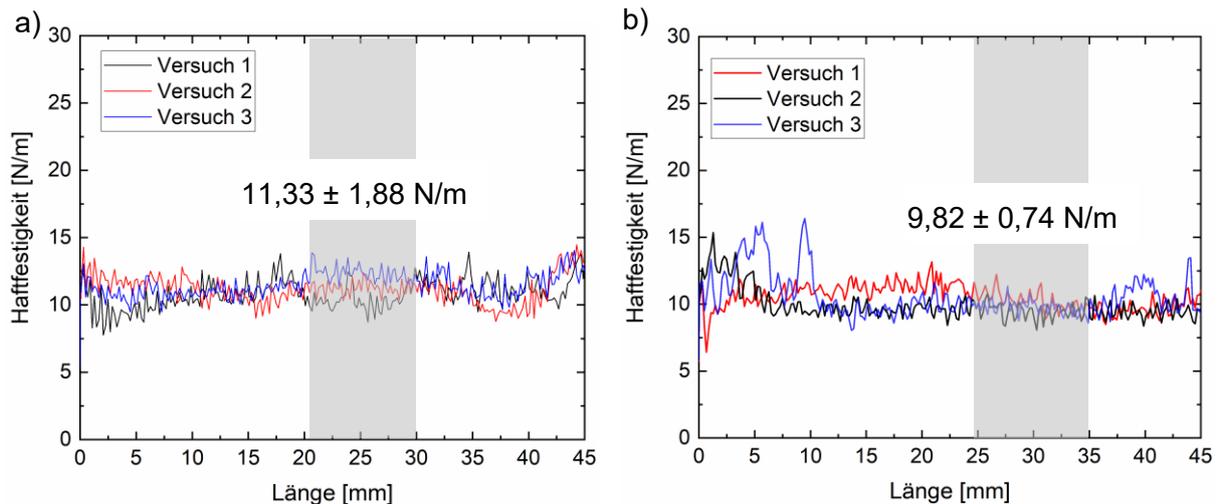


Abb. 5-5: Haftfestigkeit der kalandrierten Si/C-Elektroden, die mit verschiedenen Binderverhältnissen hergestellt wurden: a) CMC:SBR 1:1 und b) CMC:SBR 8:2. Die Haftfestigkeit wurde aus den Messdaten im grau markierten Bereich ermittelt.

Abb. 5-5 stellt die Messdaten der Elektroden mit verschiedenen Binderverhältnissen dar, wobei die Haftfestigkeit aus den Messdaten im grau markierten Bereich ermittelt wurde. Die Ergebnisse aller durchgeführten Schälprüfungen deuten darauf hin, dass die Haftfestigkeit der Elektroden im Wesentlichen unverändert geblieben ist und um einen Wert von 10 N/m variiert. Unter Verwendung verschiedener Schichtdicken und Mischprozesse, konnte kein signifikanter Einfluss besagter Größen auf die Haftfestigkeit festgestellt werden. Die Schicht, die mit höherem Anteil von SBR (5 Masse-%) hergestellt wurde, weist im Vergleich zu der mit einem Anteil von 2 Masse-% ($9,82 \pm 0,74$ N/m) eine höhere Haftfestigkeit von $11,33 \pm 1,88$ N/m auf. Die hergestellten Schichten wurden in der Pouch-Zellen-Fertigung durch den Prozess des Ultraschallschweißens (Kapitel 4.3.8) infolge hochfrequenter Schwingungen mechanisch beansprucht. Nach dem Ultraschallschweißen wurden keine Delaminationen der Schichten vom Stromableiter beobachtet. Dies weist darauf hin, dass die Haftfestigkeit von etwa 10 N/m die praktischen Anforderungen der Batterieherstellung und der Anwendungen erfüllt. Allerdings zeigen die Elektroden, die mit wasserbasiertem Bindemittel hergestellt wurden, eine geringere Haftfestigkeit als diejenigen, welche mit PVDF als Bindemittel hergestellt werden. Mit PVDF als Binder wurde eine Haftfestigkeit von $22,2 \pm 4,8$ N/m erreicht [187].

5.1.5. Laserstrukturierung der Elektrodenmaterialien

Die Laserstrukturierung von Elektrodenmaterialien wird durch die Wellenlänge, die Laserpulsdauer, die Laserfluenz, den Pulsüberlapp und die Anzahl der Wiederholungen des Abtragprozesses beeinflusst. Um die optimale Laserfluenz für die Strukturierung zu bestimmen, wurden zunächst die Abtragsschwellen ϕ_{th} der Si/C-Elektroden und Cu-Stromableiter bestimmt. Die zu untersuchende Si/C-Elektrode wurde nach Rezept 8 (Tabelle 4-2) hergestellt und hat nach dem Kalandrieren eine Schichtdicke von 100 ± 3 μm . Hierfür wurden NIR-Laserstrahlung, eine konstante Vorschubgeschwindigkeit von 500 mm/s und eine

5. Ergebnisse und Diskussion

Repetitionsrate von 500 kHz verwendet. Die Linienstrukturen wurden auf den untersuchten Materialien bei steigender Laserfluenz erzeugt. Die Laserfluenz ϕ_0 lässt sich mittels Gleichung (3-40) berechnen und variierte im Bereich von 0,04 J/cm² bis 8,15 J/cm². Die Breite der Linien auf dem Cu-Stromableiter und den Si/C-Elektroden, die durch Laserablation erzeugt wurden, wurde mittels REM vermessen (Abb. 5-7) und ist in Abb. 5-6 a als Funktion der Laserfluenz dargestellt. Die Linienbreite wurde durch drei Messungen an verschiedenen Stellen entlang der Linie bestimmt. Mit steigender Laserfluenz vergrößert sich die Linienbreite D auf dem Cu-Stromableiter. Ein Materialabtrag des Cu-Stromableiters ist unter Verwendung einer höheren Laserfluenz (> 5 J/cm²) zu beobachten. Eine geringe Laserfluenz (< 2 J/cm²) führt im Wesentlichen zur Aufrauung der Cu-Oberfläche. Der quadratische Durchmesser ϕ^2 , bzw. die quadratische Linienbreite D^2 , steigt linear als Funktion des Logarithmus der Laserfluenz. Mittels Gleichung (3-41) [145, 188] lässt sich die Abtragsschwelle ϕ_{th-Cu} von Kupfer bei einer festgelegten Vorschubgeschwindigkeit von 500 mm/s bestimmen.

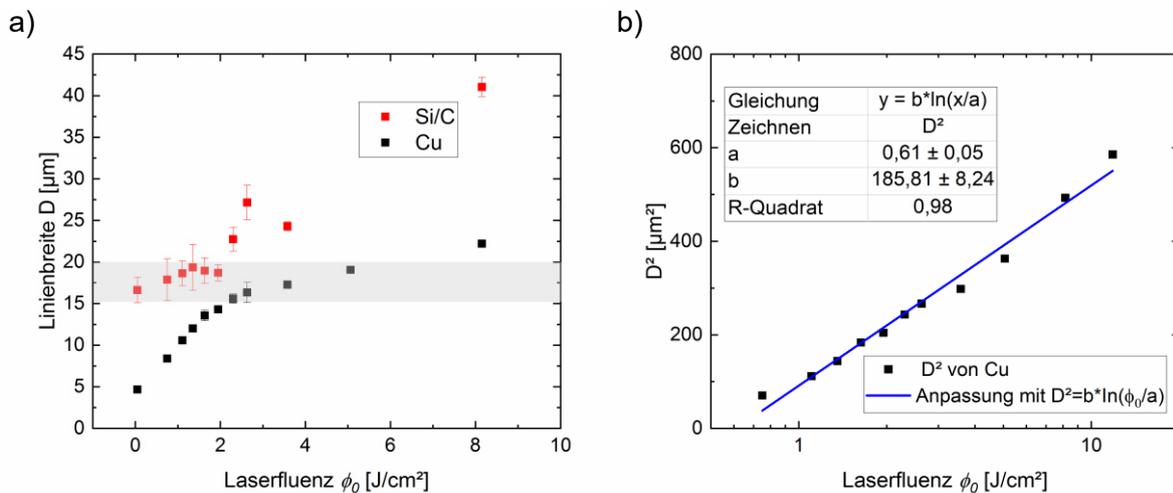


Abb. 5-6: Die Linienbreite D und die quadratische Linienbreite D^2 als Funktion der Laserfluenz: a) die Linienbreiten auf Si/C-Elektroden und Kupferstromableitern als Funktion der Laserfluenz und b) die quadratische Linienbreite D^2 auf Kupferstromableitern als Funktion des Logarithmus der Laserfluenz.

Die Gleichung $y = b \cdot \ln\left(\frac{x}{a}\right)$ wurde zur Anpassung der Daten in Abb. 5-6 b eingesetzt, wobei a und b jeweils den Termen ϕ_{th} bzw. $2 \cdot \omega_0^2$ in Gleichung (3-41) entsprechen. Die Abtragsschwelle ϕ_{th-Cu} , die mit Hilfe einer Regressionsfunktion ermittelt wurde, beträgt $0,61 \pm 0,05$ J/cm². Der theoretische Wert des Strahlradius ω_0 beträgt 9,84 μm . Daraus ergibt sich $2 \cdot \omega_0^2 = 193,68 \mu\text{m}^2$, was innerhalb der Toleranz des angepassten b -Werts von $185,81 \pm 8,24 \mu\text{m}^2$ liegt. Das Bestimmtheitsmaß R^2 der Anpassung von 0,982 weist auf eine hohe Anpassungsgüte der Regression hin.

Die Abtragslinienbreite auf den Si/C-Elektroden variiert nicht proportional zur Laserfluenz und liegt im Bereich zwischen 16 μm und 20 μm bei einer Laserfluenz kleiner als 2,3 J/cm² (Abb. 5-6 a und Abb. 5-7). Jedoch ist in Abb. 5-7 zu erkennen, dass das Abtragsvolumen mit zunehmender Laserfluenz steigt. Bei einer geringen Laserfluenz von 0,75 J/cm² erfolgt bereits ein Abtrag des Si/C-Elektrodenmaterials (Abb. 5-7 a). Die Herstellung einer definierten Kante

5. Ergebnisse und Diskussion

ist für das Kompositmaterial in diesem Parameterbereich praktisch nicht zu erzielen. Dies führt generell zu einem systematischen Fehler bei der Messung der Linienbreiten. Nanoskalige Siliziumpartikel und das Bindemittel weisen im Vergleich zu den mikroskaligen Graphitpartikeln unterschiedliche Abtragsschwellen auf. Die Elektrodenmaterialien, Siliziumpartikel und Graphitpartikel (Durchmesser der Graphitpartikel: $< 15 \mu\text{m}$), wurden bei geringerer Laserfluenz durch Ablation des Bindemittels aus dem vom Laser bestrahlten Bereich geschleudert. Ein unbeschädigter Graphitpartikel befindet sich im bestrahlten Bereich (Abb. 5-7 a). Dies weist darauf hin, dass die Abtragsschwelle von Graphit größer als die der im Bindemittel eingebetteten Siliziumpartikel ist. Die gemessene Linienbreite von $18 \pm 3 \mu\text{m}$ entspricht annähernd dem Strahldurchmesser von $20 \mu\text{m}$. Dies deutet darauf hin, dass die Laserfluenz von $0,75 \text{ J/cm}^2$ nahe der Abtragsschwelle des Kompositmaterials aus Silizium und Bindemittel liegt. Das Si/C-Elektrodenmaterial wurde effektiver abgetragen, wenn die Laserfluenz höher als die materialspezifische Abtragsschwelle gewählt wurde. Da D^2 von Si/C-Elektroden kein lineares Verhältnis zum Logarithmus der Laserfluenz aufweist, lässt sich die Abtragsschwelle von diesem Kompositmaterial nicht mittels dieser experimentellen Methode ermitteln. Linien mit einer Breite von $D > 20 \mu\text{m}$ konnten mit Laserfluenzen oberhalb von $2,3 \text{ J/cm}^2$ erzeugt werden. Das Abtragsvolumen steigt mit erhöhter Laserfluenz.

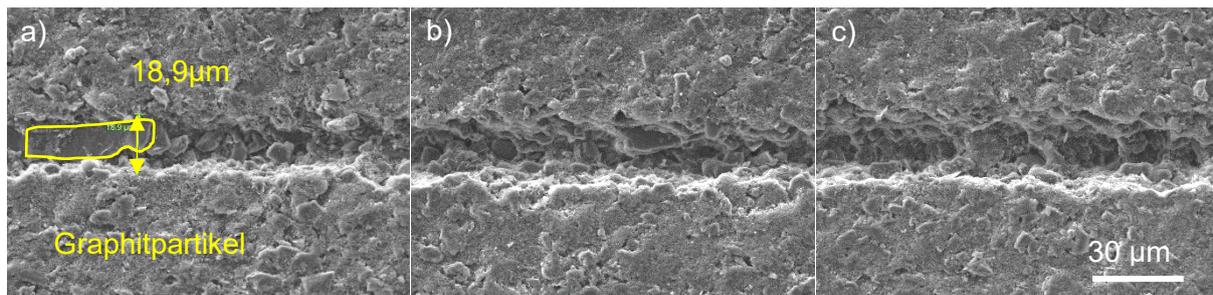


Abb. 5-7: REM-Aufnahmen von mit verschiedenen Laserfluenzen strukturierten Linien auf einer Si/C-Elektrode (10 Masse-% Silizium, 70 Masse-% Graphit). Laserfluenz: a) $0,75 \text{ J/cm}^2$, b) $1,63 \text{ J/cm}^2$ und c) $2,3 \text{ J/cm}^2$.

Zur effektiven Erzeugung möglichst schmaler Kanäle mit einer Breite von $D < 20 \mu\text{m}$ wurde eine Laserfluenz im Bereich von $1,5 \text{ J/cm}^2$ bis 2 J/cm^2 verwendet, womit keine verbleibenden Graphitpartikel innerhalb der Kanäle zu beobachten sind. Die Fluenz sollte nahe der Abtragsschwelle von Graphit liegen, welche durch die verwendeten Laserparameter (Repetitionsrate, Vorschubgeschwindigkeit) bedingt wird. Der Abtrag der Graphitpartikel, die sich im eingestrahlten Bereich befinden, erfolgte in wiederholten Laserprozessen. Die Elektrodenmaterialien wurden Schicht für Schicht bis zum Stromableiter abgetragen. Zudem wurde bei dieser Laserfluenz kein signifikanter Abtrag des Cu-Stromableiters beobachtet. Gitterstrukturen mit glatter, definierter Kante und hohem Aspektverhältnis (Schichtdicke/Kanalbreite) von bis zu 8 lassen sich mittels Ultrakurzpuls-Laserstrahlung realisieren (Abb. 5-8).

5. Ergebnisse und Diskussion

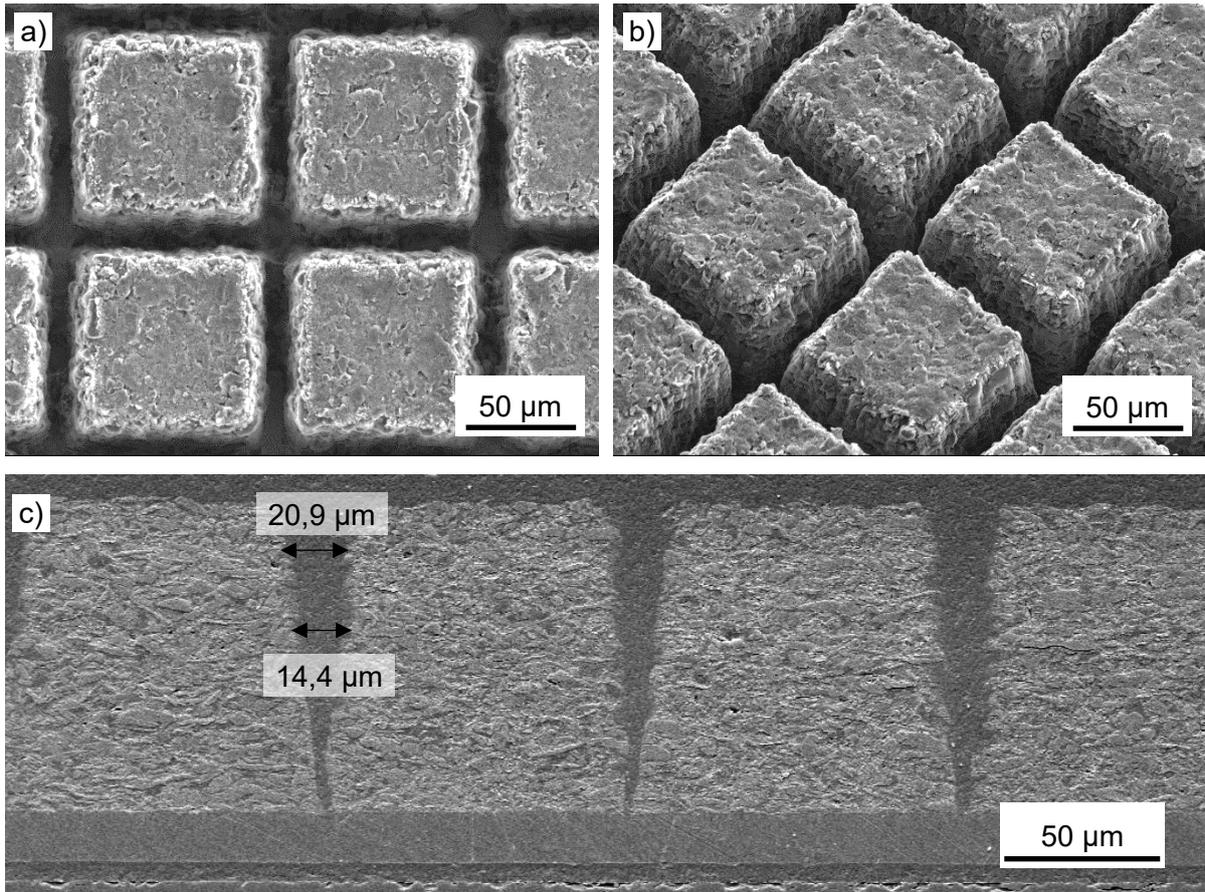


Abb. 5-8: REM-Aufnahmen einer laserstrukturierten Si/C-Elektrode (10 Masse-% Silizium, 70 Masse-% Graphit): a) Draufsicht, b) Schrägansicht mit einem Kippwinkel von 30° und c) Querschnitt ($L = 100 \mu\text{m}$, $\lambda = 1030 \text{ nm}$, $f_{rep} = 500 \text{ kHz}$, $\phi_0 = 1,71 \text{ J/cm}^2$ und $N = 30$) [158, 184].

Die strukturierten Kanäle weisen eine V-förmige Kontur (Abb. 5-8 c) auf. Die Kanalbreite beträgt an der Kanaloberseite $20,9 \pm 2,0 \mu\text{m}$, im Bereich der Kanalmitte $14,4 \pm 2,0 \mu\text{m}$ und reduziert sich bis zum Boden des Kanals auf Werte von wenigen Mikrometern. Der Gesamtabtrag von Si/C-Elektroden erfolgt über zwei Mechanismen: der direkte Abtrag mikro- und nanoskaliger Partikel und der indirekte Abtrag der bestrahlten Materialien über die Verdampfung des Bindemittels. Das Bindemittel im bestrahlten Bereich wird direkt verdampft und zugleich verlieren die Nano- und Mikropartikel die Haftung zu ihren Nachbarpartikeln. Als Folge werden diese Partikel durch die induzierten Materialdampfplasma explosionsartig herausgelöst. Kanäle mit vergleichbarer Qualität und vergleichbarem Aspektverhältnis lassen sich mit Hilfe einer anderen Laserstrahlwellenlänge (515 nm) und einer angepassten Repetitionsrate (200 kHz) ebenfalls realisieren.

In Tabelle 5-4 sind die typischen Laserparameter für die Strukturierung der Kathoden- und Anodenmaterialien aufgelistet. Für die Strukturierung der Elektroden im Pouch-Zellen-Format wurde aufgrund eines größeren Bearbeitungsfeldes von $80 \times 80 \text{ mm}^2$ (Tabelle 4-1) eine Wellenlänge von 515 nm verwendet. Die Laserparameter für beide Elektrodenmaterialien sind Tabelle 5-5 zu entnehmen.

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5-4: Typische Laserparameter zur Strukturierung von Elektrodenmaterialien.

Wellenlänge [nm]	Material	Repetitionsrate [kHz]	Laserfluenz [J/cm ²]	Pulsüberlapp [%]
515	NMC622	200	9	84
515	Si/C / C	200	4,62 – 6	84
1030	Si/C / C	200	3,60 – 4	84
1030	Si/C / C	500	1,45 – 2	95

Tabelle 5-5: Laserparameter zur Strukturierung von Elektroden im Pouch-Zellen-Format ($\lambda = 515$ nm, $f_{rep} = 200$ kHz, $P\ddot{U} = 84$ %).

Elektrodenmaterial	Schichtdicke [μm]	Laserfluenz [J/cm ²]	Wiederholung <i>N</i>
NMC622	100	9,0	12
Si/C	75	4,6	20
Si/C	100	6,0	19

Zudem wurden Modellelektroden mit Mikrosäulen für LIBS-Untersuchungen (Kapitel 5.3) konzipiert, um Lithiumkonzentrationsprofile *post mortem* in strukturierten Elektroden zu untersuchen. Diese speziellen Elektroden bestehen aus Mikrosäulen, die in einer Periodizität von 1200 μm zueinander angeordnet sind. Die Schichtdicke der Elektroden beträgt ca. 100 μm . Die Herstellung der Mikrosäulen erfolgt durch einen zweistufigen Laserprozess, dem Abtrag und der Reinigung. Im ersten Schritt werden eine hohe Laserfluenz (5,13 J/cm²) und eine geringe Vorschubgeschwindigkeit (200 mm/s) verwendet. Mit Hilfe der Laserstrahlung wird die Elektrodenoberfläche an den Stellen, an denen Aktivmaterial entfernt werden soll, mit einem Versatz von 0,02 mm in horizontaler (0°)- und vertikaler (90°)-Richtung abgerastert. Das Elektrodenmaterial wird bis auf den Stromableiter abgetragen. Im zweiten Schritt, dem sogenannten Reinigungsschritt, werden die auf der Cu-Folie verbliebenen Graphitpartikel mit geringerer Laserfluenz von 1,6 J/cm² und einem geringen Laserpulsversatz (Spurüberlapp) von 0,015 μm entfernt. Abb. 5-9 zeigt die REM-Aufnahme einer Modellelektrode mit Mikrosäulen.

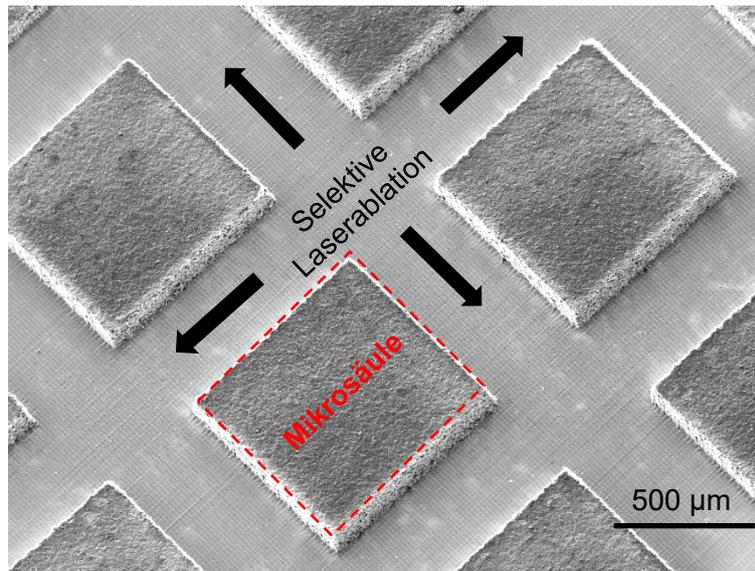


Abb. 5-9: REM-Aufnahme einer Modellelektrode mit Mikrosäulen (Laserparameter in Tabelle 5-6) [184].

In Tabelle 5-6 sind die Laserparameter zur Herstellung der Mikrosäulen angegeben. Zum Schneiden der Anoden für den Einsatz in Knopfzellen wurde typischerweise NIR-Strahlung mit einer Laserfluenz von $4,6 \text{ J/cm}^2$ und einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mm/s verwendet.

Tabelle 5-6: Laserparameter zur Herstellung der Mikrosäulen in Si/C- und Graphitelektroden ($f_{rep} = 500 \text{ kHz}$).

Prozessschritt	f_{rep} [kHz]	ϕ_0 [J/cm^2]	v_s [mm/s]	$P\ddot{U}$ [%]	Spurüberlapp [mm]	Scanrichtung	N
Abtrag	200	5,13	200	95	0,02	0°	1
						90°	1
Reinigung	500	1,6	500	95	0,015	0°	1
						90°	1

5.2. Elektrochemische Eigenschaften

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der Zellen mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden wurden Halbzellen im Knopfzellendesign mit Lithium als Gegenelektrode hergestellt. Für jeden Anodentyp (Graphit, Silizium, Silizium-Graphit) wurden Zellen mit laserstrukturierten Elektroden (LS-Zelle) hergestellt und mit entsprechenden Referenzzellen, mit unstrukturierten Elektroden, verglichen. Die Hochstromfähigkeit und Lebensdauer von Halb- und Vollzellen wurden anhand galvanostatischer Messungen untersucht. Die Cyclovoltammetrie wurde zur Analyse der Redoxreaktionen und zur Identifizierung möglicher Phasenänderungen infolge der Legierungs-/Interkalationsprozesse eingesetzt. Die Zellimpedanz ließ sich mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie und

5. Ergebnisse und Diskussion

Hybridpulsleistungscharakterisierung ermitteln. Die galvanostatische intermittierende Titrationstechnik ermöglicht die Bestimmung eines effektiven Diffusionskoeffizienten.

5.2.1. Chemische Reaktionen und Phasenänderungen

Die Reduktions- und Oxidationsreaktionen von Elektroden unterschiedlicher Zusammensetzung wurden mittels Cyclovoltammetrie (CV), welche auch als zyklische Voltammetrie bezeichnet wird, ermittelt. Als Referenz für Messungen an Si/C-Elektroden wurden zunächst CV-Messungen an Graphitelektroden durchgeführt.

Graphit

Abb. 5-10 zeigt das Cyclovoltammogramm einer laserstrukturierten (LS) Graphitelektrode, dessen genereller Verlauf mit Daten aus der Literatur übereinstimmt [44]. Die Spannungslagen der Stromextrema weichen allerdings etwas von den Literaturdaten ab, da von Levi und Aurbach [44] eine höhere Abtastrate, eine andere Zusammensetzung der Elektroden und ein anderes Messsystem verwendet wurden. Im Cyclovoltammogramm ist zu erkennen, dass die Lithiuminterkalation in Graphitschichten bei Spannungen kleiner als 0,22 V erfolgt und der Extraktionsprozess der Li-Ionen bis 0,25 V abgeschlossen ist. Das Cyclovoltammogramm der Graphitelektrode liefert grundlegende Informationen zur Interpretation der Messdaten für das Silizium-Graphit-Mischsystem.

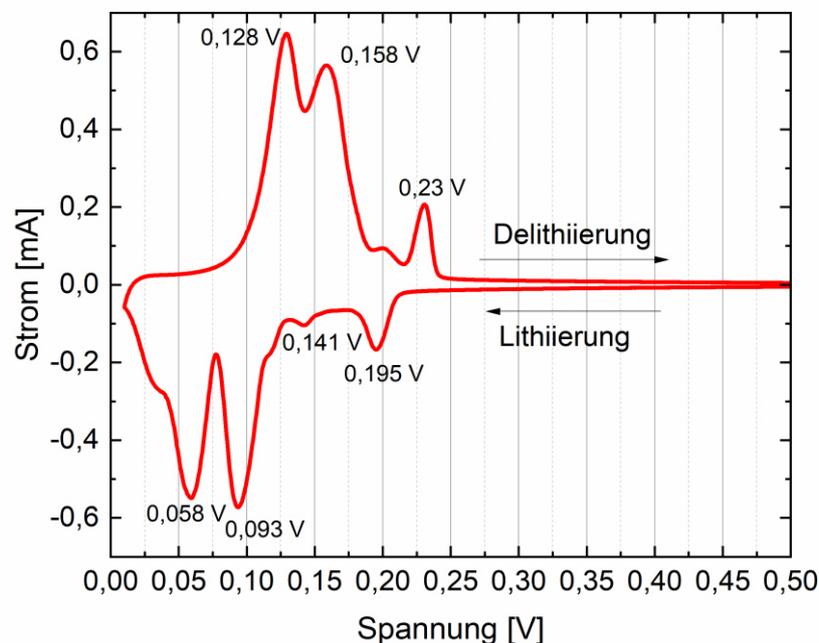


Abb. 5-10: Cyclovoltammogramm einer Halbzelle mit laserstrukturierter Graphitelektrode aus dem dritten Zyklus (Abtastrate: 10 $\mu\text{V/s}$) [179].

5. Ergebnisse und Diskussion

Silizium

Nach dem Zellbau wurde die Cyclovoltammetrie ohne Formierung an Zellen mit strukturierten Elektroden (LS-Zellen) und unstrukturierten Elektroden (Referenzzellen) in den Spannungsfenstern von 0,05 V bis 1,5 V und 0,01 V bis 1,5 V durchgeführt. Die Si-Elektrode (Rezept 3 in Tabelle 4-2) ist $25 \pm 3 \mu\text{m}$ dick und hat eine Flächenkapazität von $2,42 \pm 0,26 \text{ mAh/cm}^2$. Während der ersten Lithiierung ist ein kathodisches Stromextremum, unabhängig von den Zelltypen, nahe einer Spannung von 0,05 V zu verzeichnen (Abb. B 1 b im Anhang B). Reyes Jiménez et al. [66] berichten, dass an Zellen mit dünner, amorpher Siliziumschicht ein Stromextremum bei 0,28 V auftritt. Die Bildung der SEI-Schicht ist für das Extremum verantwortlich. Da sich im ersten Zyklus kristallines Silizium in amorphes Li_xSi umwandelt und dabei eine SEI-Schicht ausgebildet wird, sind keine charakteristischen Stromextrema für das Silizium zu erkennen. Ab dem zweiten Zyklus fand die Lithiierung des amorphen Siliziums statt und es konnten alle materialspezifischen Stromextrema im Cyclovoltammogramm verzeichnet werden. Die Ergebnisse der LS- und Referenzzellen aus dem dritten Zyklus sind in Abb. 5-11 mittels eines normalisierten Stroms I_{Norm} ($I_{Norm} = \text{gemessener Strom} / \text{Masse der Aktivmaterialien}$) als Funktion des Spannungsverlaufs dargestellt. Reyes Jiménez et al. [66] haben ein vergleichbares Cyclovoltammogramm von Halbzellen mit Si-Dünnschichten erhalten. Auf der kathodischen Seite ist zu erkennen, dass der Legierungsprozess des Siliziums ab 0,3 V stattfindet. Für die LS-Zellen (Abb. 5-11 a) zeigen sich ab dem zweiten Zyklus während der kathodischen Reaktion (Lithiierung) zwei breite Stromextrema (**a** und **b**) jeweils bei 0,23 V und 0,075 V. Ein Nebenextremum **a'** wurde wie von Datta und Kumta [70] bei 0,28 V detektiert und markiert die Entstehung der P-I-Phase (a-LiSi). Schließlich trat der Phasenübergang von P-I zu P-II ($\text{a-Li}_7\text{Si}_3$) bei 0,23 V auf. Das zweite breite Stromminimum bei 0,075 V ist der Bildung der P-III-Phase ($\text{a-Li}_{3,16}\text{Si}$) zuzuordnen. Während der Lithiierung ist im Cyclovoltammogramm bis 0,05 V kein unterschiedlicher Stromverlauf für die LS-Zellen zu beobachten. Die amorphe Phase $\text{a-Li}_{3,5}\text{Si}$ bildete sich am Ende der Lithiierung [69]. Wurde die LS-Zelle bis 0,01 V lithiiert, konnte ein Stromminimum **c** bei 0,01 V detektiert werden, was auf die Entstehung der kristallinen Phase $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ hindeutet. Die Lage der Spannungen der Stromminima **c** und **a** weichen allerdings von den Angaben aus [66, 70, 189] ab.

5. Ergebnisse und Diskussion

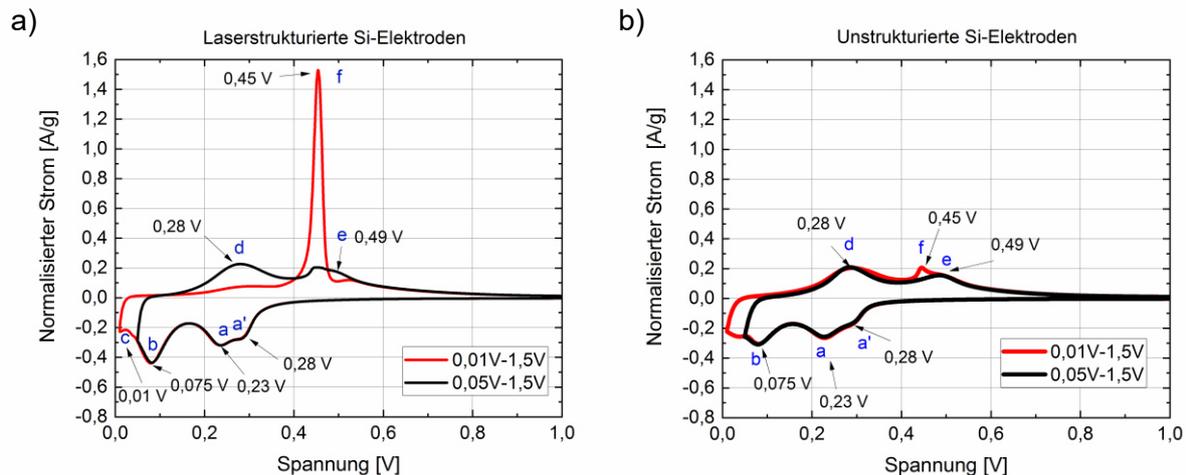


Abb. 5-11: Cyclovoltammogramme des dritten Zyklus von Zellen mit verschiedenen Si-Elektroden für unterschiedliche Spannungsfenster: a) Zellen mit strukturierten Si-Elektroden und b) Zellen mit unstrukturierten Si-Elektroden (Abtastrate: 10 $\mu\text{V/s}$) [184].

In der Literatur [64, 69, 190, 191] wurde ein breiter Bereich von Spannungen (0,03 V – 0,08 V) genannt, oberhalb derer sich die kristalline Phase $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ nicht bildet. Hatchard und Dahn [190] berichten, dass amorphe Si-Schichten unter 0,03 V kristallisieren und sich $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ nicht bildet, wenn die Schichtdicke größer als 2,5 μm ist.

Anhand der CV-Untersuchung (Abb. 5-11 a im Vergleich mit Abb. 5-11 b) ist zu erkennen, dass die untere Abschaltspannung nicht der einzige Faktor bei der Entstehung der kristallinen Phase ist. Die mechanischen Spannungen innerhalb der Elektroden beeinflussen die elektrochemische Reaktion, insbesondere während der Lithiierung. Die maximale Volumenausdehnung von Siliziumpartikeln erreicht bis zu 300 % [65]. Die Volumenausdehnung verursacht eine Druckspannung innerhalb der Elektroden und reduziert zugleich deren Porosität. Kumar et al. [192] haben die sich ausbildende Druckspannung in einer Si-basierten Kompositelektrode mit verschiedenen Siliziumanteilen gemessen. Maximale Werte von ~ 35 MPa und ~ 100 MPa wurden an den Kompositelektroden mit jeweils 20 Masse-% und 60 Masse-% Si-Nanopartikeln ermittelt. Für die Cyclovoltammetrie dieser Arbeit wurde die Si-Kompositelektrode (40 Masse-% Si) mit einer Schichtdicke von 25 ± 3 μm verwendet, welche 10 – 20 μm dicker ist, als die Elektroden von Kumar et al. [192]. Unter gleichen Messbedingungen konnte sich $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ effektiv und vollständig in laserstrukturierten Elektroden ausbilden, was sich durch das höhere Strommaximum **f** bei 0,45 V nachweisen lässt. Dieses charakteristische Strommaximum kann als Indikator dafür dienen, ob Silizium vollständig lithiiert wurde. Allerdings wurde die Ausbildung der kristallinen Phase $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ in der Referenzelektrode ohne Laserstrukturierung (Abb. 5-11 b) bei einer Spannung von 0,01 V unterdrückt. Die durchgeführten CV-Untersuchungen weisen darauf hin, dass Druckspannungen das elektrochemische Potential verringern [107].

Abgesehen davon, weisen die Referenzelektroden im Cyclovoltammogramm eine stärkere Hysterese auf, d. h. wenn in der Cyclovoltammetrie von der negativen Abtastrate (Reduktion) auf die positive Abtastrate (Oxidation) umgeschaltet wird, dann wird zunächst noch ein

5. Ergebnisse und Diskussion

negativer Strom detektiert. Dies ist auch auf das durch die mechanische Druckspannung verringerte elektrochemische Potential zurückzuführen. Die 3D-Elektrodenarchitektur kann die resultierende Spannung während der elektrochemischen Reaktion reduzieren und damit die Diffusionskinetik der Lithium-Ionen in der Elektrode verbessern. Daher ist der beschriebene Hystereseeffekt bei Verwendung von Referenzzellen ausgeprägter als bei LS-Zellen.

Allerdings weichen die Lagen der entsprechenden Spannungen der kathodischen Strommaxima ($U < 0,02 \text{ V}$) etwas von den Angaben aus der Literatur ab. Da die Cyclovoltammetrie, im Vergleich zu Gleichgewichtstitrationsverfahren [65], ein Ungleichgewichtsmessverfahren ist, hängen die detektierten Stromextrema und die entsprechenden Spannungen wesentlich von den Aktivmaterialien, der Schichtdicke, der Diffusionskinetik, dem Messgerät und der Abtastrate ab.

Silizium-Graphit

Abb. 5-12 a stellt die Cyclovoltammogramme der Zellen mit Si/C-Elektroden denen mit Graphitelektrode im Spannungsfenster von 0,01 V – 1,5 V gegenüber. Die Si/C-Elektrode mit einer Schichtdicke von $75 \pm 3 \mu\text{m}$ wurde nach Rezept 8 in Tabelle 4-2 hergestellt. Unterhalb der Spannung von 0,2 V überlappen sich die Stromextrema von Silizium und Graphit. Die Stromextrema **a** und **a'** von Silizium konnten deutlich nachgewiesen werden. Analog zu den Si-Elektroden ist das Strommaximum von Zellen mit strukturierten Elektroden bei 0,45 V deutlich zu erkennen. Jedoch zeigt sich das anodische Stromextremum **d** bei 0,3 V unabhängig davon, ob die Elektroden strukturiert oder unstrukturiert sind. Dies weist darauf hin, dass $a\text{-Li}_x\text{Si}_y$ und $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ möglicherweise am Ende des Lithiierungsprozesses in den laserstrukturierten Elektroden koexistieren. Im Vergleich zu Si-Elektroden (40 Masse-% Silizium) ohne Graphit beträgt der Anteil der Aktivmaterialien in Si/C-Elektroden 80 Masse-%. Die infolge der Volumenausdehnung auftretenden mechanischen Druckspannungen in den Si/C-Elektroden ließen sich bei niedriger elektrischer Spannung durch den Einsatz laserstrukturierter Elektroden nicht vollständig vermeiden. Daher ist das breite Stromextremum **d** bei Verwendung der LS-Elektroden noch zu erkennen.

5. Ergebnisse und Diskussion

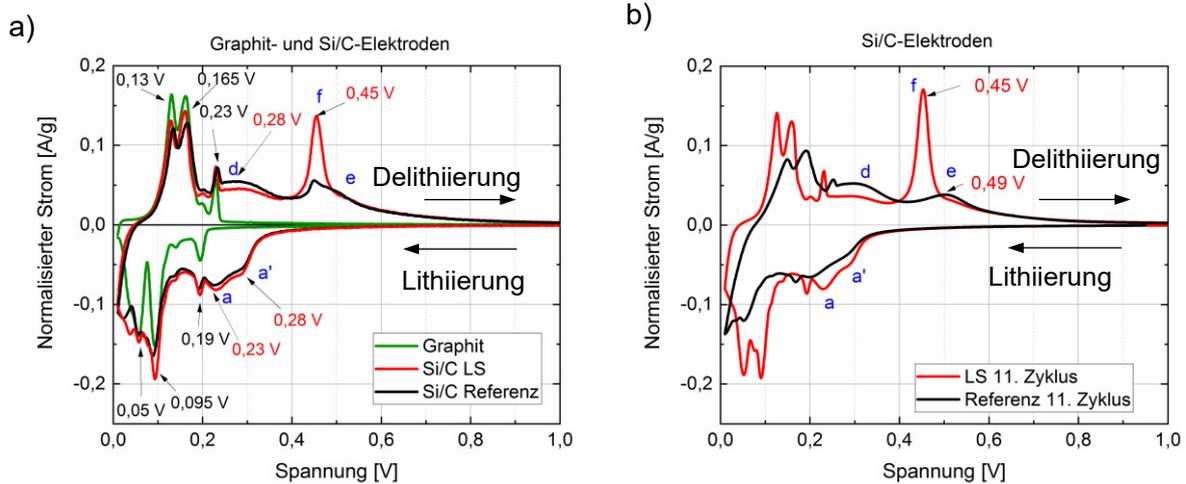


Abb. 5-12: Cyclovoltammogramme von Zellen mit Graphit- und Si/C-Elektroden: a) Cyclovoltammogramme des dritten Zyklus von Zellen mit un-/strukturierten Si/C-Elektroden (20 Masse-% Silizium, 60 Masse-% Graphit) im Vergleich zu denen von Graphitelektroden und b) Cyclovoltammogramme des elften Zyklus der Zellen mit un-/strukturierten Si/C-Elektroden (Spannungsbereich: 0,01 V – 1,5 V, Abtastrate: 10 $\mu\text{V/s}$) [158].

Die Cyclovoltammetrie wurde anschließend an den gleichen Zellen mit erhöhten Abtastraten und schlussendlich mit einer reduzierten Abtastrate von 10 $\mu\text{V/s}$ durchgeführt. Mit zunehmender Abtastrate verschieben sich die Stromextrema der LS-Zellen zur Reaktionsrichtung (Pfeilrichtung, Abb. 5-13). Die Stromextrema der Reaktionen von Silizium und Graphit überlappen sich und können nicht voneinander unterschieden werden. Die Stromextrema **d** und **e** steigen mit der Abtastrate, während gleichzeitig das charakteristische Maximum **f** abflacht. Bei Zellen mit unstrukturierten Elektroden (siehe Abb. B 2 im Anhang B) ist der Effekt deutlich ausgeprägt, da der Lithiumionentransport auch durch die Elektrodengeometrie und durch mechanische Druckspannungen beeinflusst wird. Mit einer Abtastrate von 50 $\mu\text{V/s}$ ist das Stromextremum bei **f** für LS-Zellen nicht mehr zu detektieren.

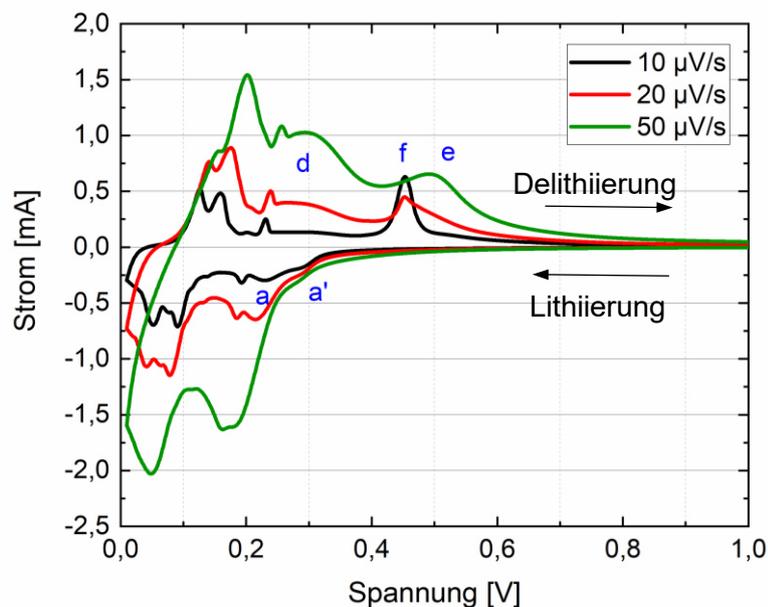


Abb. 5-13: Cyclovoltammogramme einer Zelle mit strukturierter Si/C-Elektrode bei verschiedenen Abtastraten.

5. Ergebnisse und Diskussion

Schließlich wurde die Cyclovoltammetrie mit niedrigerer Abtaste von $10 \mu\text{V/s}$ erneut durchgeführt, um mögliche Phasenänderungen oder eine Zelldegradation festzustellen. Die Cyclovoltammogramme der LS-Zellen (Abb. 5-12 b) zeigen beim elften Zyklus die gleichen Stromextrema wie beim dritten Zyklus. Dies deutet darauf hin, dass keine merkliche Zelldegradation während der Messung der LS-Elektroden stattgefunden hat. Die Stromextrema der Referenzzelle sind, im Vergleich zu denen beim dritten Zyklus, nach zehn Zyklen reduziert und in die jeweiligen Reaktionsrichtungen (Pfeilrichtungen) verschoben. Eine signifikante Zelldegradation mit einer Reduzierung der Kapazität der Referenzelektroden ist erfolgt. Die in Reaktionsrichtung verschobenen Stromextrema und die reduzierte Kapazität weisen darauf hin, dass die elektrochemische Reaktion in gealterten Zellen mit einer höheren Aktivierungsenergie erfolgt und die Zelldegradation die Bildung der kristallinen Phase hemmt.

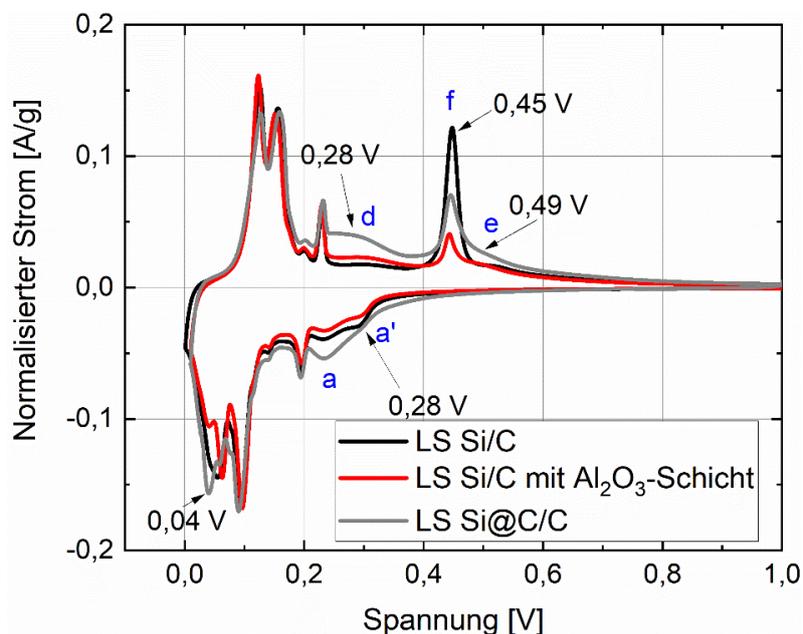


Abb. 5-14: Cyclovoltammogramme des dritten Zyklus der Zellen mit verschiedenen Arten von strukturierten Si/C-Elektroden (Abtaste: $10 \mu\text{V/s}$, Si@C: kohlenstoffbeschichtete Siliziumpartikel).

Chemische Modifikationen der Elektrodenoberfläche oder der einzelnen Partikel können die Reaktionsprodukte des Legierungsprozesses beeinflussen. Um diesen Aspekt zu untersuchen, wurde eine Al_2O_3 -Schicht (5 nm dick) mittels Atomlagenabscheidung auf den Oberflächen der strukturierten Si/C-Elektroden (Abb. 4-6) hergestellt. Die konkrete Beschreibung des Beschichtungsprozesses ist Kapitel 4.3.7 zu entnehmen. Zur Vermeidung der Oxidation von Siliziumpartikeln ist der Einsatz kohlenstoffbeschichteter Siliziumpartikel von großem Interesse. Dadurch wird sowohl die elektrische Leitfähigkeit verbessert, als auch die Kapazität gesteigert. Die Cyclovoltammogramme der LS-Zellen mit chemisch modifizierten Elektroden sind in Abb. 5-14 dargestellt. Alle zu untersuchenden Si/C-Elektroden setzen sich aus 10 Masse-% Silizium, 70 Masse-% Graphit (siehe Tabelle 4-2) zusammen. Bei kohlenstoff- und ALD-beschichteten Si-Partikeln bzw. Elektroden ist kein zusätzliches Stromextremum im Cyclovoltammogramm zu erkennen. Die dünne Al_2O_3 -Schicht auf der Elektrodenoberfläche und die Kohlenstofflage auf den Partikeln können die Bildung von $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ unterdrücken. Das

5. Ergebnisse und Diskussion

hat zur Folge, dass das Stromextremum f von Zellen mit modifizierten Elektroden niedriger als das der Elektroden ohne passivierende Beschichtung ist.

Zusammenfassend weisen die erhaltenen Ergebnisse der Cyclovoltammogramme darauf hin, dass aufgrund der vergrößerten aktiven Oberfläche der laserstrukturierten Elektroden die Si-Li-Legierungsbildung bzw. deren Auflösung mit erhöhter Abtastrate ($> 10 \mu\text{V/s}$) erheblich erleichtert werden. Dies ist auf eine verringerte Diffusionsüberspannung entlang der Elektrodenoberfläche zurückzuführen. Außerdem erscheint es plausibel, dass bei einer vergrößerten aktiven Oberfläche – also bei 3D-Elektroden – der Anteil an verbleibenden Siliziden während der Delithierung insgesamt kleiner ist, insbesondere bei hohen C-Raten. Anhand der Cyclovoltammetrie konnte erstmals nachgewiesen werden, dass die untere Abschaltspannung nicht der einzige bestimmende Faktor für die Bildung der kristallinen Phase ist. **Die mechanische Druckspannung innerhalb der Elektroden hemmt den Lithierungsprozess und die Bildung des Endproduktes $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$. Letztendlich führt dieser Druck in den Halbzellen zu einer Reduzierung der praktischen Kapazität von siliziumbasierten Anodenmaterialien.** Die kristalline Phase kann sich demnach unter Einhaltung folgender Bedingungen ausbilden:

- Die untere Abschaltspannung ist kleiner als 0,06 V.
- Bei der Lithierung wird eine kleine C-Rate verwendet ($< C/10$).
- Es liegt eine durch z. B. Laserablation erzeugte hohe Mikroporosität ($> 70 \%$) vor, um einer Volumenausdehnung während der Lithierung ausreichenden Raum zu bieten und damit das Anwachsen intrinsischer Druckspannungen zu vermeiden bzw. zu reduzieren.

5.2.2. Zyklfestigkeit und Lebensdauer der Zellen

In diesem Kapitel werden die Zyklfestigkeit und die Lebensdauer von Zellen mit unstrukturierten und laserstrukturierten Elektrodenmaterialien (Graphit und Si/C) untersucht und bewertet. Hierzu wurden sowohl Halbzellen im Knopfzellen-Format als auch Vollzellen im Pouch-Zellen-Format verwendet.

Halbzelle mit Graphitelektroden

Zunächst wurden Graphitelektroden nach Rezept 1 (Tabelle 4-2) hergestellt und untersucht. Zellen mit unstrukturierten und strukturierten Graphitelektroden dienen als Referenzsysteme, um grundlegende elektrochemische Informationen zu erhalten. Diese Informationen werden zu elektrochemischen Daten von Zellen, welche mit Silizium- und Silizium-Graphit-Elektroden erzielt werden, in Bezug gesetzt. Nach der Formierung wurden die Zellen mit unstrukturierten Graphitelektroden nach dem CCCV-Messverfahren zyklisiert. Die C-Rate wurde ausgehend von C/10 sukzessiv auf 3C erhöht und anschließend zur Untersuchung der Zelldegradation wieder auf C/5 verringert. Die Zellen mit einer Elektrodenschichtdicke von ungefähr $55 \mu\text{m}$ erreichten eine stabile spezifische Entladekapazität von 340 mAh/g (bezogen auf die Masse

5. Ergebnisse und Diskussion

des aktiven Materials) bis zu einer C-Rate von 2C. Ein Kapazitätsverlust wurde erst ab einer C-Rate von 3C beobachtet (Abb. 5-15 a, schwarze Kurve). Mit zunehmender Schichtdicke verschob sich die C-Rate, oberhalb derer die Kapazität abfällt, zu kleineren Werten. Wie in Abb. 5-15 a dargestellt, verloren die Zellen mit unstrukturierter Graphitelektrode, die eine Schichtdicke von etwa 75 μm aufwies, ab einer C-Rate von 2C bereits signifikant an Kapazität. Bei 3C lag nur noch weniger als die Hälfte der Anfangskapazität vor. Die unterschiedliche Hochstromfähigkeit der Zellen (Abb. 5-15 a) lässt sich auf die unterschiedliche Massenbeladung der Elektroden bzw. der damit verbundenen sich einstellenden Diffusionsüberspannung zurückführen. Abb. 5-15 b stellt die Entladekapazität von Zellen mit unstrukturierten (Referenz) und strukturierten (LS) Elektroden dar, die nach Rezept 2 (Tabelle 4-2) hergestellt wurden und eine vergleichbare Schichtdicke von etwa 75 μm aufwiesen. Gitterstrukturen (Abb. 5-8) mit Abtragtiefen bis zum Stromableiter wurden mit einer Periodizität von 100 μm mittels Ultrakurzpulslaserstrahlung hergestellt. Im Vergleich zu den Ergebnissen von nur mit CMC als Bindermaterial hergestellten Elektroden, weisen Elektroden, die unter Beimischung von SBR hergestellt wurden, eine reduzierte Kapazität bei höherer C-Rate ($> C/5$) auf. SBR als Bindermaterial konnte zwar die mechanische Stabilität der Schichten erhöhen, reduzierte jedoch die Hochstromfähigkeit der Zellen. Die Ergebnisse der Zellen mit strukturierten Elektroden (Schichtdicke von 75 μm) in Abb. 5-15 b deuten darauf hin, dass die Entladekapazität bei höherer C-Rate (bis zu 3C) erfolgreich beibehalten werden konnte. Für alle Typen von Graphitelektroden stieg die Entladekapazität der Zellen unter Anwendung der verringerten C-Rate (C/5) wieder auf die Anfangskapazität. Dies lässt den Schluss zu, dass nach den galvanostatischen Messungen keine signifikante Zelldegradation der Graphitelektroden erfolgte. Der Kapazitätsabfall der Referenzzelle ist ausschließlich auf eine sich ausbildende Diffusionsüberspannung zurückzuführen.

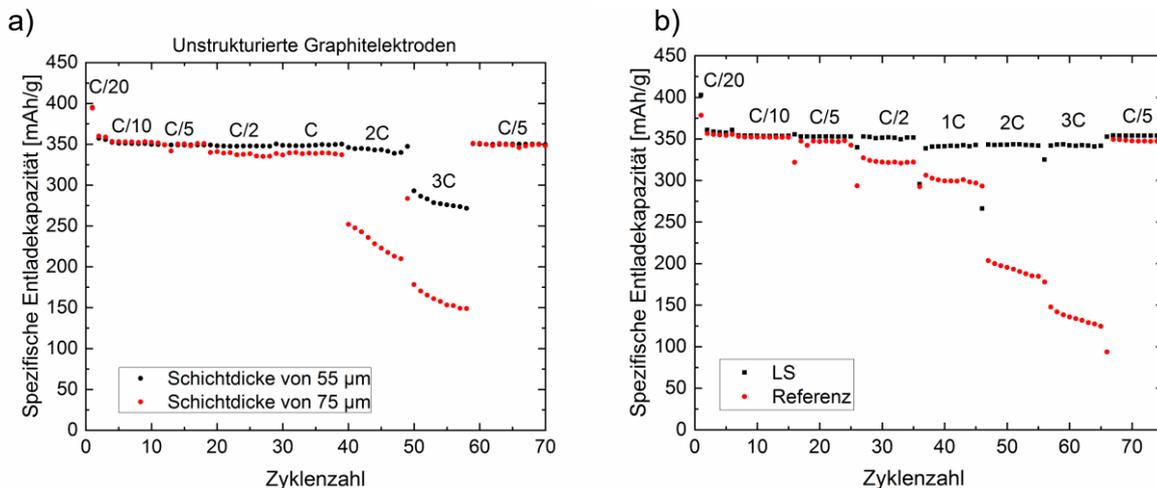


Abb. 5-15: Entladekapazität der Zellen mit verschiedenen Graphitelektroden als Funktion der C-Rate und Zyklenzahl: a) unstrukturierte Graphitelektroden mit Schichtdicken von 55 μm und 75 μm (hergestellt nach Rezept 1 in Tabelle 4-2) und b) strukturierte und unstrukturierte Graphitelektroden mit einer Schichtdicke von 75 μm (hergestellt nach Rezept 2 in Tabelle 4-2).

5. Ergebnisse und Diskussion

Halbzelle mit Silizium-Graphit (Si/C)-Elektroden

Nach der Untersuchung der Graphitelektroden wurden galvanostatische Messungen an verschiedenen Typen von Si/C-Elektroden durchgeführt. Zuvor wurden die Zellen mit Si/C-Elektroden, die einen im Vergleich zum Stand der Technik hohen Anteil von Silizium (20 Masse-%) enthalten, hinsichtlich der Hochstromfähigkeit, Degradation und Lebensdauer untersucht. Die verwendeten Si/C-Elektroden (Rezept 5 in Tabelle 4-2) besitzen eine Schichtdicke von $55 \pm 3 \mu\text{m}$ und eine Flächenkapazität von $3,09 \pm 0,40 \text{ mAh/cm}^2$ (unstrukturierte Elektrode). Der Vergleich der Zyklenfestigkeit und Lebensdauer der Si/C-Elektroden mit der Zyklenfestigkeit der Graphitelektroden ist in Abb. 5-16 dargestellt. Der coulombsche Wirkungsgrad (CE) bezeichnet hierbei das Verhältnis von entnommenen Ladungen zu zuvor eingelagerten Ladungen beim Lade-/Entladevorgang und ist ein Maß für die Degradation bei der elektrochemischen Zyklierung. Während der ersten Lithierung wird eine dünne SEI-Schicht auf der Grenzfläche zwischen flüssigem Elektrolyten und der Oberfläche des Aktivmaterials, bzw. der Silizium- und Graphitpartikel, aufgebaut. Der Prozess wird als Formierung bezeichnet und ist ein entscheidender Schritt bei der Konditionierung von Batterien. Die Größe des verwendeten Stroms und das Ladeverfahren tragen zur Ausbildung einer homogenen SEI-Schicht bei. Die SEI-Schicht beeinflusst maßgeblich das Degradationsverhalten und die elektrochemischen Kenndaten, wie z. B. den inneren Widerstand und den Kapazitätsrückhalt.

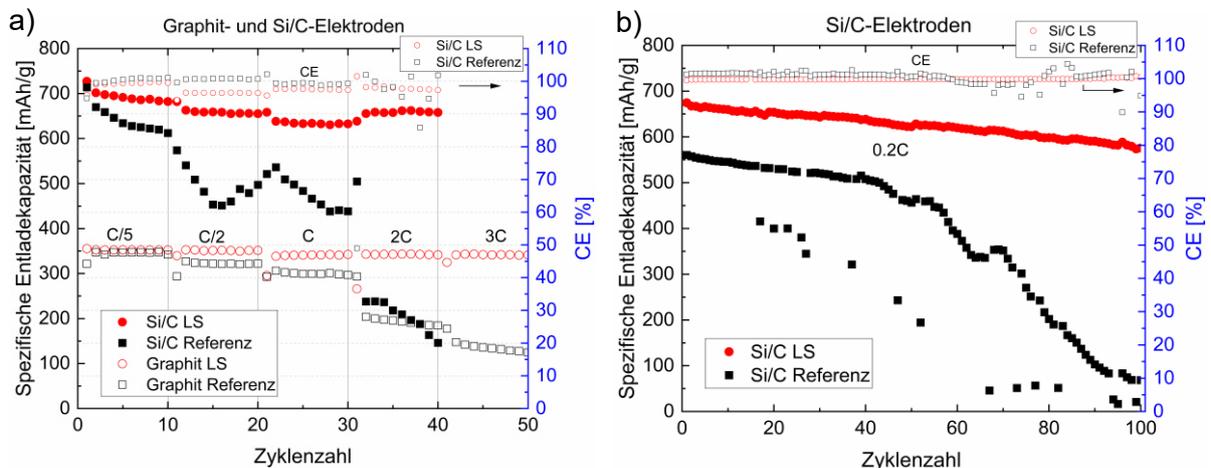


Abb. 5-16: Entladekapazität und coulombscher Wirkungsgrad (CE) von Halbzellen mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden. a) Zyklenfestigkeit von Zellen mit Graphitelektroden und Si/C-Elektroden und b) Langzeittest von Zellen mit unstrukturierten (Referenz) und strukturierten (LS) Silizium-Graphit-Elektroden (20 Masse-% Silizium, 60 Masse-% Graphit) [158].

Die Formierung der Si/C-Elektroden besteht im Vergleich zu der der Graphitelektroden aus fünf Lade- und Entladezyklen mit einem Strom von C/50 (Tabelle 4-4). Für die Si/C-Elektroden betrug der coulombsche Wirkungsgrad im ersten Zyklus ca. 84 %. Die Zellen mit Si/C-Elektroden erreichten nach fünf Zyklen einen CE von nahezu 100 %. In diesem Fall wurde die SEI-Schicht an den Grenzflächen zwischen Elektrolyten und den aktiven Materialien vollständig gebildet. Zellen mit strukturierter Si/C-Elektrode (LS) konnten im Vergleich zu Zellen mit unstrukturierter Elektrode (Referenz) bei unterschiedlichen C-Raten deutlich höhere

5. Ergebnisse und Diskussion

spezifische Kapazitäten aufweisen (Abb. 5-16). Der CE wurde bei verschiedenen C-Raten im Bereich von 96,4 % bis 99,82 % gehalten. Die Si/C-Referenzzellen zeigten coulombsche Wirkungsgrade, die mehr als 100 % betragen konnten. Bei hohen C-Raten (2C) ist eine große Streuung des CE, der um 100 % variiert, zu beobachten. Dieses Ergebnis weist auf eine verstärkte Zelldegradation der Zellen mit unstrukturierten Si/C-Elektroden hin.

Da die Lithierung der Anodenmaterialien dem Ladevorgang einer Vollzelle entspricht, wird der Spannungsverlauf in der Halbzelle während der Lithierung als Funktion der Entladezeit und Kapazität betrachtet. Abb. 5-17 zeigt den Spannungsverlauf von LS- und Referenzzellen mit Si/C-Elektroden bei unterschiedlichen C-Raten.

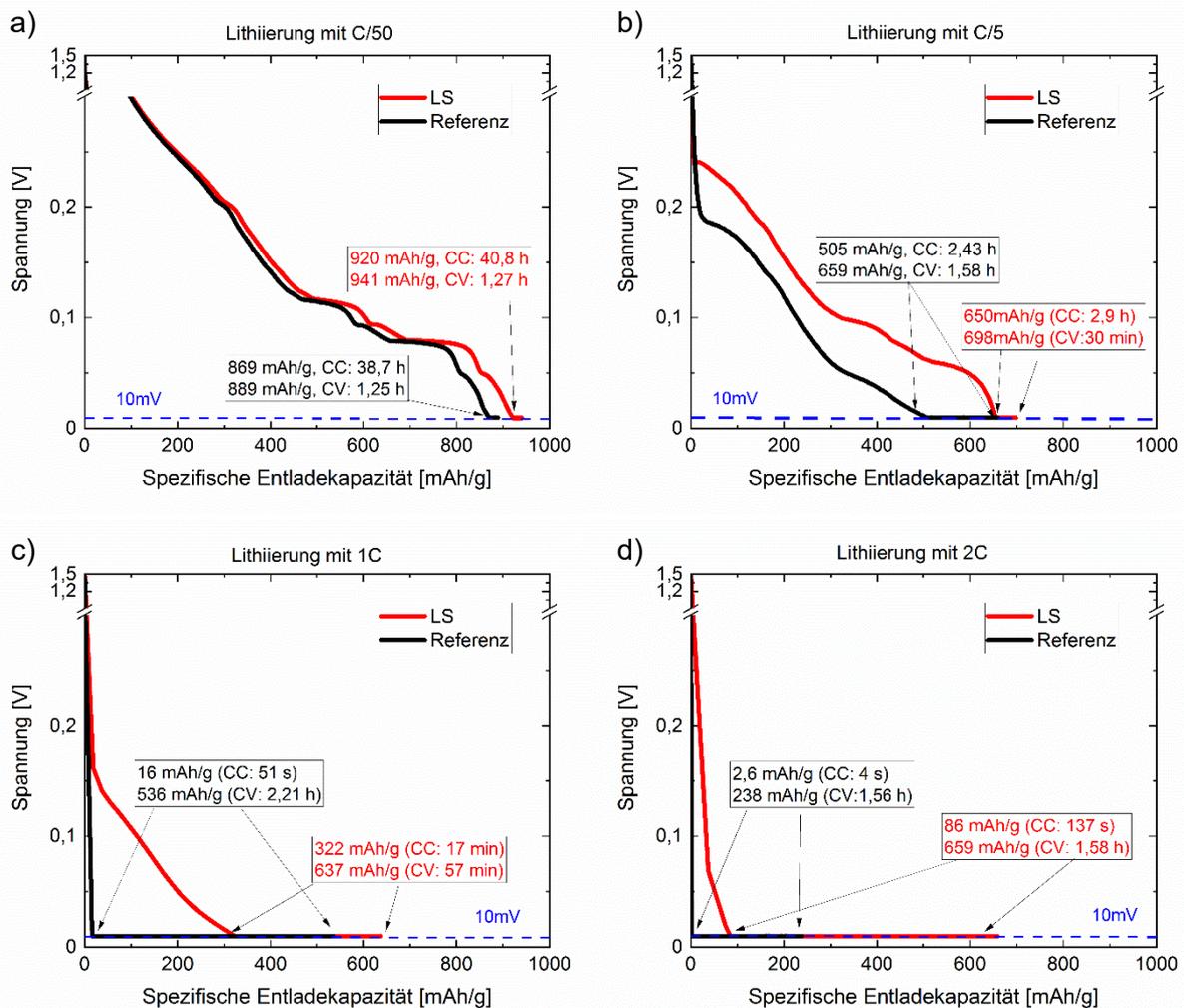


Abb. 5-17: Spannungsabfall der Halbzellen mit unstrukturierten (Referenz) und strukturierten (LS) Si/C-Elektroden (20 Masse-% Silizium, 60 Masse-% Graphit) während der Lithierung mit unterschiedlichen C-Raten als Funktion der spezifischen Entladekapazität: a) C/50, b) C/5, c) 1C und d) 2C.

Die beiden Zelltypen liefern ähnliche Kapazitäten nahe dem theoretischen Wert von 1174 mAh/g, wenn ein kleiner Endladestrom von C/50 verwendet wurde. Die Spannungsverläufe von LS- und Referenzzellen unterscheiden sich ab einer Rate von C/5. Mit C/5 konnte die Zelle mit strukturierten Elektroden im CC-Schritt eine spezifische Kapazität von etwa 650 mAh/g erreichen (Referenz: 505 mAh/g). Bei 1C sank die Spannung der

5. Ergebnisse und Diskussion

Referenzzelle innerhalb einer Minute bis zur Abschaltspannung von 0,01 V ab. Jedoch erreichte die LS-Zelle im CC-Schritt innerhalb von 17 Minuten eine Kapazität von 322 mAh/g (Referenzzelle: 16 mAh/g). Im CV-Schritt stieg die Kapazität der LS-Zellen bis auf 637 mAh/g. Die gesamte Entladedauer der LS-Zelle betrug 74 Minuten. Im Vergleich dazu hat der CV-Schritt der Referenzzelle 2,21 Stunden gedauert.

Der schnelle Spannungsabfall innerhalb weniger Sekunden (Abb. 5-17 c und d) weist auf den Einfluss einer bei hohen C-Raten zunehmenden Diffusionsüberspannung hin. Diese bildet sich aufgrund der an der Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Aktivmaterial kinetisch limitierten Diffusion der Lithium-Ionen in das Aktivmaterial und einer sich aufbauenden Helmholtz-Doppelschicht. Im CV-Schritt diffundieren die Li-Ionen aufgrund des angelegten elektrischen Feldes weiterhin an die Grenzfläche. Für die unstrukturierten Elektroden befindet sich der vollständig lithiierte Bereich hauptsächlich an der Oberfläche der Elektroden. Diese Schicht, mit hoher Lithiumkonzentration, kann eine Barriere für die Lithiumionendiffusion darstellen und eine weitere Diffusion in tiefere Lagen der Elektrode bis hin zum Stromableiter verhindern. Die höhere Entladekapazität von LS-Zellen im CC-Entladeschritt deutet auf einen verbesserten Ladungsdurchtritt, einen verbesserten Lithiumionentransport im flüssigen Elektrolyt, aufgrund einer vergrößerten aktiven Grenzfläche, sowie auf eine insgesamt reduzierte Diffusionsüberspannung hin. Außerdem bieten die von der Laserstrahlung erzeugten Kanäle zusätzliche Freiräume für die Volumenausdehnung und ermöglichen damit eine vollständige Lithiierung im CV-Schritt. Abgesehen davon, lässt sich eine Unterdrückung der Lithiierung durch eine reduzierte mechanische Druckspannung innerhalb der Elektroden vermeiden. Daher zeigten die LS-Zellen im Vergleich zu den Referenzzellen eine verbesserte Hochstromfähigkeit. Allerdings dauerte der CC-Entladeschritt der LS-Zelle bei 2C nur 137 s. Die gesamte Lithiierung dauerte mit dem CCCV-Verfahren insgesamt ca. 1,6 Stunden, was wesentlich länger als die theoretische Dauer von 30 Minuten ist.

Aus den oben genannten Gründen wurden die Zellen im Ratentest lediglich bis 2C bzw. 3C beansprucht. Das Ansteigen der Diffusionsüberspannung bei hoher C-Rate ($> 1C$) konnte durch Laserstrukturierung nicht vollständig vermieden werden. Die gesamte Lithierungszeit hängt vom Siliziumanteil, der Schichtdicke und dem Ladestrom ab. Da bei geringer C-Rate die beiden Zelltypen eine gute Zyklenstabilität hinsichtlich des CE und der Entladekapazität aufwiesen, wurden die Zellen nach dem Ratentest für weitere 100 Zyklen mit C/5 beansprucht, um eine mögliche Zelldegradation nachweisen zu können.

Eine Degradation der Referenzzelle wurde bei sukzessiv erhöhten C-Raten bis 2C durch den Verbrauch des Elektrolyten, die verstärkt irreversible Reaktion (verbliebendes Produkt von Li_xSi -Legierung) und die mechanischen Spannungen beschleunigt. Eine deutliche Kapazitätsabnahme der Referenzzelle (550 mAh/g) ist direkt nach dem Ratentest zu beobachten (Abb. 5-16 b). Der Betrieb der Referenzzelle während des gesamten galvanostatischen Zyklus war instabil. Der Verlauf der Kapazitätsdaten korreliert gut mit der starken Streuung des coulombschen Wirkungsgrads im Langzeittest. Nach ca. 60 Zyklen sank die Kapazität der Referenzzelle signifikant und ihre Lebensdauer lag unterhalb von 100 Zyklen. Im Gegensatz dazu, konnte die LS-Zelle nach dem Ratentest eine Kapazität von etwa

5. Ergebnisse und Diskussion

680 mAh/g (Abb. 5-16 b) liefern, welche nur leicht von der Anfangskapazität von 690 mAh/g (Abb. 5-16 b) abweicht. Die LS-Zellen weisen innerhalb der 100 Zyklen eine deutlich verbesserte Kapazitätsstabilität und einen deutlich verbesserten Kapazitätsrückhalt auf. Jedoch ist eine Kapazitätsabnahme von 0,86 mAh/g pro Zyklus im Langzeittest zu beobachten. Der CE der LS-Zelle lag bei 99,8 %, während für die Referenzzelle Werte oberhalb von 100 % ermittelt wurden. Wie in Kapitel 3.1.2 erwähnt, kann die kristalline Phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ nicht vollständig delithiert werden. Eine Abweichung des CE um 0,2 % könnte ein Indiz für diese irreversible Reaktion sein. Der hohe CE der Referenzzellen steht in Korrelation mit der Kapazitätsabnahme und könnte auf eine chemische Degradation, wie z. B. Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt [15], mechanische Degradation oder abgelöstes Lithium (*death lithium*) im Elektrolyt, zurückzuführen sein. Der höhere CE ($> 100\%$) weist auf eine verstärkte Degradation innerhalb der Zellen hin und könnte ein spontanes Zellversagen ankündigen. Die erhöhte Menge an irreversiblen Produkten würde den Lithiumionentransport innerhalb der Elektrode erschweren oder sogar blockieren und bei Langzeitmessungen zu einem erheblichen Kapazitätsschwund führen.

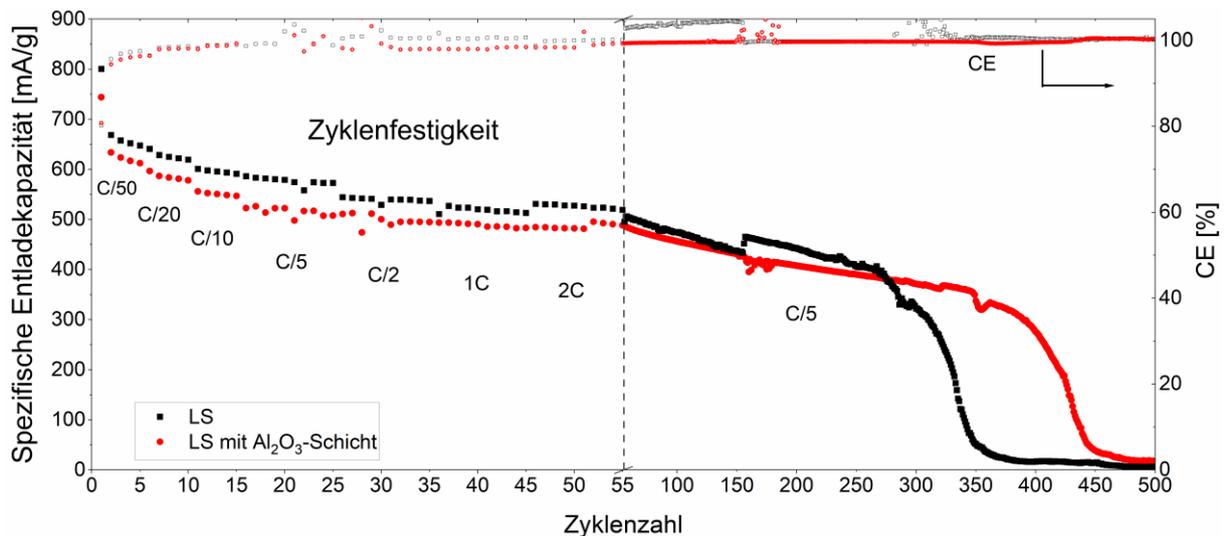


Abb. 5-18: Entladekapazität der laserstrukturierten (LS) Zellen mit und ohne Al₂O₃-Schicht (10 Masse-% Silizium, 70 Masse-% Graphit) im Raten- und Langzeittest.

Durch die freistehenden Strukturen lässt sich die Lithium-Silizium-Legierungsbildung aufgrund der Vermeidung mechanischer Spannungen verbessern und die Menge an irreversiblen Reaktionsprodukten wird reduziert. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die Zelldegradation mit freistehenden Elektrodenstrukturen effektiv verringert wird.

Anhand des Vergleichs von galvanostatischen Messungen an Graphit- und Silizium-Graphit-Elektroden lässt sich erkennen, dass die Beimischung von Silizium den Kapazitätsschwund und die Zelldegradation verursacht sowie die Zelllebensdauer reduziert. Um dem entgegenzuwirken, wurde nachfolgend die Zellperformance von strukturierten Si/C-Elektroden (nach Rezept 8 in Tabelle 4-2) mit reduziertem Si-Anteil (10 Masse-%) und mit ALD-Beschichtung zur Stabilisierung der Si/C-Elektroden (nach Rezept 9) untersucht. Die analysierten Zellen mit unstrukturierten Elektroden wiesen im Vergleich zu den LS-Zellen eine

5. Ergebnisse und Diskussion

reduzierte Entladekapazität auf. Daher sind lediglich die Entladekapazitäten von LS-Zellen mit und ohne ALD-Schicht in Abb. 5-18 dargestellt. Die Verläufe der Kapazität als Funktion der C-Rate und Zyklenzahl beider Zelltypen sind sehr ähnlich. Die LS-Zellen mit ALD-Schicht weisen eine ca. 5 % geringere spezifische Entladekapazität auf, was auf die zusätzliche Al_2O_3 -Passivierung zurückzuführen ist. Mithilfe der Cyclovoltammetrie (Abb. 5-14) ist zu erkennen, dass die ALD-Schicht die Bildung von $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ unterdrückt, was beispielsweise bereits zu einer Kapazitätsabnahme führt. Nach dem Ratentest wurde eine Lebensdaueranalyse mit C/5 durchgeführt. Die LS-Zellen mit ALD-Schicht zeigten hierbei eine verbesserte Zellebensdauer. Ebenso wiesen die LS-Zellen mit ALD-Schicht während des Langzeittests im Vergleich zu denjenigen ohne Beschichtung einen stabileren CE-Wert auf. Die dünne Al_2O_3 -Schicht unterdrückt offenbar Nebenreaktionen an der Mantelfläche, wie z. B. die Zersetzung des Elektrolyten oder eine sukzessive Erneuerung der SEI-Schicht. Ren et al. [180] berichten, dass die Al_2O_3 -Schicht die Si-Oberfläche vor der Reaktion mit Flusssäure (HF) schützt. HF entsteht durch die chemische Reaktion von Wasser, z. B. aus dem Binder, mit dem Lithiumsalz LiPF_6 im Elektrolyten. Das entstehende HF greift Silizium an und führt zur Rissbildung an der Si-Oberfläche. Eine Al_2O_3 -Schicht auf der Si-Elektrodenoberfläche kann diese unerwünschte Reaktion vermeiden und dadurch den Kapazitätsrückhalt verbessern.

Zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften der Si/C-Elektroden wurde hauptsächlich das Knopfzellendesign in Halbzellen verwendet. Eine Knopfzelle hat den Vorteil, dass sie im Vergleich zur Herstellung von Pouch-Zellen weniger Elektrodenmaterialien benötigt sowie schneller gefertigt werden kann. Allerdings kann die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus Versuchen mit Knopfzellen einerseits durch die individuelle händische Arbeit im Rahmen der Zellfertigung (Kapitel 5.5) stark beeinflusst werden. Andererseits könnten aufgrund einer kleineren Elektrodenfläche ($113,04 \text{ mm}^2$) verstärkt Kanteneffekte, z. B. durch eine inhomogene Druckverteilung und Lithiumabscheidungen im Randbereich, in der Halbzelle auftreten. Bridgewater et al. [193] haben die Batterieleistung in verschiedenen Zellformaten, Knopfzellen sowie ein- und mehrlagige Pouch-Zellen, unter Verwendung gleicher Elektrodenmaterialien untersucht. Die Knopfzelle weist einen schnelleren Kapazitätsverlust auf, welcher auf den mechanischen Druck der Feder zurückzuführen ist. Aufgrund der durchgeführten Experimente konnte festgestellt werden, dass insbesondere die Zellen mit unstrukturierten Si/C-Elektroden eine geringe Zyklenstabilität und zum Teil hohe Ausschussquote von 50 % aufwiesen. Kapitel 5.2.1 ist zu entnehmen, dass die mechanischen Druckspannungen den vollständigen Lithiierungsprozess einschränken. Eine verbesserte Zyklenstabilität sowie ein vergrößerter Kapazitätsrückhalt sind im Pouch-Zellen-Format ohne zusätzliche Druckspannungen des Gehäuses auf die Elektroden zu erwarten. Schließlich wurden Vollzellen im Pouch-Zellen-Format hergestellt, um die elektrochemischen Eigenschaften, die Hochstromfähigkeit, die Zyklenstabilität sowie die Zellebensdauer vollständig zu charakterisieren.

Vollzelle

Insgesamt wurden vier verschiedene Typen von Vollzellen im Pouch-Zellen-Format gebaut, deren Elektrodenparameter Tabelle 4-3 zu entnehmen sind. Die Vollzellen (Typ 1) mit

5. Ergebnisse und Diskussion

NMC622-Kathode (Schichtdicke $67 \pm 3 \mu\text{m}$) und Graphit als Anode dienen als Referenz und liefern Basisinformationen über NMC622 als Kathodenmaterial. Drei Typen von Vollzellen wurden mit Si/C-Elektroden assembliert und nach dem Zyklusprotokoll in Tabelle 4-6 zyklisiert. Das berechnete Verhältnis zwischen der Kapazität der Anode und der der Kathode („Zellbalancierung“) aller Zelltypen liegt im Bereich von 1,25 bis 1,3. Insgesamt wurden drei identische Pouch-Zellen für jeden Zelltyp gebaut und analysiert. Die Angaben zur Kapazität und C-Rate der Pouch-Zellen beziehen sich auf die Kathode. In Abb. 5-19 sind die durchschnittlichen Entladekapazitäten und CE-Werte von jeweils drei Zellen dargestellt. Die Formierung wurde mit C/20 für drei Zyklen durchgeführt. Der CE-Wert und die Entladekapazität während der Formierung sind in Abb. 5-19 a dargestellt. Durch die Bildung der SEI-Schicht, bzw. die Zersetzung des Elektrolyten, entstand Formierungsgas. Nach der Formierung war daher ein Entgasungsprozess erforderlich. Die Zellen wurden hierzu in der Handschuhbox geöffnet und entgast. Anschließend wurden die Zellen erneut zugeschweißt und für die weiteren Messungen bereitgestellt.

Die Referenzzelle mit Graphitelektrode (Typ 1) lieferte eine maximale Entladekapazität von 166 mAh/g und eine Ladekapazität von 192 mAh/g. Es ergibt sich ein CE-Wert von 86,2 % im ersten Zyklus. Der CE-Wert wird aus dem Quotienten der Entladekapazität zur vorherigen Ladekapazität berechnet. Die Entladekapazität der Referenzzellen sank mit steigender Zyklenzahl und C-Rate (Abb. 5-19 b). Bei 2C konnten die Referenzzellen eine durchschnittliche Kapazität von über 125 mAh/g liefern, während die Kapazität bei erneuter Zyklisierung mit C/10 bis ca. 150 mAh/g anstieg.

5. Ergebnisse und Diskussion

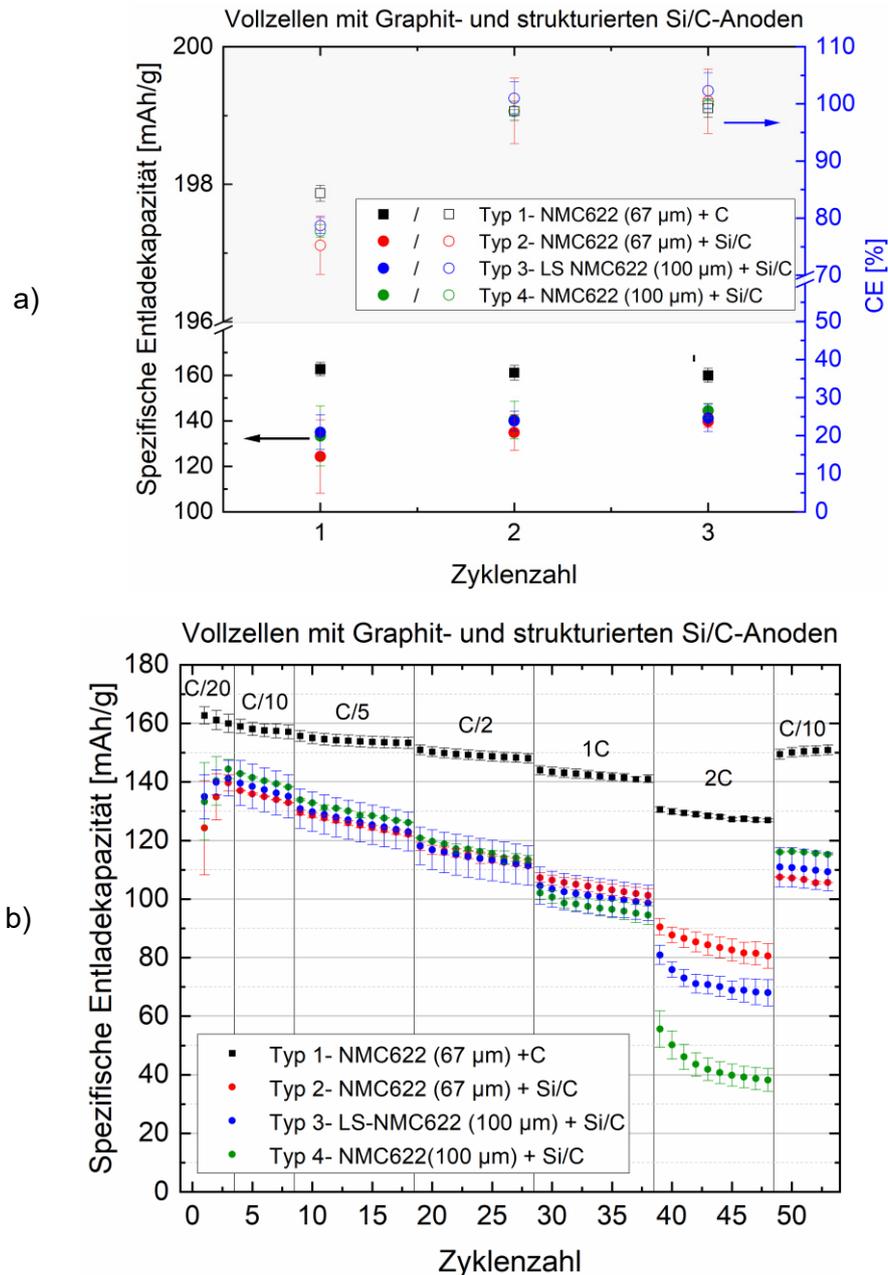


Abb. 5-19: Spezifische Entladekapazität und coulombscher Wirkungsgrad (CE) der Vollzellen (Tabelle 4-3) mit verschiedenen, strukturierten und unstrukturierten NMC622-Kathoden sowie strukturierten Si/C-Elektroden im Vergleich zu denen mit Graphitelektroden im Pouch-Zellen-Format: a) spezifische Entladekapazität und coulombscher Wirkungsgrad (CE) während der Formierung und b) spezifische Entladekapazität der Vollzellen als Funktion der C-Rate.

Im Gegensatz dazu, ergaben sich für alle Zellen mit Si/C als Anode geringere CE-Werte im Bereich von ca. 75 % bis 78 % im ersten Zyklus. Während der Formierung stiegen die spezifischen Entladekapazitäten aller Zellen mit Si/C-Elektroden und erreichten ihr Maximum bei ca. 140 mAh/g. Der gleiche Effekt ist bei Si/C-Halbzellen zu beobachten. Die Ladekapazität der Si/C-Halbzelle stieg während der Formierung mit steigendem coulombschem Wirkungsgrad. Dies wurde durch einen reduzierten inneren elektrischen Widerstand (ohmscher Widerstand) der Si/C-Elektroden mit zunehmender Zyklenzahl begründet [194]. Mit steigender C-Rate und Zyklenzahl nahm die Kapazität aller Vollzellen mit Si/C-Elektroden ab.

5. Ergebnisse und Diskussion

Allerdings ist zu erkennen, dass die Zellen Typ 2 mit dünneren Si-Anoden und unstrukturierten Kathoden (Schichtdicke 67 μm) im Vergleich zu anderen Zellen (Typ 3 und Typ 4) mit dickeren Kathoden (Schichtdicke 100 μm) und Si/C-Anoden eine höhere Kapazität aufweisen. Bei 2C ist die Kapazitätsabnahme der Zellen Typ 4 mit dicken, unstrukturierten Kathoden (Schichtdicke 100 μm) und Si/C-Anoden (Schichtdicke 103 μm) deutlich zu beobachten und die durchschnittliche Kapazität beim letzten Zyklus liegt bei $38,2 \pm 7,8 \text{ mAh/g}$. Durch Laserstrukturierung der Kathoden konnte die Kapazität mit $68,0 \pm 9,0 \text{ mAh/g}$ bei 2C im Durchschnitt fast verdoppelt werden. Die Zellen Typ 2 mit dünneren, unstrukturierten Kathoden und Si/C-Anoden weisen unter allen Si/C-Vollzellen die höchste durchschnittliche Kapazität von 81 mAh/g auf. Zur Bestimmung der Zelldegradation nach den Ratentests erfolgten fünf Zyklen mit einem Lade- und Entladestrom von C/10. Die Zellen Typ 4 wiesen eine Kapazität von 115 mAh/g auf, womit sich ein Kapazitätsverlust von 20 % ergibt. Der Kapazitätsverlust der Zellen Typ 3 mit dickeren, strukturierten Kathoden liegt im Vergleich zu Typ 2 mit dünnen Elektroden mit jeweils 23 % und 25 % darüber. Die Zellen Typ 4 mit unstrukturierten Kathoden wiesen die geringste Zelldegradation auf. Es ist zu vermuten, dass sich bei hohen C-Raten, ausgehend von der Elektrodenoberfläche bis zum Stromableiter, ein Lithiumionenkonzentrationsgradient aufbaut, der bei hohen Schichtdicken dafür sorgt, dass das Aktivmaterial der Elektrode im Bereich des Stromableiters nur eingeschränkt an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen kann und damit auch nur einer reduzierten Materialdegradation unterworfen ist. Die Referenzzellen mit Graphitelektroden lieferten eine spezifische Kapazität von 150 mAh/g mit dem geringsten Verlust von nur 6 %.

Alle Zellen lieferten CE-Werte im Bereich von 100 % (Abb. 5-20). Da zwischen den Messungen eine fünfstündige Pause eingelegt wurde, betrugen die CE-Werte des ersten Zyklus weniger als 100 %. Während der fünfstündigen Pause relaxierten die Zellen, d.h. die Überspannung innerhalb der Zellen glich sich aus und die Zellen erreichten einen quasi-thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Je höher die verwendete C-Rate ist, desto größer ist die Überspannung. Der CE-Wert der Zellen Typ 4 im ersten Zyklus mit 2C betrug 48,5 %, was deutlich niedriger als der der anderen Zelltypen ist. Bei einer reduzierten C-Rate von C/10 ergibt sich wiederum ein hoher CE-Wert von ca. 300 % im ersten Zyklus. Dies ist auf einen gehemmten Ladungsdurchtritt und die sich einstellende Zellüberspannung zurückzuführen. Bei einer Entladerate von 2C konnten Lithium-Ionen, die mit C/5 in der Anode eingelagert wurden, nicht vollständig zurück in die Kathode diffundieren und es ergab sich der reduzierte CE-Wert von 48,5 %. Die Ausbildung eines Lithiumkonzentrationsgradienten entlang der Elektroden bis zum Stromableiter ist in diesem Fall zu erwarten. Dieser wird im Kapitel 5.3.2 diskutiert. Die Kapazität sank in den weiteren Zyklen, während der CE-Wert stieg, da der Anode, aufgrund der unvollständigen Entladung im ersten Zyklus, nur eine reduzierte Kapazität für die weiteren Zyklen zur Verfügung stand. Erst bei einem erneuten, geringen Entladestrom von C/10 war es möglich, die ursprünglich in der Anode eingelagerten Lithium-Ionen vollständig in die Kathode zu interkalieren. Dies hatte zur Folge, dass der CE-Wert im ersten Zyklus bei C/10 größer als 100 % war. Die Diffusionsüberspannung ist in diesem Fall bei den Zellen mit unstrukturierten, dicken Kathoden deutlich ausgeprägt. Der stark von 100 % abweichende CE-Wert weist auf

5. Ergebnisse und Diskussion

eine hohe Überspannung und limitierte Lithiumdiffusion aufgrund der langen Transportwege im Kathodenmaterial hin, was sich durch Strukturierung der Kathoden oder Reduzierung der Schichtdicke der Elektroden verbessern lässt.

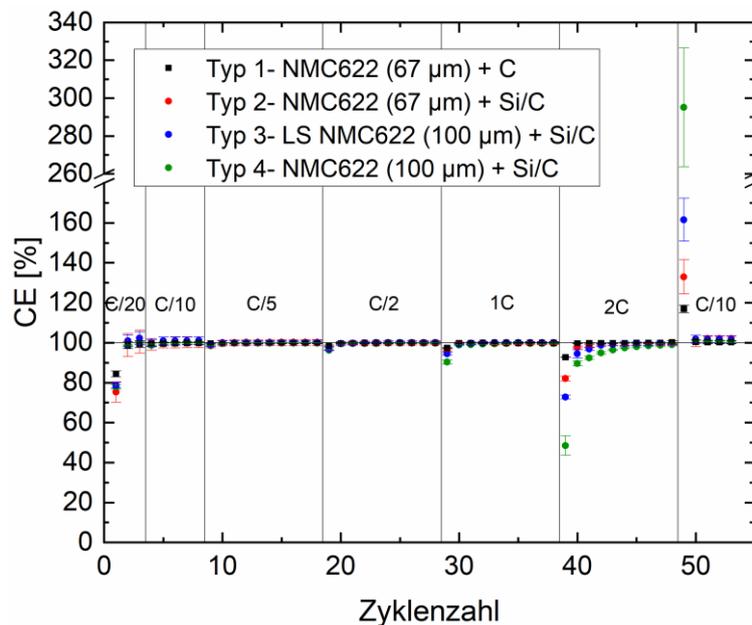


Abb. 5-20: Coulombsche Wirkungsgrade (CE) aller untersuchten Vollzellen als Funktion der Zykluszahl.

Alle Zellen mit Si/C-Elektroden weisen im Vergleich zu Zellen mit herkömmlicher Graphitelektrode eine geringere Kapazität auf. Beim Vergleich der Zellen mit Graphitanode mit der besten Zelle mit Si/C-Anode ist ein Kapazitätsunterschied von etwa 20 mAh/g zu beobachten. Die Kapazitäten der Zellen mit Si/C-Elektrode stiegen jedoch im Verlauf der Formierung leicht an. Die verringerte Kapazität der Zellen mit Si/C-Elektrode ist auf die irreversible Reaktion der Bildung der SEI-Schicht während der Formierung zurückzuführen. Die SEI-Schicht befindet sich zwischen Elektrolyt, Graphit- und Siliziumpartikeln. Da es sich um nanoskalige Siliziumpartikel handelt, ist deren BET-Fläche ($> 80 \text{ m}^2/\text{g}$) deutlich größer als die der Graphitpartikel ($2,58 \text{ m}^2/\text{g}$). Im Vergleich zur ausschließlichen Verwendung von Graphitpartikeln wurden durch die zusätzliche Beimengung von Siliziumpartikeln mehr Lithium-Ionen aus der Kathode für die Bildung der SEI-Schicht an der Anodenoberfläche verbraucht. Dies führt zu einem niedrigeren CE-Wert im ersten Zyklus und zu einer reduzierten Entladekapazität der Zellen mit Si/C-Elektroden.

In den Experimenten ist bis zu 1C keine signifikante Kapazitätsabnahme der Zellen mit Si/C-Elektroden zu erkennen. Die Laserstrukturierung der Elektroden ermöglicht sowohl eine effektive und schnelle Entladung der Zellen mit dicken Kathoden (Schichtdicke 100 μm) als auch eine reduzierte Zelldegradation. Dementsprechend wiesen die Zellen Typ 3 mit strukturierten Kathoden (Schichtdicke 100 μm) im Vergleich zu den Zellen Typ 2 mit dünnen, unstrukturierten Kathoden (Schichtdicke 67 μm) eine reduzierte Zelldegradation auf. Die Kapazitätsabnahme der Zellen, die durch Volumenausdehnung der Siliziumpartikel und intrinsische mechanische Druckspannungen verursacht wird, konnte durch Strukturierung der Si/C-Elektroden reduziert werden. Die Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen der

5. Ergebnisse und Diskussion

Halbzellen überein. Mit zunehmender C-Rate nimmt der Kapazitätsunterschied zwischen den Referenzzellen mit Graphitelektroden und den Zellen mit Si/C-Elektroden weiter zu. Eine Nebenreaktion, beispielweise die Zersetzung des Elektrolyten durch die Zugabe der Siliziumpartikel als Aktivmaterial, ist verantwortlich für die stärkere Zelldegradation. Bei 2C sind die Kapazitätsunterschiede zwischen allen Zelltypen am größten. Ein verringerter effektiver Diffusionskoeffizient der Si/C-Elektroden, der durch die Zugabe der Siliziumpartikel verursacht wird, ist möglicherweise für die Kapazitätsabnahme der Zellen mit strukturierten Elektroden (Anode und Kathode) verantwortlich. Der Degradationsmechanismus der Si/C-Elektroden wird in den kommenden Kapiteln 5.3.3 und 6.4 eingehend diskutiert.

5.2.3. Zellimpedanz

Die den Spannungsabfall einer Batterie verursachenden Überspannungen (siehe Abb. 3-19) wurden mit dem Gleichstromverfahren und der elektrochemischen Impedanzspektroskopie an Zellen mit strukturierten (LS-Zelle) und unstrukturierten (Referenzzelle) Si/C-Elektroden untersucht.

Zur Ermittlung des Gleichstromwiderstands wurde die HPPC an den Zellen mit Si/C-Elektroden durchgeführt. Die Elektroden enthalten 10 Masse-% Silizium und haben eine Schichtdicke von $105 \pm 3 \mu\text{m}$ sowie eine Beladung von $6,43 \pm 0,14 \text{ mAh/cm}^2$ (unstrukturierte Elektrode). Halbzellen mit strukturierten und unstrukturierten Si/C-Elektroden wurden hierfür in Knopfzellen assembliert. Die HPPC-Untersuchungen wurden nach der Zellformierung beim Entladen (Lithierung) und Laden (Delithierung) durchgeführt. Ein Spannungsabfall einer LS-Zelle während eines Entladepulses ist in Abb. 5-21 dargestellt. Dabei wurden der ohmsche Widerstand R_0 , der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} , der Polarisationswiderstand R_p sowie der Entladewiderstand R_{Ent} im entsprechenden Spannungs- und Zeitbereich gekennzeichnet. Der rein ohmsche Widerstand R_0 wurde durch den Spannungsabfall innerhalb eines Zeitintervalls von 0,05 s ermittelt. Der Zeitbereich, in dem die Spannungsänderung einen linearen Verlauf aufweist, wird durch den Polarisationswiderstand beschrieben. Eine lineare Regressionsanalyse der Spannungsänderung wird im Zeitbereich von 3 – 30 s durchgeführt. Eine hohe Anpassungsgüte der Regression ($R^2 > 0,98$) ergab sich im Zeitbereich von 5 s – 30 s für LS- und Referenzzellen. In Abb. B 4 (Anhang B) befindet sich die Regressionsanalyse einer Referenzzelle. Daher wird die Spannungsänderung im Zeitbereich von 0,05 s bis 5 s zur Berechnung des Ladungsdurchtrittswiderstands R_{ct} festgelegt. Dieser Zeitbereich stimmt mit Literaturangaben [148, 149] überein. Barai et al. [149] berichten, dass der Ladungsdurchtrittswiderstand kurz nach Anschalten des Strompulses bis zu einer verstrichenen Zeit von 2 – 5 s dominiert. Waag et al. [148] verwendeten den innerhalb von 5 s eintretenden Spannungsabfall zur Berechnung des Gleichstromwiderstandes ($R_0 + R_{ct}$).

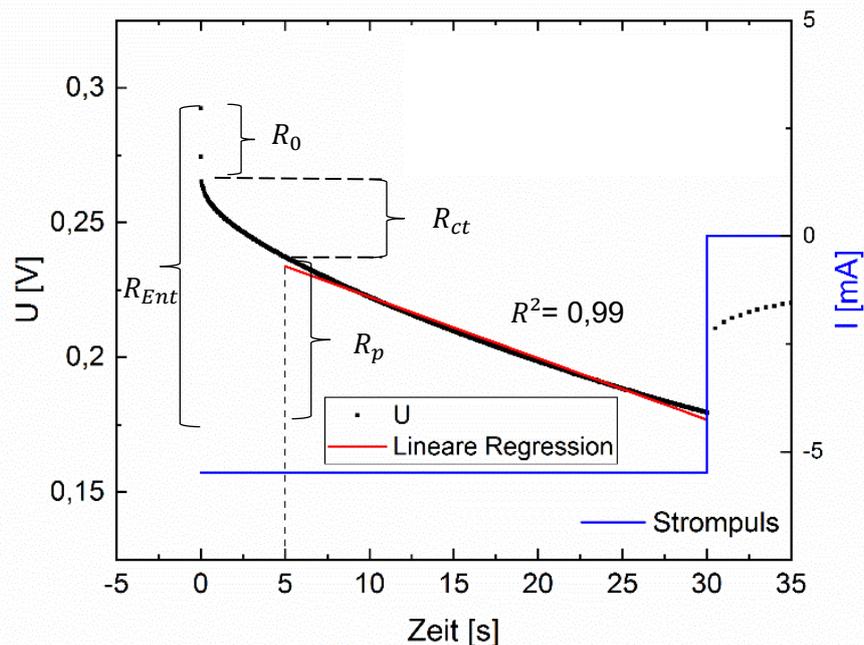


Abb. 5-21: Der Spannungsabfall während eines Entladepulses einer Halbzelle mit strukturierter Si/C-Elektrode. Der ohmsche Widerstand R_0 , der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} , der Polarisationswiderstand R_p und der Entladewiderstand R_{Ent} sind in den entsprechenden Spannungsbereichen eingetragen.

Die Entlade- bzw. Ladewiderstände der Zellen mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden bei verschiedenen DoD und SoC werden in Abb. 5-22 zusammen mit den Strompulsdauern dargestellt. Wie im Kapitel 4.5.4 beschrieben, wurden die Zellen mit C/3 zwischen jedem HPPC-Puls bis zu einem neuen Zustand entladen (DoD) bzw. geladen (SoC). Die C-Rate wurde nach Gleichung (3-26) anhand der Kapazität des letzten Zyklus der Formierung bestimmt. Das Spannungsfenster für die HPPC-Untersuchungen liegt im Bereich von 0,01 V – 1,5 V. Im Vergleich zu den LS-Zellen erreichten die Spannungswerte der Referenzzellen zeitlich früher die Abschaltspannung. Dies hat zur Folge, dass für Referenzzellen und einen DoD von größer als 60 % der Strompuls vorzeitig abgeschaltet wurde. Die angelegten Strompulse hatten in diesem Fall eine kürzere Dauer als den eingestellten Wert von 30 s (Abb. 5-22). Die kürzere Pulsdauer führte zur Messunsicherheit bei der Berechnung der Widerstände und folglich lassen sich die unter diesen Bedingungen ermittelten Widerstände mit denen der LS-Zellen nicht vergleichen. Die eingeschränkte Hochstromfähigkeit infolge der sich ausbildenden Diffusionsüberspannung der Referenzzellen, insbesondere mit dicken Elektroden (Schichtdicke > 100 μm), bedingt das vorzeitige Erreichen der Abschaltspannung.

5. Ergebnisse und Diskussion

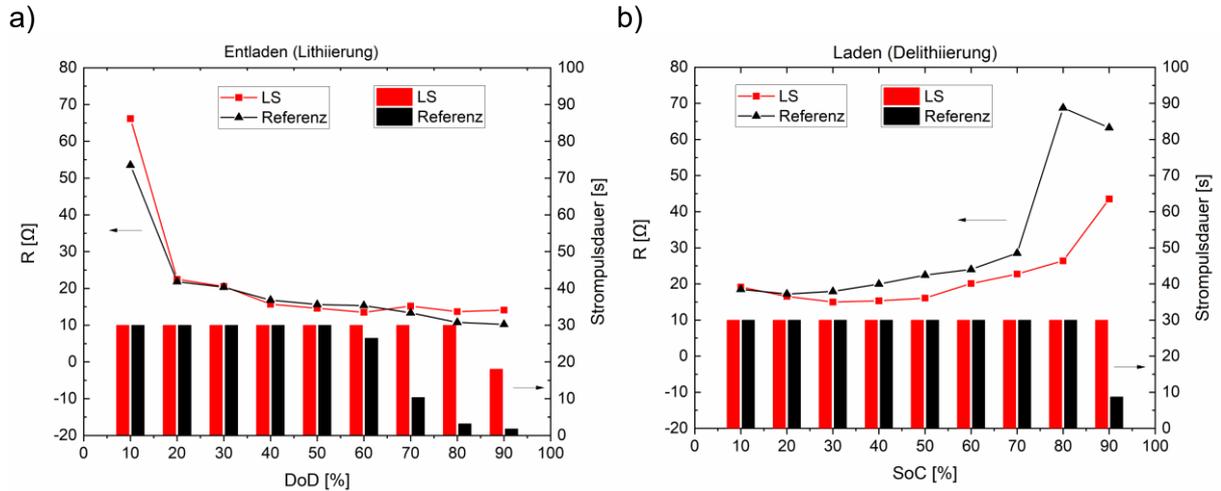


Abb. 5-22: Entlade- bzw. Ladewiderstände der Zellen und die resultierenden Pulsdauern unter Berücksichtigung der jeweiligen Abschaltspannung bei verschiedenen DoD und SoC: a) Entladen (Lithierung) und b) Laden (Delithierung).

Beide Zelltypen weisen unter Verwendung gleicher Strompulsdauern bis zu einem DoD von 50 % ähnliche Entladewiderstände auf, welche im Bereich von 13 Ω – 25 Ω liegen. Die LS-Zellen zeigen im Ladeprozess – in der Halbzelle entspricht dies dem Delithierungsprozess der Si/C-Elektroden – kleinere Ladewiderstände als die Referenzzellen. Ein größerer Widerstand wurde unabhängig vom Elektrodendesign ermittelt, wenn die Zellen im delithierten Zustand (DoD von 10 % und SoC von 90 %) vorliegen.

Die berechneten Widerstände aus dem Entladeprozess sind in Tabelle 5-7 zusammengefasst. Die Widerstandswerte, die aufgrund einer verkürzten Pulsdauer nicht das Kriterium der Widerstandsberechnung nach dem HPPC-Verfahren erfüllen, wurden im blauen kursiven Schreibstil eingetragen. Die entsprechenden Widerstände beim Ladeprozess sind in Tabelle B 1 im Anhang B zu finden. Die LS-Zelle weist im Vergleich zur Referenzzelle in nahezu allen Zuständen kleinere Werte von R_0 und R_{ct} auf. Ein reduzierter Widerstand R_{ct} wurde ebenso für die LS-Zelle im Ladeprozess nachgewiesen.

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5-7: Die berechneten Widerstände ausgewählter Zellen im Entladeprozess. Die blau kursiv eingetragenen Werte erfüllen nicht das Kriterium der Widerstandsberechnung gemäß dem HPPC-Verfahren.

DoD [%]	R_0 [Ω]		R_{ct} [Ω]		R_{Ent} [Ω]	
	LS	Referenz	LS	Referenz	LS	Referenz
10	8,09	10,36	15,03	11,45	66,16	53,50
20	5,30	5,83	5,53	6,51	22,48	21,83
30	4,92	5,28	5,14	6,44	20,54	20,34
40	4,77	5,04	4,35	5,72	15,72	16,83
50	4,65	4,98	4,16	5,54	14,59	15,61
60	4,67	5,29	4,08	5,47	13,49	15,34
70	4,87	5,65	4,26	5,71	15,20	13,35
80	5,38	6,19	4,04	2,22	13,68	10,75
90	6,68	6,49	4,34	2,32	14,12	10,24

Allerdings ist die Ermittlung der Gleichstromwiderstände mittels HPPC mit Einschränkungen zu bewerten. Das Wichtigste hierbei ist die zeitliche Überlappung der Prozesse des Ladungsdurchtritts und der Diffusion. Mittels Gleichstrommesstechnik ist es nicht möglich, diese beiden unterschiedlichen Beiträge präzise voneinander zu unterscheiden. Die Dauer des Strompulses sowie der Startpunkt für die Linearität der Spannungsänderung müssen für unterschiedliche Batterien und unterschiedliche Messbedingungen (z. B. Temperatur, Alterungszustand der Batterie) unter Berücksichtigung des Frequenzverhaltens der Batterie unterschiedlich gewählt werden. Unter Verwendung des gleichen Zeitintervalls von 5 s an Referenz- und LS-Zellen wurden unterschiedliche Anpassungsgüten R^2 ermittelt. Dies führt zu Ungenauigkeiten bei der Berechnung der Widerstandswerte und zu einer eingeschränkten Vergleichbarkeit unterschiedlicher Zelltypen. Allerdings ist es im Rahmen der Qualitätssicherung in der Batterieproduktion üblich, einen schnellen Vergleich der Stromabhängigkeit vom Widerstand durchzuführen, indem die Messdauer konstant gewählt wird [148].

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

In den HPPC-Messungen erreichten die Referenzzellen zeitlich früher die eingestellte Abschaltspannung, weshalb sich die Widerstände der Zellen mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden im vollständig lithiierten Zustand nicht vergleichen lassen. Daher wurde die Impedanz der Zellen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. Für die Impedanzmessungen wurden die Si/C-Halbzellen mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden assembliert. Die zu untersuchende Elektrode mit einer Schichtdicke von $55 \pm 3 \mu\text{m}$ enthält 20 Masse-% Silizium und 60 Masse-% Graphit und hat eine Flächenkapazität von $3,09 \pm 0,40 \text{ mAh/cm}^2$ (unstrukturierte Elektrode). Abb. 5-23 stellt die aufgezeichneten Impedanzspektren von Zellen mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden (im vollständig lithiierten Zustand) mit Hilfe von Nyquist-Diagrammen im Frequenzbereich von 200 kHz bis 1 Hz dar. Die x-Achse repräsentiert den Realteil der Impedanz \bar{Z} und die y-Achse stellt den entsprechenden, negativen Imaginärteil der Impedanz dar.

5. Ergebnisse und Diskussion

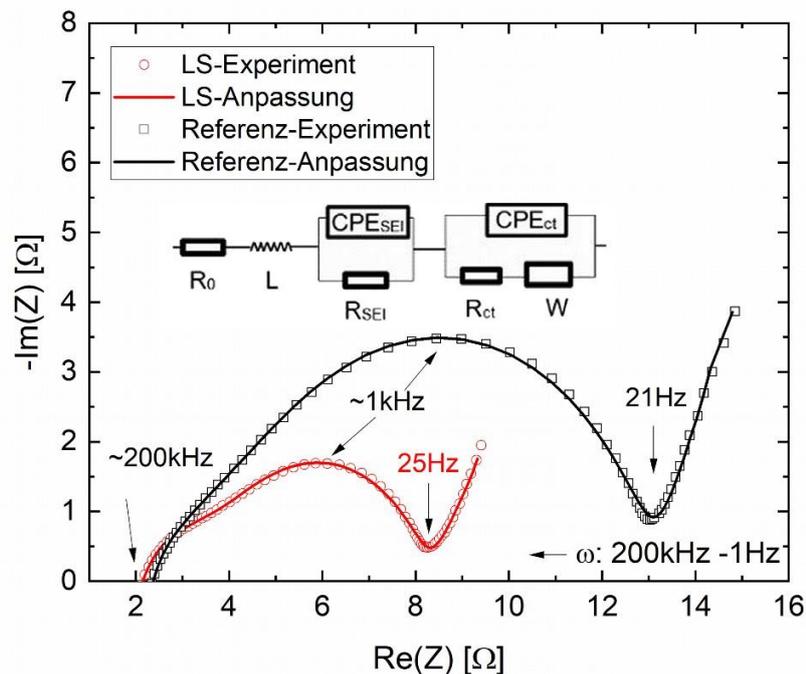


Abb. 5-23: Elektrochemische Impedanzspektren (Nyquist-Diagramme) von Halbzellen mit unstrukturierten (schwarz) und strukturierten (rot) Elektroden (20 Masse-% Silizium und 60 Masse-% Graphit) und entsprechende Anpassungen (durchgezogene Linien) sowie das hierzu angewendete Ersatzschaltbild. Die Elektroden lagen im vollständig lithiierten Zustand (DoD100) vor [158].

Bei ca. 200 kHz liegt ein rein ohmsches Verhalten vor, das durch die Verwendung eines ohmschen Widerstandes R_0 im Ersatzschaltbild (Modell a) in Abb. 5-23 und Abb. 4-13 beschrieben wird. Im mittleren Frequenzbereich von 200 kHz bis ca. 20 Hz tragen aktive Materialien zum Widerstand an der Elektrodengrenzfläche bei, was auf den Ladungsdurchtrittswiderstand an der Elektrodengrenzfläche und das Vorhandensein einer passivierenden SEI-Schicht zurückzuführen ist [156]. Normalerweise sind in der sogenannten Randles-Zelle ein ohmscher Widerstand und eine Doppelschichtkapazität parallel zueinander verschaltet und werden zur Beschreibung der Widerstandsbeiträge der SEI-Schicht und des Ladungstransfers an der Grenzfläche verwendet. In der Praxis wird die Doppelschichtkapazität durch ein konstantes Phasenelement (CPE) ersetzt, um nicht-ideales Verhalten von Elektroden, z. B. aufgrund von rauen oder porösen Elektrodenoberflächen, beschreiben zu können [195, 196]. Im unteren Frequenzbereich (< 20 Hz) wird das Impedanzspektrum von der Lithiumionendiffusion in den Aktivmaterialien dominiert, was durch die Warburg-Impedanz W beschrieben wird. Nach Kim et al. [139] wird dies im Ersatzschaltbild dadurch berücksichtigt, dass der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} und die Warburg-Impedanz W seriell zueinander angeordnet sind. Die Ersatzschaltung, wie in Abb. 5-23 dargestellt, wurde für die Anpassung der EIS-Messdaten verwendet, um die unterschiedlichen Beiträge zur Gesamtimpedanz der Zelle bewerten zu können. Mithilfe der Software ZView[®] wurde die Anpassung in den Nyquist-Diagrammen vorgenommen. Die daraus berechneten Widerstände für jede Zellkomponente sind in Tabelle 5-8 aufgelistet. Der ohmsche Widerstand R_0 und der Widerstand der SEI-Schicht R_{SEI} von Zellen mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden sind in der gleichen

5. Ergebnisse und Diskussion

Größenordnung. Allerdings ist der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} der Zelle mit strukturierter Elektrode mit $3,28 \Omega$ etwa um das Zweifache kleiner als der der Referenzzelle mit $R_{ct} = 7,16 \Omega$. Außerdem wies die LS-Zelle eine höhere spezifische Entladekapazität von 987 mAh/g auf. Dies kann auf die vergrößerte Grenzfläche zwischen flüssigem Elektrolyten und der strukturierten Elektrode sowie durch eine verringerte mechanische Druckspannung innerhalb der 3D-Elektrode zurückgeführt werden.

Tabelle 5-8: Die mittels Ersatzschaltung (Modell a in Abb. 4-13) ermittelten Widerstände der einzelnen Komponenten innerhalb einer Si/C-Elektrode (20 Masse-% Silizium, 60 Masse-% Graphit). Die Elektroden liegen im vollständig lithiierten Zustand (SoC 0 %) vor [158].

	Spezifische Entladekapazität [mAh/g]	R_0 [Ω]	R_{SEI} [Ω]	R_{ct} [Ω]
LS-Elektroden	987	$1,16 \pm 0,09$	$3,93 \pm 0,34$	$3,28 \pm 0,21$
Referenz-elektroden	884	$1,90 \pm 0,04$	$4,13 \pm 0,54$	$7,16 \pm 0,45$

Zellimpedanz in Abhängigkeit von Lade- bzw. Entladezuständen

Anschließend wurde die Zellimpedanz in unterschiedlichen Lade- bzw. Entladezuständen untersucht. Zur Durchführung der Impedanzmessungen wurden bereits formierte Zellen verwendet, sodass die Degradation der Elektroden vernachlässigt werden konnte. Die verwendeten Si/C-Elektroden enthalten 10 Masse-% Silizium sowie 70 Masse-% Graphit und besitzen eine Dicke von $53 \pm 3 \mu\text{m}$ und eine Flächenkapazität von $2,37 \pm 0,04 \text{ mAh/cm}^2$. Der Lade- bzw. Entladezustand der Zellen wurde jeweils durch die Spannung und die resultierende Kapazität ermittelt, die aus den galvanostatischen Messungen extrahiert wurden. Wie in Kapitel 5.2.2 (Abb. 5-17) gezeigt, lässt sich die erreichte Kapazität der Zelle bei einer bestimmten Spannung durch das Elektrodendesign und die Stromstärke beeinflussen. Um aus Gründen der direkten Vergleichbarkeit möglichst den gleichen Lade- und Entladezustand der Zellen für beide Elektrodenarten zu erzielen, wurden die Zellen mit einer C-Rate von C/20 bis zu einer ausgewählten Spannung geladen bzw. entladen, was einen bestimmten Lade- bzw. Entladezustand repräsentiert. Nach einer jeweils einstündigen Relaxation wurden die Impedanzmessungen durchgeführt.

5. Ergebnisse und Diskussion

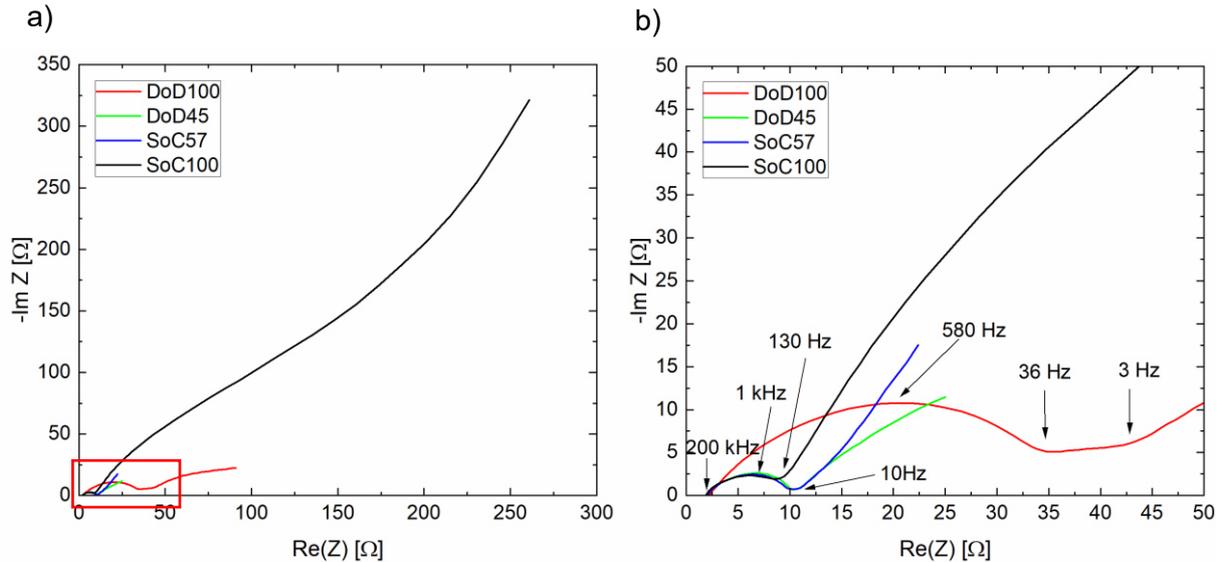


Abb. 5-24: Elektrochemische Impedanzspektren der Halbzelle mit unstrukturierter Elektrode (10 Masse-% Silizium und 70 Masse-% Graphit) in verschiedenen Lade- bzw. Entladezuständen: a) gesamter Wertebereich und b) Detailansicht für Widerstände $\text{Re}(Z)$ bis 50Ω mit Angabe der Messfrequenzen.

Abb. 5-24 zeigt die aufgenommenen Impedanzspektren einer Zelle mit unstrukturierter Si/C-Elektrode. Die gesamte Zellimpedanz steigt mit zunehmender Lithiumkonzentration innerhalb der Elektrode (DoD100 in Abb. 5-24 b) an. Die Abschaltspannungen während des Ladens und Entladens wurden auf $0,12 \text{ V}$ und $0,3 \text{ V}$ eingestellt, wodurch ein Entladezustand von 45% (DoD45) sowie ein Ladezustand von 57% (SoC57) erzielt wurden. Die Spektren aus DoD45 (SoC55) und SoC57 (DoD43) unterscheiden sich durch den Warburg-Teil ($\omega < 10 \text{ Hz}$), der die Diffusionsprozesse im flüssigen Elektrolyten und im Aktivmaterial beschreibt. Die Zelle erreichte die maximale Impedanz im vollständig lithiierten Zustand der Si/C-Elektrode bei DoD100, wobei die Zelle bis zu einer Spannung von $0,01 \text{ V}$ zyklisiert wurde. Dort bildet sich die kristalline Phase $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$. Die kristallinen Strukturen weisen eine geringere Leitfähigkeit als die amorphen Si-Li-Legierungen auf [79].

Bei Zellen jeweils mit oder ohne strukturierte Si/C-Elektroden steigt die Zellimpedanz kontinuierlich mit dem Lithierungsgrad an. Schließlich wurde der Einfluss des Elektrodendesigns auf die Zellenimpedanz untersucht. Impedanzmessungen wurden jeweils an zwei identisch hergestellten Zellen mit strukturierten (LS) und unstrukturierten (Referenz) Si/C-Elektroden bei unterschiedlichen Lade- bzw. Entladezuständen durchgeführt.

5. Ergebnisse und Diskussion

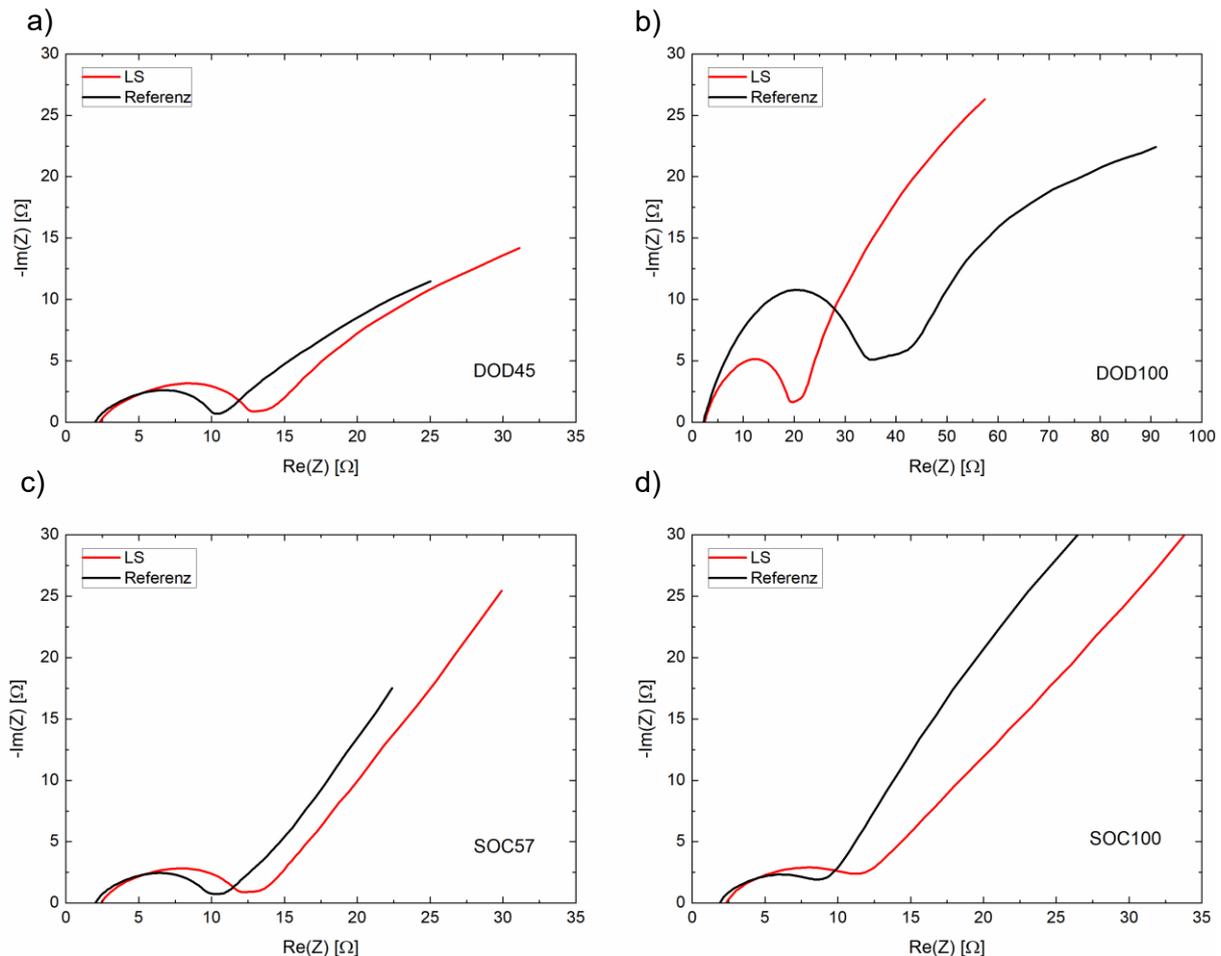


Abb. 5-25: Elektrochemische Impedanzspektren der Halbzellen mit strukturierten (LS) und unstrukturierten (Referenz) Si/C-Elektroden für verschiedene Lade- bzw. Entladezustände: a) DoD45, b) DoD100, c) SoC57 und d) SoC100.

Die Zelle mit unstrukturierter Elektrode wies einen kleineren Realteil der Impedanz in teillithiierten Zuständen auf (Abb. 5-25 a und c). Die Durchmesser der Halbkreise, die dem Widerstand ($R_0 + R_{ct}$) entsprechen, variierten in einem Bereich von ca. $7 \Omega - 40 \Omega$ (DoD45 und DoD100). Im Gegensatz dazu, variierten die Realteile der Halbkreise einer Zelle mit strukturierter Elektrode in einem Bereich von ca. $13 \Omega - 20 \Omega$. Schließlich wurden die Widerstände der inneren Zellenkomponenten mittels der Ersatzschaltungen aus Abb. 4-13 berechnet. Der ohmsche Widerstand R_0 sowie der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} der Zellen in verschiedenen Zellzuständen sind Tabelle 5-9 zu entnehmen. In Tabelle B 2 (Anhang B) befinden sich die Werte aller Widerstände unter Verwendung von zwei verschiedenen Ersatzschaltbildern und die dazugehörige Angabe der Messunsicherheit.

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5-9: Die mittels Ersatzschaltungen modellierten ohmschen Widerstände R_0 und Ladungsdurchtrittswiderstände R_{ct} von ausgewählten Zellen mit strukturierten und unstrukturierten Si/C-Elektroden.

	DoD45		DoD100		SoC57		SoC100	
[Ω]	R_0	R_{ct}	R_0	R_{ct}	R_0	R_{ct}	R_0	R_{ct}
LS1	$1,96 \pm 0,05$	$5,05 \pm 0,67$	$2,10 \pm 0,03$	$9,48 \pm 1,18$	$2,07 \pm 0,02$	$7,86 \pm 0,20$	$1,96 \pm 0,05$	$5,76 \pm 3,21$
Ref1	$1,58 \pm 0,16$	$3,89 \pm 0,87$	$1,77 \pm 0,06$	$19,60 \pm 1,96$	$1,64 \pm 0,02$	$4,30 \pm 0,53$	$1,67 \pm 0,01$	$4,18 \pm 1,36$

Tabelle 5-9 ist zu entnehmen, dass der Durchschnitt der ohmschen Widerstände der Referenzzelle in verschiedenen Zellzuständen $1,67 \pm 0,17 \Omega$ beträgt und kleiner als der der LS-Zelle ($2,02 \pm 0,10 \Omega$) ist. Der ohmsche Widerstand ergibt sich bei hohen Frequenzen aus dem Schnittpunkt des Nyquist-Diagramms mit der x-Achse. Der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} der beiden Zellen steigt mit zunehmender Lithiumkonzentration in der Si/C-Elektrode, was auf einen erschwerten Ladungstransport in Folge der Druckspannung in den Aktivmaterialien hinweist. Hierzu tragen die mechanische Druckspannung und die reduzierte Porosität innerhalb der Elektroden bei, welche durch Lithiierung und Volumenausdehnung der Siliziumpartikel verursacht werden. Festgestellt wurde, dass die LS-Zelle im vollständig lithiierten Zustand (DoD100) einen kleineren Ladungsdurchtrittswiderstand ($R_{ct} = 9,48 \pm 1,18 \Omega$) als die Referenzzelle ($R_{ct} = 19,60 \pm 1,96 \Omega$) aufweist. Für die Referenzzelle wurde allerdings im teillithiierten und delithiierten Zustand ein kleiner R_{ct} -Wert ermittelt. Der Grund hierfür liegt in den verschiedenen Entladezuständen und der Lithiumkonzentration in den Elektroden. In dieser Arbeit wurde angenommen, dass die Zellen gleiche DoD oder SoC erreicht haben, wenn sie die gleiche Zellspannung aufweisen. Allerdings zeigt sich zwischen Zellen mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden sogar bei niedriger C-Rate (C/50) ein voneinander abweichender Spannungsverlauf als Funktion der Kapazität während der Lithiierung (Abb. 5-17). Die Zellspannung kann den Entlade-/Ladezustand aufgrund der unterschiedlichen Druckspannungsentwicklung in beiden Elektroden nicht eindeutig repräsentieren. Die Widerstände der beiden Zellen in den teillithiierten Zuständen sind daher nur bedingt vergleichbar.

Zelldegradation

Die Zellen wurden anschließend mit C/2 weitere 30-mal galvanostatisch im Spannungsfenster von 0,01 – 1,5 V zyklisiert, um Einflüsse einer möglichen Zelldegradation untersuchen zu können. Impedanzmessungen wurden anschließend bei DoD45 (bei 0,12 V) und DoD100 (bei 0,01 V) durchgeführt und die daraus ermittelten Nyquist-Diagramme sind in Abb. 5-26 dargestellt.

5. Ergebnisse und Diskussion

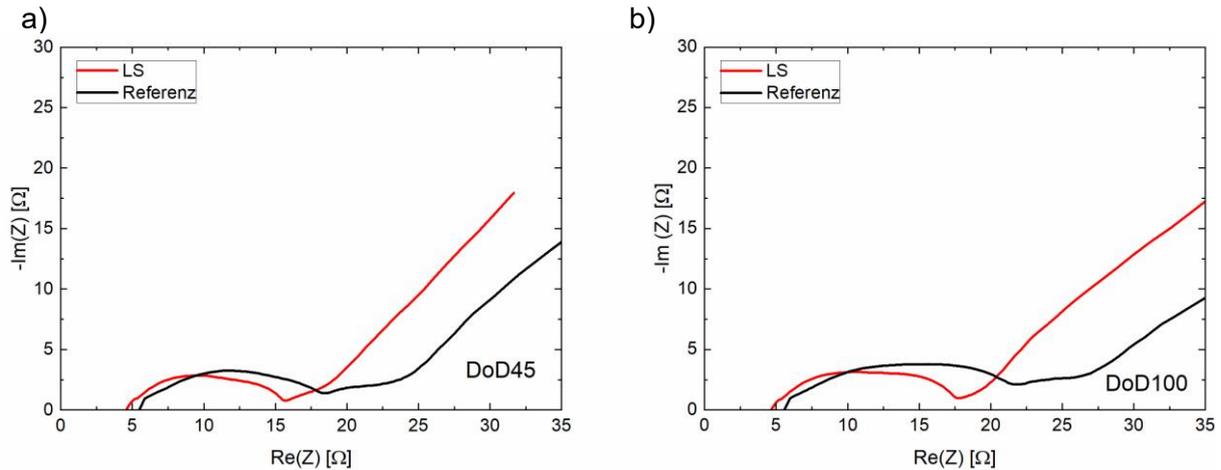


Abb. 5-26: Elektrochemische Impedanzspektren der Halbzellen mit strukturierten (LS) und unstrukturierten (Referenz) Si/C-Elektroden nach Alterung über 30 Vollzyklen (C/2): a) DoD45 und b) DoD100.

Durch den Vergleich mit den Nyquist-Diagrammen in Abb. 5-25 kann festgestellt werden, dass die Impedanzen der Zellen mit unstrukturierten und strukturierten Elektroden bei DoD45 nach 30 Zyklen insgesamt angestiegen sind. Hierbei sind die Durchmesser der im Nyquist-Diagramm auftretenden Halbkreise bei Untersuchung der Referenzzelle größer als die der LS-Zelle. Die nach dem Ersatzschaltbild ermittelten Widerstände der Zellen sind in Tabelle 5-10 aufgelistet. Der ohmsche Widerstand und der Ladungsdurchtrittswiderstand der beiden Zelltypen sind im Vergleich zu deren Werten direkt nach der Formierung (Tabelle 5-9) angewachsen. Die größeren Widerstände lassen sich auf das irreversibel in den Elektroden eingelagerte Lithium zurückführen. Dieses Lithium steht nicht mehr für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung. Für Zellen im gealterten Zustand lässt sich zudem erkennen, dass der Ladungsdurchtrittswiderstand der LS-Zelle bei DoD45 und DoD100 kleiner als der der Referenzzelle ist.

Tabelle 5-10: Die mittels Ersatzschaltungen berechneten ohmschen Widerstände R_0 und Ladungsdurchtrittswiderstände R_{ct} von Zellen mit strukturierten und unstrukturierten Si/C-Elektroden im gealterten Zustand.

	DoD45		DoD100	
[Ω]	R_0	R_{ct}	R_0	R_{ct}
LS	$4,24 \pm 0,05$	$10,14 \pm 0,28$	$3,92 \pm 0,04$	$13,33 \pm 4,60$
Ref	$4,97 \pm 0,06$	$14,14 \pm 3,06$	$4,03 \pm 0,44$	$20,59 \pm 13,35$

Die Referenzzelle zeigt daher auch eine reduzierte Kapazität im Vergleich zur Zelle mit strukturierter Elektrode. In Tabelle B 3 (Anhang B) ist zu erkennen, dass bei vollständiger Lithiierung (DoD100) der Gesamtwiderstand ($R_0 + R_{SEI} + R_{ct}$) der beiden Zellen im Vergleich zum Zustand vor der zusätzlichen Zelldegradation (Abb. 5-25 b) reduziert ist. Die kristalline Phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ bildet sich nur in Zellen ohne signifikante Zelldegradation. Daher wurde durch die Degradation die amorphe Phase Li_xSi in der zyklisierten, unstrukturierten Elektrode gebildet und eine vollständige Lithiierung verhindert. Folglich wies die Zelle mit unstrukturierter Elektrode nach 30 Vollzyklen eine kleinere Impedanz auf, was am kleineren Durchmesser des Halbkreises im Nyquist-Diagramm zu erkennen ist.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Anpassung der gemessenen Impedanzspektren erfolgte zunächst anhand zweier unterschiedlicher Ersatzschaltbilder (Abb. 4-13). Zur Validierung des jeweiligen Modells wurde die Chi-Quadrat-Verteilung (χ^2) als Kriterium genutzt. Hierbei wird das Quadrat der Standardabweichung der originalen Spektren zu den von der verwendeten Software berechneten Spektren definiert. Weiterhin sollten die modellierten Werte der Widerstände den physikalischen Bedeutungen der einzelnen Zellkomponenten entsprechen. Im klassischen „Modell a“ wurden die Beiträge der Lithiumgegenelektrode und der 3D-Elektrodenstrukturen zu den Impedanzspektren vernachlässigt. Zur Anpassung der Spektren der Zellen mit strukturierten Elektroden in Abb. 5-25 eignet sich das „Modell b“ mit einem zusätzlichen RC-Glied. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Oberflächenmorphologie der Elektrode die inneren Widerstände und das kapazitive Verhältnis der Zelle beeinflusst.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Zellimpedanz durch drei Faktoren, den Lithiumgehalt in der Elektrode, das Elektrodendesign und die mechanische Druckspannung innerhalb der Elektrode, beeinflusst wird. Die Zellimpedanz in verschiedenen Si/C-Elektroden steigt unabhängig vom Silizium-Graphit-Mischungsverhältnis mit zunehmendem Lithiumanteil in der Elektrode an und erreicht den maximalen Wert, wenn sich die kristalline Phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ bildet. Freistehende Elektrodenstrukturen können im Schichtsystem die mechanischen Druckspannungen, die durch Ausdehnung der Si-Partikel verursacht werden, signifikant reduzieren. Daher zeigen die Zellen mit strukturierten Elektroden einen kleineren Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} im vollständig lithiierten Zustand und die elektrochemischen Messdaten der Zellen mit strukturierten Elektroden streuen während der gesamten Zyklisierung nicht so stark wie die der Zellen mit unstrukturierten Elektroden (Abb. 5-16b). Außerdem konnten die mittels Laserstrahlung erzeugten Kanäle in der Elektrode den Lithiumionentransport innerhalb der Kompositelektrode maßgeblich verbessern und die Menge des irreversibel in Silizium gebundenen Lithiums (*death lithium*) reduzieren [15]. Daher konnte durch das 3D-Elektrodendesign eine signifikante Zunahme der Impedanz bzw. des Ladungsdurchtrittswiderstands mit zunehmender Zyklenzahl vermieden werden.

5.2.4. Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten

Mit Hilfe der galvanostatischen intermittierenden Titrationstechnik (GITT) wird der effektive Diffusionskoeffizient jeweils für Graphit- sowie Si/C-Elektroden ermittelt. Die untersuchten Graphit- und Si/C-Elektroden wurden jeweils nach Rezept 2 und 8 in Tabelle 4-2 hergestellt und haben eine Schichtdicke von $110 \pm 3 \mu\text{m}$ und eine Flächenkapazität von $3,39 \pm 0,04 \text{ mAh/cm}^2$ (unstrukturierte Graphitelektrode) und $6,44 \pm 0,40 \text{ mAh/cm}^2$ (unstrukturierte Si/C-Elektrode). Auf Graphit- und Si/C-Elektroden wurden für diese Messungen Gitterstrukturen mit einem Strukturabstand von $100 \mu\text{m}$ hergestellt. Der Titrationsstrom betrug $C/20$, gefolgt von einer achtstündigen Relaxationspause. Dieser Abschnitt wurde vierzig Mal wiederholt, bis die Elektroden vollständig lithiiert (DoD100) bzw. delithiiert (SoC100) waren. Die GITT-Messung an Zellen mit Graphitelektroden dient als

5. Ergebnisse und Diskussion

Referenzmessung, um die Lithium-Diffusionskinetik in Silizium-Graphit-Elektroden mit denen in reinen Graphitelektroden qualitativ vergleichen zu können.

Graphit (C)

Abb. 5-27 a zeigt den gesamten GITT-Spannungsverlauf der strukturierten Graphithalbzelle zusammen mit dem entsprechenden Cyclovoltammogramm (vgl. Abb. 5-10), das während der Interkalation aufgenommen wurde. Innerhalb der ersten zwei Pulse sinkt die Spannung der Zelle von etwa 1 V auf 0,21 V.

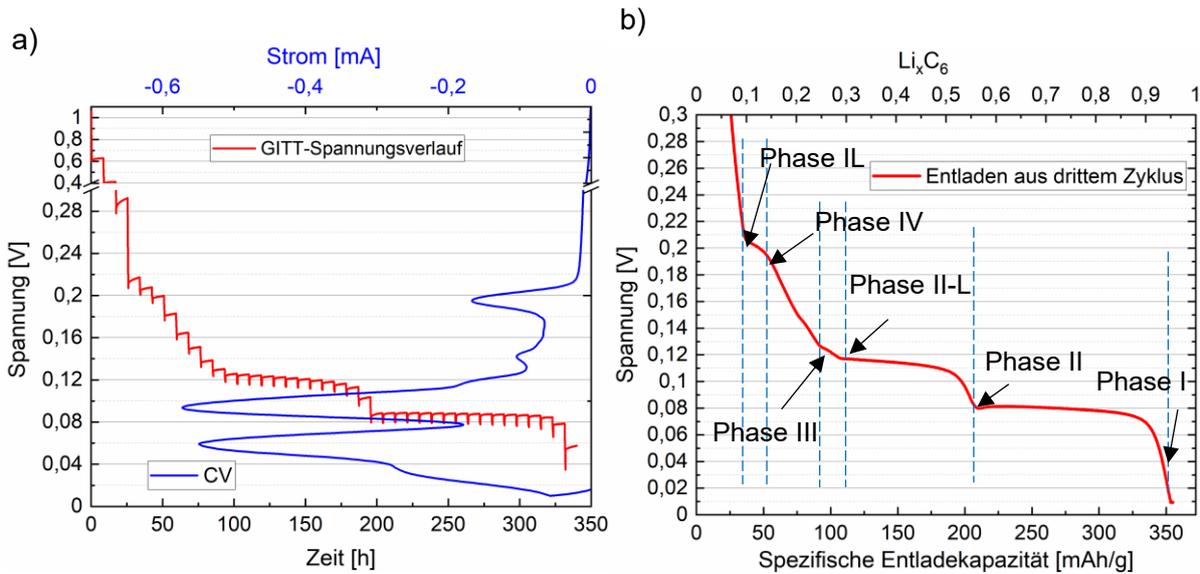


Abb. 5-27: GITT-Messung an strukturierter Graphitelektrode: a) Spannungsverlauf (rot) der Zelle während der GITT-Messung mit dem entsprechenden Cyclovoltammogramm (vgl. Abb. 5-10, blau) und b) der Spannungsverlauf der Zelle als Funktion der spezifischen Entladekapazität.

Nach jedem Titrationspuls folgt eine achtstündige Pause, damit die Zelle ihr (quasi) thermodynamisches Gleichgewicht erreicht und für den nächsten Titrations Schritt bereitsteht. In der Praxis liegt die Änderung der Leerlaufspannung im Bereich von 0,1 – 1 mV/h, wenn die Zelle ein elektrochemisches Gleichgewicht erreicht hat [183]. In Abb. 5-27 a ist zu erkennen, dass die Leerlaufspannung in der Relaxationsphase vom Endladezustand (DoD) abhängt. Für Potentiallagen in den Einlagerungsplateaus bei 0,2 V, 0,11 V und 0,08 V sind die Änderungen der Leerlaufspannung minimal. Diese Spannungsbereiche korrelieren mit den Einlagerungsplateaus aus dem Spannungsverlauf (Abb. 5-27 b).

5. Ergebnisse und Diskussion

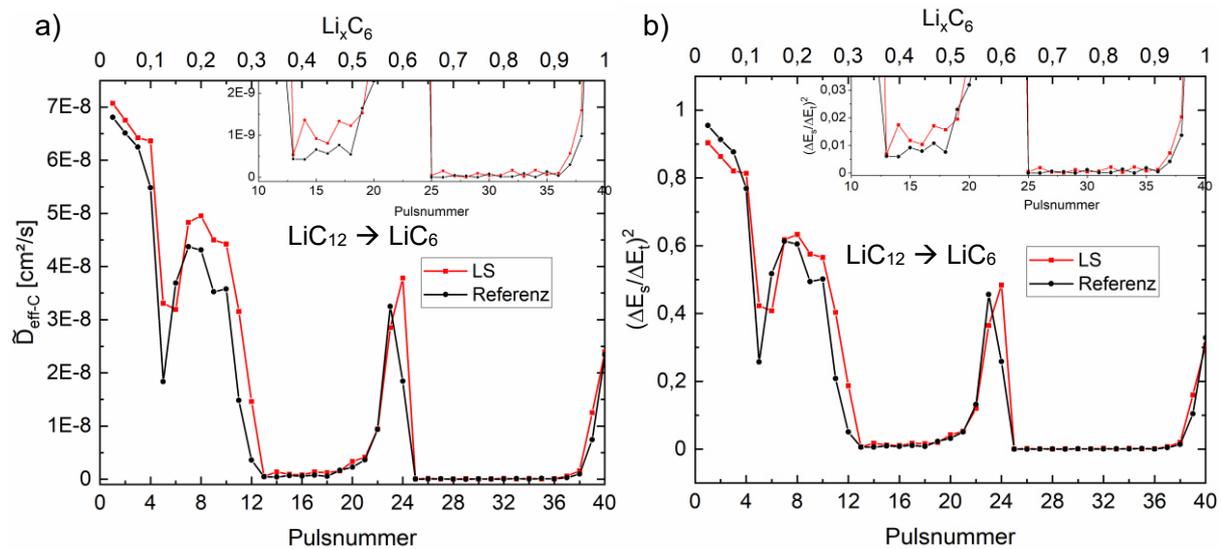


Abb. 5-28: Auswertung der GITT-Messdaten zur Beschreibung der Lithiumdiffusionskinetik in Halbzellen mit strukturierten (LS) und unstrukturierten (Referenz) Graphitelektroden während der Lithiierung: a) die ermittelten Werte des effektiven Diffusionskoeffizienten in der Graphitelektrode \tilde{D}_{eff-c} als Funktion des Entladezustands (DoD) und b) das Verhältnis $(\Delta E_s/\Delta E_t)^2$ von Zellen mit strukturierten (LS) und unstrukturierten (Referenz) Graphitelektroden.

Abb. 5-28 a präsentiert den Verlauf des effektiven Diffusionskoeffizienten in der Graphitelektrode \tilde{D}_{eff-c} als Funktion der Entladezustände und der Stöchiometrie (Li_xC), welcher mithilfe von Gleichung (3-23) ermittelt wurde. Dieser Verlauf stimmt gut mit jenen aus der Literatur überein [43]. Im Diagramm sind drei Maxima des Diffusionskoeffizienten zu erkennen, deren Lage den Phasenänderungen des lithiierten Graphits während der Interkalation entsprechen. Die Diffusionskoeffizienten im Bereich der Phasenänderungen liegen in einem Bereich von $3 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die maximalen Diffusionskoeffizienten wurden in einem Spannungsfenster von 0,25 V – 1 V ermittelt (Abb. 5-27 a und Abb. 5-28 a). Der Grund dafür ist, dass zahlreiche unbesetzte Plätze zwischen den Graphenlagen für die Einlagerung zur Verfügung stehen. Lithium-Ionen können sich zu Beginn des Prozesses zunächst zufällig zwischen beliebigen Graphenlagen oder in Gitterdefekten platzieren und bilden dabei die Phase IL (LiC_{72}) [42]. Aus Titrationspuls 7 und 8 ergibt sich ein Maximum des Diffusionskoeffizienten, wobei sich LiC_{72} in Phase IV (LiC_{36}) umwandelt. Anschließend bilden sich Phase III und Phase II-L, die jeweils LiC_{27} bzw. LiC_{18} entsprechen. Ein deutlicher Spannungsabfall von 0,21 V auf 0,11 V ist während des Zweiphasenübergangs von LiC_{36} in LiC_{18} im Diagramm in Abb. 5-27 b anhand der Spannung und der Entladekapazität zu erkennen. Bei weiterer Einlagerung von Lithium-Ionen sinkt der Diffusionskoeffizient auf Werte im Bereich von 10^{-10} bis $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Beim Zweiphasenübergang von LiC_{12} zu LiC_6 (Puls 24) ergibt sich ein lokales Maximum mit einem Diffusionskoeffizienten der LS-Zelle von $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Anhand der GITT-Messungen ist zu beobachten, dass sich ein erhöhter Diffusionskoeffizient einstellt, sobald eine Phasenänderung abgeschlossen ist und eine neue Phase in ein neues Zweiphasengebiet eintritt. Yazami et al. [51] berichten, dass bei $0,5 < x < 0,55$ ein starker Anstieg der Reaktionsentropie auftritt und ein einphasiges Verhalten mit abfallendem Spannungsverlauf vorliegt. Dort ergibt sich ebenfalls ein Strommaximum im

5. Ergebnisse und Diskussion

Cyclovoltammogramm. Für das Zweiphasengebiet ergibt sich ein Spannungsplateau. Dabei liegt jeweils ein niedriger Diffusionskoeffizient vor, während im Bereich des Übergangs zu einem neuen Zweiphasenbereich der Diffusionskoeffizient ein lokales Maximum einnimmt. Die Pulse im Phasenübergang erfüllen das Kriterium der mathematischen Näherung für Formel (3-23) gut. Beispielsweise beträgt das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression bei Puls 24, bei dem die Ausbildung der Phase LiC_{12} abgeschlossen wird und sich die neue Phase LiC_6 bildet, $R^2 = 0,993$ (Abb. 5-29 a). Der folgende Puls 25 zeigt mit $R^2 = 0,589$ eine geringere Linearität (Abb. 5-29 b). Die Spannung sinkt zunächst und die Einlagerung findet statt, bevor die Spannung schließlich wieder ansteigt. Nach der Abschaltung des Stroms relaxiert die Zelle und die Spannung steigt. Die Pulse mit geringer Linearität, wie in Abb. 5-29 b zu sehen, liegen in Spannungsbereichen, in denen sich Plateaus befinden (Abb. 5-27 b). Der Abfall sowie die anschließende Abflachung oder Erhöhung der Spannung während eines Pulses könnten wie im Folgenden begründet werden: Die zugeführte elektrische Energie wird zunächst für die Überwindung der Van-der-Vaals-Lücke zur Aufdehnung zweier benachbarter Graphenlagen aufgewendet und anschließend erst für die Einlagerung der Lithium-Ionen. Für die Überwindung der Van-der-Waals-Lücke wird zusätzliche elektrische Energie W ($W = \Delta E_V \cdot Q$) benötigt, was zu einer Änderung der Spannung während eines Titrationspulses führt. Da der Spannungsabfall (Abb. 5-29 b) keinen zu \sqrt{t} linearen Verlauf zeigt, erfüllt dieser die Voraussetzung der mathematischen Näherung aus Kapitel 3.2.3 nicht. Dies führt zu einer Unsicherheit bei der Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten. Allerdings konnte festgestellt werden, dass in diesen Bereichen die Festkörperdiffusion in Graphitpartikeln dominiert. Der berechnete effektive Diffusionskoeffizient aus Puls 25 beträgt $4,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, welcher ungefähr um drei Größenordnungen kleiner ist, als der des vorherigen Pulses.

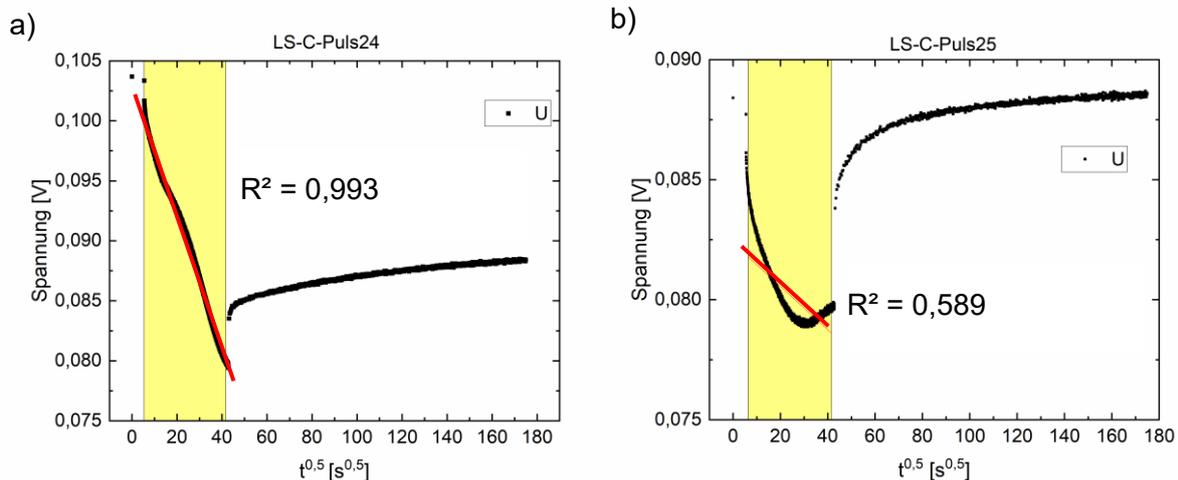


Abb. 5-29: Die Spannungsverläufe der GITT-Abschnitte (Titrationspuls mit Relaxation) der LS-Graphit-Zelle als Funktion von \sqrt{t} : a) Puls 24 (im Phasenübergangsbereich ($\text{LiC}_{12} \rightarrow \text{LiC}_6$)) und b) Puls 25 (im Zweiphasenbereich).

5. Ergebnisse und Diskussion

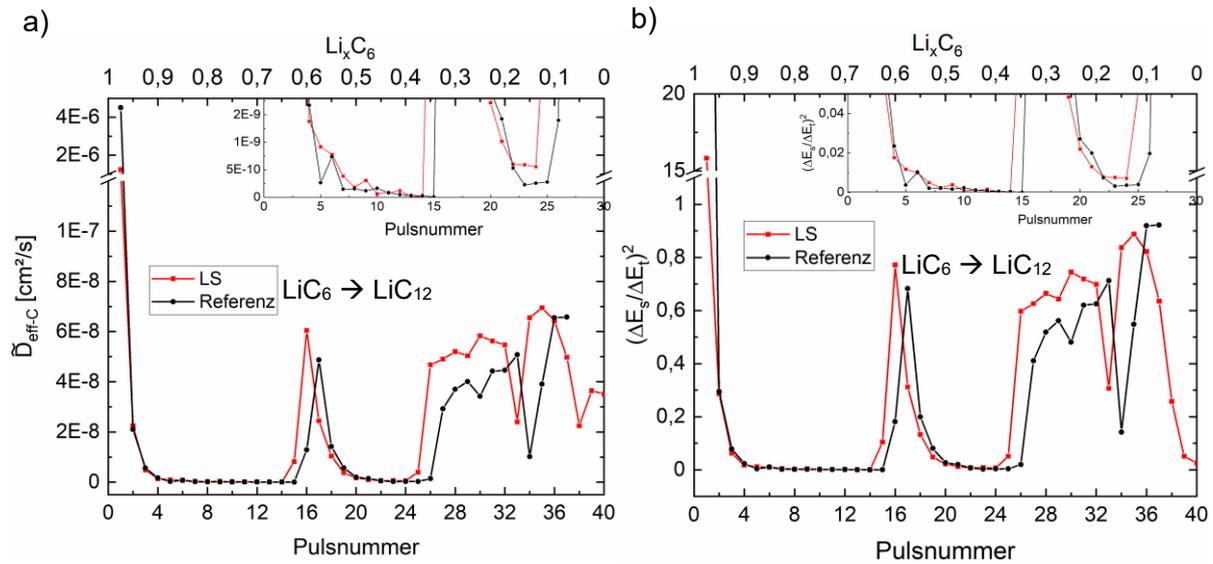


Abb. 5-30: Auswertung der GITT-Messdaten zur Beschreibung der Lithiumdiffusionskinetik in Halbzellen mit strukturierten (LS) und unstrukturierten (Referenz) Graphitelektroden während der Delithierung: a) die ermittelten Werte des effektiven Diffusionskoeffizienten in der Graphitelektrode $\tilde{D}_{\text{eff-c}}$ als Funktion des Ladezustands (SoC) und b) das Verhältnis $(\Delta E_s/\Delta E_t)^2$ der Zellen mit strukturierten (LS) und unstrukturierten (Referenz) Graphitelektroden.

Der Verlauf des effektiven Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}_{\text{eff-c}}$ für die Auslagerungsprozesse der Lithium-Ionen aus dem Graphit wurden ebenso ermittelt. Wie oben beschrieben, variiert der effektive Diffusionskoeffizient in verschiedenen Ladezuständen. Während der Auslagerung der Lithium-Ionen aus der Graphitschicht ergeben sich, im Vergleich zum Prozess der Interkalation, überwiegend höhere Werte (Abb. 5-30). Der maximale Wert des Diffusionskoeffizienten von $7,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ergibt sich aus der LS-Zelle im Spannungsbereich von $0,25 \text{ V} - 0,37 \text{ V}$, wobei die meisten Lithium-Ionen bereits aus der Graphitschicht extrahiert wurden. Das andere Maximum des effektiven Diffusionskoeffizienten beträgt $6,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ und liegt im Spannungsbereich von $0,1 \text{ V} - 0,128 \text{ V}$, was auf die abgeschlossene Phasenumwandlung von LiC_6 zu LiC_{12} hinweist. Der effektive Diffusionskoeffizient während des ersten Pulses wurde hier vernachlässigt, da die GITT-Messungen an beiden Zellen nach undefinierter Pause gestartet wurden und sich die Zellen nicht im gleichen Ladezustand befanden. Die Verläufe der effektiven Diffusionskoeffizienten als Funktion des Entlade- bzw. Ladezustands stimmen miteinander überein. Im Durchschnitt sind die effektiven Diffusionskoeffizienten während der Auslagerung der Lithium-Ionen höher als bei der Einlagerung, da kein zusätzlicher Energiebetrag zur Überwindung der Van-der-Waals-Lücke aufgebracht werden muss. Die Zellen mit strukturierter Graphitelektrode weisen während der gesamten Auslagerung höhere effektive Diffusionskoeffizienten auf. Insbesondere ist zu erkennen, dass das Verhältnis $(\Delta E_s/\Delta E_t)^2$ für Zelle mit LS-Elektrode beim Delithierungsprozess (Abb. 5-30 b) höher als beim Lithierungsprozess ist. Dies weist darauf hin, dass die Vorteile der Laserstrukturierung für die Delithierung ausgeprägter als für die Lithierung sind, was beim schnellen Entladen von Vollzellen von Vorteil ist.

5. Ergebnisse und Diskussion

Silizium-Graphit (Si/C)-Elektroden

An Si/C-Elektroden wurden die gleichen Messungen wie an den Graphitelektroden durchgeführt. Die entsprechenden Spannungsverläufe beim Entlade- und Ladevorgang sind in Abb. 5-31 dargestellt. Im Vergleich zu Abb. 5-27 ist unter gleichen Messbedingungen der Selbstentladungsprozess der Zellen mit Si/C-Elektroden stärker ausgeprägt. In Abb. 5-31 ist zu erkennen, dass die Spannung der Zelle im Bereich von 0,2 V bis 1 V nach den GITT-Pulsen schnell (0,25 mV/h) angestiegen ist, wobei der Lithierungsprozess hauptsächlich im Silizium stattfindet. Die Zelle mit Silizium als Aktivmaterial benötigt eine längere Relaxationszeit, um einen annähernd elektrochemischen Gleichgewichtszustand der Zelle zu erreichen.

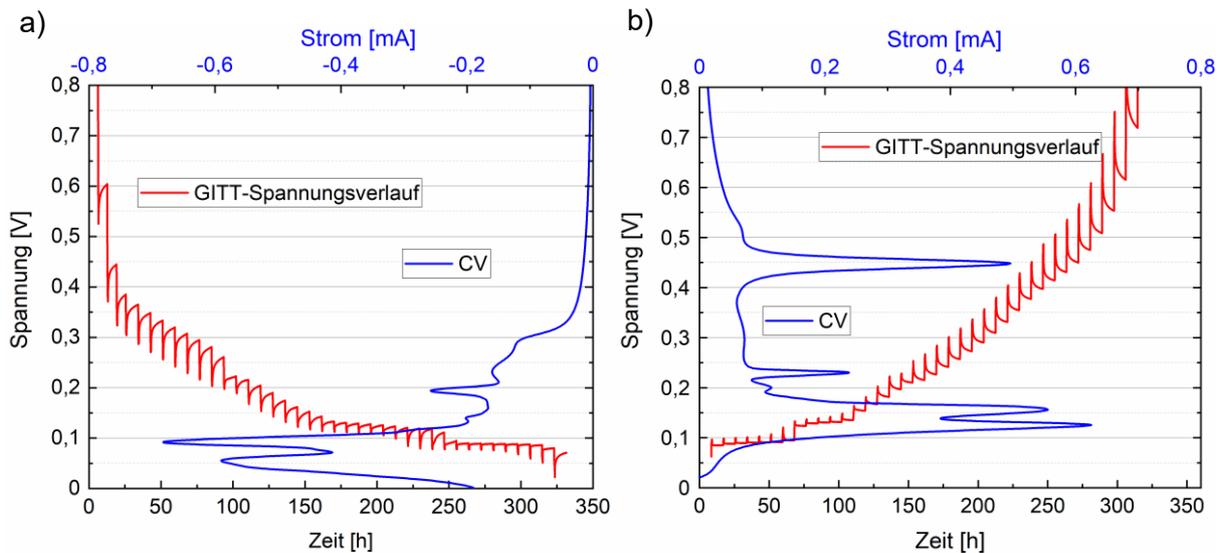


Abb. 5-31: Spannungverlauf einer Zelle mit strukturierter Si/C-Elektrode während der GITT-Messung (rot) und das entsprechende Cyclovoltammogramm (vgl. Abb. 5-12, blau): a) Lithierung und b) Delithierung.

Der Diffusionskoeffizient in Silizium [197, 198] ist um zwei bis vier Größenordnungen kleiner als der in Graphit [199]. Dies hat zur Folge, dass die ermittelten Werte des effektiven Diffusionskoeffizienten in Si/C-Kompositelektroden $\tilde{D}_{eff-Si/C}$ ebenfalls kleiner sind als die in Graphitkompositelektroden. Da die elektrochemischen Reaktionen in Graphit und Silizium während eines Titrationspulses gleichzeitig stattfinden, konnten die effektiven Diffusionskoeffizienten in Silizium und Graphit durch die GITT-Methode nicht separat voneinander ermittelt werden. Der ermittelte Koeffizient ergibt sich daher nach den jeweiligen Aktivmassenanteilen als gewichteter Mittelwert der jeweiligen Koeffizienten. Allerdings konnten die Phasenübergänge zu den Zweiphasengebieten in Graphit, bei denen LiC_{36} und LiC_6 gebildet wird, trotz der Beimischung von Silizium über die Ausbildung der zwei lokalen Maxima im Diffusionskoeffizienten deutlich nachgewiesen werden (Abb. 5-32 a). Für die GITT-Pulse 2 bis 10 (1 V – 0,22 V) dominiert der Prozess der LiSi-Legierungsbildung. Die effektiven Diffusionskoeffizienten der LS-Si/C-Elektroden liegen im Bereich von $3,2 \cdot 10^{-8}$ bis $2,9 \cdot 10^{-9}$ cm²/s und sind im Durchschnitt 20 % größer als die der Si/C-Referenzelektroden.

5. Ergebnisse und Diskussion

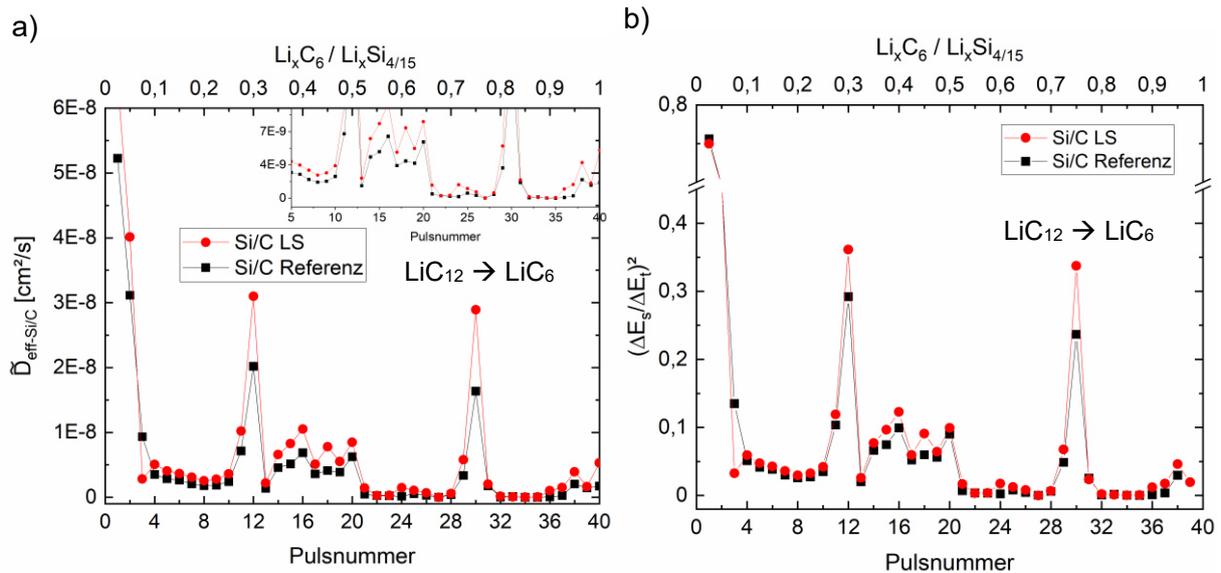


Abb. 5-32: Auswertung der GITT-Messdaten zur Beschreibung der Lithiumdiffusionskinetik in Halbzellen mit strukturierten (LS) und unstrukturierten (Referenz) Si/C-Elektroden während der Lithierung: a) die ermittelten Werte des effektiven Diffusionskoeffizienten in den Si/C-Elektroden $\bar{D}_{\text{eff-Si/C}}$ als Funktion des Entladezustands (DoD) und b) das Verhältnis $(\Delta E_s / \Delta E_t)^2$ der Zellen mit strukturierten (LS) und unstrukturierten (Referenz) Si/C-Elektroden.

Um die Diffusionsprozesse von Lithium-Ionen in Si/C-Kompositelektroden detaillierter zu untersuchen, werden GITT-Abschnitte der Vermessungen von Graphit- und Si/C-Elektroden im gleichen Spannungsfenster herangezogen und in Abb. 5-33 dargestellt. Für Graphitelektroden im Spannungsfenster von 0,2 V – 0,3 V konnten die Lithium-Ionen zwischen den Graphenlagen aufgrund der ausreichend vorhandenen Freistellen zufällig eingelagert werden. Dies erfolgt solange, bis sich die Phase LiC_{36} gebildet hat. Daher weist der Spannungsabfall (Abb. 5-33 a) ein ideales, lineares Verhältnis auf. Im gleichen Spannungsfenster findet der Legierungsprozess mit Silizium statt. In diesem Fall kann der Spannungsverlauf (Spannungspuls) während eines Strompulses in zwei Bereiche unterteilt werden. Im ersten Teil sinkt die Spannung ab, während sie im zweiten Teil ansteigt (Abb. 5-33 b) oder weiter leicht absinkt (Abb. 5-33 d). Die Lithium-Ionen diffundieren über die Poren und SEI-Schichten bis an die Oberfläche der Aktivmaterialien. Dabei treten signifikante Beiträge zu Diffusions- und Durchtrittsüberspannung auf. Die Festkörperdiffusion innerhalb der Siliziumpartikel dominiert im zweiten Teil. Die Spannungsverläufe während eines Titrationspulses, wie in Abb. 5-33 b und c dargestellt, sind in Graphit- und Si/C-Elektroden während der Einlagerungs- und Legierungsprozesse zu beobachten. Im Vergleich zu Interkalationsprozessen (Graphit) treten bei Legierungsprozessen (Silizium) höhere Aktivierungsenergien und Konzentrationspolarisationen auf.

In Abb. 5-33 c ist zu sehen, dass die Spannung in Graphitelektroden im Spannungsfenster von 0,075 V bis 0,09 V sogar angestiegen ist. Die Spannungserhöhung ist im Si/C-System nicht zu beobachten. Daher dominiert der Legierungsprozess von Lithium mit Silizium. Die Reihenfolge der Legierung mit Silizium und der Interkalation in Graphit wird durch die Aktivierungsenergie, die Konzentration der Lithium-Ionen und die Entladungstiefe (DoD) während des gesamten Entladevorgangs im Si/C-Mischsystem beeinflusst. Im Si/C-System

5. Ergebnisse und Diskussion

lassen sich keine zusätzlich erhöhten effektiven Diffusionskoeffizienten ermitteln. Aus der Analyse der einzelnen, resultierenden Spannungspulse und des Verlaufs der Diffusionskoeffizienten als Funktion des Entladezustands kann geschlossen werden, dass der Legierungsprozess in Silizium durchgängig stattfindet bzw. von der Interkalation im Graphit überlagert wird. Li_xSi bleibt während der Lithierung im amorphen Zustand.

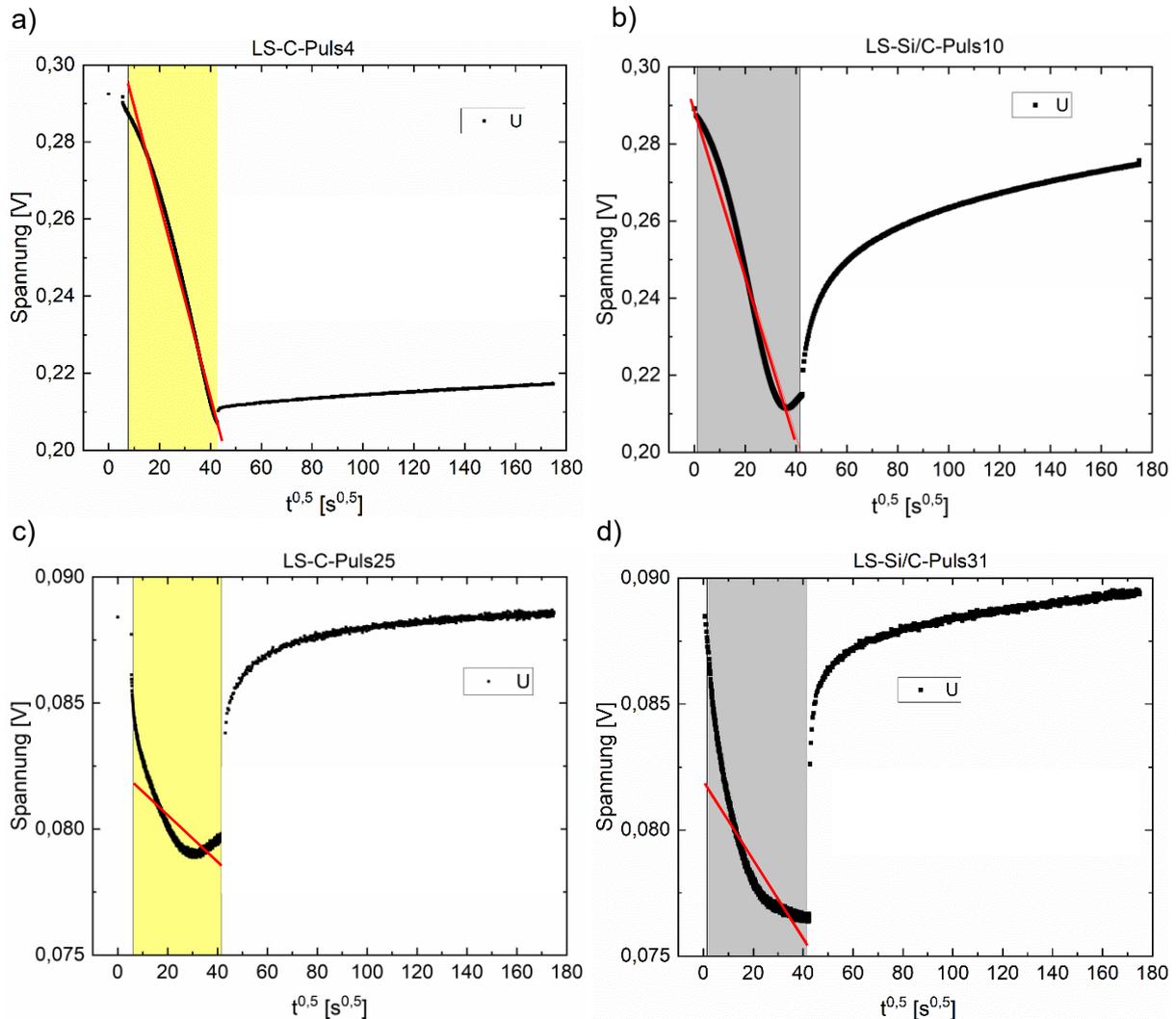


Abb. 5-33: Die Spannungsverläufe der GITT-Abschnitte (Titrationspuls mit Relaxationsphase) als Funktion von \sqrt{t} : a) und c) entnommen aus einer Zelle mit LS-Graphitelektrode sowie b) und d) entnommen aus einer Zelle mit LS-Si/C-Elektrode.

In Abb. 5-34 werden die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten in den Si/C-Elektroden $\tilde{D}_{eff-Si/C}$ der Delithierung präsentiert. Die Maxima der Diffusionskoeffizienten bis zum Puls 17 sind vergleichbar mit denen in Abb. 5-30, wobei die Auslagerung aus den Graphenlagen dominiert. Wie die Graphitelektrode, weist auch die strukturierte Si/C-Elektrode höhere Diffusionskoeffizienten und ein größeres Verhältnis $(\Delta E_s / \Delta E_t)^2$ auf. Allerdings zeigt die LS-Zelle reduzierte Werte von Puls 26 bis Puls 29. Diese Pulse liegen im Spannungsbereich von 0,39 V – 0,46 V. In Abb. 5-35 a ist eine „Eindellung“ bei 0,45 V im Spannungsverlauf zu erkennen, welche im Folgenden als Spannungsplateau bezeichnet wird.

5. Ergebnisse und Diskussion

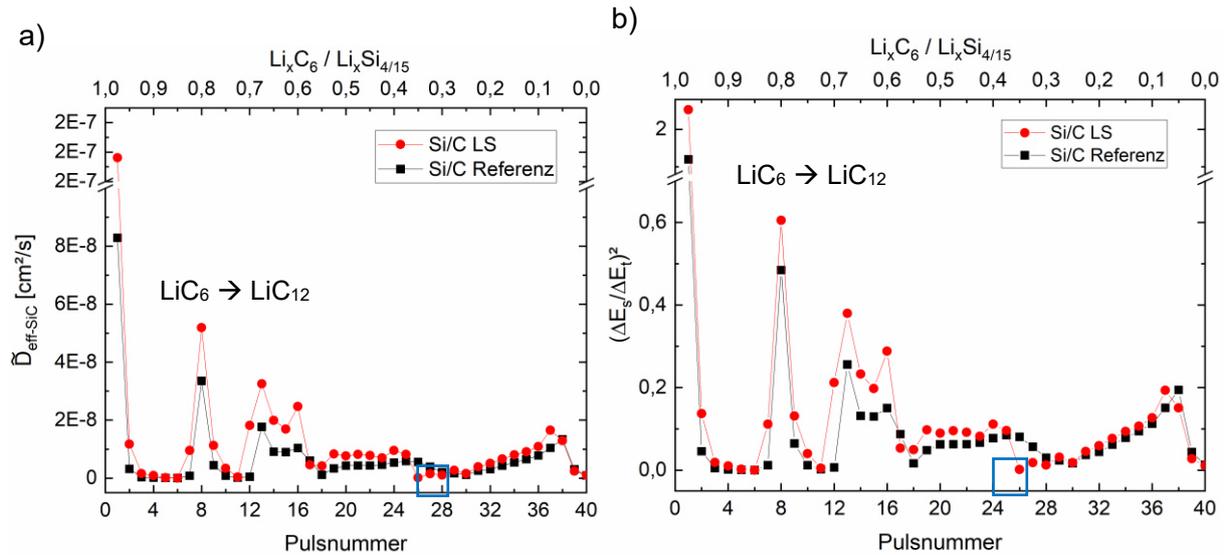


Abb. 5-34: Auswertung der GITT-Messdaten zur Beschreibung der Lithiumdiffusionskinetik in Halbzellen mit strukturierten (LS) und unstrukturierten (Referenz) Si/C-Elektroden während der Delithierung: a) die ermittelten Werte des effektiven Diffusionskoeffizienten in den Si/C-Elektroden $\bar{D}_{eff-Si/C}$ als Funktion des Ladezustands (SoC) und b) das Verhältnis $(\Delta E_s/\Delta E_t)^2$ der Zellen mit strukturierten (LS) und unstrukturierten (Referenz) Si/C-Elektroden.

Ein ähnlicher Verlauf ist für die Referenzelektrode zu beobachten (Abb. 5-35 b). Jedoch ist das Spannungsplateau bei der Referenzelektrode nicht so stark ausgeprägt und die Plateaus befinden sich bei den Pulsen 27 und 28. Das Plateau bei ca. 0,45 V korreliert mit der Delithierung der kristallinen Phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ und mit dem Strommaximum im Cyclovoltammogramm (Abb. 5-11 a). Diese kristalline Phase wandelt sich bei 0,45 V in eine amorphe Phase um. Daher ergibt sich ein reduzierter effektiver Diffusionskoeffizient. Da der Anteil der kristallinen Phase in der strukturierten Elektrode höher als der in der unstrukturierten Elektrode ist, ergibt sich ein geringerer effektiver Diffusionskoeffizient von $1,43 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.

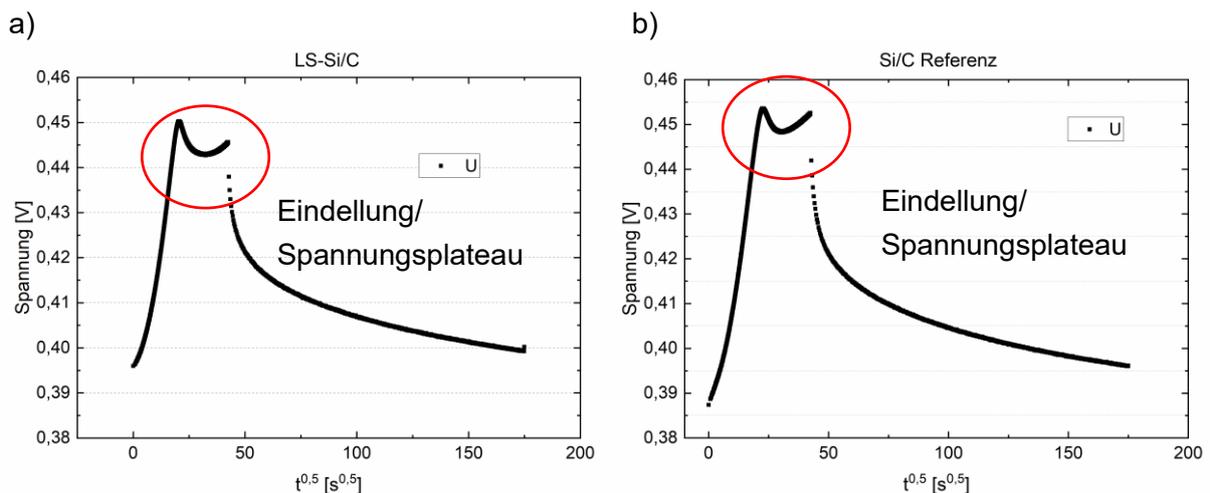


Abb. 5-35: Spannungsverläufe eines GITT-Abschnittes (Titrationpuls plus Relaxation) als Funktion von \sqrt{t} : a) einer Zelle mit strukturierter (LS) Si/C-Elektrode und b) einer Zelle mit unstrukturierter (Referenz) Si/C-Elektrode.

GITT wird normalerweise als qualitative Methode zur Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten verwendet. Die Titrationspulse und die folgenden Relaxationszeiten

5. Ergebnisse und Diskussion

beim Übergang in ein neues Zweiphasengebiet erfüllen die Voraussetzung sowie das Kriterium der mathematischen Näherung zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten. Allerdings erreichten die Zellen nicht über den gesamten Messvorgang einen annähernd quasi-elektrochemischen Gleichgewichtszustand. Abgesehen davon, enthalten die untersuchten Elektroden außer den Aktivmaterialien auch Poren, Binder und Leitruß. Die Diffusion innerhalb der Elektroden über Poren wird in der Gleichung (3-23) nicht berücksichtigt. Die Spannungsverläufe, wie sie in Abb. 5-29 und Abb. 5-33 zu erkennen sind, könnten auf lange Transportwege der Lithium-Ionen im Elektrolyt innerhalb der dicken Elektroden zurückzuführen sein.

Jedoch konnten die Vergleichsversuche von Referenz- und LS-Elektroden (Graphit und Si/C-Elektroden) beweisen, dass die ermittelten Werte des effektiven Diffusionskoeffizienten der LS-Elektroden größer als die der Referenzelektroden sind. Ohne Berücksichtigung der konstanten Koeffizienten in Gleichung (3-23) zeigen die LS-Elektroden größere Werte des Terms $(\Delta E_s/\Delta E_t)^2$ unter gleichen Messbedingungen (Abb. 5-28 b, Abb. 5-30 b, Abb. 5-32 b und Abb. 5-34 b), welcher nur durch das Elektrodendesign beeinflusst wurde. Ein größerer Wert des Terms $(\Delta E_s/\Delta E_t)^2$ weist auf eine niedrigere Selbstentladungsrate und Überspannung sowie einen effektiveren Lithierungs- bzw. Delithierungsprozess während eines Titrationsvorgangs hin. Dies kann auf einen verbesserten Lithiumtransport durch die mit Laserablation erzeugten und mit dem Elektrolyten gefüllten Kanäle, die als zusätzliche Porosität wirken, und die damit einhergehende Reduzierung der mechanischen Spannungen zurückgeführt werden.

5.3. Lithiumverteilung in 3D-Elektroden

In diesem Kapitel wird die Lithiumkonzentration in Graphit- und Si/C-Elektroden in Abhängigkeit der C-Rate mittels LIBS untersucht. Die Lithiumkonzentrationsverteilung lässt sich sowohl quantitativ als auch qualitativ gemäß der den Elementen zugeordneten Emissionslinien bzw. deren Intensität analysieren. Die Lithiumverteilung in Elektroden soll Rückschlüsse auf Lithiumtransportwege sowie Degradationsprozesse ermöglichen.

5.3.1. Quantitative Untersuchung in Graphitelektroden

Für die quantitative Auswertung der LIBS-Messungen an Graphitelektroden musste eine Kalibrierung durchgeführt werden. Hierfür wurde eine Graphitelektrode mit PVDF als Bindemittel hergestellt, welche eine Dicke von $100 \pm 3 \mu\text{m}$ und eine Flächenkapazität von $3,43 \pm 0,08 \text{ mAh/cm}^2$ hatte. Der Lithiuminterkalationsprozess in Graphit findet gemäß den Daten aus der Cyclovoltammetrie (Abb. 5-10) hauptsächlich zwischen 0,3 V und 0,01 V statt. Daher wurden an Halbzellen mit Graphitelektroden Spannungen von 0,01 V, 0,05 V, 0,06 V,

5. Ergebnisse und Diskussion

0,09 V, 0,1 V, 0,11 V, 0,15 V, 0,19 V und 0,3 V für die elektrochemische Titration gewählt (Tabelle 4-8). Nach der Demontage dieser Zellen wurde eine Hälfte der jeweiligen Graphitelektroden mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) analysiert, wodurch die quantitativen Mengen der Elemente in der Elektrode bestimmt werden konnten. Die Abb. 5-36 zeigt die Titrationskurve des durch ICP-OES gemessenen Verhältnisses der Stoffmenge von Lithium (n_{Li}) zu der von Kohlenstoff (n_{C}) bei den gewählten Entladezuständen. Bei 0,01 V waren die Graphitelektroden vollständig lithiiert, wobei das maximale Verhältnis der Stoffmenge des Lithiums zu der des Kohlenstoffs ($n_{\text{Li}}/n_{\text{C}}$) $0,147 \pm 0,009$ betrug. Dieser Wert ist kleiner als der für die Bildung von LiC_6 theoretisch maximal mögliche Wert von 0,167. Der Kohlenstoff der Elektrode befindet sich nicht nur im Graphit, sondern auch im Ruß und im Bindermaterial (PVDF). Die Kohlenstoffmenge in den inaktiven Materialien erklärt damit das gegenüber dem theoretischen Wert reduzierte Verhältnis von Lithium zu Kohlenstoff. Das maximale Verhältnis von Lithium zu Kohlenstoff im gesamten Elektrodenmaterial, einschließlich PVDF und Ruß, beträgt 0,15 (Berechnung siehe im Anhang Anhang C). Bei der delithiierten Graphitelektrode (nach der Formierung) betrug das $n_{\text{Li}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnis $0,036 \pm 0,002$. Die hierbei nachgewiesene Lithiummenge ist auf die Bildung der SEI zurückzuführen.

Die Kalibrierung wurde mit den Kalibrierungsproben anhand der gemessenen LIBS-Spektren (siehe Kapitel 4.6.2) und der durch ICP-OES ermittelten Elementkonzentrationen für Lithium (Li) und Kohlenstoff (C) erstellt. Mit dem Programm Sec Analysis Tool (SECOPTA analytics GmbH, Deutschland) wurde das Kalibrierverfahren durchgeführt. Schließlich wurde eine Kalibrierungsdatei zur quantitativen Analyse des Verhältnisses $n_{\text{Li}}/n_{\text{C}}$ erstellt.

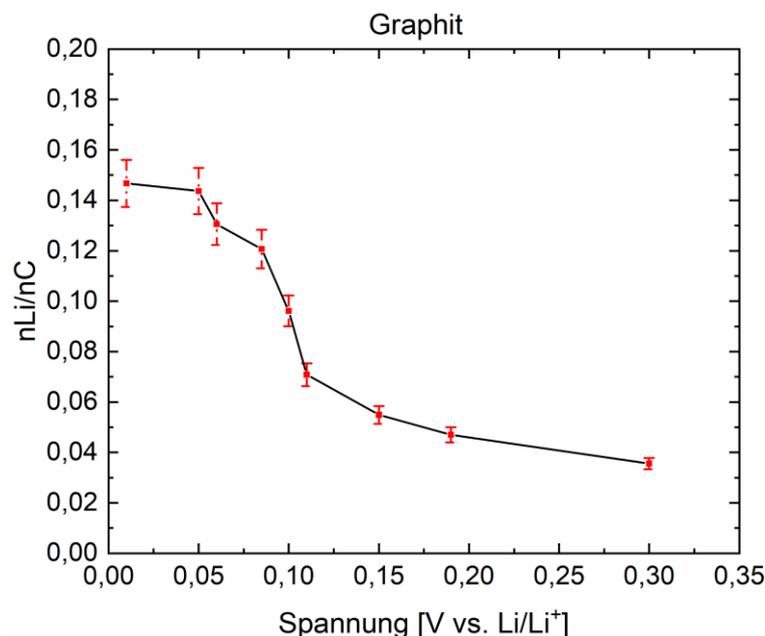


Abb. 5-36: Verhältnis der Stoffmenge von Lithium zu der von Kohlenstoff ($n_{\text{Li}}/n_{\text{C}}$), gemessen durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), als Funktion des Ladezustands [179].

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Zellen für die LIBS-Untersuchungen wurden nach dem in Tabelle 4-9 beschriebenen Verfahren zyklisiert und für weitere Versuche bereitgestellt. Die galvanostatischen Messungen zeigten, dass Zellen mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden bei Anwendung einer niedrigen C-Rate von C/20 im Formierungsschritt eine ähnliche Kapazität aufwiesen. In diesem Fall steht genügend Zeit für die Einlagerung von Lithium-Ionen zwischen den Graphenlagen zur Verfügung und die Zellen können unabhängig von der Lithiumionentransportweglänge und den Elektrodenarchitekturen ihre maximale spezifische Kapazität von 340 mAh/g im CCCV-Verfahren erreichen.

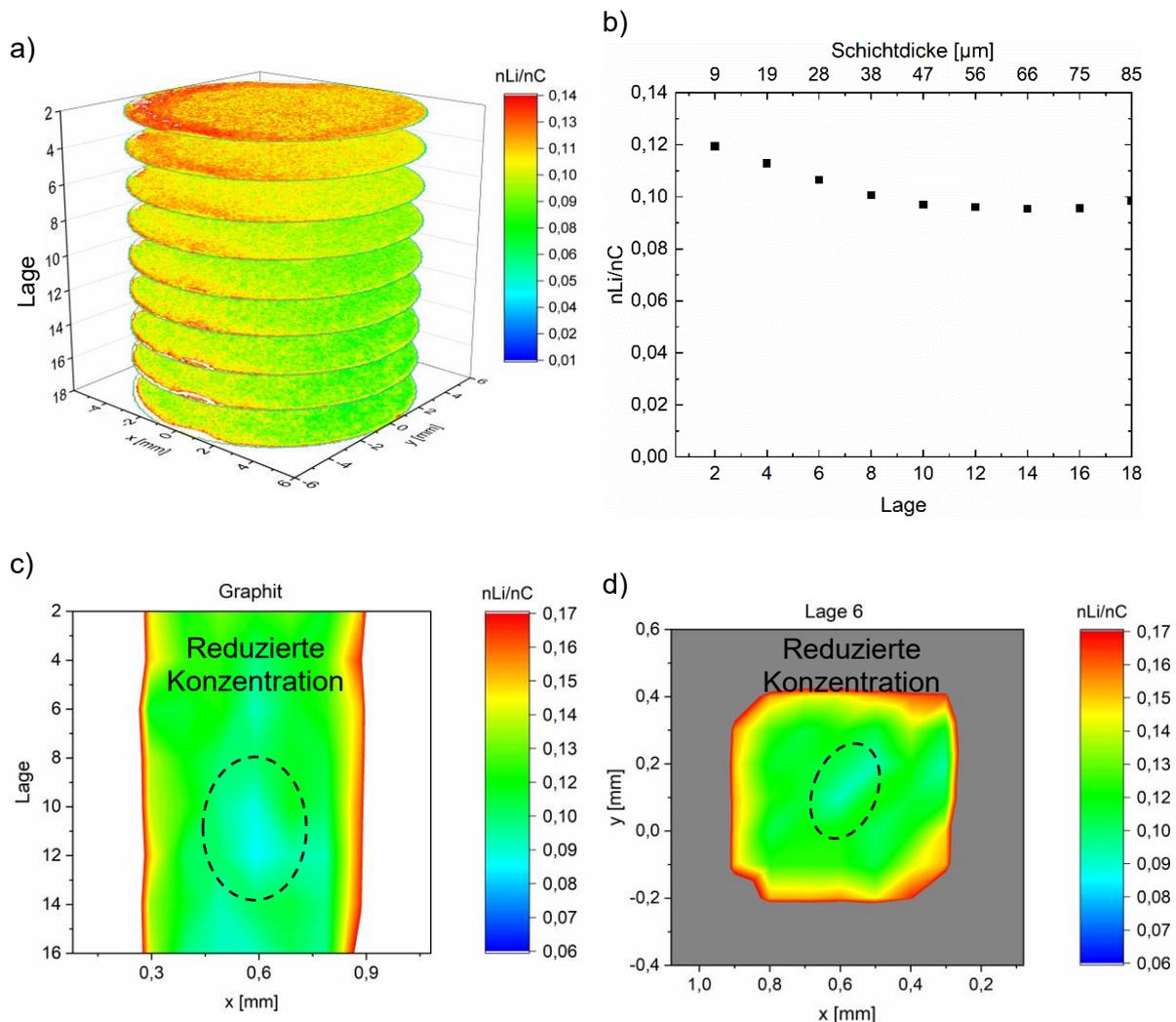


Abb. 5-37: Lithiumkonzentration in Graphitelektroden, die nach der Formierung mit C/20 lithiiert wurden: a) 3D-Lithiumverteilung einer unstrukturierten Elektrode, b) Lithiumkonzentrationsverlauf als Funktion der Schichtdicke in der unstrukturierten Elektrode, c) Lithiumverteilung im Querschnittsprofil einer Mikrosäule (Modellelektrode) und d) Lithiumverteilung in Lage 6 der Mikrosäule [179].

Zunächst wurde die Lithiumverteilung an unstrukturierten und an Modellelektroden (Abb. 5-9) nach der Formierung im lithiierten Zustand bestimmt. Die Graphitelektroden wurden mit einer C-Rate von C/20 bis 0,01 V (CC-Schritt) lithiiert und bei dieser Spannung für 10 Minuten (CV-Schritt) gehalten. Bei der anschließenden LIBS-Messung wurden die lithiierten Graphitelektroden schichtweise („von Lage-zu-Lage“) von der Oberfläche bis zum

5. Ergebnisse und Diskussion

Stromableiter abgetragen. Die Abtragsrate, die von der lokalen Porosität und der Lithiummenge in der Elektrode abhängt, beträgt im Durchschnitt $4,7 \pm 0,3 \mu\text{m}$ pro Lage. Der Abtrag der ersten Lage wurde aufgrund von Oberflächenkontamination als Reinigungsvorgang betrachtet und daher in der Analyse nicht berücksichtigt.

In Abb. 5-37 a wird die Lithiumverteilung in der zweiten bis achtzehnten Lage einer unstrukturierten Graphitelektrode in der 3D-Ansicht dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur jede zweite Lage gezeigt. In den Lagen 2 bis 6 wurde eine erhöhte Lithiumkonzentration ($n\text{Li}/n\text{C} > 0,10$) detektiert, wobei Lage 2 die höchste Lithiumkonzentration innerhalb der gesamten Elektrode aufweist. Die restlichen Lagen zeigen eine homogenere Lithiumverteilung mit einem $n\text{Li}/n\text{C}$ -Verhältnis von $0,097 \pm 0,008$. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Lithium-Ionen über den Separator und die Poren in Richtung des Stromableiters diffundieren. Der CV-Schritt für dicke Graphitelektroden dauerte ca. 1,5 Stunden (entnommen aus vorherigen galvanostatischen Daten der Formierung), bis zu einer C-Rate von kleiner als C/50. Der Lithierungsprozess mit einer spezifischen Kapazität von 340 mAh/g wurde damit abgeschlossen. Die LIBS-Untersuchung ermöglicht es, den Konzentrationsgradienten innerhalb einer unstrukturierten dicken Graphitelektrode im CC-Schritt quantitativ zu bestimmen. Der Lithierungsprozess mit einer C-Rate von 1C an strukturierten Elektroden lässt sich durch die Verwendung sogenannter Modellelektroden weiter untersuchen (siehe Abb. 5-41 und Abb. 5-42). Die Lithiumkonzentration innerhalb einer freistehenden Mikrosäule ist in Abb. 5-37 c und d gezeigt. Die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten, wie er bei der Untersuchung der Zelle mit unstrukturierter Elektrode erfolgte, ist im Tiefenprofil der Mikrosäule nicht zu erkennen. Eine höhere Lithiumkonzentration mit einem $n\text{Li}/n\text{C}$ -Stoffmengenverhältnis von $0,136 \pm 0,048$ wurde innerhalb der Mikrosäule nachgewiesen. Dieses nähert sich im vollständig lithiierten Zustand dem Wert von 0,14 an (Abb. 5-36). Eine reduzierte Lithiumkonzentration ($n\text{Li}/n\text{C} = 0,010 \pm 0,020$) ist im Zentrum der Säule zu beobachten. Der dargestellte Anstieg der Lithiumkonzentration am Randbereich der Mikrosäule ist ein Messartefakt und darauf zurückzuführen, dass die Kalibrierung nur für die Analyse von Graphitelektroden mit variierendem Lithiumanteil definiert ist und nicht für die Messung des Stromableiters, der bei Messungen des Mikrosäulenrandbereichs miterfasst wird. Die positive Auswirkung einer vergrößerten Grenzfläche der Elektroden bzw. aktiven Materialien zum flüssigen Elektrolyten lässt sich hiermit, im Hinblick auf eine verbesserte Lithierung, deutlich nachweisen.

5. Ergebnisse und Diskussion

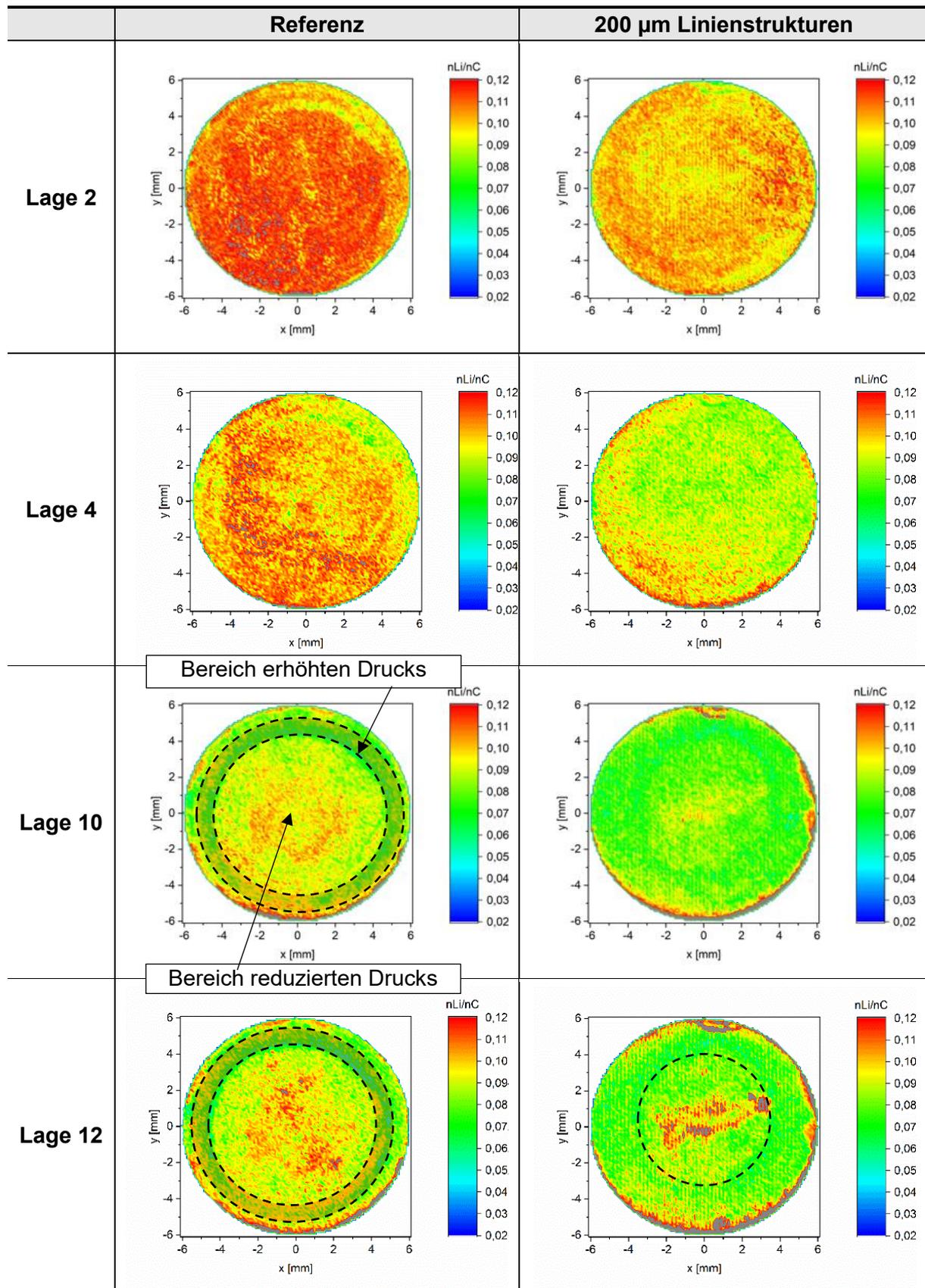


Abb. 5-38: Mittels LIBS ermittelte Lithiumverteilungen in mit 1C lithiierten Referenz- und LS-Graphitelektroden in verschiedenen Tiefen der Elektroden (Lage 2 entspricht der Elektrodenoberfläche, die mittlere Dicke zweier Lagen entspricht etwa $9 \mu\text{m}$). Angezeigt werden Bereiche erhöhten und reduzierten mechanischen Drucks, der durch den Zellbau vorgegeben ist.

5. Ergebnisse und Diskussion

Schließlich wurden die verschiedenen Graphithalbzellen mit einer C-Rate von 1C nach dem vorgegebenen Verfahren (Tabelle 4-9) entladen. Das bedeutet in der Konfiguration der Halbzelle, dass die Graphitelektroden lithiiert wurden. Linienstrukturen mit einer Periodizität von 200 μm wurden an der Graphitelektrode eingebracht. Mittels LIBS wurden die Lithiumkonzentrationen, ausgehend von der Elektrodenoberfläche, lagenweise für verschiedene Tiefen dargestellt. Ein hoher $n\text{Li}/n\text{C}$ -Wert von $0,114 \pm 0,036$ ist in Lage 2 der unstrukturierten Elektrode zu erkennen. Mit zunehmender Tiefe ist eine ringförmige Struktur in der Lithiumverteilung (Abb. 5-38, Lage 10, 12) innerhalb einer Elektrodenschicht zu beobachten, wobei, im Vergleich zum Randbereich, eine erhöhte Lithiumkonzentration in der Mitte detektiert wurde. Diese ortsabhängige Lithiumverteilung lässt sich auf eine durch das Knopfzelledesign bedingte, inhomogene Druckverteilung entlang der Elektrodenoberfläche zurückführen.

Abb. 5-39 stellt die Zellkomponenten im Zellgehäuse und die Druckverteilung auf die Stahlplättchen dar. Wie zu erkennen ist, wirkt auf den Rand des Edelstahlplättchens eine im Vergleich zur Mitte erhöhte Kraft durch den direkten Kontakt mit der Feder. Die Kraft wird durch das Edelstahlplättchen und über die Lithiumelektrode auf die Graphitelektrode übertragen. Da die Einlagerung der Lithiumionen in Graphit eine zehnpromtente Volumenausdehnung verursacht, hat der lokal erhöhte Druck die vollständige Interkalation, insbesondere bei Verwendung einer C-Rate von größer als 1C, verhindert. Mittels LIBS kann damit die Wirkung des lokalen Druckunterschiedes in der Elektrode auf die Lithiumverteilung sehr anschaulich visualisiert werden.

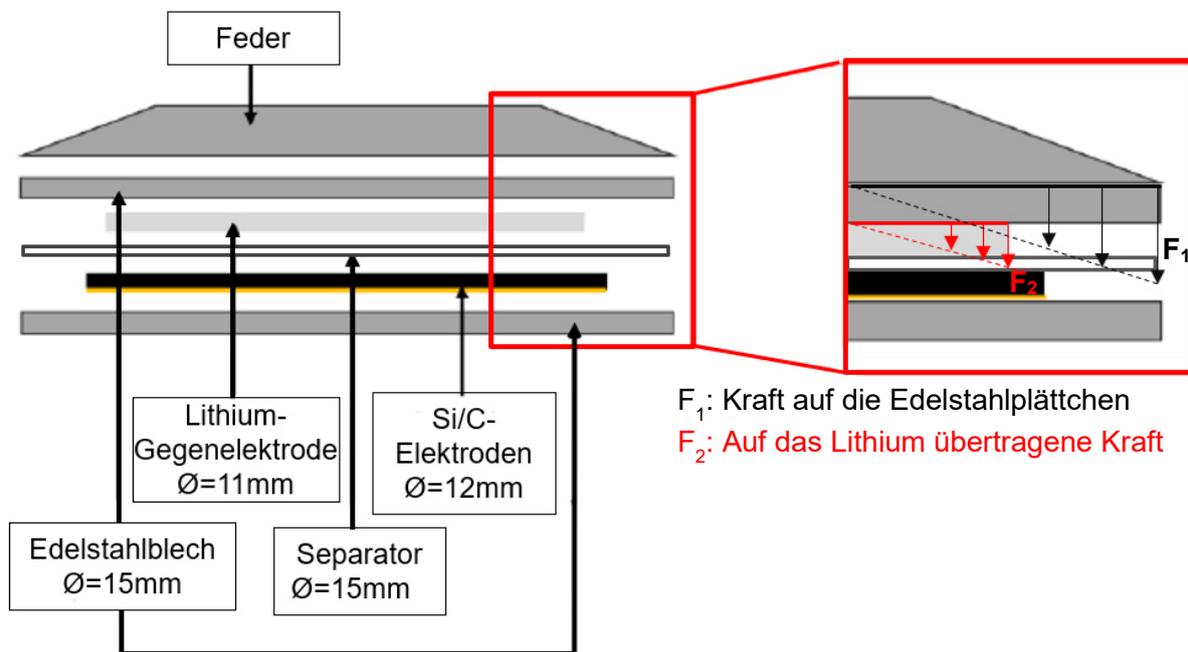


Abb. 5-39: Schematische Darstellung der Zellkomponenten im Zellgehäuse sowie die Darstellung der Kraftverteilung auf das Stahlplättchen und die Lithiumgegenelektrode.

Der Einfluss von 3D-Elektrodenarchitekturen auf die Zyklenfestigkeit in Knopfzellen konnte durch Ratentests nachgewiesen werden. Die Graphitelektrode mit Linienstrukturen weist für

5. Ergebnisse und Diskussion

C-Raten von 2C eine hohe Restkapazität von 330 mAh/g auf [179]. Die LIBS-Messung an der linienstrukturierten Elektrode zeigte, anders als in der Messung an der Referenzelektrode, eine homogenere Lithiumkonzentration über die gesamte Tiefe (Abb. 5-38). Die Oberfläche der strukturierten Elektrode (Lage 2) weist ein im Vergleich zu den anderen Lagen höheres $n_{\text{Li}/n_{\text{C}}}$ -Verhältnis von $0,105 \pm 0,036$ auf, da die Lithium-Ionen zu dieser den kürzesten Transportweg von der Gegenelektrode über den Separator haben. Die mittels Laserablation hergestellten Kanäle bieten den Lithium-Ionen neue Transportwege und Freiräume für die Ausdehnung der Elektrode in horizontaler Richtung parallel zum Stromableiter. Eine ausgeprägte Hemmung des Interkalationsprozesses durch lokal erhöhten mechanischen Druck liegt in der strukturierten Elektrode offenbar nicht vor.

Anschließend wurde der Einfluss von Kanalstrukturen auf den Delithierungsprozess untersucht. Abb. 5-40 zeigt die Lithiumkonzentration in verschiedenen Lagen von unstrukturierten und strukturierten Graphitelektroden, die mit 1C delithiiert wurden. Eine hohe Lithiumkonzentration ($n_{\text{Li}/n_{\text{C}}} > 0,06$) ist innerhalb der gesamten, unstrukturierten Elektrode zu detektieren. In den ersten sechs Lagen wurde nochmals eine höhere Lithiumkonzentration ($n_{\text{Li}/n_{\text{C}}} > 0,1$) detektiert. Der Lithiumanteil nahm mit zunehmender Tiefe in der Elektrode ab. Durch die Messungen konnte festgestellt werden, dass bei hoher C-Rate ($> 1\text{C}$) die Lithium-Ionen nicht vollständig aus dem Wirtsmaterial extrahiert werden konnten. Die reduzierte Entladekapazität ist auf das in der Elektrode verbleibende Lithium in nachfolgenden Zyklen zurückzuführen. Auf diese Weise verringerte sich die Kapazität sukzessive von Zyklus zu Zyklus. Im Vergleich dazu wurden geringere Lithiumkonzentrationen in linienstrukturierten Elektroden detektiert. Im markierten Randbereich geht der Wert der Lithiumkonzentration $n_{\text{Li}/n_{\text{C}}}$ auf ca. 0,02 zurück (Abb. 5-40, Lage 6), wobei dieser Bereich erhöhtem mechanischen Druck durch die Feder des Knopfzellenaufbaus ausgesetzt ist. Wie oben erwähnt, wird die Mitte der Elektrode mit geringerem Druck beaufschlagt. Die Abb. 5-40 zeigt, dass sich Lithium-Ionen, im Vergleich zu Elektrodenbereichen mit niedrigerer externer Druckbeaufschlagung, an Stellen mit erhöhtem Druck effektiver über die Seitenwand auslagern lassen. Als Folge ist ein erhöhtes Verhältnis $n_{\text{Li}/n_{\text{C}}}$ in der Mitte der Elektroden zu beobachten. Der erhöhte mechanische Druck kann den Delithierungsprozess in lasergefertigten Strukturen über die Seitenwände befördern.

5. Ergebnisse und Diskussion

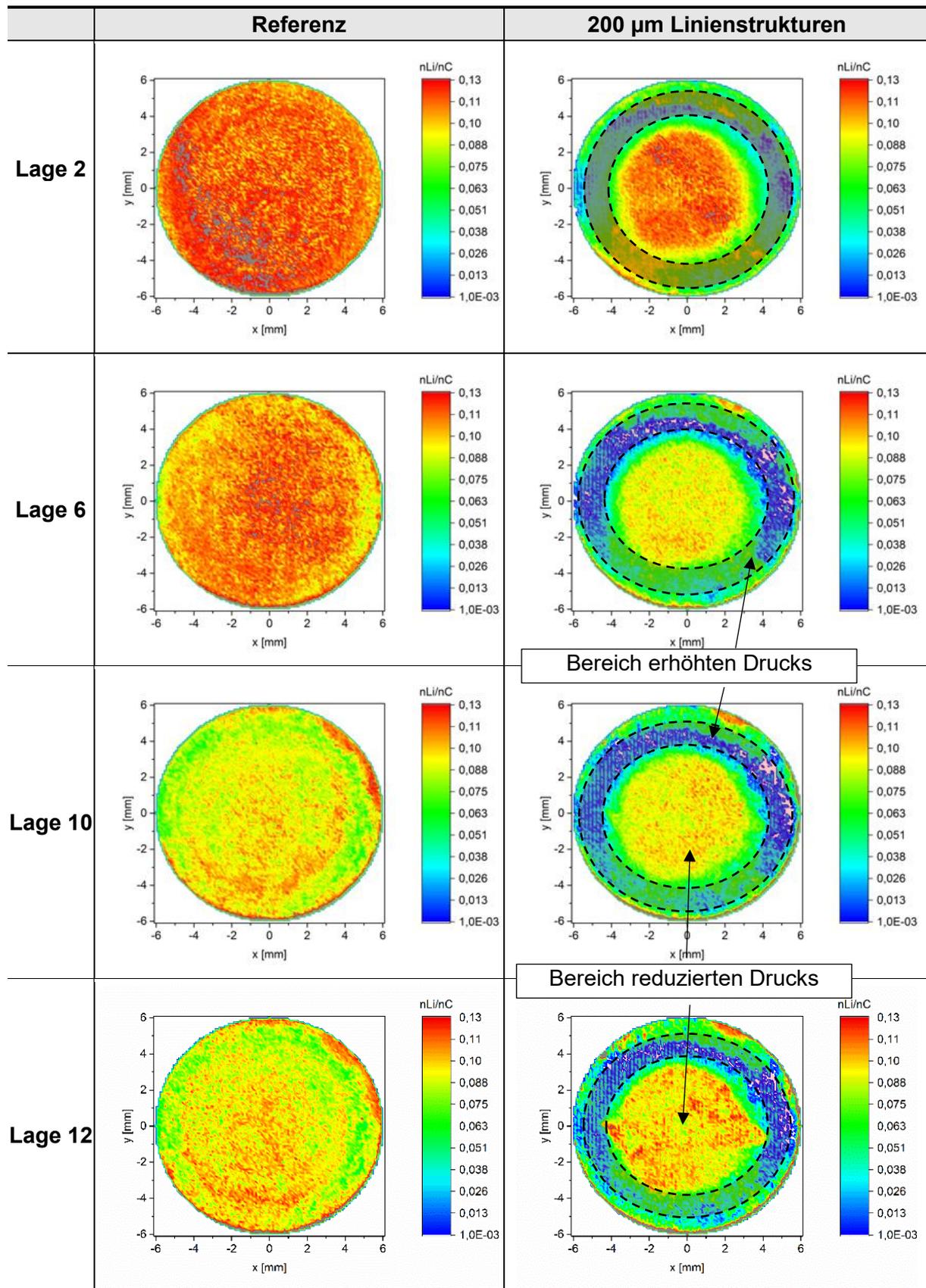


Abb. 5-40: Mittels LIBS ermittelte Lithiumverteilungen in mit 1C delithiierten Referenz- und LS-Graphitelektroden in verschiedenen Tiefen der Elektroden (Lage 2 entspricht der Elektrodenoberfläche und die mittlere Dicke zweier Lagen entspricht etwa $9 \mu\text{m}$). Angezeigt werden Bereiche erhöhten und reduzierten mechanischen Drucks, der durch den Zellbau vorgegeben ist.

5. Ergebnisse und Diskussion

Zur Bestimmung des Lithiumkonzentrationsprofils entlang laserstrukturierter Oberflächen, insbesondere bei hohen C-Raten, wurden für die Untersuchung mittels Laserablation hergestellte Modellelektroden mit freistehenden Mikrosäulen (Abb. 5-9) in Halbzellen verwendet und anschließend einer LIBS-Analyse unterzogen. Die Lithiumkonzentrationsverteilung wurde für die gesamte Elektrode ermittelt. In Abb. 5-41 ist hierzu die Lithiumkonzentration in den Lagen 2, 6 und 12 dargestellt. Für die Elektrodenoberfläche (Lage 2) konnte eine homogene Lithiumverteilung nachgewiesen werden. Die Lithiumkonzentration in den Mikrosäulen nahm von der Elektrodenoberfläche ausgehend bis hinunter zum Stromableiter ab. In Lage 12 (entspricht einer Tiefe von etwa 56 μm) konnte im Zentrum einiger, markierter Mikrosäulen kein Lithium mehr nachgewiesen werden. Bei hohen C-Raten (1C) reicherte sich Lithium an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt an, was zu einem Anwachsen der Zellpolarisation führte. Tatsächlich findet während des CV-Schritts ein vollständiger Lithierungsprozess statt, der durch galvanostatische Messungen (siehe Kapitel 5.2.2) nachgewiesen wurde. Die Analyse einer einzelnen Mikrosäule mit Längenangaben zu charakteristischen Lithiumanreicherungstiefen senkrecht zu den jeweiligen Mantelflächen (Oberfläche, Seitenwände) wird in Abb. 5-42 dargestellt. Die angegebenen Lithiumanreicherungstiefen („Diffusionstiefe“) beschreiben hier die Länge innerhalb derer das $n\text{Li}/n\text{C}$ -Verhältnis größer als 0,1 ist, was DoD60 entspricht.

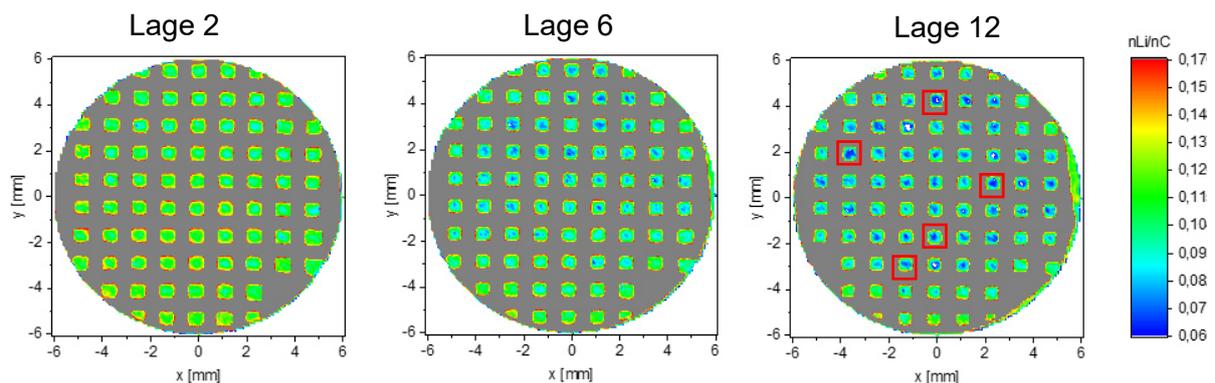


Abb. 5-41: Lithiumkonzentration in einer Modellelektrode (siehe REM-Aufnahme in Abb. 5-9) in den Lagen 2, 6 und 12. Die Halbzelle mit Modellelektrode wurde mit einer C-Rate von 1C lithiert [179].

Des Weiteren wird hier eine Mikrosäule genau analysiert und die Lithiumeindringtiefe in Abb. 5-42 präsentiert.

5. Ergebnisse und Diskussion

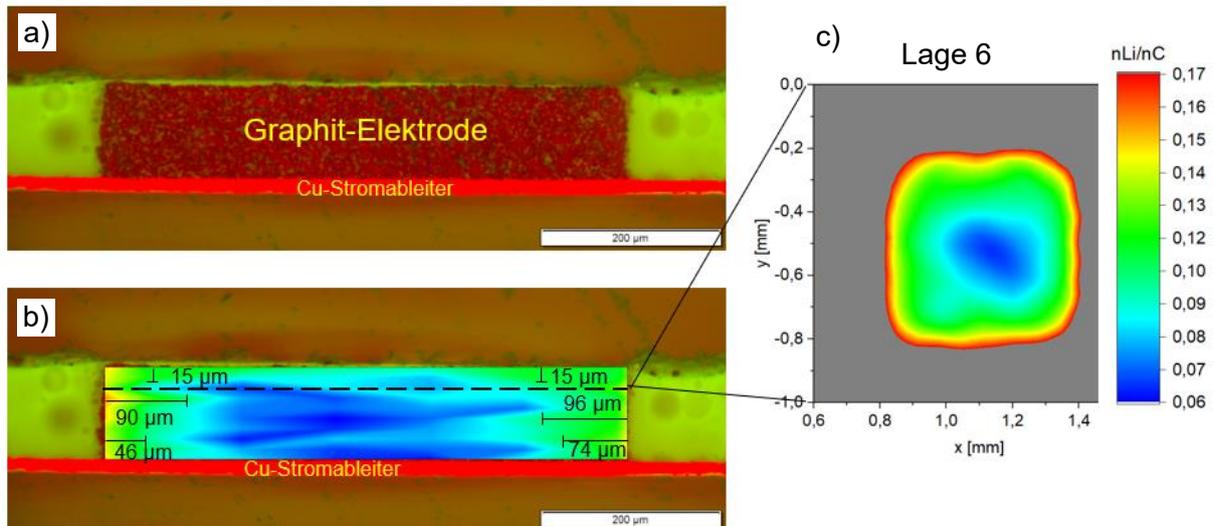


Abb. 5-42: Lithiumkonzentrationsprofil in einer Mikrosäule (Graphit-Modellelektrode): a) Originalquerschnitt einer Mikrosäulenstruktur, b) Überlagerung des mit LIBS gemessenen Querschnittsprofils zur Lithiumverteilung mit der Querschnittskontur der Elektrode aus (a) und (c) Lithiumkonzentration in Lage 6. Die Elektrode wurde bis 0,01 V mit einer C-Rate von 1C lithiiert [179].

Abb. 5-42 stellt den Originalquerschnitt einer Mikrosäule und deren Lithiumkonzentrationsprofil dar. Die Lithiumkonzentration entlang der Kontur und an der Oberfläche der Mikrosäule ist nachweislich signifikant erhöht und deren $n\text{Li}/n\text{C}$ -Verhältnis lag im Bereich von 0,1 – 0,12 (DoD60 – DoD80). Dies weist darauf hin, dass eine Lithiumanreicherung bis zu einer Tiefe von ca. 100 μm an den Seiten der Säule und etwa 15 μm von der Oberfläche Richtung Stromableiter stattfand. Eine vollständige Lithierung bei höherer C-Rate ist an der Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Elektroden realisierbar. In der Mitte der Säule lag das $n\text{Li}/n\text{C}$ -Verhältnis etwa bei 0,07 und entsprach einem teillithiierten Zustand (DoD50). Das durch LIBS-Messungen erhaltene Lithiumkonzentrationsprofil deutet darauf hin, dass sich freie Lithiumionen aus dem Elektrolyten bevorzugt durch die lasergenerierten Seitenwände in das Elektrodenmaterial einlagern. Das Ergebnis liefert entscheidende Informationen für die Auslegung des Elektrodendesigns hinsichtlich C-Rate und Strukturgröße. Darüber hinaus wurde der Einfluss von mechanischem Druck auf den Interkalationsprozess bzw. die Lithiumverteilung in der Elektrode sichtbar gemacht. Die Volumenausdehnung des Graphitmaterials beträgt etwa 10 % [20]. Der dadurch bedingte mechanische Druck auf die Elektrodenoberfläche beeinflusst den Interkalationsprozess. Zusätzlich wird lokal ein erhöhter mechanischer Druck auf den Separator ausgeübt, was dessen Durchlässigkeit reduziert und damit den Lithiumionentransport im Bereich der Säulenoberfläche einschränkt [200, 201].

Bei einer C-Rate von C/20 konnte Lithium vollständig und homogen aus der kompletten Mikrosäule ausgelagert werden (Abb. 5-43). Die Werte für die Lithiumkonzentration im Graphit gehen danach auf nahezu Null zurück.

5. Ergebnisse und Diskussion

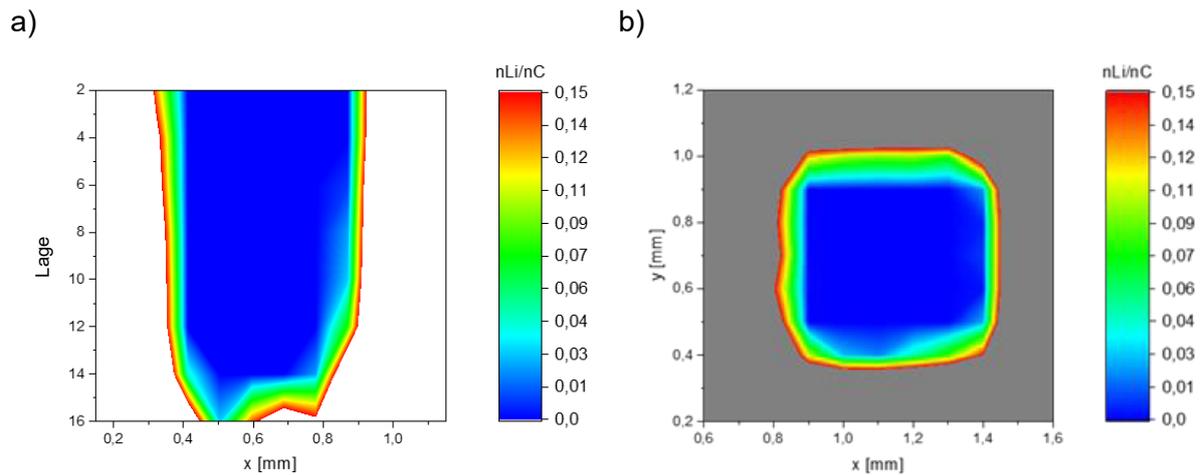


Abb. 5-43: Lithiumverteilung in Graphit-Modellelektroden nach der Formierung: a) Tiefenprofil einer Mikrosäule und b) Lage 6 der Mikrosäule.

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass die über Laserablation erzeugten Kanäle in der Elektrode die Lithiumionentransportweglängen im flüssigen Elektrolyten reduzieren bzw. neue Lithiumeinlagerungspfade generiert wurden. Daher konnten Linienstrukturen nicht nur die Effizienz der Diffusionskinetik der Lithium-Ionen innerhalb der Elektrode bei hoher C-Rate steigern, sondern auch die Auslagerung der Lithium-Ionen aus dem Wirtsmaterial mit Hilfe von erhöhtem intrinsischem mechanischem Druck wesentlich unterstützen. Der damit begünstigte Delithierungsprozess konnte durch einen erhöhten effektiven Diffusionskoeffizienten (Abb. 5-30) nachgewiesen werden.

5.3.2. Quantitative Untersuchung in Silizium-Graphit-Elektroden

Anschließend wurden die strukturierten Silizium-Graphit-Elektroden zur Erstellung der Kalibrierungskurve vorbereitet. Zunächst wurde die optimale Haltezeit für den CV-Schritt ermittelt. Drei Zellen wurden mit C/20 bis 0,01 V entladen und anschließend eine Spannung von 0,01 V angelegt. Während dieser Zeit findet die Lithierung statt. Die Entladekapazität einer Zelle wurde aus den Daten des letzten Zyklus entnommen und als Referenzkapazität angenommen. Als Haltezeiten wurden jeweils 20 h, 12 h und 6 h für die Zellen verwendet, wobei die Kapazität in Abhängigkeit der Haltezeit in Abb. B 5 dargestellt ist. Diese Zellen lieferten im Durchschnitt eine Entladekapazität von 4,8 mAh. Die Kapazität der Zellen in Abb. B 5 ist nach 20 h über 5,02 mAh gestiegen. In diesem Versuch hat die Zelle ihre Referenzkapazität von 4,87 mAh nach 2,41 h erreicht. Die Zeit, die die Zellen brauchten bis sie die anvisierte Kapazität erreichten (CV-Zeit), betrug ca. 2,1 h. Eine weiter steigende Kapazität während des CV-Schritts könnte auf die Zersetzung des Elektrolyten und die Degradation der Elektroden hinweisen. Um Messungenauigkeiten zu minimieren, wurde die Haltezeit im CV-Schritt auf 3 h festgelegt.

Die Hälfte der Kalibrierungsproben wurde mittels ICP-OES analysiert und die Massenverhältnisse des in den Elektroden enthaltenen Na, Li, C, Si und Ni wurden relativ

5. Ergebnisse und Diskussion

zueinander bestimmt. In Abb. 5-44 sind die Titrationskurven der Verhältnisse der Stoffmenge von Lithium zu der von Silizium ($n_{\text{Li}}/n_{\text{Si}}$) und der von Lithium zu der von Kohlenstoff ($n_{\text{Li}}/n_{\text{C}}$) bei gewählten Ladezuständen dargestellt. Die Verhältnisse sinken, wie erwartet, mit höheren Ladezuständen. Das maximale Verhältnis der Stoffmenge von Lithium zu der von Silizium $n_{\text{Li}}/n_{\text{Si}}$ betrug $7,65 \pm 0,54$ bei der Probe, die bis 0,01 V lithiiert wurde. Der Lithiumanteil resultiert hauptsächlich aus der Bildung von $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ und LiC_6 . In vollständig delithierter Probe, die bis 1,5 V delithiiert wurde, ergibt sich ein $n_{\text{Li}}/n_{\text{Si}}$ -Verhältnis von $1,38 \pm 0,10$. Die SEI-Bildung und das in den Aktivmaterialien verbliebende, inaktive Lithium tragen zusätzlich zu einer Erhöhung des gemessenen Lithiumgehalts bei. Das Massenverhältnis von Silizium zu Graphit beträgt 1:7, womit auch das Stoffmengenverhältnis von Lithium zu Silizium berechnet werden kann. Die theoretische Stoffmenge an Lithium, welche im Silizium und Graphit lithiiert ist, ist 6,5-fach größer als die Stoffmenge des Siliziums ($n_{\text{Li}}/n_{\text{Si}} = 6,5$). Das maximale theoretische Verhältnis der Stoffmenge von Lithium zu der von Kohlenstoff sollte kleiner als 0,35 sein. Hierzu konnte der Kohlenstoffgehalt im Bindemittel, aufgrund der unbekanntenen Substitutionsgrade und Kettenlängen, bei der Berechnung nicht konkret berücksichtigt werden. Die Berechnung hierzu befindet sich in Anhang Anhang D. Das maximale praktische Stoffmengenverhältnis von Lithium zu Silizium und Kohlenstoff betrug daher $7,65 - 1,38 = 6,27$, welches vom theoretischen Wert 6,5 ($n_{\text{Li}}/n_{\text{Si}} = 6,5$) um etwa 3,5 % abweicht.

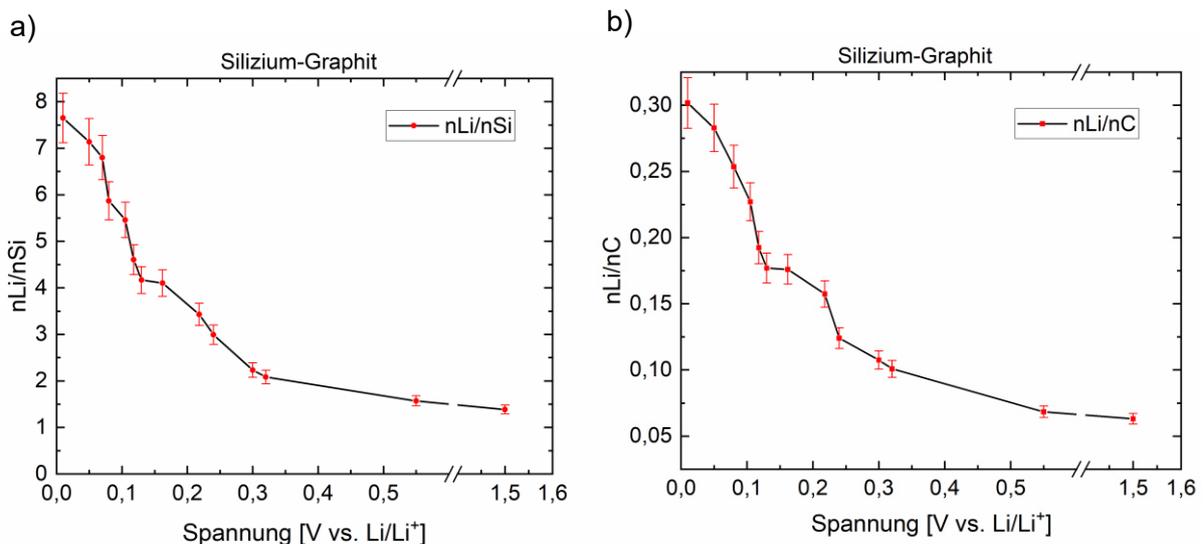


Abb. 5-44: Verhältnis der Stoffmengen, gemessen durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), als Funktion der Entladetiefe: a) Lithium zu Silizium und b) Lithium zu Kohlenstoff [184].

Der Diffusionsprozess in Si/C-Elektroden wurde mit Hilfe der Modellmikrosäulen untersucht. Zwei Typen von Si/C-Elektroden, die jeweils mit C/5 und 1C lithiiert wurden, standen für die LIBS-Messung zur Verfügung. Die Zellen wurden für 10 Minuten auf einer Spannung von 0,01 V gehalten, damit die Zellen nicht vollständig lithiiert werden und der Gradient der Lithiumkonzentration visualisierbar bleibt. Die Mikrosäulen wurden durch LIBS-Laserpulse mit 100 μm -Versatz Schicht-für-Schicht bis zum Stromableiter abgetragen. Pro Säule wurden 9 x 9 Pulse je Lage verwendet.

5. Ergebnisse und Diskussion

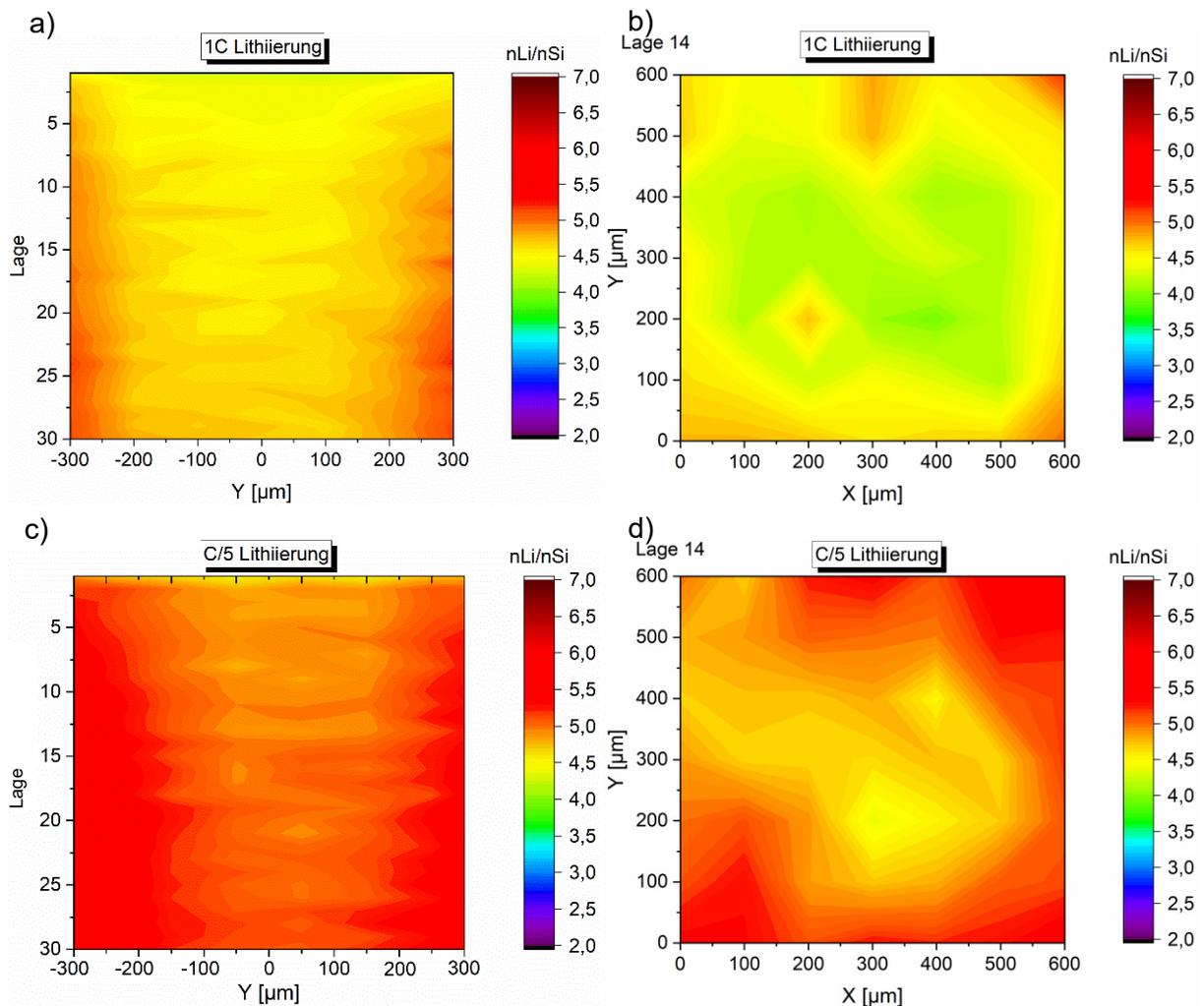


Abb. 5-45: Quantitative Darstellung der Lithiumverteilung in den Mikrosäulen der Si/C-Elektroden mit einer Dicke von 100 μm, die mit 1C und C/5 lithiiert wurden: a) Querschnittstiefenprofil (1C), b) Lage 14 (1C), c) Querschnittstiefenprofil (C/5) und d) Lage 14 (C/5).

Die Lithiumverteilungen in den Mikrosäulen, die mit verschiedenen C-Raten lithiiert wurden, sind mittels der erstellten Kalibrierungskurve (Abb. 5-44) in Abb. 5-45 präsentiert. Auf den Querschnittstiefenprofilen (Abb. 5-45 a und c) ist deutlich zu erkennen, dass Lithium hauptsächlich über die Seitenwand der Mikrosäule in die Elektroden diffundiert. Im Randbereich sind Lithiumanreicherungen zu beobachten. Im Gegensatz zu der Beobachtung an Graphitmikrosäulen in Abb. 5-42 weist der mittlere Bereich der ersten zehn Lagen (Abb. 5-45 a) sogar eine geringere Lithiumkonzentration als die der Lagen nahe dem Stromableiter auf. Anhand des Lithiumkonzentrationsverlaufs vom Rand bis zur Mitte der Mikrosäule lässt sich vermuten, dass die Elektrode lokal unterschiedliche Entladezustände aufwies und verschiedenen Li-Si-Legierungen, LiC_6 und Li_xC_6 ($0 < x < 1$) koexistierten.

Eine homogenere Lithiierung erfolgte mit einer geringeren C-Rate von C/5 (Abb. 5-45 c). Der maximale Wert von nLi/nSi liegt bei ca. 5,34 entlang der Seitenwand. Lediglich die ersten fünf Lagen weisen eine geringere Lithiumkonzentration auf. Ein möglicher Grund dafür wäre, dass es infolge der Volumenausdehnung des Aktivmaterials zur Porenschließung im Separator kommt.

5. Ergebnisse und Diskussion

In der Literatur [15] wird beschrieben, wie Lithium-Ionen vom Separator über die mit flüssigem Elektrolyt gefüllten inneren Poren der Elektrode bis in die Partikel diffundieren. Die verwendeten Graphitpartikel sind aufgrund ihrer Kristallorientierung scheibenförmig und werden während der Trocknung und nachfolgenden Kalandrierung parallel zur Stromableiterfläche orientiert [124, 202] und aufeinandergestapelt. Während der Einlagerung findet die Lithiumionendiffusion zwischen den Basalebene statt. Daher besitzen Graphitelektroden in der Schichtebene und normal zur Schichtoberfläche jeweils unterschiedliche Tortuosität [116]. Die Konzentration der freibeweglichen Lithium-Ionen im Elektrolyten hat auch Einfluss auf den Betrag der Lithiumeinlagerung im Aktivmaterial. Die Strukturen bieten zusätzliche Elektrolytreservoirs. Im Randbereich der Elektrode stehen mehr freibewegliche Lithium-Ionen für die Lithiierung zur Verfügung als in den Mikro- und Nanoporen. Eine höhere Konzentration der Lithium-Ionen fördert daher einen effektiven Lithiierungsprozess. Der mechanische Druck in den Elektroden beeinflusst auch maßgeblich die Lithiumein- und auslagerung. Die Oberfläche der Elektroden erfährt eine mechanischen Druckbeaufschlagung durch die Feder (Abb. 5-39). Der Druck verursacht die Porenschließung innerhalb des Separators (Abb. 6-2) sowie auf der Elektrodenoberfläche und erschwert den Lithiumionentransport und die weitere Volumenausdehnung des Aktivmaterials infolge der Lithiierung. Im Randbereich der Mikrosäulen ist der mechanische Druck am geringsten. Daher wird dort die Lithiierung, insbesondere die Lithiierung in Silizium, effektiv gefördert. Schließlich wurde die Delithiierung mit 1C untersucht. Eine Elektrode wurde mit C/5 lithiiert und schließlich mit 1C ohne CV-Schritt delithiiert. Der mittlere Bereich der Mikrosäule weist eine geringere Lithiumkonzentration als der Rand- und Bodenbereich auf (Abb. 5-46 a). Im Gegensatz zu den LIBS-Untersuchungen an den Graphitelektroden zeigen die der Silizium-Graphit-Elektroden eine inhomogene Delithiierung innerhalb der Mikrosäule (Abb. 5-46). Dies könnte auf einen durch Zugabe von Siliziumpartikel reduzierten effektiven Diffusionskoeffizient, wie in Kapitel 5.2.4 beschrieben, zurückzuführen sein.

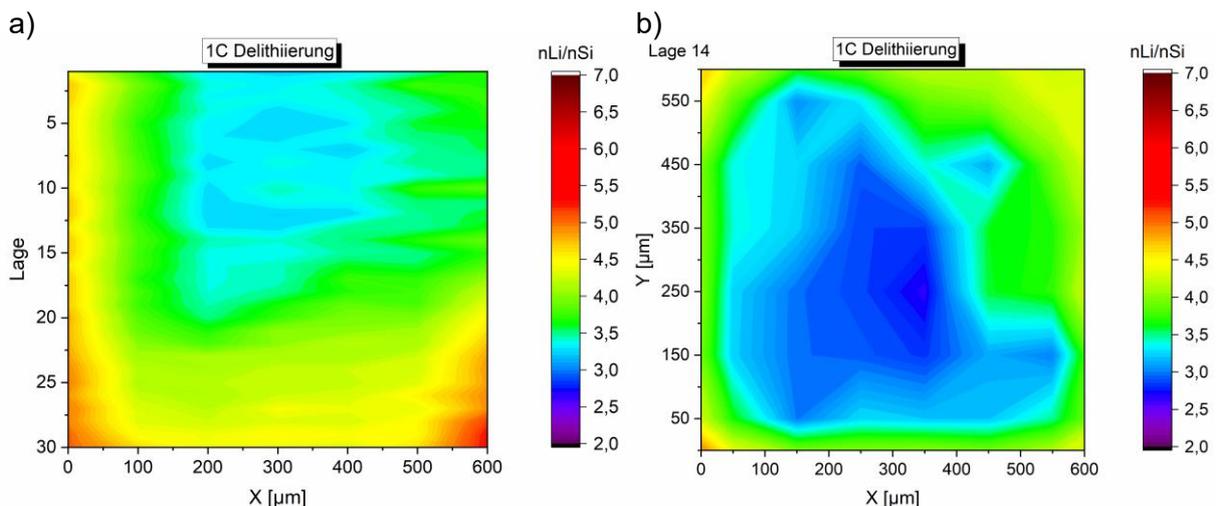


Abb. 5-46: Quantitative Darstellung der Lithiumverteilung in einer Mikrosäule der Si/C-Elektrode: a) Querschnittstiefenprofil einer mit 1C delithiierten Elektrode und b) Draufsicht auf Lage 14.

5.3.3. Zelldegradation der Silizium-Graphit-Elektroden

Die Lebensdauer der Zellen mit Si-basierten Anodenmaterialien konnte bisher noch nicht alle Industrieansprüche erfüllen. Dazu müssen die Zellen nach 1000 Ladezyklen noch 80 % ihrer Ausgangskapazität bieten können. Die Ergebnisse aus galvanostatischen Messungen zeigten, dass die LS-Halbzelle mit 20 Masse-% Siliziumanteil gemäß diesem Kriterium bei Ratentests auf eine Lebensdauer von ca. 150 Zyklen kam. Durch Reduzierung des Siliziumanteils (10 Masse-%) konnte die Lebensdauer auf bis zu 450 Zyklen erhöht werden. Alle Typen der Referenzzellen ohne strukturierte Elektroden wiesen eine auf ca. 60 Zyklen begrenzte Lebensdauer auf. Zur Untersuchung der jeweiligen Auswirkungen der Zelldegradation auf die Lithiumverteilung wurden qualitative LIBS-Analysen an zyklisierten Elektroden *post mortem* durchgeführt.

Die Zellen, deren Zyklenfestigkeit in Abb. 5-16 b dargestellt ist, sind nach dem Langzeittest im delithiierten Zustand demontiert geworden. Nach dem Reinigungsprozess wurden die kompletten Elektroden durch LIBS-Laserpulse mit einem 100 μm -Versatz Schicht-für-Schicht bis zum Stromableiter abgetragen. Infolge der verschlechterten Schichthaftung nach der Zyklisierung wurde die Referenzelektrode zum Teil bereits während des Auseinanderbauens der Zelle vom Stromableiter gelöst. Eine qualitative Analyse der Lithiumverteilung in den Elektroden erfolgte durch Bildung des Intensitätsverhältnisses von Emissionsspektren von Lithium und Silizium. Hierzu wurden die Emissionslinien bei 610,35 nm (Lithium) und bei 288,10 nm (Silizium) verwendet. Die ermittelten Intensitätsverhältnisse von Li-Emission zu Si-Emission korrelieren unmittelbar mit der Lithiumkonzentration in der Elektrode und werden als Li/Si bezeichnet. Die qualitative Lithiumkonzentration (Li/Si) der beiden Elektroden ist in Abb. 5-47 dreidimensional, Lage für Lage, dargestellt.

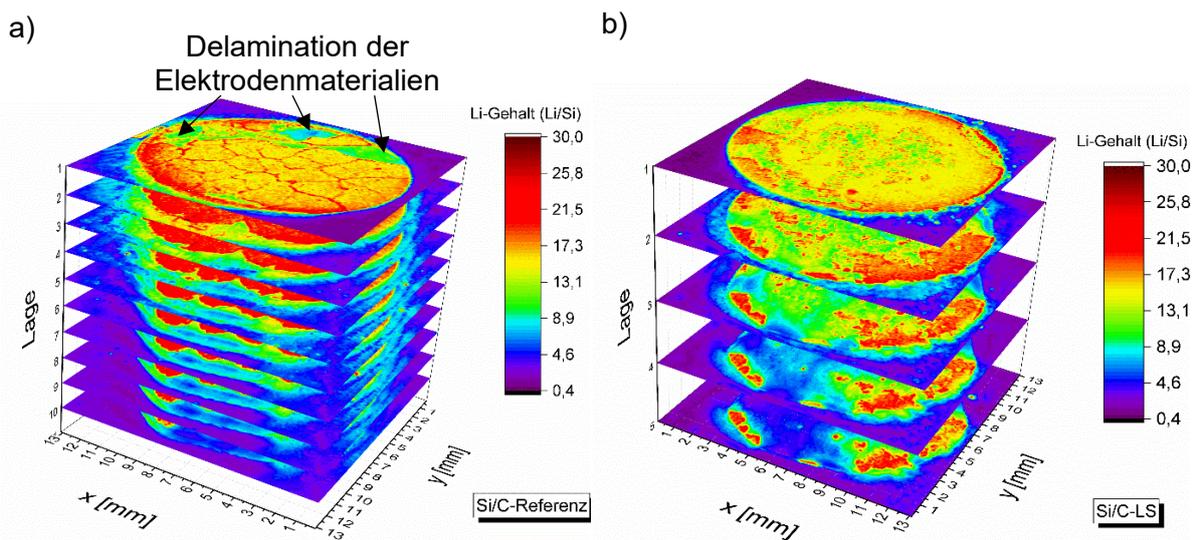


Abb. 5-47: Post-mortem-Analyse der Lithiumkonzentration der zyklisierten Si/C-Elektroden mittels LIBS: a) Referenzelektrode ohne Laserstrukturierung und b) laserstrukturierte Elektrode [184].

In beiden Elektroden, der Referenzelektrode ohne Laserstrukturierung sowie der laserstrukturierten Elektrode, wurde Lithium detektiert. Mit der qualitativen Analyse an der

5. Ergebnisse und Diskussion

Referenzelektrode kann die Rissbildung sichtbar gemacht werden (Abb. 5-47 a, Lage 1). In der Referenzelektrode wurde eine höhere Lithiumkonzentration als in der LS-Elektrode detektiert. Daher besitzt die Referenzelektrode, aufgrund des erhöhten Lithiumgehalts, eine höhere Materialdichte als die LS-Elektrode. Die Abtragrate hängt mit dem Grad der Lithiierung zusammen. Die Ablation der Referenzelektrode bis zum Stromableiter erfolgte durch zehnmaliges Abtragen der Elektrodenoberfläche. Im Gegensatz dazu wurde die LS-Elektrode nach viermaligem Abtragen schon komplett entfernt, wobei die Schichten zum Teil während der LIBS-Messung abgeplatzt sind. Die qualitative Lithiumkonzentration (Li/Si) lag im Bereich von 15 – 25 in der ersten Lage der Referenzelektroden und stieg ab der zweiten Lage an. Dies deutet darauf hin, dass der lange Transportweg vom Stromableiter zur Gegenelektrode den Lithiumtransport hemmt. Von Zyklus zu Zyklus stieg die Menge des inaktiven Lithiums in der Tiefe der Elektrode, welches zu einer irreversiblen Kapazitätsabnahme (Abb. 5-16) und Volumenausdehnung führte. Die dadurch entstehende Rissbildung an der Referenzelektrode bildete neue inaktive Bereiche aus und schließlich kam das Versagen der Zelle zustande. Da die Lithium-Ionen auch über die Seitenwand der freistehenden Strukturen zur Gegenelektrode gelangen konnten, ist der Lithiumgehalt in der LS-Elektrode geringer als der in der Referenzelektrode. Der Grund für die Degradation der Halbzellen mit siliziumhaltigen Elektroden ist das in der Elektrode verbliebene Lithium. Lithium-Ionen konnten während der Zyklisierung nicht komplett aus den Elektrodenmaterialien extrahiert werden. Dies korreliert mit der Ruhespannung der zyklisierten Zellen. Nach den Langzeittests lag die Ruhespannung der Halbzellen im delithiierten Zustand meist unter 200 mV. Die Ruhespannung der frischen Zellen liegt normalerweise bei ca. 900 mV. Oumellal et al. [15] haben den Versagensmechanismus der Siliziumelektrode mit Hilfe von Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) untersucht. Hierbei zeigte sich, dass der größte Teil des Lithiums, das während des Ladens der Batterien verloren geht, nicht in den Li_xSi -Legierungen eingeschlossen ist, sondern an der Oberfläche der Siliziumpartikel haftet. Daher bildete sich eine „dicke“ SEI-Schicht an der Oberfläche der versagenden Elektroden aus, welche wahrscheinlich als Abbauprodukt des flüssigen Elektrolyten während der Zyklisierung produziert wurde. Die LIBS-Ergebnisse wiesen auf das in den Elektroden gebundene Lithium hin. Die Menge von inaktivem Lithium könnte durch die Verbesserung der elektrochemischen Stabilität des Elektrolyten reduziert werden. Die Laserstrukturierung kann die mechanische Spannung innerhalb der Elektroden und die Länge des Transportwegs der Lithium-Ionen reduzieren. Der um etwa den Faktor 1,3 geringere Lithiumgehalt der LS-Zelle zeigt, dass die Laserstrukturierung maßgeblich zur Reduzierung der Zellegradation beitragen kann.

5.4. Volumenänderung in Silizium-Graphit-Elektroden

In-situ-REM-Analysen ermöglichen es, Volumenänderungen von Elektroden während des ersten Lithiierungs-/Delithiierungsprozesses zu untersuchen. Anstatt des Elektrolyten aus Kapitel 4.3.8 wurde hier die ionische Flüssigkeit LiTFSI, welche in einer Vakuumumgebung

5. Ergebnisse und Diskussion

chemisch stabil ist, verwendet. Die untersuchten Elektroden enthalten 20 Masse-% Silizium sowie 60 Masse-% Graphit und ihre Schichtdicken betragen jeweils $45 \pm 3 \mu\text{m}$ (strukturiert) und $37 \pm 3 \mu\text{m}$ (unstrukturiert). Da der Versuchsaufbau in Kapitel 4.4.1 lediglich eine Beobachtung der Volumenänderung der Elektroden in der Querschnittsansicht ermöglicht, wurden anstatt der sonst üblichen Gitterstrukturen nun Linienstrukturen mit einem Abstand von $100 \mu\text{m}$ verwendet. Die Zellen mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden wurden mit einem Strom von 100 mA/g ($C/10$) in der Vakuumkammer zyklisiert.

In Abb. 5-48 b und d sind die entsprechenden galvanostatischen Ladungs- und Entladungskurven von unstrukturierten und strukturierten Elektroden aus den *In-situ*-Experimenten dargestellt. Die Volumenänderung der Elektroden wurde zu bestimmten Zeitpunkten aufgenommen. Diese sind in den Ladungs- und Entladungskurven (Abb. 5-48 b und d) durch rote Punkte dargestellt. Die jeweiligen REM-Aufnahmen werden in Abb. 5-48 a und c gezeigt. Die unstrukturierte Elektrode hat sich nach 56 min vom Stromableiter abgelöst (Abb. 5-48 a-II). Nach 212 min hat sich die Elektrodenschicht vollständig vom Stromableiter gelöst und der Lithierungsprozess ist beendet. Es ergibt sich eine Entladekapazität von 350 mAh/g , die wesentlich kleiner als der theoretische Wert von 1178 mAh/g und ebenfalls kleiner als die Kapazität der Zelle mit strukturierter Elektrode (890 mAh/g) ist. Während der Lithierung nahm die Dicke der unstrukturierten Elektrode von $39,7 \pm 2,0 \mu\text{m}$ auf $54,8 \pm 2,0 \mu\text{m}$ zu.

Bei der strukturierten Elektrode dehnten sich die freistehenden Linienstrukturen in vertikaler und horizontaler Richtung gleichmäßig aus, bis die durch Laserablation erzeugten Kanäle nach 168 min (Abb. B 6 im Anhang B) mit Elektrodenmaterial aufgefüllt worden waren. Die *in situ* REM-Analyse zeigt, dass die Volumenausdehnung, d.h. der Lithierungsprozess, bevorzugt senkrecht zu den lasergenerierten Seitenwänden stattfindet, da dadurch die induzierten mechanischen Druckspannungen vermieden oder reduziert werden können. Nach dem Füllen der Kanäle (horizontale x-Richtung) erfolgte die Volumenausdehnung im Wesentlichen in vertikaler z-Richtung, d.h. senkrecht zum Stromableiter in die Richtung, in die keine Gegenkraft durch die Spannvorrichtung im Versuchsbau aufgebracht wird. Die Ausbildung einiger Hohlräume zwischen Stromableiter und Elektrodenmaterial ist zu beobachten. Nach 539 min erreichte die Zelle die Abschaltspannung von $0,01 \text{ V}$ und die Elektrode erzielte ihre maximale räumliche Ausdehnung. Die Höhe der Elektroden nahm von etwa $50 \mu\text{m}$ bis auf $157 \mu\text{m}$ zu. Aufgrund innerer mechanischer Zugspannungen wurde die Elektrode vom Stromableiter abgelöst.

Die *in situ* REM-Aufnahmen weisen darauf hin, dass Freiräume innerhalb der Elektrode eine notwendige Voraussetzung für eine vollständige Lithierung sind. Die durch Lithierung hervorgerufenen mechanischen Spannungen beschränken die weitere elektrochemische Reaktion und initiieren die Delamination der Elektrodenschicht vom Stromableiter. Die Folge ist eine Unterbrechung des elektrischen Kontakts zum Aktivmaterial und damit eine geringere Kapazität der Zellen mit unstrukturierten Elektroden.

5. Ergebnisse und Diskussion

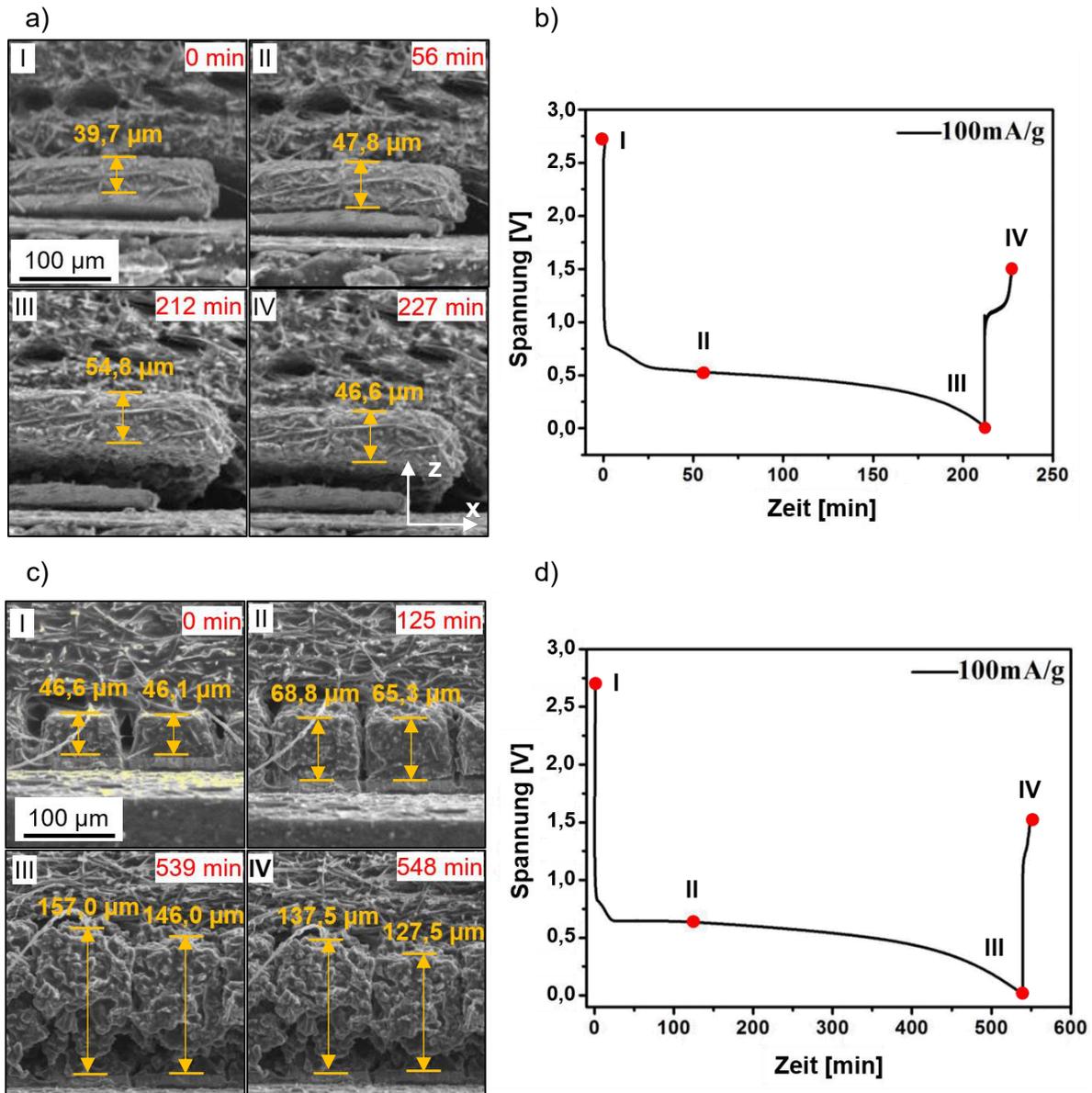


Abb. 5-48: *In-situ*-REM-Aufnahmen einer Si/C-Elektrode (20 Masse-% Silizium, 60 Masse-% Graphit) bei einem vollständigen Zyklisierungsvorgang und die entsprechenden galvanostatischen Messungen: a) und b) zeigen das Ergebnis der unstrukturierten Elektrode sowie c) und d) das der strukturierten Elektrode [182].

Da durch die ionische Flüssigkeit irreversibel gebildete Nebenprodukte zusätzliche Volumenausdehnung verursacht haben, konnten die Versuche die Volumenausdehnung unter realen Bedingungen nicht vollständig repräsentieren [203]. Daher wurde eine Post-mortem-Analyse der Elektroden durchgeführt. Die Zellen, deren Messergebnisse in Abb. 5-16 gezeigt sind, wurden nach den galvanostatischen Messungen zerlegt. An der unstrukturierten Elektrode sind deutliche Risse (Abb. 5-49 a) zu erkennen. Während der elektrochemischen Zyklisierung führten mechanische Spannungen im Inneren der Elektrode zu einer ersichtlichen Verformung des Kupferstromableiters (Abb. 5-49 b). Durch lasergenerierte Freiräume wurden die mechanischen Spannungen deutlich reduziert. Auf dem Stromableiter sind nach der Zyklisierung keine Falten zu beobachten. Die freistehenden Strukturen verbleiben unbeschädigt und haften auf dem Stromableiter. Allerdings zeigt die REM-Aufnahme (Abb.

5. Ergebnisse und Diskussion

5-49 c), dass die durch den Laser erzeugten Freiräume vollständig mit Elektrodenmaterial aufgefüllt wurden. Die freistehenden Strukturen konnten sich nach der Zyklisierung nicht in ihre ursprüngliche Form zurückbilden. Es wird angenommen, dass das im Silizium irreversibel gebundene Lithium dafür verantwortlich ist.

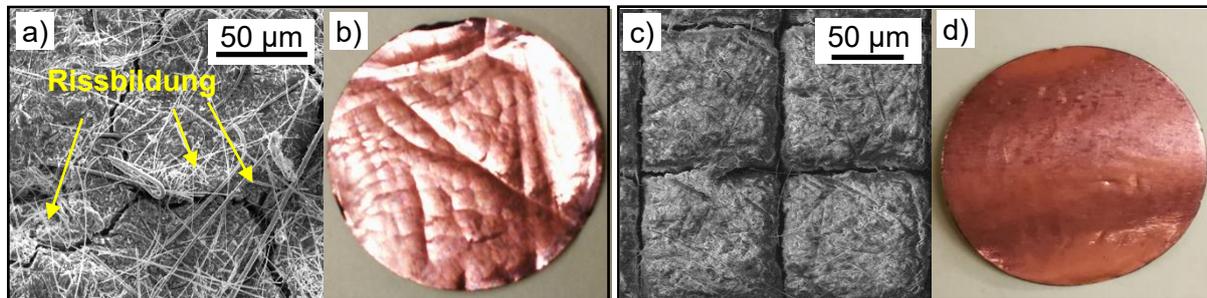


Abb. 5-49: Post-mortem-Analyse von zyklisierten Elektroden (20 Masse-% Silizium, 60 Masse-% Graphit): a) und c) REM-Aufnahmen der Referenz- bzw. LS-Elektrode, b) und d) lichtmikroskopische Aufnahmen von den Rückseiten (Stromableiter) der Referenz- bzw. LS-Elektrode mit 12 mm Durchmesser [158].

Die Volumenausdehnung in Si/C-Elektroden hängt vom Anteil an Siliziumnanopartikeln und der Schichtdicke ab. In Abb. 5-50 sind die REM-Aufnahmen von der gleichen Si/C-Elektrode zum einen nach der Laserstrukturierung und zum anderen nach der Formierung im vollständig lithiierten Zustand dargestellt. Die Elektrode enthält 10 Masse-% Silizium und hat eine Schichtdicke von $102 \pm 3 \mu\text{m}$. Die Breite in der Mitte der freistehenden Strukturen beträgt nach der Laserstrukturierung $81,8 \pm 0,8 \mu\text{m}$ (Abb. 5-50 b). Die Zelle wurde nach Formierung mit C/20 vollständig lithiiert und danach disassembliert. Im vollständig lithiierten Zustand sind die Kanäle vollständig mit Aktivmaterial aufgefüllt. Aufgrund der Volumenänderung ist die Breite der oberen Kante von $84,5 \pm 1,0 \mu\text{m}$ auf $92,8 \pm 1,2 \mu\text{m}$ und die Schichtdicke auf $144,0 \pm 4,0 \mu\text{m}$ angestiegen. Die Ausdehnung in x- und z-Richtung beträgt jeweils $\sim 117 \%$ bzw. $\sim 140 \%$. Diese anisotrope Ausdehnung ist auf die V-Querschnittsform des Kanals zurückzuführen. Die maximale Volumenausdehnung der freistehenden Strukturen konnte einen Wert von bis zu 200 % erreichen.

5. Ergebnisse und Diskussion

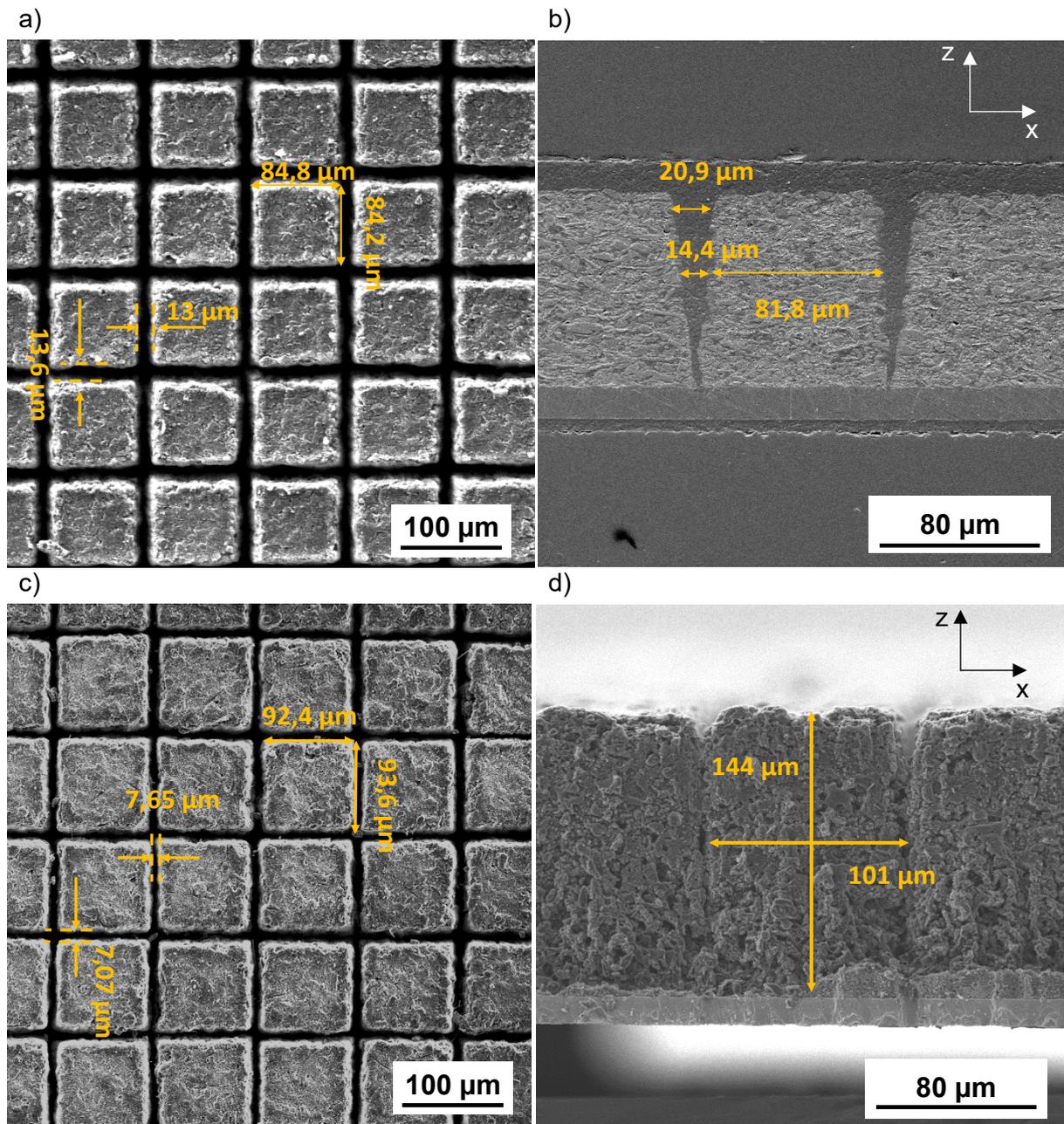


Abb. 5-50: REM-Aufnahmen der strukturierten Si/C-Elektroden (10 Masse-% Silizium, 70 Masse-% Graphit) mit 100 μm Gitterabstand: a) und b) Draufsicht und Querschnitt vor der Batteriezyklisierung, c) und d) Draufsicht und Querschnitt nach der Formierung im lithiierten Zustand [184].

Die Post-mortem-Analyse weist darauf hin, dass Kanäle mit einer Breite im Bereich von 15 μm bis 20 μm das Auftreten mechanischer Spannungen innerhalb der Elektrode reduzieren und den Lithiumionentransport in die Elektrodenmaterialien begünstigen können.

Abschließend ist zu erwähnen, dass die Post-mortem-Analysen an allen Typen von Si/C-Elektroden darauf hinweisen, dass durch die freistehenden Strukturen die auftretenden mechanischen Spannungen - im Vergleich zu unstrukturierten Elektroden - reduziert werden konnten. Auf den Kupferstromableitern sind keine mechanischen Verformungen oder Faltenbildungen bei 3D-Elektroden zu beobachten. Die freistehenden Strukturen sind nach der Zyklisierung auf dem Stromableiter haften geblieben. Im Vergleich dazu verformten sich die

5. Ergebnisse und Diskussion

Stromableiter der Referenzelektroden und es entstanden Risse auf der Elektrodenoberfläche. Bei den unstrukturierten Elektroden ist eine Delamination der Elektrodenmaterialien vom Stromableiter zu beobachten. Dies verursacht eine Kapazitätsabnahme und einen Rückgang in der Zyklenstabilität der Zellen. Die Verformung des Stromableiters und die Delamination der Elektrodenschichten sind besonders kritisch für industrielle Großformatzellen (z. B. Pouch-Zellen) mit doppelseitig beschichteten Elektroden. Die delaminierten Anoden könnten zum Kurzschluss innerhalb der Zelle führen. Die akkumulierte Volumenausdehnung aller Anodenschichten könnte eine Verformung des äußeren Zellengehäuses verursachen, was die Wahrscheinlichkeit von Elektrolytaustritt sowie die Explosionsgefahr erhöht.

5.5. Messunsicherheit

Bei jedem Herstellungsschritt und jeder Messung einer physikalischen Größe einer Batterie treten aus verschiedenen Gründen Messunsicherheiten auf. Es ist notwendig zu erkennen, welche Messunsicherheiten bei den Experimenten auftreten und wie sich die Unsicherheiten auf die Messwerte auswirken. Eine Messunsicherheit dient der Beurteilung der Genauigkeit der Messergebnisse. Zur Bestimmung der Messunsicherheit wird der GUM (*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*) verwendet. Der GUM berücksichtigt sowohl die systematischen als auch die nicht erfassten systematischen Messabweichungen. Die Messunsicherheit nach GUM wird aus zwei Kategorien ermittelt [204]:

Typ A: Berechnung der Messunsicherheit durch statistische Analyse der Messungen,

Typ B: Berechnung der Messunsicherheit aller Eingangsgrößen mit anderen Mitteln als der statistischen Analyse.

Die Messunsicherheit Typ A ist die empirische Standardabweichung der einzelnen Messwerte. Die Messunsicherheit Typ B wird von verschiedenen Quellen beeinflusst und ihre Beiträge stammen in der Regel aus unbekannt systematischen Abweichungen, deren „Standardabweichungen“ geschätzt werden müssen. Angaben der Hersteller zu Messgeräten oder Messeinrichtungen sowie Erfahrungen oder allgemeine Kenntnisse über Verhalten und Eigenschaften der relevanten Materialien und Messgeräte können beispielweise als abgeschätzte Standardunsicherheit des Typs B gelten. Zudem wird die erweiterte Messunsicherheit mit einem Vertrauensintervall im GUM eingeführt, welches das Produkt des Erweiterungsfaktors k und der Standardunsicherheit ist. Für Aufgabenstellungen aus der Messtechnik wird zumeist der Erweiterungsfaktor $k = 2$ gewählt [205].

Zur Berechnung der Messunsicherheit in dieser Arbeit wurde die kombinierte Messunsicherheit aus Typ A und B und der Erweiterungsfaktor $k = 2$ mit einem Vertrauensintervall von 95 % verwendet. Die Typ B - Standardunsicherheit bezieht sich auf die Angaben des Herstellers der Messeinrichtung oder die praktischen Erfahrungen und allgemeinen Kenntnisse über die Messgeräte und Messverfahren. Die Herstellung und

5. Ergebnisse und Diskussion

Charakterisierung der hergestellten Silizium-Graphit-Elektroden setzen sich aus mehreren Arbeits- und Auswertungsschritten zusammen, die verschiedene Unsicherheiten mit sich bringen. Die Standardunsicherheit von Typ B lässt sich aufgrund der technischen Komplexität nicht vollständig abschätzen. Ein Schwerpunkt dieses Kapitels ist die Diskussion und Bewertung von weiteren, möglichen Quellen von Typ B - Messunsicherheiten während der Batterieherstellung, der Durchführung von Experimenten sowie der Datenanalyse.

Vor allem treten die Unsicherheiten bei der Schichtherstellung und Zellassemblierung auf und werden hauptsächlich durch die durchführenden Personen und die experimentelle Umgebung verursacht. Im Folgenden werden die entscheidenden Fehlerquellen bzw. Ungenauigkeiten von der Herstellung der Elektroden bis zu den elektrochemischen Experimenten sowie den Auswertungen der Daten abgeschätzt und beurteilt.

Mögliche Messunsicherheiten bei der Herstellung der Elektroden und der Zellassemblierung

Die Experimente starteten mit der Schichtherstellung. Jeder Schritt zur Herstellung der Schlicker und Elektroden wurde nach einheitlichen Verfahren durchgeführt, um prozessbedingte systematische Fehler zu minimieren. Zwei Ungenauigkeiten wurden dabei nicht vermieden: die Oxidation der Siliziumpartikel während der gesamten Arbeitsperiode und während der Zeitdauer zur manuellen Trennung von Mahlkugeln und Schlicker. Die Zunahme des Sauerstoffgehalts der Siliziumpartikel während der Arbeitsperiode verursacht eine Reduzierung der spezifischen Kapazität der Siliziumpartikel und führt zu einer Abweichung von der theoretischen C-Rate. Feuchtigkeit und Temperatur im Labor beeinflussen den Verdampfungsprozess des Wassers im Schlicker während der Trennung. Die Zeit zur Trennung des Schlickers von den Mahlkugeln ist ein personenbedingter Faktor. Die Reproduzierbarkeit der Schichtdicke wird davon beeinflusst.

Die Zellassemblierung umfasst mehrere händische Arbeitsschritte. Die möglichen Fehlerquellen bei der Assemblierung sind:

- Bauzeit der Knopfzellen: Kathode, Separator und Anode wurden schrittweise zentriert aufeinandergestapelt. Eine überdosierte Menge an Elektrolyt wird direkt nach der Positionierung der Anode und des Separators aufgetragen. Schließlich wird die Lithiumfolie mit dem Edelstahlplättchen, der Feder sowie dem Gehäuse der Knopfzelle positioniert. Bevor jedoch alle Zellkomponenten in der Knopfzellpresse zusammengepresst werden, verdampft ein Teil des Elektrolyten. Insbesondere verdampft der Elektrolyt während der Positionierung der Lithiumfolie und der Feder. Die Konzentration des Lithiumsalzes im Elektrolyten, welche sich direkt auf die Lithiumdiffusion in der Zelle und die Batterieleistung auswirkt, könnte aufgrund der Bauzeit von Zelle zu Zelle variieren. In diesem Arbeitsschritt spielt der menschliche Faktor eine wesentliche Rolle. Vermutlich ist es eine der größten Fehlerquellen in der Zellassemblierung und korreliert mit der unterschiedlichen elektrochemischen Batterieleistung und Impedanz der verschiedenen Zellen.

5. Ergebnisse und Diskussion

- Positionierung von Kathode, Separator und Anoden beim Stapeln: Die Ungenauigkeit der Positionierung aller Zellenkomponenten könnte zur Lithiumabscheidung und zum Kurzschluss führen.
- Zelldruck: Der Druck bei der Versiegelung des Gehäuses durch die verwendete Knopfzellpresse ist nicht einstellbar und bleibt gleich. Der Innendruck auf die Elektroden ist von der Elektrodendicke abhängig. Als Folge dessen lassen sich die Batterieleistungen von Zellen mit verschiedenen Elektrodendicken nur bedingt miteinander vergleichen, da die größere Druckbeanspruchung auf dickere Elektroden den Lithierungsprozess beeinträchtigen könnte.

Messunsicherheiten bei der Erstellung der LIBS-Kalibrierungskurve

Die Genauigkeit einer LIBS-Analyse ist unter anderem abhängig davon, ob ein optisch dünnes Plasma im thermodynamischen Gleichgewicht erzeugt wird und ob die elementare Zusammensetzung des Plasmas der Probe entspricht [206]. Dieses kann nur annähernd erfüllt werden, da es sich um ein komplexes Messverfahren handelt [207]. Die Mehrfachdurchführung von Messungen zur Analyse der Reproduzierbarkeit ermöglicht ein verlässliches Ergebnis.

Um die Lithiumkonzentration quantitativ analysieren zu können, wurde eine Kalibrierungskurve erstellt. Die Kalibrierungskurve sollte einen breiten Konzentrationsbereich umfassen, damit eine fehlerhafte Kalibrierung verhindert wird [24]. Dafür wurden Kalibrierungsproben mit verschiedenen Lithiumkonzentrationen hergestellt und deren Massenanteile der Elemente C, Si, und Li mithilfe von ICP-OES ermittelt. Um die Messgenauigkeit des ICP-OES und die Messunsicherheit während der gesamten Probenherstellung zu evaluieren, wurden drei identische Si/C-Elektroden angefertigt und bis 1,5 V delithiert. Die Verhältnisse der Stoffmenge von Lithium (nLi) zu denen von Silizium (nSi) und Kohlenstoff (nC), die durch ICP-OES ermittelt wurden, sind Tabelle 5-11 zu entnehmen.

Tabelle 5-11: Berechnung der Verhältnisse der Stoffmengen und Massen von relevanten Elementen in einer vollständig delithierten Si/C-Elektrode nach GUM mit $k = 2$ und einem Überdeckungsbereich von 95 %.

Proben	Li [Masse-%]	C [Masse-%]	Si [Masse-%]	nLi/nSi [-]	nLi/nC [-]
01	1,12	30,50	3,23	-	-
02	1,15	31,00	3,26	-	-
03	1,12	31,50	3,42	-	-
Mittelwert	1,13	31,00	3,30	1,380	0,063
Standardunsicherheit	0,02	0,50	0,10	0,048	0,002
Messunsicherheit nach GUM	0,04	1,00	0,20	0,096	0,004

Die Messunsicherheit bei der Bestimmung der Massenprozentanteile von Li, Graphit und Silizium der drei Proben nach GUM [204] beträgt jeweils 0,04, 1,00 und 0,20. Dies bezieht sich nur auf die statistische Analyse der drei Messungen (Typ A). Aus der Messunsicherheit und dem Mittelwert ergibt sich eine relative Messunsicherheit für jedes Element von jeweils 3,5 %, 3,2 % bzw. 6,1 %. Dies weist auf eine gute Reproduzierbarkeit und Genauigkeit hinsichtlich der

5. Ergebnisse und Diskussion

Herstellung der Elektroden, Assemblierung und Zyklisierung der Zellen hin. Aus den Massenanteilen der Elemente in den Elektroden ergeben sich die Verhältnisse $n\text{Li}/n\text{Si}$ und $n\text{Li}/n\text{C}$ von jeweils $1,380 \pm 0,096$ und $0,063 \pm 0,004$. Die Herstellung der Kalibrierungsproben ist zeitaufwendig. Daher wurde der ermittelte relative Fehler aus einem Probensatz zur Einschätzung der Genauigkeit des Messverfahrenes übernommen und für alle Titrationskurven in Abb. 5-36 und Abb. 5-44 verwendet.

Für die Erstellung der Kalibrierung wurden die dafür nicht verwendeten Teile der Kalibrierungsproben vermessen. 45 Spektren wurden an neun Messpunkten im Mittelbereich der Elektroden aufgenommen. Nach Auswertung der Lithiumelementverteilung in den gesamten Elektroden ist zu erkennen, dass ein Konzentrationsunterschied zwischen Randbereich und Mitte, aufgrund der inhomogenen Druckverteilung auf der Elektrode, besteht. Bei den mithilfe von ICP-OES ermittelten Elementkonzentrationswerten handelt es sich um Mittelwerte über die gesamte, analysierte Probe. Dies führt zu einer Ungenauigkeit in der Kalibrierung. Allerdings lässt sich zukünftig die Ungenauigkeit durch Aufnahme von Spektren an mehreren Stellen vermeiden. Darüber hinaus lassen sich dadurch auch Intensitätsschwankungen „ausgleichen“, die durch eine inhomogene Verteilung der Partikel im Bindemittel und die unterschiedliche Porosität der bestrahlten Bereiche zustande kommen. Abgesehen davon, ermöglicht die Verwendung eines Datenfilters das Emissionsspektrum des Lithiums bei 670,8 nm zu extrahieren. Bei dieser Wellenlänge tritt die sogenannte Selbstabsorption der Lithiumplasmen auf, die mit zunehmender Lithiumkonzentration ansteigt. Die abgeschwächte Intensität durch Selbstabsorption kann keine zuverlässige Information über die Lithiumkonzentration liefern. Weitere Bestandteile des Filters, beispielweise Offset-Korrektur und Glättung, wurden experimentell zu einer Verbesserung der Fehlergrößen verwendet. Der Filter wurde für eine Verbesserung der Fehlergrößen RMSEC, BIAS und Bestimmtheitsmaß optimiert. Die Analyse der Fehlergrößen der Kalibrierung mit den gewählten PLS-Faktoren ermöglicht eine Einschätzung der Qualität der Kalibrierung (Tabelle 5-12).

Tabelle 5-12: Die Messunsicherheit und Bestimmtheitsmaße bei gewählter Anzahl an PLS-Faktoren für die Kalibrierung der Graphit- und Silizium-Graphit-Elektroden.

Kalibrierung	Graphitelektroden	Si/C-Elektroden
Anzahl der PLS-Faktoren	4	6
RMSEC	0,017	0,529
SEC	0,017	0,529
BIAS	$3,86 \cdot 10^{-17}$	$2,30 \cdot 10^{-15}$
r^2	0,817	0,916
RMSECV	0,025	0,756
SECV	0,025	0,755
BIAS CV	$-3,55 \cdot 10^{-4}$	$-4,79 \cdot 10^{-2}$
r^2 CV	0,59	0,84

Im Vergleich zu Kalibrierungen in anderen Arbeiten [29, 56] sind die Fehlergrößen der Kalibrierung der Graphitelektroden höher. Die Gründe hierfür könnten die Untersuchung eines

5. Ergebnisse und Diskussion

Verbundmaterials aus mehreren Komponenten und die Kalibrierung auf verschiedene Elemente sein. Außerdem zeigen die Kalibrierungsproben eine über die Fläche und die Tiefe der Elektrode variierende Lithiumkonzentration aufgrund des Druckunterschiedes in der Zelle. Die lokal aufgenommenen Spektren für die Kalibrierung enthalten wesentlich weniger volumetrische Informationen der Elektrode und konnten folglich die Konzentration über die gesamte Elektrode nicht repräsentieren. Eine Validierung mit den Kalibrierungsproben ermöglicht eine zusätzliche Einschätzung der Kalibrierung. Der maximale Unterschied zwischen Konzentrationswerten (n_{Li}/n_C) aus ICP-OES und LIBS-Messungen beträgt 24,5 %.

Messunsicherheiten bei der Impedanzanpassung

Die Berechnung der Widerstände der einzelnen Zellkomponenten erfolgt mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes und der Software ZView®. Die Software bietet eine Abschätzung der Messunsicherheit, um die Anpassungsgüte zu beurteilen.

Tabelle 5-13: Messunsicherheit für die angepassten Widerstände der Zellen mit strukturierten (LS) und unstrukturierten (Referenz) Elektroden, ermittelt mit der Software ZView®.

Unsicherheit ($\Delta R/R$)	LS [%]	Referenz [%]
R_0	7,54	1,98
R_{SEI}	8,56	12,96
R_{ct}	6,34	6,27
χ^2	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$

In Tabelle 5-13 sind die Unsicherheiten der ermittelten Widerstände und χ^2 -Werte angegeben. Die Fehler der ermittelten Widerstände beider Zellen liegen bei etwa 10 %. χ^2 ist definiert als das Quadrat der Standardabweichung von den originalen Spektren zu denen von der verwendeten Software berechneten Spektren. Die zu den angepassten Widerständen (Tabelle 5-9) gehörenden, weiteren Fehlerangaben befinden sich in Tabelle B 2 und Tabelle B 3 in Anhang B. χ^2 dient als Maßstab für die Auswahl und Bewertung der verwendeten Ersatzschaltbilder. Dieser Wert liegt bei allen Zellen in einer Größenordnung von 10^{-5} , was auf eine sehr hohe Anpassungsgüte hinweist.

6. Abschließende Diskussion

In diesem Kapitel werden verschiedene Aspekte der erzielten Ergebnisse, wie Phasenänderung, Diffusion und Zelldegradation, im Hinblick auf die sich ausbildenden mechanischen Spannungen im Zyklisierungsprozess diskutiert.

6.1. Einfluss mechanischer Spannungen auf die Redoxreaktion

Die Phasenänderungen in Silizium- und Si/C-Elektroden wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Entstehung der kristallinen Phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ lässt sich durch ein Strommaximum bei 0,45 V in der anodischen Reaktion (Delithiierung) nachweisen. Diese Phase wurde nur in LS-Elektroden detektiert, wenn die untere Abschaltspannung kleiner als 0,05 V gewählt wurde. Die LIBS-Untersuchungen zur Lithiumverteilung in strukturierten und unstrukturierten Graphit- und Si/C-Elektroden zeigten, dass Lithium sich bevorzugt über die Seitenwände in die Elektroden einlagert. Die erhaltenen Ergebnisse aus CV und LIBS deuten darauf hin, dass die mechanischen Spannungen sowohl das elektrochemische Potential, als auch die Kinetik der elektrochemischen Reaktion beeinflussen. Es gibt zwei Arten von gegeneinanderwirkenden mechanischen Spannungen, die Druck- und die Zugspannungen in einer siliziumbasierten Elektrode: intrinsische mechanische Zugspannungen, die durch Volumenänderungen des Aktivmaterials hervorgerufen werden und externe mechanische Druckspannungen, welche durch benachbarte Partikel und das Zelldesign bedingt sind. Diese beiden Arten mechanischer Spannungen beeinflussen die elektrochemischen Reaktionen. Die Streckgrenze von lithiiertem Silizium in einer elektrochemischen Reaktion befindet sich zwischen 0,5 GPa und 1,5 GPa [208]. Die akkumulierte mechanische Spannung in der porösen Siliziumkompositelektrode ist deutlich geringer als bei der Siliziumdünnschichtelektrode, da die Porosität und das Bindemittel eine geringere Steifigkeit als die Siliziumdünnschicht aufweisen. Allerdings liegt die Größe der mechanischen Druckspannung in der porösen Siliziumkompositelektrode im MPa-Bereich [192].

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ die einzige kristalline Phase ist, welche sich in Li-Si-Systemen bei Raumtemperatur ausbildet und dass bei der Bildung dieser Phase das Silizium die maximale Kapazität und Volumenänderung erreicht [72]. In der Literatur [79] wird oft vorgeschlagen, eine höhere Abschaltspannung von über 70 mV zu wählen, um die Bildung der kristallinen Phase zu vermeiden und dadurch die mechanischen Spannungen zu reduzieren. Die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie weisen aber darauf hin, dass die Abschaltspannung nicht der einzig bestimmende Faktor für die Bildung dieser Phase ist. Allen voran lässt sich der Einfluss der mechanischen Spannung auf die elektrochemische Reaktion und Phasenänderung nicht vernachlässigen. Das Verhältnis zwischen den Änderungen von mechanischer Spannung der Siliziumdünnschicht und des elektrischen Potentials in der Li-Si-Halbzelle wird mit 100 – 120 mV/GPa angegeben [95]. Dies deutet darauf hin, dass eine Druckspannung von 1 GPa das elektrochemische Potential um 100 – 120 mV reduzieren und

6. Abschließende Diskussion

eine Zugspannung von 1 GPa das Potential um den gleichen Wert erhöhen kann. Diese Spannung-Potential-Kopplung erklärt die Spannungshysterese während der Delithierung und Lithierung in den Cyclovoltammogrammen (Abb. 5-11) und auch die verschiedenen unteren Abschaltspannungen zur Bildung der c-Li₁₅Si₄-Phase. Die Bildung der kristallinen Phase benötigt eine höhere Aktivierungsenergie, da sie dem sich aufbauenden mechanischen Druck entgegenwirken muss. In der Referenzelektrode wurde das materialspezifische Strommaximum erst bei 0,45 V beobachtet, wenn die untere Abschaltspannung 0,01 V beträgt. Die durch Laserstrukturierung erzeugten Kanäle bieten eine zusätzliche Porosität, um die Volumenausdehnung des Aktivmaterials aufzunehmen und so den mechanischen Druck innerhalb der Elektroden effektiv zu reduzieren. In der strukturierten Elektrode wurde die c-Li₁₅Si₄-Phase mit einer Abschaltspannung von 0,05 V gebildet. Das elektrochemische Potential zur Bildung wurde aufgrund der Druckspannung innerhalb der Referenzzelle um mindestens 0,04 V reduziert. Basierend auf den Ergebnissen aus Sethuraman et al. [95] lässt sich die Druckspannung durch die 3D-Strukturen schätzungsweise um 330 MPa – 400 MPa reduzieren. Eine zusätzliche elektrische Energie für den Lithierungsprozess wird benötigt, um die durch die mechanischen Spannungen bedingte zusätzliche Aktivierungsenergie aufbringen zu können.

Zudem sind die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Abtastrate (*sweep rate*) und die Elektrodengeometrie hier ebenso in Betracht zu ziehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit $v = k_0 \cdot c$, mit der Geschwindigkeitskonstanten k_0 und der Konzentration c , hängt von der Lithiumkonzentration ab. Steigt bei der Durchführung der Cyclovoltammetrie die Abtastrate, die mit der Reaktionsgeschwindigkeit zusammenhängt, werden die Lithium-Ionen schneller an der Grenzfläche verbraucht. Die Verschiebung der Strommaxima in den Cyclovoltammetrie-Diagrammen weist auf einen gehemmten Ladungsdurchtritt hin [101], der in diesem Fall durch das reduzierte elektrochemische Potential, aufgrund der mechanischen Spannungen und dem beschränkten Lithiumtransport innerhalb der Elektroden, verursacht wird. Die vergrößerte Aktivoberfläche beschleunigt den Lithiumionentransport an eben diesen Oberflächen und begünstigt den Ladungsdurchtritt, da infolge der Tortuosität die Transportweglänge der Lithium-Ionen im freien Elektrolyten kürzer sind als im porösen Medium. Mit steigender Abtastrate (größer als 20 $\mu\text{V/s}$) konnte die Bildung von c-Li₁₅Si₄ nur in den LS-Elektroden stattfinden. Die Kristallisation findet bei einer Abtastrate oberhalb von 50 $\mu\text{V/s}$ in LS-Elektroden nicht mehr statt. Dies korreliert mit den galvanostatischen Messungen. Bei Verwendung einer C-Rate von größer als C/5 und bei gealterten Zellen lässt sich das Spannungsplateau bei 0,45 V nicht beobachten. Während der Zyklisierung steigt die Menge von inaktivem Lithium in der Elektrode. Dies führt zu einer irreversibleren Volumenausdehnung und erhöhter mechanischer Spannung innerhalb der Elektroden, welche der Bildung der c-Li₁₅Si₄-Phase entgegenwirken.

Der Einfluss der mechanischen Spannung auf die Redoxreaktion ist nicht nur in Siliziumsystemen zu erkennen. In Abb. 5-38 und Abb. 5-40 werden die inhomogene Ein- und Auslagerung, welche in den Graphitelektroden detektiert wurden, gezeigt. Es handelt sich um die externen mechanischen Spannungen, welche die Feder in der Knopfzelle auf die

Elektroden ausübt. Hierbei hemmt die externe Druckspannung einerseits die Einlagerung von Lithium in Graphit sowie im Siliziumsystem und fördert andererseits die Auslagerung. Die inhomogene Lithiumverteilung im Knopfzellendesign könnte die mechanische Degradation verstärken und zu einer schnelleren Kapazitätsabnahme, wie von Bridgewater et al. [193] berichtet, führen. Bei Untersuchung der Si/C-Elektrode in Abb. 5-16 ist zu erkennen, dass die Zelle mit unstrukturierten Elektroden einen variierenden coulombschen Wirkungsgrad aufwies. Die variierende Druckverteilung und der innere Druck auf die Elektroden haben Auswirkungen auf die elektrochemische Reaktion und die Zyklenstabilität.

In der Zusammenfassung lässt sich festhalten, dass weiterhin ein großer Forschungsbedarf zur Kontrolle der internen und externen mechanischen Spannungen in Si/C-Elektroden gegeben ist. Die Laserstrukturierung an den Anodenmaterialien konnte die mechanischen Spannungen effektiv reduzieren und die elektrochemische Reaktion befördern sowie den Lithiumtransport begünstigen.

6.2. Einfluss der Laserstrukturierung auf Lithiumverteilung und Hochstromfähigkeit

Die Zellen mit laserstrukturierten (LS) Si/C-Elektroden wiesen unter allen getesteten Zellen die besten Hochstromeigenschaften und Zellenlebensdauern auf. In galvanostatischen Messungen bzw. Ratentests erreichte die Zelle mit strukturierter Si/C-Elektrode eine Kapazität von 322 mAh/g innerhalb von 17 min im CC-Schritt (Abb. 5-17 c) bei einer C-Rate von 1C, bis die Zellspannung die eingestellte Abschaltspannung von 0,01 V erreichte. Im Gegensatz dazu sank die Zellspannung der Referenzzelle nach etwa 1 min auf 0,01 V. Aufgrund dieses Spannungsabfalls konnte die Referenzzelle nur eine sehr geringe Kapazität von 16 mAh/g erreichen. Ein schneller Spannungsabfall der Zellen mit Referenzelektroden unter Verwendung von C-Raten oberhalb von C/2 wurde auch an Zellen mit Graphitelektroden beobachtet.

In Abb. 6-1 werden die Konzentrationsänderung der Lithium-Ionen innerhalb des Separators und der Kompositelektrode in Abhängigkeit von der verwendeten C-Rate sowie die resultierende Spannungsänderung der Zelle als Funktion der Kapazität schematisch dargestellt. Die Li^+ -Konzentration innerhalb der Zelle bleibt im chemischen Gleichgewicht, d. h. ohne Anlegung einer elektrischen Spannung, konstant. Durch Anlegung einer elektrischen Spannung, beispielweise an eine Halbzelle, diffundieren die Lithium-Ionen zunächst über den Separator zur Anode, um dort zwischen den Graphenlagen eingelagert zu werden oder mit dem Silizium zu legieren. Lithium-Ionen innerhalb der mit Elektrolyt befüllten Poren der Anode werden verbraucht. Zugleich diffundieren Lithium-Ionen entlang der Elektrodenschicht bis zum Stromableiter. Allerdings verlangsamt sich deren Transportgeschwindigkeit durch die Tortuosität τ_t und Porosität ε_t der Kompositelektroden um mindestens das 10-fache (ε_t/τ_t mit $\varepsilon_t = 0,40$ und $\tau_t = 4,3$). Dabei sinkt im Falle der beginnenden Lithiierung der Elektrode die

6. Abschließende Diskussion

Lithiumkonzentration ausgehend von der Oberfläche der Elektrode bis zum Stromableiter und es entsteht damit ein Li^+ -Konzentrationsgradient entlang der Schichtdicke. Dieser Lithiumkonzentrationsgradient verursacht eine Konzentrationsüberspannung bzw. Diffusionsüberspannung. Je größer die verwendete C-Rate ist, desto stärker bildet sich dieser Li^+ -Konzentrationsgradient infolge der limitierten Transportgeschwindigkeit aus. Dies erklärt, dass Referenzzellen deutlich schneller die untere Abschaltspannung erreichen.

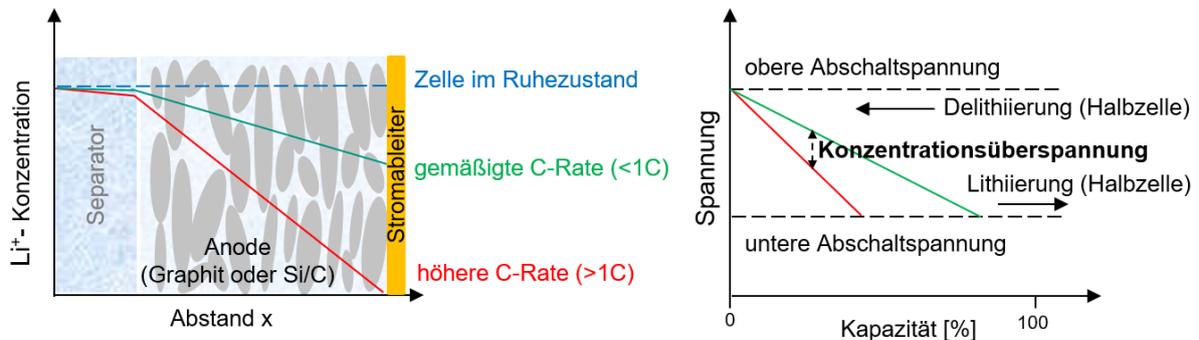


Abb. 6-1: Schematische Darstellung möglicher Li^+ -Konzentrationsgradienten entlang der Oberfläche der Elektrode bis zum Stromableiter während der Lithiierung in Abhängigkeit von der verwendeten C-Rate sowie die entsprechenden Spannungsänderungen in einer Halbzelle. Die jeweilige Konzentrationsänderung und der dazugehörige Spannungsabfall werden hier vereinfacht als linear dargestellt.

Durch die Laserstrukturierung wird die Grenzfläche zwischen Elektroden und dem freien Elektrolyt - die sogenannte Mantelfläche - deutlich vergrößert. Bei einer angenommenen Elektrodenschichtdicke von $100\ \mu\text{m}$ und einer Breite der freistehenden Strukturen von $75\ \mu\text{m} - 80\ \mu\text{m}$ ergibt sich eine Vergrößerung der Mantelfläche um einen Faktor von bis zu 3,8. Im Gegensatz zur Diffusion innerhalb poröser Elektroden, bleibt die Diffusion der Lithium-Ionen im freien Elektrolyten nahezu unverändert. Die durch Laserstrahlung erzeugten Kanäle dienen als Bereitsteller zusätzlicher Transportwege im freien Elektrolyten. Daher kann die durch Ladungsdurchtritt reduzierte Lithiumkonzentration im Nahbereich der Strukturseitenwand schneller ausgeglichen werden. Als Folge dessen lagern sich die Lithium-Ionen bevorzugt über die Seitenwand der freistehenden Strukturen des Aktivmaterials ein und der Spannungsabfall infolge der Konzentrationsüberspannung lässt sich effektiv reduzieren. Die LIBS-Analysen wiesen ebenfalls darauf hin, dass bereits bei einer C-Rate von 1C die Lithium-Ionen nahezu ausschließlich über die Seitenwand in das Elektrodenmaterial eingelagert werden (Abb. 5-42 und Abb. 5-45).

Die mechanischen Spannungen in der Si/C-Elektrode beeinflussen die Lithiumdiffusion in allen Zellkomponenten. In Abb. 6-2 sind die an den freistehenden Strukturen wirkenden Kräfte und die Lithium-Ionen-Transportwege im flüssigen Elektrolyt bei Lithiierung und Delithiierung dargestellt. Dazu wird ein demontierter Separator nach der Zyklisierung präsentiert. Die freistehenden Mikrosäulen dehnen sich aus und eine Kraft F_{Li} entsteht normal zum Separator und wirkt der Federkraft F entgegen. Die Abdrücke der Mikrosäulen auf dem Separator sind deutlich zu erkennen. Während der Lithiierung führt die Krafteinwirkung auf den Separator zu einer lokalen Verschließung der Porenstrukturen. Die lokale Durchlässigkeit des Separators

6. Abschließende Diskussion

wurde im Vergleich zum originalen Zustand stark beeinträchtigt. Dies führt zu einer Blockierung des Diffusionswegs über den Separator in normaler Richtung zu den Elektroden. Bei der Delithierung schrumpfen die freistehenden Strukturen und die Poren im Separator können wieder geöffnet werden. Die Lithium-Ionen konnten sowohl über den Separator als auch über die Seitenwand diffundieren.

Zusammengefasst lässt sich die Hochstromfähigkeit der Zellen mit strukturierten Elektroden über die reduzierten mechanischen Spannungen an den Seitenwänden und der Konzentrationsüberspannung erklären. Diese Zellen sind in der Lage, eine höhere spezifische Kapazität bei konstant hohem Strom zu erreichen.

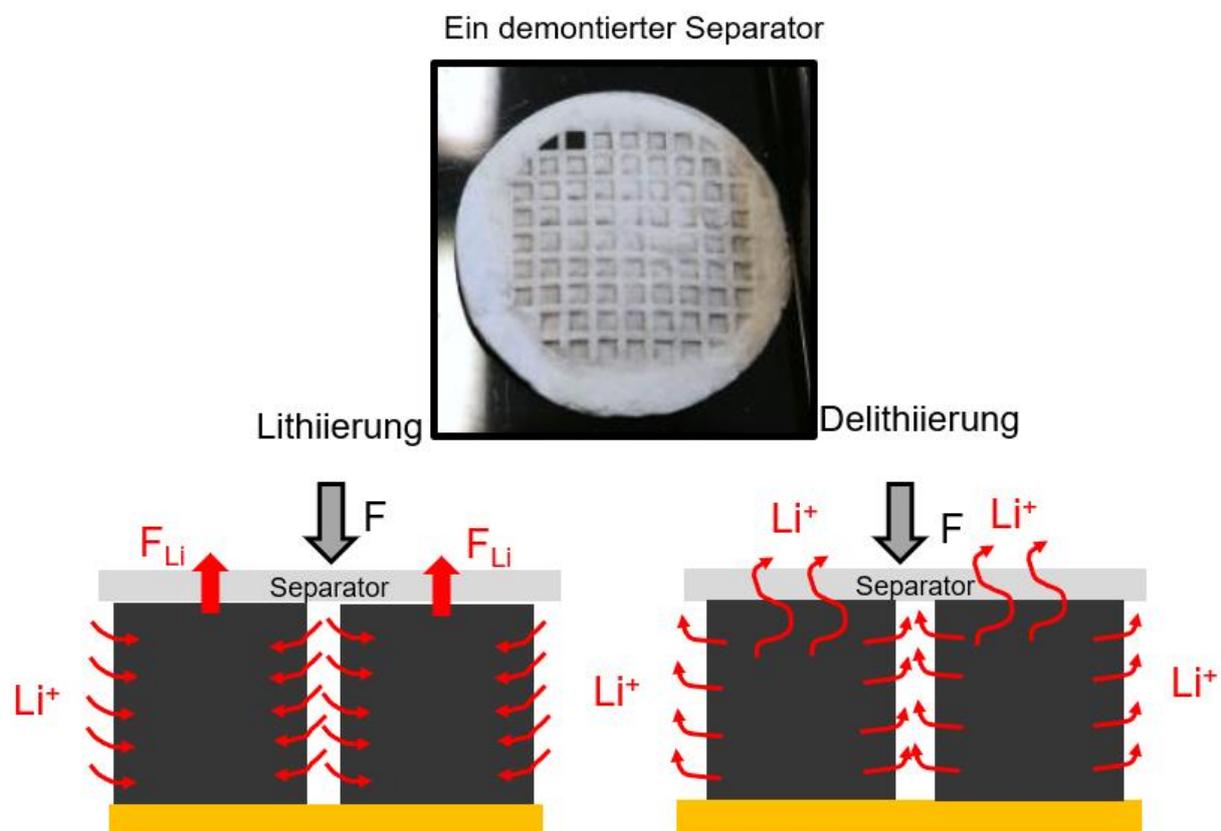


Abb. 6-2: Schematische Darstellung der Lithiumtransportwege im flüssigen Elektrolyt und der wirkenden Kräfte durch Volumenausdehnung der Elektrodenmaterialien F_{Li} und durch die Zellkonstruktion (Federkraft) F während der Lithiierung und Delithierung in den strukturierten Si/C-Elektroden sowie ein demontierter Separator (Foto, oben mittig) mit einem Durchmesser von 15 mm nach der Zyklierung.

6.3. Diffusionskoeffizient

Die Diffusionskinetik in Zellen mit Graphit- und Si/C-Elektroden wurden mit GITT untersucht. Die hierzu verwendete Gleichung (3-23) zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten wurde von Huggins [113] mit Hilfe der Fickschen Gesetze abgeleitet. Die ursprüngliche Herleitung

6. Abschließende Diskussion

basiert auf den Annahmen der dünnen, planaren und nicht porösen Elektroden ohne Volumen- und Strukturänderungen. Unter Anwendung eines geringen Titrationsstroms können in erster Näherung alle Arten von Überspannungen vernachlässigt werden. Eine weitere Annahme ist das Vorliegen einer eindimensionalen Diffusion. Obwohl diese Voraussetzungen für poröse Elektroden nicht zutreffen, wird GITT zur Charakterisierung der Diffusionskinetik in Kathoden- und Anodenmaterialien standardmäßig herangezogen [209-211]. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, wurde der Begriff des effektiven Diffusionskoeffizienten in der Elektrode eingeführt. Dabei überlagern sich die Beiträge der Festkörperdiffusion in den Aktivmaterialien und der effektiven Diffusion im flüssigen Elektrolyten. Die Zellen mit strukturierten und unstrukturierten Elektroden wurden unter gleichen Messbedingungen analysiert. Dabei können die Einflüsse der Geometrie und Porosität der Elektroden, der Diffusion in den Aktivmaterialien sowie der mechanischen Spannungen auf die Diffusionskinetik bewertet werden. Hierbei dient der mittels GITT bestimmte effektive Diffusionskoeffizient in der Kompositelektrode einer qualitativen Beschreibung der Diffusionskinetik der Lithium-Ionen in der Kompositelektrode.

Es ist bereits bekannt, dass der Diffusionskoeffizient von Lithium in Kohlenstoff vom Einlagerungsgrad bzw. SoC abhängt [43]. Je höher der Einlagerungsgrad, desto kleiner ist der Diffusionskoeffizient [212]. Die von verschiedenen Autoren ermittelten Diffusionskoeffizienten von Lithium in Graphitelektroden liegen im Bereich von 10^{-7} - 10^{-12} cm²/s [199, 213, 214]. Die Studie von Persson [213] zeigte deutlich, dass die Lithiumdiffusion in Graphit zwischen den Graphenebenen (10^{-7} – 10^{-6} cm²/s) um mehrere Größenordnungen schneller als in der Richtung senkrecht zu den Graphenschichten ($\sim 10^{-11}$ – 10^{-12} cm²/s) ist. Somit wurde der durchschnittliche Diffusionskoeffizient von Lithium-Ionen im hochorientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) mit $(8,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$ cm²/s in der Richtung senkrecht zu den Graphenebenen und mit $(4,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ cm²/s in der Richtung parallel zu den Graphenebenen bestimmt. In der jüngeren Literatur [215] wurde der Diffusionskoeffizient von Lithium im zweischichtigen Graphen mit einem Wert von $7 \cdot 10^{-5}$ cm²/s angegeben. Zur Modellierung wurde ein durchschnittlicher Diffusionskoeffizient in Graphit in der Größenordnung von 10^{-10} cm²/s verwendet [216]. Viele Faktoren, beispielsweise die verwendeten Messmethoden, die Zusammensetzung, die Partikelgröße und die Dicke der Elektroden sowie der verwendete Elektrolyt, beeinflussen die Diffusionskinetik in der Elektrode.

Die in Kapitel 5.2.4 ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten in Graphit \tilde{D}_{eff-C} liegen im Bereich von 10^{-12} – 10^{-8} cm²/s. Zur Berechnung wird für die strukturierten und unstrukturierten Elektroden der gleiche Wert für das molare Volumen V_m verwendet. Die Berechnung unterscheidet sich durch die unterschiedlichen Werte der Elektrodenfläche S sowie der Aktivmasse m_B . S wird als elektrodenbeschichtete Stromableiterfläche („foot print area“) der Elektrode angenommen. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten werden als die effektiven Diffusionskoeffizienten betrachtet, welche noch durch die Tortuosität und Porosität der Elektrode beeinflusst werden. Aufgrund der Anisotropie der Tortuosität des Graphits wird hier eine durchschnittliche Tortuosität von $\tau_t = 4,3$ (aus τ_{tx} , τ_{ty} und τ_{tz} in Kapitel 3.2.3) und eine Porosität von $\varepsilon_t = 0,45$ verwendet, womit sich $\varepsilon_t / \tau_t \approx 0,1$ ergibt. Dies weist bereits darauf

6. Abschließende Diskussion

hin, dass die effektiven Diffusionskoeffizienten in der Graphitelektrode bis zu circa einer Größenordnung von den Diffusionskoeffizienten im Graphit abweichen könnten. Die Diffusionskoeffizienten des Lithiums in Graphit sollten wie oben dargestellt im Bereich von $10^{-11} - 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ liegen. Mittels GITT konnte festgestellt werden, dass in den Phasenübergängen die Diffusionskoeffizienten lokale Maxima erreichen, welche sich im Zweiphasenbereich wieder reduzieren. Aurbach et al. [43, 217] berichtet, dass drei Minima von Diffusionskoeffizienten drei Zweiphasenbereichen (d. h. $\text{LiC}_{72}/\text{LiC}_{36}$, $\text{LiC}_{36}/\text{LiC}_{12}$ und $\text{LiC}_{12}/\text{LiC}_6$) entsprechen. Eine mögliche Erklärung ist, dass im Zweiphasenbereich die bereits interkalierten Lithium-Ionen innerhalb derselben Schichten diffundieren müssen. Zudem hängen die Diffusionskoeffizienten vom Interkalationsgrad ab. Die effektiven Diffusionskoeffizienten sind während der Bildung von LiC_6 um ein bis zwei Größenordnungen kleiner als bei der Bildung der anderen Phasen. Die Diffusion läuft beim Delithierungsprozess, im Vergleich zum Lithierungsprozess, bevorzugt ab. Beispielsweise beträgt der effektive Diffusionskoeffizient \tilde{D}_{eff-C} beim Phasenübergang $\text{LiC}_{12} \rightarrow \text{LiC}_6$ (Puls 24 in Abb. 5-28 a) $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ und beim Phasenübergang $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{LiC}_{12}$ (Puls 17 in Abb. 5-30 a) $6,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Tabelle 6-1). Zur Bewertung der Begünstigung der Diffusion durch die Geometrie wurde der Term $(\Delta E_s/\Delta E_t)^2$ herangezogen. Dieser Term ist proportional zum effektiven Diffusionskoeffizienten und wird nur von der Geometrie der Elektroden beeinflusst. Je größer der Term ist, desto größer ist der effektive Diffusionskoeffizient. Unter Berücksichtigung dieses Terms konnte kein Anstieg des effektiven Diffusionskoeffizienten in LS-Graphit beim Lithierungsprozess festgestellt werden. Während der Delithierung ergibt sich allerdings ein höherer effektiver Diffusionskoeffizient. Beim Phasenübergang $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{LiC}_{12}$ ist bei der LS-Elektrode der Wert $(\Delta E_s/\Delta E_t)^2$ um 13 % größer als bei Verwendung der Referenzelektrode.

Bei der Bewertung der Diffusion im Si/C-System ist zunächst zu bemerken, dass eine Diskrepanz zwischen verschiedenen Quellen in der Literatur in Bezug auf den Diffusionskoeffizienten im amorphen Silizium besteht. Der mögliche Wertebereich des Diffusionskoeffizienten umspannt mit 10^{-14} bis $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ vier Größenordnungen. Ein Wert von $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ wird typischerweise in der Literatur angenommen [156, 218-220]. Mit Hilfe der durchgeführten Messungen konnten die Diffusionskoeffizienten in Silizium und Graphit nicht separat betrachtet werden. Der Diffusionsmechanismus von Lithium in Silizium unterscheidet sich vom Interkalationsmechanismus. J. Wang et al. [221] zeigen einen Zweiphasenprozess während der Lithierung in amorphem Silizium mit Hilfe von *in situ* Transmissionselektronenmikroskopie. Die Lithierung erfolgt durch die Bewegung einer scharfen Phasengrenze zwischen dem amorphen Silizium und der amorphen Li_xSi -Phase ($a\text{-Li}_x\text{Si}$, $x \sim 2,5$). Diese auffällige Amorph-Amorph-Grenzfläche (AAI) besteht so lange, bis das verbleibende a-Si verbraucht ist. Dann setzt eine zweite Lithierungsstufe ohne sichtbare Grenzfläche ein, in welcher sich das Endprodukt $a\text{-Li}_x\text{Si}$ ($x \sim 3,75$) bildet. Die Geschwindigkeit der Bewegung der AAI ist annähernd konstant bei $0,06 \text{ nm/s}$. Dies beweist, dass keine zusätzlichen lokalen Maxima der Diffusionskoeffizienten im Si/C-System auftraten. Allerdings wurde durch Beimischung von Silizium die Diffusionskinetik in der Si/C-Elektrode bei Delithierungs- und Lithierungsprozessen verlangsamt. Im Spannungsfenster von $0,4 - 1 \text{ V}$

6. Abschließende Diskussion

dominiert die Diffusion von Lithium-Ionen in Silizium. Der effektive Diffusionskoeffizient im Si/C-System liegt in diesem Fall zwischen $2 \cdot 10^{-9}$ und $3 \cdot 10^{-8}$ cm²/s.

In Tabelle 6-1 sind die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten der beiden Elektrodentypen für den Phasenübergang $\text{LiC}_{12} \leftrightarrow \text{LiC}_6$ aufgeführt: Bei Eintritt in diesen Phasenübergang zeigte der Diffusionskoeffizient ein lokales Maximum. Um die Unterschiede der Diffusion in LS- und Referenzelektroden zu bewerten, wurden die Zahlenverhältnisse von \tilde{D}_{eff} und $(\Delta E_s/\Delta E_t)^2$ von beiden Elektroden in verschiedenen Zellzuständen ermittelt. Die größten \tilde{D}_{eff} und $(\Delta E_s/\Delta E_t)^2$ -Verhältnisse von 1,76 und 1,42 kamen im Si/C-System beim Lithierungsprozess vor. Dies deutet darauf hin, dass sich die 3D-Architektur der Elektrode am effektivsten auf den Lithierungsprozess in Silizium auswirkt. Damit wurde nachgewiesen, dass die mechanischen Spannungen innerhalb der Elektrode die Diffusion bzw. die Lithierung auch bei geringer Stromdichte hemmen können. Diese Folgerung stimmt mit den Daten aus den galvanostatischen Messungen überein, die ergaben, dass die Referenzzellen im Durchschnitt eine geringere Kapazität im Vergleich zu LS-Zellen, auch bei kleinen Stromlasten, lieferten.

Tabelle 6-1: Effektive chemische Diffusionskoeffizienten der strukturierten und unstrukturierten Elektroden und deren Zahlenverhältnisse in Graphit- und Si/C-Systemen beim Eintritt in den Phasenübergang zwischen LiC_{12} und LiC_6 .

LiC₁₂ ↔ LiC₆	\tilde{D}_{eff-C} [cm²/s]		$\tilde{D}_{eff-Si/C}$ [cm²/s]	
	Lithierung	Delithierung	Lithierung	Delithierung
LS	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$
Referenz	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
$(\tilde{D}_{eff})_{LS}/(\tilde{D}_{eff})_{Ref}$	1,16	1,24	1,76	1,54
$\left[\frac{(\Delta E_s/\Delta E_t)_{LS}}{(\Delta E_s/\Delta E_t)_{Ref}} \right]^2$	1,06	1,13	1,42	1,25

Wie oben bereits erwähnt, umspannen die effektiven Diffusionskoeffizienten in Graphit- und Si/C-Elektroden vier Größenordnungen. Systematische Messunsicherheiten bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mittels GITT können auf folgende Faktoren zurückzuführen sein:

1. Anpassungsgüte R^2 . Nur die GITT-Pulse in Phasenübergängen weisen eine gute Anpassung ($R^2 > 0,9$) auf.
2. Gleichgewichtszustand: Eine geringe Spannungsänderung pro Stunde nach den Strompulsen erfüllt das notwendige Kriterium eines chemischen Gleichgewichts, bei der Hin- und Rückreaktionen mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen. Durch die

6. Abschließende Diskussion

Beimischung von Silizium stieg die Spannungsänderung pro Stunde im Vergleich zu der in Graphitelektroden. Dies führt zu einer Steigerung von ΔE_s und folglich zu einem vergrößerten effektiven Diffusionskoeffizienten im Si/C-System. Die auf Basis der GITT-Daten berechneten Diffusionskoeffizienten sind aufgrund der Abweichung vom Gleichgewichtszustand höher als die mit Hilfe von EIS berechneten [218].

3. Die prinzipielle Anwendung der Gleichung (3-23): Die ursprüngliche Gleichung setzt die Verwendung nicht poröser Elektroden und eine eindimensionale Diffusion voraus, was bei Kompositelektroden nicht der Fall ist. Eine Abweichung um eine Größenordnung wird unter Berücksichtigung von Tortuosität und Porosität erwartet.

Die mittels GITT erhaltenen effektiven Diffusionskoeffizienten in den Elektroden ermöglichen einen qualitativen Vergleich zwischen LS- und Referenzelektroden, um den Einfluss der Geometrie der Elektroden und des mechanischen Drucks auf die De-/Lithierung aufzuzeigen. Ein reduzierter mechanischer Druck kann nachweislich den Lithierungsprozess beschleunigen. Außerdem lässt sich eine unterschiedliche Diffusionskinetik bei Lithierung und Delithierung nachweisen.

6.4. Zelldegradation

Die Ergebnisse der Langzeittests weisen einen signifikant zunehmenden irreversiblen Kapazitätsverlust der Si/C-Elektrode während der Zyklisierung nach. Die Kapazitätsabnahme der LS-Zellen ist proportional zur Zyklenzahl (Abb. 5-16 und Abb. 5-18). Der Kapazitätsverlust der LS-Si/C-Elektrode mit 10 Masse-% Silizium betrug 22 mAh/g pro 50 Zyklen. Mit zunehmendem Siliziumanteil (20 Masse-%) in den Elektroden stieg der Kapazitätsverlust auf 43 mAh/g pro 50 Zyklen. Die Kapazität sank in den letzten 20 Zyklen schneller. Die Messungen dauerten solange bis die Zellen keine Kapazität mehr „liefern“ konnten. Im Vergleich dazu kann die Graphitelektrode mit ähnlicher Schichtdicke stabiler betrieben werden und weist einen sehr geringen Kapazitätsverlust von 1,6 mAh/g pro 50 Zyklen auf. Lithium wurde in den zyklisierten, delithierten Si/C-Elektroden mittels LIBS detektiert. Das Lithium, das bei jedem Zyklus verloren geht, ist in Form von Nebenprodukten, z.B. inaktives Lithium oder Zersetzungsprodukte des Elektrolyten, an oder nahe der Oberfläche der Siliziumpartikel zu finden [15]. Die Gruppen von Peled und Aurbach [17, 97] haben die SEI-bezogenen Nebenreaktionen untersucht, die an zyklisierten negativen Elektroden von Lithiumbatterien auftreten. Diese Arbeiten zeigen, dass Lithium-Ionen irreversibel von Oligocarbonat-Molekülen eingefangen werden, die sich in den Elektrodenporen ablagern. Eine der wichtigsten Nebenreaktionen in einem Medium mit hoher Ethylencarbonat (EC)-Konzentration könnte mit einer Ringöffnung der EC-Moleküle durch die reduzierte Siliziumoberfläche zusammenhängen [15].

6. Abschließende Diskussion

Abgesehen davon trägt die mechanische Degradation zur Kapazitätsabnahme bei. Abb. 6-3 zeigt die REM-Aufnahmen einer strukturierten Si/C-Elektrode. Die Elektrode wurde nach Rezept 8 (Tabelle 4-2) hergestellt und besitzt eine Schichtdicke von $110 \pm 3 \mu\text{m}$ mit einer Flächenkapazität von $6,4 \text{ mAh/cm}^2$. V-förmige Strukturen, wie in Abb. 5-8 dargestellt, wurden an diesen Elektroden erzeugt. Die Zelle wurde mit C/5 für 100 Zyklen zyklisiert und wies eine starke Kapazitätsabnahme von 100 mAh/g nach etwa 20 Zyklen auf. In der Post-mortem-Analyse ist zu beobachten, dass die durch Laserablation hergestellten Kanäle in der unteren Hälfte der Elektroden (Abb. 6-3 c) durch irreversible Volumenausdehnung, bzw. chemische Degradation, komplett gefüllt sind. Ein verbesserter Kapazitätsrückhalt der gleichen Elektrode wurde durch den Einsatz von breiteren Kanälen erzielt. Der Degradationsmechanismus der Si/C-Elektrode lässt sich durch eine Kombination mechanischer und chemischer Degradation erklären.

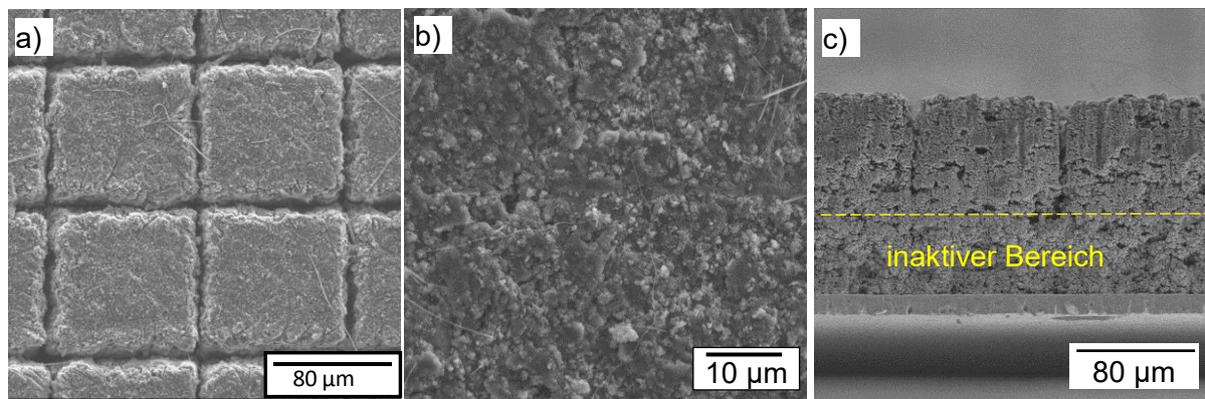


Abb. 6-3: REM-Aufnahmen der strukturierten Si/C-Elektrode (Rezept 8 in Tabelle 4-2) nach der Zyklisierung: a) Draufsicht auf die strukturierte Elektrode, b) deren vergrößerte Ansicht sowie c) deren Querschnittsansicht [184].

Wie in Abb. 6-4 schematisch dargestellt, können die Lithium-Ionen in einer Si/C-Elektrode ohne Degradation durch die Poren zu den Siliziumpartikeln diffundieren. Umgekehrt diffundieren sie bei der Delithierung auf die gleiche Weise über den Separator zur Gegenelektrode. Die Abbauprodukte werden während der Zyklisierung in den Poren und auf der Oberfläche der Siliziumpartikel abgelagert. Dadurch wird einerseits die Porosität reduziert und zugleich werden die Transportwege der Lithium-Ionen Zyklus für Zyklus verlängert. Andererseits führt die reduzierte Porosität zu einem Anstieg der mechanischen Spannung innerhalb der Elektrode. Die Rissbildungen auf den Siliziumpartikeloberflächen könnten durch den Druck der Umgebungsmaterialien entstehen, was zur wiederholten Bildung neuer SEI-Schichten führt. Die damit für den Speicherprozess verlorenen Lithium-Ionen beim Laden der Zelle werden auf der Oberfläche der Siliziumpartikel gebunden und wirken als Diffusionsbarriere. Anhand der EIS-Messungen wurde bewiesen, dass LS-Zellen im gealterten Zustand einen kleineren Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} aufweisen als die Referenzzellen (Abb. 5-25 und Abb. 5-26).

Die Standardgraphitelektroden konnten in Vollzellen eine Zyklenlebensdauer von bis zu 1000 Zyklen erreichen und zeigten im Ratentest einen Kapazitätsrückhalt von 80 %. Die LS-Siliziumelektroden mit 40 Masse-% Silizium wiesen eine höhere Lebensdauer als die Si/C-

6. Abschließende Diskussion

Elektrode auf und konnten nach 400 Zyklen noch die Hälfte der Ausgangskapazität liefern (Abb. B 3 in Anhang B). Der signifikant reduzierte Kapazitätsrückhalt und die reduzierte Lebensdauer konnten auf das für den Batterieprozess verlorene Lithium zurückgeführt werden. Da die Siliziumpartikel und der Leitruß mit Hilfe des Bindemittels homogen zwischen den makroskaligen Graphitpartikeln platziert wurden, sind die Graphitpartikel vollständig von Siliziumpartikeln umgeben. Durch die Volumenänderung der Siliziumpartikel, die reduzierte Porosität und das für die elektrochemische Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehende Lithium, wird die aktive Oberfläche der Graphitpartikel reduziert und der Diffusionszugang zum flüssigen Elektrolyt blockiert (Abb. 6-4b). Dies hat zur Folge, dass der Graphit während der weiteren Zyklierung elektrochemisch inaktiv bleibt und weder eine Zyklenstabilität noch ein Kapazitätsrückhalt wie bei herkömmlichen Graphitelektroden erreicht werden kann.

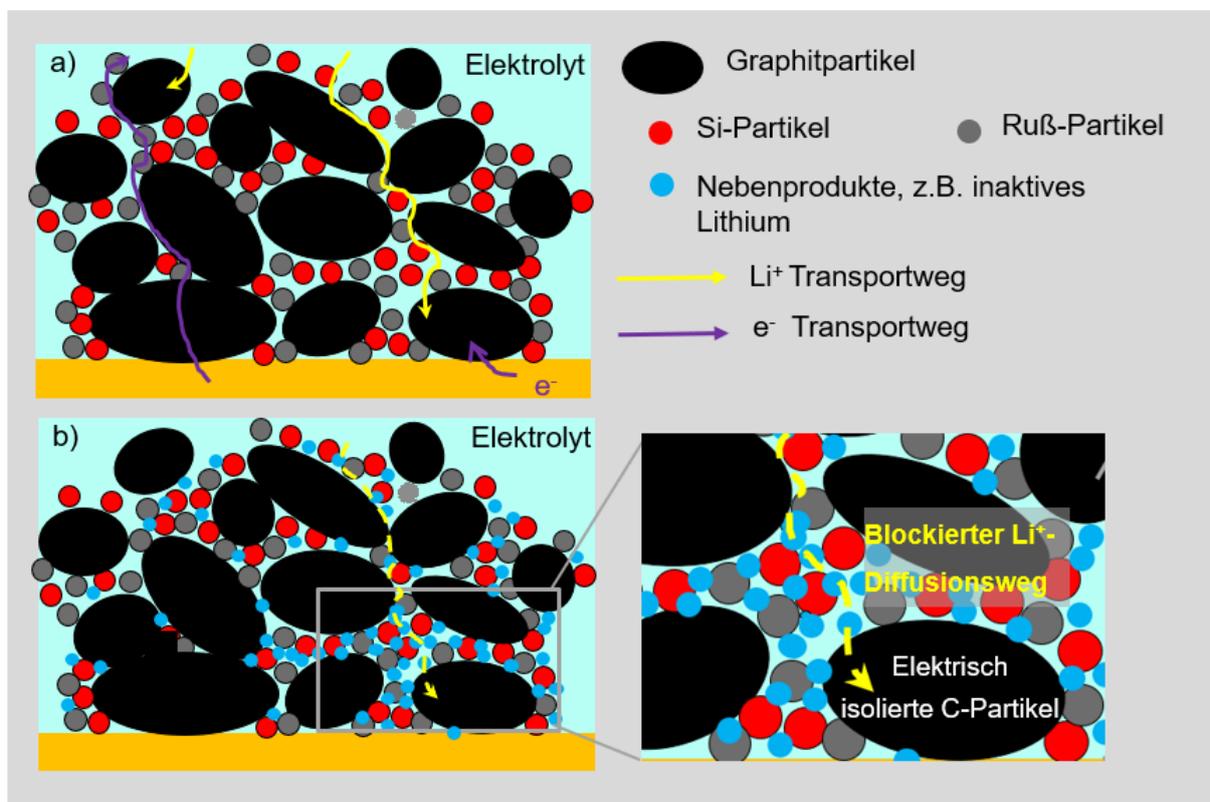


Abb. 6-4: Schematische Darstellung der Lithiumtransportwege und des Elektronenflusses innerhalb der Si/C-Kompositelektrode: a) in frischem Zustand und b) in zyklisiertem Zustand [184].

Durch Laserstrukturierung werden künstliche Poren (Kanäle) in die Elektroden eingebracht. Zudem lassen sich die mechanischen Spannungen effektiv reduzieren. Eine durch mechanische Spannung [108] in unstrukturierten Elektroden für die elektrochemische Reaktion erhöhte Aktivierungsenergie lässt sich durch Erzeugung freistehender Strukturen reduzieren. Lithium-Ionen in LS-Elektroden werden effektiv über die Seitenwand in die Aktivmaterialien eingelagert. LIBS-Messungen deuten darauf hin, dass sich weniger Lithium in den LS-Elektroden als in den Referenzelektroden befindet. Die durch Laserstrukturierung reduzierten mechanischen Spannungen innerhalb der Elektroden können die Menge an

6. Abschließende Diskussion

Abbauprodukten sowie für den Speicherprozess verlorenes Lithium reduzieren. Vermutlich hängen die Zersetzung des Elektrolyten und das Entstehen von isoliertem Lithium unmittelbar mit den mechanischen Spannungen in den Elektroden zusammen. Die Zelldegradation sowie der Kapazitätsrückhalt, welche durch verlängerte Transportwege verursacht werden, lassen sich durch Laserstrukturierung nachweislich reduzieren.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit war die Weiterentwicklung siliziumhaltiger Graphitanoden, die wesentlicher Bestandteil der Lithium-Ionen-Batterien der nächsten Generation, der sogenannten Generation 3, sein werden. Dies sollte über die Implementierung von 3D-Architekturen erfolgen, um Lithium-Ionen-Batterien hoher Energie- und Leistungsdichte realisieren zu können. Zunächst wurde der Herstellungsprozess der wasserbasierten Schlicker mit Siliziumnanopartikeln entwickelt und optimiert. Verschiedene siliziumbasierte Elektroden sowie siliziumhaltige Silizium-Graphit-Elektroden mit einem Siliziumanteil von 10 – 20 Masse-% ließen sich herstellen. Für grundlegende Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften der beiden Aktivmaterialien wurden jeweils reine Silizium- und Graphitelektroden angefertigt. Um die Hochstromfähigkeit der Zellen zu verbessern und die Nachteile der Volumenausdehnung während des Legierungsprozesses mit Silizium zu überwinden, wurde das 3D-Batteriekonzept eingeführt. Mikroskalige, freistehende Elektrodenstrukturen wurden mittels Ultrakurzpuls-Laserstrahlung erzeugt. Die Elektrolyt-Elektrode-Grenzfläche lässt sich hiermit um ein Vielfaches vergrößern. Anschließend wurden die elektrochemischen Eigenschaften der hergestellten Elektroden mit und ohne freistehende Mikrostrukturen, sowohl in den Halbzellen mit Lithium als Referenzelektrode als auch in den Pouch-Zellen mit NMC622 als Kathode, untersucht.

Die Volumenänderung während der Lithiierung/Delithiierung von Silizium und die dadurch induzierten mechanischen Spannungen in der gesamten Elektrode beeinträchtigen die Leistung der Zellen. In der Literatur wird berichtet, dass eine Druckspannung von 1,5 GPa die Leerlaufspannung einer Li-Si-Halbzelle um 120 mV verringern konnte. Daher wird eine höhere Aktivierungsenergie benötigt, um den mechanischen Spannungen entgegenzuwirken und die elektrochemische Reaktion anzutreiben. Durch Cyclovoltammetrie an Halbzellen mit Siliziumelektroden wurde festgestellt, dass die $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase lediglich in Zellen mit strukturierten Elektroden bei niedriger Spannung (< 50 mV) gebildet werden konnte. Die Bildung der kristallinen Phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ entspricht der maximal erreichbaren Kapazität von LiSi-Legierungen bei Raumtemperatur. Dies weist darauf hin, dass die strukturierten Elektroden, infolge der reduzierten mechanischen Spannungen, eine höhere Kapazität als Elektroden ohne Laserstrukturierung erreichen können.

In galvanostatischen Messungen wurden Hochstromfähigkeit und Zellebensdauer untersucht. Alle Typen von Zellen mit strukturierten Elektroden (Graphit-, Silizium-, und Si/C-Elektroden) wiesen eine signifikant verbesserte Hochstromfähigkeit auf. Die Halbzellen mit strukturierten Graphitelektroden konnten eine spezifische Kapazität von etwa 330 mAh/g bei 3C liefern. Die Zellen mit strukturierten Si/C-Elektroden (10 und 20 Masse-% Silizium) wiesen bis 2C ebenfalls keine signifikante Kapazitätsabnahme auf. Aus den Spannungs-Kapazitäts-Diagrammen ist zu erkennen, dass die Überspannung der Zellen bei C-Raten oberhalb von 1C durch die vergrößerte Elektrolyt-Elektroden-Grenzfläche reduziert wurde. Unter Verwendung des konstanten Stroms von 1C sank die Spannung der Referenzzelle nach weniger als einer Minute auf die eingestellte Abschaltspannung von 0,01 V. Nur eine geringe

7. Zusammenfassung und Ausblick

Kapazität von 16 mAh/g konnte erreicht werden. Im Vergleich dazu hat die Zelle mit strukturierter Si/C-Elektrode nach 17 Minuten eine Kapazität von 322 mAh/g, also etwa 47 % ihrer Ausgangskapazität, erreicht. Es stellte sich heraus, dass 3D-Elektrodenarchitekturen für die Lithiumdiffusionskinetik förderlich sind und dass das Schnellladen einer Batterie ohne signifikante Kapazitätsabnahme ermöglicht werden kann.

Die Hochstromfähigkeit der Zellen mit strukturierten Elektroden lässt sich auf den geringeren Ladungsdurchtrittswiderstand zurückführen, der von der Größe der Grenzfläche zwischen Elektrode und freiem Elektrolyten abhängig ist. Mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie und HPPC konnten die Innenwiderstände der Zellen ermittelt werden. Die strukturierten Elektroden wiesen in verschiedenen Lade-/Entladezuständen kleinere Ladungsdurchtrittswiderstände auf.

Die Bildung neuer Lithiumtransportpfade in strukturierten Elektroden konnte mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie nachgewiesen werden. Unter Verwendung einer C-Rate von 1C lagern sich Lithium-Ionen bevorzugt entlang der Seitenwände freistehender Strukturen an das Aktivmaterial ein, wo zudem keine mechanischen Spannungen durch Ausdehnung der Siliziumpartikel vorliegen, die eine Li-Einlagerung in das Aktivmaterial hemmen würden. Diese Erkenntnisse erklären die verbesserte Hochstromfähigkeit und den reduzierten Ladungsdurchtrittswiderstand der Zellen mit strukturierten Elektroden.

Die Post-mortem-Analyse zeigte auf, dass die mechanischen Spannungen durch die von Laserstrahlung erzeugte künstliche Porosität reduziert werden konnten. An den strukturierten Elektroden konnten keine Rissbildungen oder Filmdelamination festgestellt werden. Verformungen des Kupferstromableiters infolge der mechanischen Spannungen, welche in industrieller Massenproduktion als Problem angesehen werden, konnten hier ebenfalls komplett vermieden werden. Die Degradation der siliziumhaltigen Elektroden ist auf die Zersetzung des Elektrolyten und auf inaktives Lithium zurückzuführen. Allerdings weisen die Zellen mit Laserstrukturierung stets eine um mindestens 200 Zyklen längere Lebensdauer als Referenzzellen auf. Nach dem Versagen konnte in der Referenzelektrode eine höhere Lithiummenge als in der strukturierten Elektrode detektiert werden. Die vergrößerte Elektrolyt-Elektroden-Grenzfläche konnte die Lithiumdiffusion im flüssigen Elektrolyten während der Zyklisierung begünstigen und die durch mechanische Spannung verursachte Zelldegradation reduzieren.

Zusammenfassend kann die Laserstrukturierung an den siliziumhaltigen Elektroden als ein effektiver und innovativer Lösungsansatz angesehen werden, mit dessen Hilfe die durch die Volumenänderung verursachten Nachteile überwunden werden können.

In den letzten zehn Jahren wurden die Silizium-Graphit-Elektroden als eine innovative Strategie für die nächste Generation der Lithium-Ionen-Batterien angesehen. Sowohl die Halbzellen als auch die Vollzellen mit strukturierten Si/C-Elektroden weisen signifikant verbesserte Hochstromfähigkeit und Zelllebensdauer sowie reduzierte mechanische Spannungen in der gesamten Elektrode auf. Allerdings konnten noch keine vergleichbaren Zelllebensdauern wie bei herkömmlichen Graphitzellen erreicht werden. Die lokale

7. Zusammenfassung und Ausblick

Volumenausdehnung und die durch Silizium resultierende Zersetzung des Elektrolyten führten zu einer elektrischen Isolierung der Graphitpartikel und zu einem weiteren Kapazitätsabfall.

Für eine zukünftige Kommerzialisierung der Si/C-Anoden sind eine konkurrenzfähige, spezifische Kapazität von 500 mAh/g, eine verbesserte volumetrische Kapazität von 800 mAh/cm³ und eine lange Lebensdauer (Kapazitätsrückhalt von 80 % bei über 500 Zyklen in der Vollzelle) anzustreben. In materieller Hinsicht besteht Forschungsbedarf beispielsweise hinsichtlich der Reduzierung der chemischen Zersetzung des Elektrolyten. Weitere Elektrolytadditive und die Zusammensetzung der Elektrolyten müssen weiterentwickelt werden. Die Anwendung von anderen Bindemitteln, beispielweise Polyacrylsäure (PAA), könnte die Kapazität und Lebensdauer sowie die Zyklenstabilität weiter verbessern. Des Weiteren sollten die Größe der Graphitpartikel und das Mischverhältnis von Silizium, Graphit und Bindemittel weiter optimiert werden, um optimale Leistungen hinsichtlich der Zyklenstabilität, spezifischer Kapazität und Zellebensdauer zu erzielen. Die Kanalbreite und die Schichtdicke sollten hinsichtlich der Lebensdauer optimiert werden. Aktuelle Ergebnisse zeigten, dass die mechanische Degradation von dicken Si/C-Elektroden (> 100 µm) durch V-förmigen Kanäle nicht komplett ausgeschlossen werden konnte. Der Laserprozess muss für die dicken Elektroden unter Berücksichtigung des Elektroden-Kapazitätsverhältnisses weiter angepasst werden. Zur Verbesserung der Kompatibilität von Silizium und Graphit könnten noch andere Elektrodendesigns eingeführt werden. Eine lokale Separation des Siliziums und Graphits könnte die Zelldegradation der gesamten Si/C-Elektroden, die lediglich aus der Volumenausdehnung der Siliziumpartikel resultiert, reduzieren oder sogar vermeiden. Die Herstellung eines neuartigen Elektrodendesigns kann in Kombination mit vorhandener Lasertechnologie und innovativem laserinduzierten Vorwärtstransfer (LIFT) realisiert werden.

Der nächste Evolutionsschritt der 3D-Batterie besteht darin, den Prozess auf großformatige Zellen mit mehreren Elektroden- und Separatorstapeln zu übertragen. Die Lasertechnologie kann mithilfe von Faserlasern, Scannertechnologien und Rolle-zu-Rolle-Prozessen modular in bestehende Produktionslinien integriert werden. Eine Skalierbarkeit auf große Produktionsmengen ist möglich. Der Strukturierungsprozess muss im Hinblick auf Effizienzsteigerung und Prozessstrategie optimiert werden. Ein Lasersystem mit R2R-Elektrodenzufuhr und Hochleistungsfemtosekundenlaserstrahlung erfüllt die technologischen Voraussetzungen, um den notwendigen Transfer der Lasertechnologie auf großformatige Zellen (z. B. 40 – 60 Ah) zu demonstrieren.

Anhang A

Versuchsmaterialien und Mischprozess

Tabelle A 1: Technische Spezifikationen der Elektrodenmaterialien.

Materialien	Lieferant	Dichte [g/cm ³]	D50 [μm]	BET [m ² /g]
Graphit 808	Targray	2,2	15,26	2,58
Si	2W iTech	2,3	0,15	22
Si	MTI	2,3	0,1	> 80
NMC622	BASF	4,76	9,02	0,49
Leitruß C65	MTI	1,6	< 0,05	62
PVDF	MTI	1,78	-	-
Na-CMC	MTI	1,36	-	-
SBR	MTI	1,52	-	-

Tabelle A 2: Tabellarische Beschreibung des Mischprozesses zur Herstellung des Silizium-Graphit-Schlickers.

Schritt	Mixer	Zugefügte Materialien	Drehzahl v_d [U/min] und Zeit t [s]					
1	SpeedMixer™	CMC + Leitruß	v_d	1000	1500	2000	2500	3000
			t	60	60	60	60	60
2		+ Si	v_d	1000	1500	2000	2500	3000
			t	60	60	60	60	60
3		+ Graphit	v_d	1000	1500	2000	2500	3000
			t	60	60	60	60	60
4	Kugelmühle	v_d	800	900	1000	-	-	
		t	2×60	2×60	10×30	-	-	
5	SpeedMixer™	+ SBR	v_d	1000	-	-	-	-
			t	60				

Anhang B

Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierungen

Tabelle B 1: Die berechneten Widerstände der Zellen im Ladeprozess. Die Werte, die blau kursiv geschrieben sind, erfüllen nicht das Kriterium der Berechnung.

SoC [%]	R_0 [Ω]		R_{ct} [Ω]		R_{Laden} [Ω]	
	LS	Referenz	LS	Referenz	LS	Referenz
10	10,50	7,33	4,38	6,29	19,11	18,48
20	6,45	5,78	4,40	5,83	16,55	17,21
30	5,87	5,4	4,29	5,94	14,99	17,93
40	5,49	5,43	4,33	6,01	15,33	19,94
50	5,15	5,67	4,48	6,39	16,06	22,45
60	5,18	6,05	4,92	6,91	20,11	24,00
70	5,24	6,63	5,69	7,51	22,75	28,54
80	5,55	8,57	6,50	11,76	26,39	68,73
90	5,98	11,28	9,05	25,49	43,53	63,23

Tabelle B 2: Zusammenfassung der inneren Widerstände der Zellen nach der Formierung mit Angabe von verwendeten Ersatzschaltbildern und entsprechenden Fehlern (Chi^2).

	R_0	R_1	R_{SEI}	R_{ct}	Chi^2	Modell
DoD50						
LS	1,96 ± 0,05	0,41 ± 0,11	4,54 ± 0,57	5,06 ± 0,67	6,45E-06	b
Referenz	1,58 ± 0,16	0,34 ± 0,22	3,77 ± 0,69	3,89 ± 0,87	5,40E-06	b
DoD100						
LS	2,10 ± 0,03	0,38 ± 0,07	6,26 ± 1,05	9,48 ± 1,18	1,22E-05	b
Referenz	1,77 ± 0,05	0,57 ± 0,08	8,69 ± 1,40	19,6 ± 1,96	1,50E-05	b
SoC50						
LS	2,07 ± 0,02	0,21 ± 0,04	1,56 ± 0,19	7,86 ± 0,20	6,30E-06	b
Referenz	1,64 ± 0,02	-	3,89 ± 0,57	4,30 ± 0,53	1,87E-05	a
SoC100						
LS	1,96 ± 0,05	-	3,90 ± 3,22	5,76 ± 3,20	4,05E-05	a
Referenz	1,67 ± 0,01	-	3,51 ± 1,38	4,18 ± 1,36	5,90E-06	a

Anhang B

Tabelle B 3: Zusammenfassung der inneren Widerstände der Zellen nach der Alterung mit Angabe von verwendeten Ersatzschaltbildern und entsprechenden Fehlern (χ^2).

	R_0	R_1	R_{SEI}	R_{ct}	χ^2	Modell
DoD50						
LS	$4,24 \pm 0,06$	$7,38E-6 \pm 0,06$	$0,8 \pm 0,17$	$10,14 \pm 0,28$	$3,70E-05$	b
Referenz	$4,97 \pm 0,06$	-	$3,62 \pm 0,44$	$14,14 \pm 30,6$	$2,30E-05$	a
DoD100						
LS	$3,91 \pm 0,04$	$9,89E-6 \pm 0,07$	$0,83 \pm 0,18$	$13,33 \pm 4,60$	$5,38E-05$	b
Referenz	$4,03 \pm 0,43$	-	$1,05 \pm 0,85$	$20,60 \pm 13,35$	$3,70E-04$	a

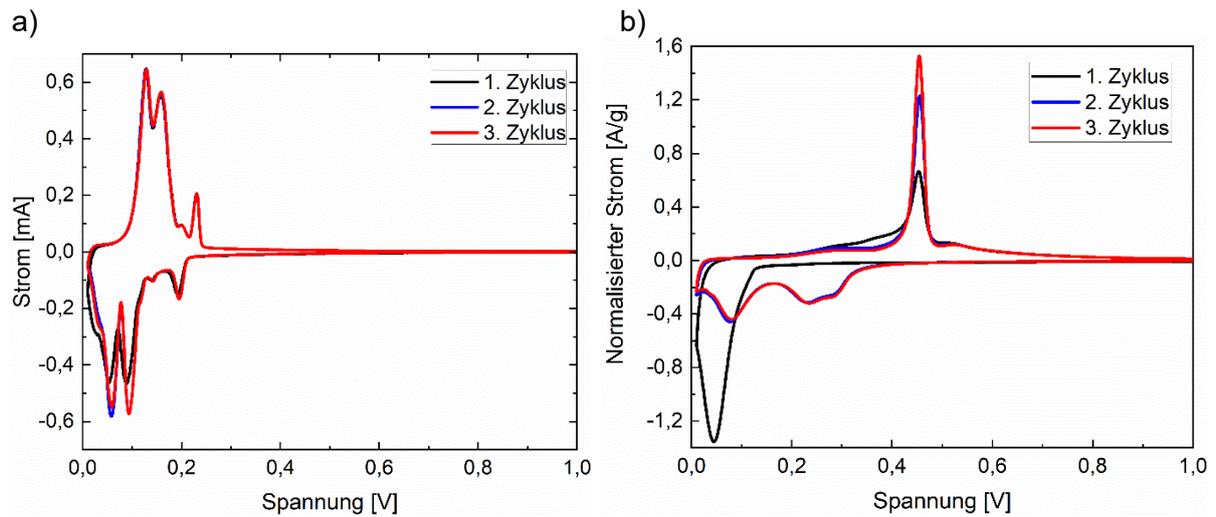


Abb. B 1: Cyclovoltammogramme der Zellen als Funktion der Zyklenzahl: a) mit strukturierter Graphitelektrode und b) mit strukturierter Siliziumelektrode (Abtastrate $v' = 10 \mu\text{V/s}$).

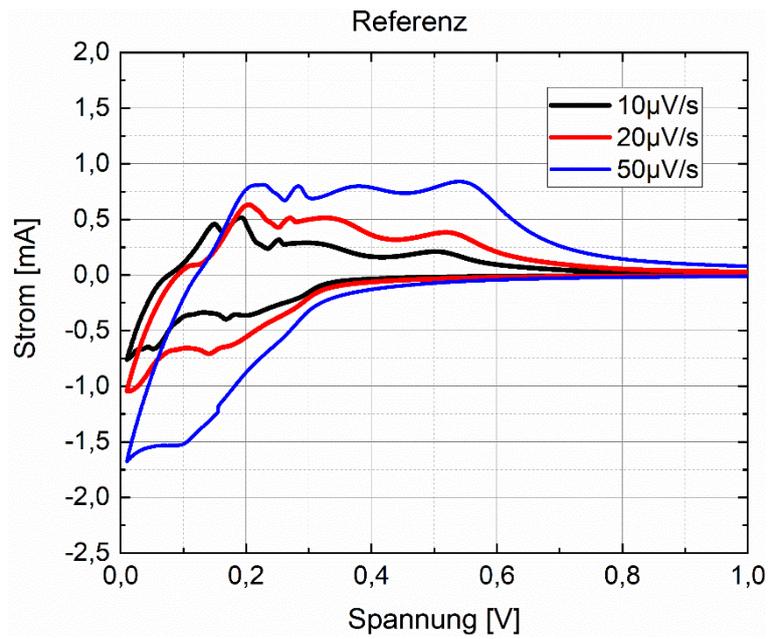


Abb. B 2: Cyclovoltammogramme einer Zelle mit unstrukturierter Si/C-Elektrode bei verschiedenen Abtastraten.

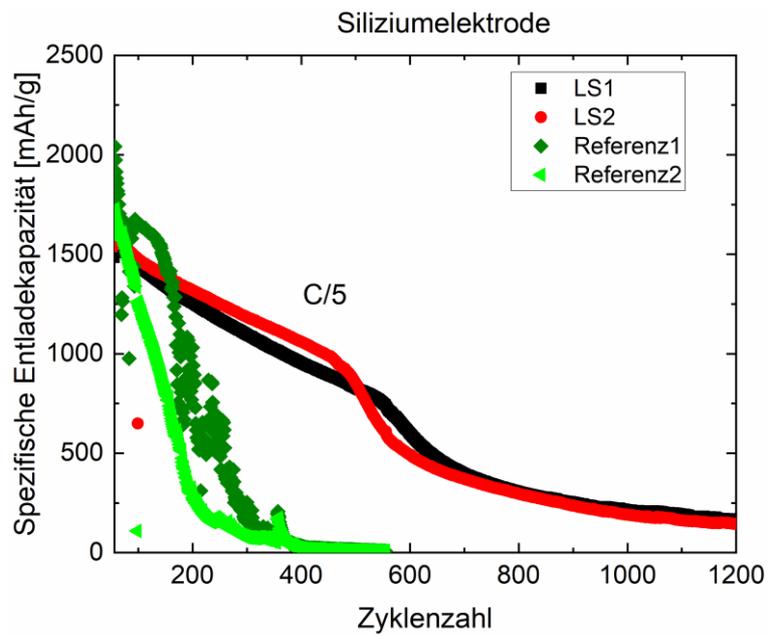


Abb. B 3: Entladekapazität der Zellen mit strukturierten (LS) und unstrukturierten (Referenz) Siliziumelektroden (40 Masse-% Si) im Langzeittest.

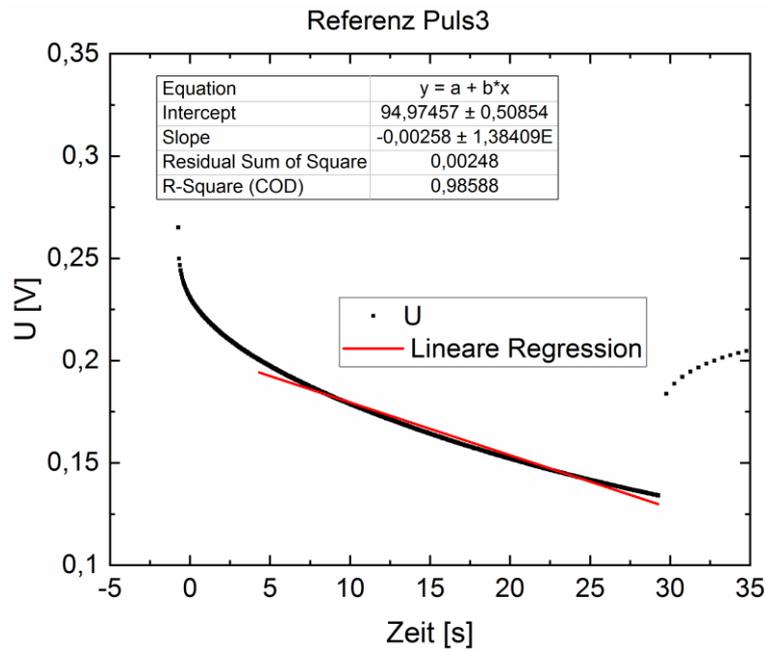


Abb. B 4: Spannungsabfall während eines Entladepulses einer Zelle mit unstrukturierter Si/C-Elektrode.

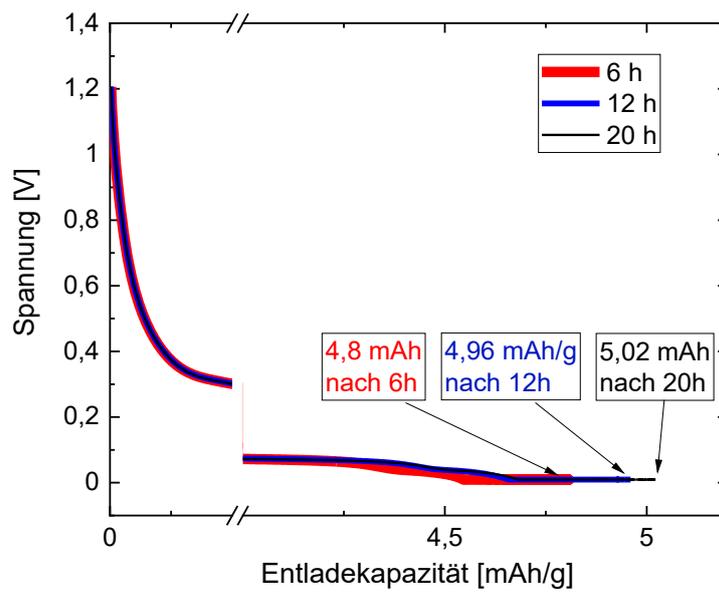


Abb. B 5: Kapazität der Zellen als Funktion der Zeit mit verschiedenen Haltezeiten: 6, 12 und 20 Stunden.

Anhang B

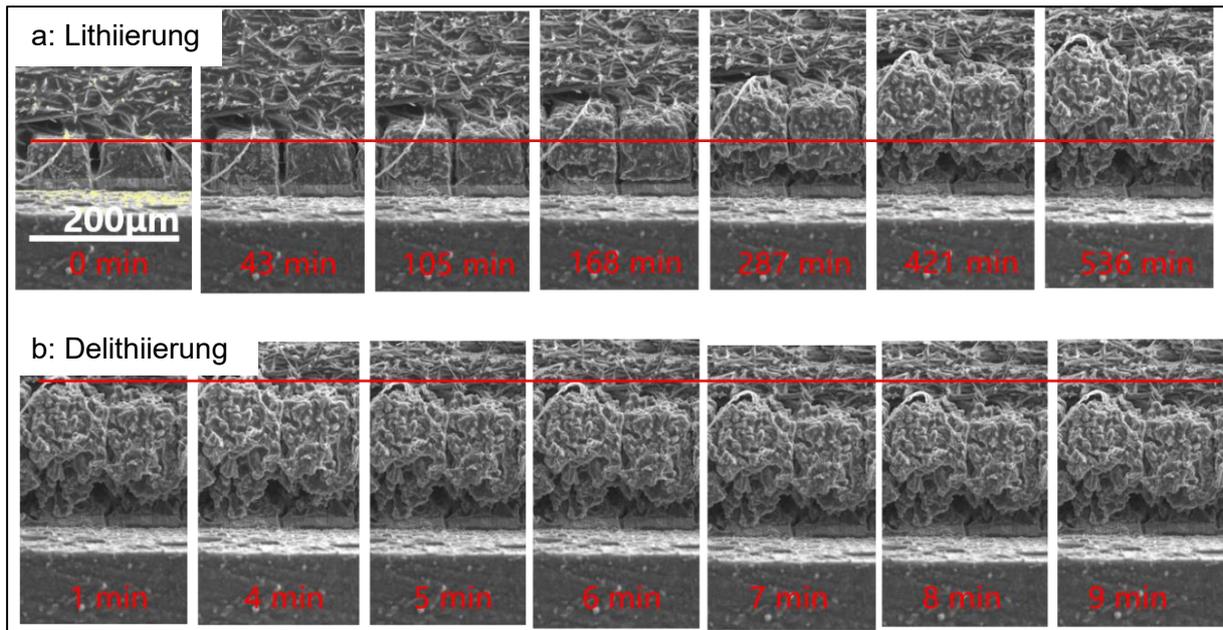


Abb. B 6: *In situ* REM-Aufnahmen einer Si/C-Elektrode (20 Masse-% Silizium, 60 Masse-% Graphit) bei einem vollständigen Zyklisierungsvorgang.

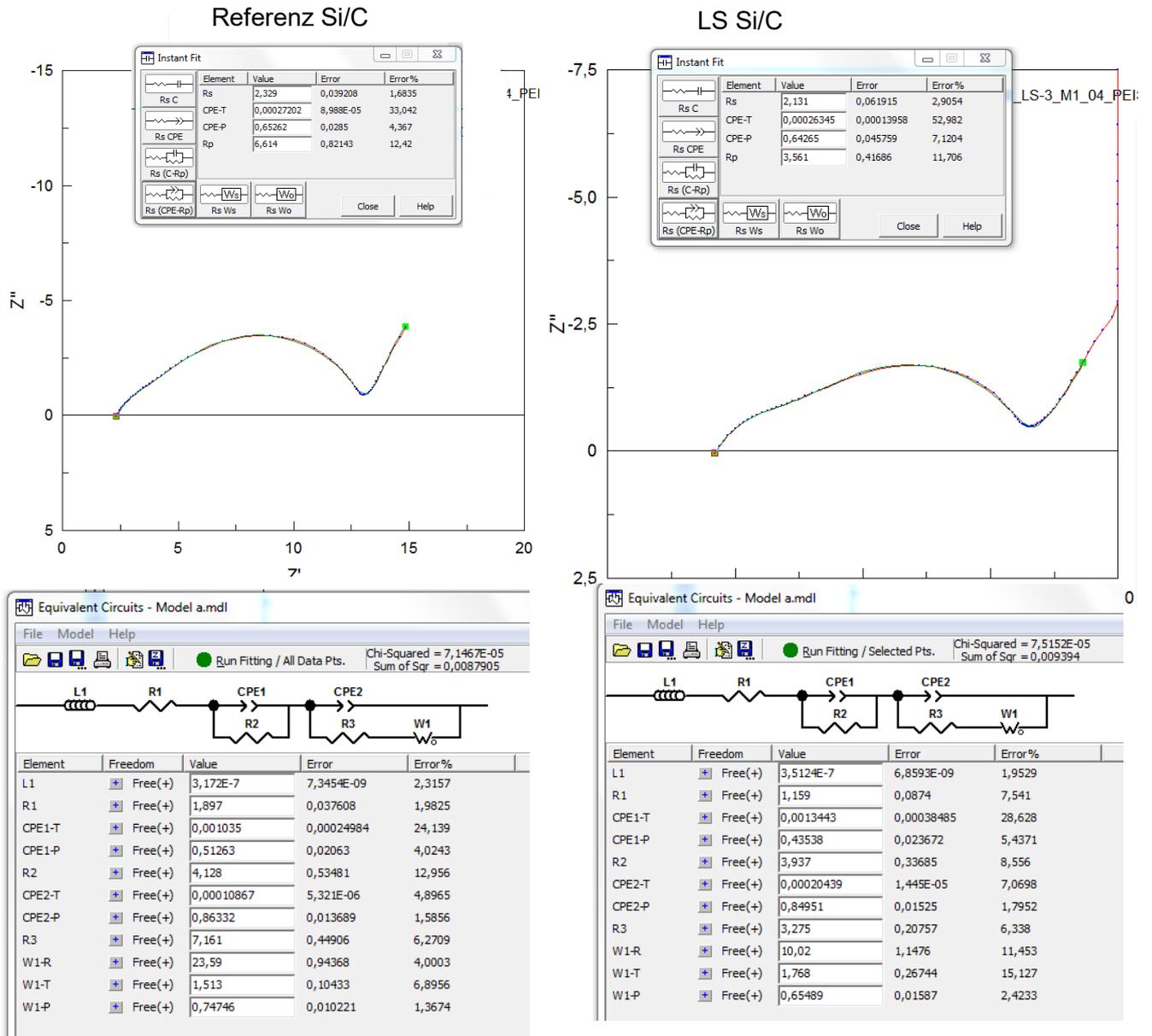


Abb. B 7: Beispielhafte Verwendung der Software ZView® zur Anpassung der Spektren in Abb. 5-23.

Anhang C

Berechnung des Verhältnisses der Stoffmenge des Lithiums zu der des Kohlenstoffs
 n_{Li}/n_C :

	Chemische Struktur	Masse-%
Graphit	C	85
Leitruß	C	5
PVDF	C ₂ H ₂ F ₂	10
	$Li + 6C \rightarrow LiC_6$	

Für die Masse des Elektrodenmaterials wird 100 g angenommen.

Verhältnis der Stoffmenge von Lithium zu Kohlenstoff n_{Li}/n_C :

$$\frac{n_{Li}}{n_C} = \frac{n_{Li-C}}{n_{C-C} + n_{C-Ru\beta} + n_{C-PVDF}}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

Stoffmenge des Lithiums in Graphit: n_{Li-C} : $Li + 6C \rightarrow LiC_6$

$$n_{C-Ru\beta} = \frac{100 \text{ g} \cdot 5\%}{12 \text{ g/mol}} = 0,417 \text{ mol}$$

$$n_{Li-C} = \frac{1}{6} \cdot n_{C-C}$$

$$n_{C-C} = \frac{100 \text{ g} \cdot 85\%}{12 \text{ g/mol}} = 7,08 \text{ mol}, \quad n_{Li-C} = \frac{1}{6} \cdot 7,08 \text{ mol} = 1,18 \text{ mol}$$

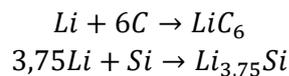
$$n_{C-PVDF} = \frac{100 \text{ g} \cdot 10\%}{(12 + 1 + 19) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,313 \text{ mol}$$

$$\frac{n_{Li}}{n_C} = \frac{n_{Li-C}}{n_{C-C} + n_{C-Ru\beta} + n_{C-PVDF}} = \frac{1,18 \text{ mol}}{7,08 \text{ mol} + 0,416 \text{ mol} + 0,3125 \text{ mol}} = 0,151$$

Anhang D

Berechnung des Verhältnisses der Stoffmenge des Lithiums zu der des Kohlenstoffs n_{Li}/n_C und des Lithiums zu der des Siliziums n_{Li}/n_{Si} :

	Element	Masse- %
Si	Si	10
Graphit	C	70
Leitruß	C	10
Na-CMC		5
SBR		5



Für die Masse des Elektrodenmaterials wird 100 g angenommen.

Verhältnis der Stoffmenge von Lithium zu Silizium n_{Li}/n_{Si} :

$$\frac{n_{Li}}{n_{Si}} = \frac{n_{Li-Si} + n_{Li-C}}{n_{Si}}, \quad \frac{n_{Li}}{n_C} = \frac{n_{Li-Si} + n_{Li-C}}{n_{C-C} + n_{C-Ruß} + n_{C-Bindemittel}}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

Stoffmenge des Lithiums in Graphit: n_{Li-C} : $Li + 6C \rightarrow LiC_6$

$$n_{C-Ruß} = \frac{100g \cdot 10\%}{12g/mol} = 0,83 \text{ mol}$$

$$n_{Li-C} = \frac{1}{6} \cdot n_{C-C}$$

$$n_{C-C} = \frac{100g \cdot 70\%}{12g/mol} = 5,83 \text{ mol}, \quad n_{Li-C} = \frac{1}{6} \cdot 5,83 \text{ mol} = 0,97 \text{ mol}$$

Stoffmenge des Lithiums in Silizium: n_{Li-Si} : $Si + 3,75Li \rightarrow Li_{3,75}Si$

$$n_{Si} = 3,75n_{Li-Si}$$

$$n_{Si} = \frac{100g \cdot 10\%}{28g/mol} = 0,357 \text{ mol}, \quad n_{Li-Si} = 3,75 \cdot n_{Li-Si} = 1,34 \text{ mol}$$

$$\frac{n_{Li}}{n_{Si}} = \frac{n_{Li-Si} + n_{Li-C}}{n_{Si}} = \frac{1,34 \text{ mol} + 0,97 \text{ mol}}{0,357 \text{ mol}} = 6,47$$

$$\frac{n_{Li}}{n_C} = \frac{n_{Li-Si} + n_{Li-C}}{n_{C-C} + n_{C-Ruß} + n_{C-Bindemittel}} = \frac{1,34 \text{ mol} + 0,97 \text{ mol}}{5,83 \text{ mol} + 0,83 \text{ mol} + n_{C-Bindemittel}} < 0,35$$

$n_{C-Bindemittel}$ ist unbekannt.

Literaturverzeichnis

1. R. Balbierer, *Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien und deren Komponenten mittels NMR-Methoden*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2021.
2. M. Doppelbauer, *Grundlagen der Elektromobilität*. ISBN: 9783658297305, Springer Vieweg, 2020.
3. Y. Nishi, *Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future*. Journal of Power Sources, 2001, 100(1-2), 101-106.
4. S. Dühnen, J. Betz, M. Kolek, R. Schmuch, M. Winter, and T. Placke, *Toward green battery cells: perspective on materials and technologies*. Small Methods, 2020, 4(7), 2000039.
5. H. Partners, *Weltweite Preisentwicklung für Lithium-Ionen-Akkus in ausgewählten Jahren von 2010 bis 2019 und eine Prognose bis 2025*. Statista, 2020.
6. B. Nykvist and M. Nilsson, *Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles*. Nature Climate Change, 2015, 5(4), 329-332.
7. D.L. Wood III, J. Li, and C. Daniel, *Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2015, 275, 234-242.
8. D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S.F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, and B. Stiaszny, *Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective*. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(13), 6709-6732.
9. S. Koller, H. Kren, M. Schmuck, B. Fuchsbichler, C. Stangl, C. God, and J. Garche, *Next-generation materials for electrochemical energy storage—silicon and magnesium*. AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, 2016, 1765(1), 020007.
10. J. Liu, Z. Bao, Y. Cui, E.J. Dufek, J.B. Goodenough, P. Khalifah, Q. Li, B.Y. Liaw, P. Liu, and A. Manthiram, *Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries*. Nature Energy, 2019, 4(3), 180-186.
11. J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, and H.S. White, *Three-dimensional battery architectures*. Chemical Reviews, 2004, 104(10), 4463-4492.
12. J.M. Tarascon and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001, 414(6861), 359-367.
13. M. Ashuri, Q. He, and L.L. Shaw, *Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter*. Nanoscale, 2016, 8(1), 74-103.
14. H. Maruyama, H. Nakano, M. Ogawa, M. Nakamoto, T. Ohta, and A. Sekiguchi, *Improving battery safety by reducing the formation of Li dendrites with the use of amorphous silicon polymer anodes*. Scientific reports, 2015, 5(1), 1-9.
15. Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupré, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez, and D. Guyomard, *The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries*. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(17), 6201-6208.
16. T. Yoon, C.C. Nguyen, D.M. Seo, and B.L. Lucht, *Capacity fading mechanisms of silicon nanoparticle negative electrodes for lithium ion batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162(12), A2325.
17. F. Tariq, V. Yufit, D.S. Eastwood, Y. Merla, M. Biton, B. Wu, Z. Chen, K. Freedman, G. Offer, and E. Peled, *In-operando X-ray tomography study of lithiation induced*

- delamination of Si based anodes for lithium-ion batteries*. ECS Electrochemistry Letters, 2014, 3(7), A76.
18. M.N. Obrovac and L.J. Krause, *Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder*. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154(2), A103.
 19. L. Leveau, B. Laïk, J.-P. Pereira-Ramos, A. Gohier, P. Tran-Van, and C.-S. Cojocar, *Silicon nano-trees as high areal capacity anodes for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2016, 316, 1-7.
 20. K. Peng, J. Jie, W. Zhang, and S.-T. Lee, *Silicon nanowires for rechargeable lithium-ion battery anodes*. Applied Physics Letters, 2008, 93(3), 033105.
 21. K. Mishra, J. Zheng, R. Patel, L. Estevez, H. Jia, L. Luo, P.Z. El-Khoury, X. Li, X.-D. Zhou, and J.-G. Zhang, *High performance porous Si@C anodes synthesized by low temperature aluminothermic reaction*. Electrochimica Acta, 2018, 269, 509-516.
 22. T. Yoon, T. Bok, C. Kim, Y. Na, S. Park, and K.S. Kim, *Mesoporous silicon hollow nanocubes derived from metal-organic framework template for advanced lithium-ion battery anode*. ACS Nano, 2017, 11(5), 4808-4815.
 23. H. Tang, Y. Zhang, Q. Xiong, J. Cheng, Q. Zhang, X. Wang, C. Gu, and J. Tu, *Self-assembly silicon/porous reduced graphene oxide composite film as a binder-free and flexible anode for lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2015, 156, 86-93.
 24. H. Tang, J. Zhang, Y. Zhang, Q. Xiong, Y. Tong, Y. Li, X. Wang, C. Gu, and J. Tu, *Porous reduced graphene oxide sheet wrapped silicon composite fabricated by steam etching for lithium-ion battery application*. Journal of Power Sources, 2015, 286, 431-437.
 25. X. Shen, Z. Tian, R. Fan, L. Shao, D. Zhang, G. Cao, L. Kou, and Y. Bai, *Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery*. Journal of Energy Chemistry, 2018, 27(4), 1067-1090.
 26. F. Dou, L. Shi, G. Chen, and D. Zhang, *Silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion batteries*. Electrochemical Energy Reviews, 2019, 2(1), 149-198.
 27. A. Kwade, W. Haselrieder, R. Leithoff, A. Modlinger, F. Dietrich, and K. Droeder, *Current status and challenges for automotive battery production technologies*. Nature Energy, 2018, 3(4), 290-300.
 28. R. Schmich, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, and M. Winter, *Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries*. Nature Energy, 2018, 3(4), 267-278.
 29. R. Kumar, J. Liu, J.-Y. Hwang, and Y.-K. Sun, *Recent research trends in Li-S batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(25), 11582-11605.
 30. T.P. Crompton, *Battery reference book*. ISBN: 0080499953, Elsevier, 2000.
 31. K.P. Birke, *Zukunft Lithium-Ionen-Akku Bewertungsmaßstäbe auf dem Prüfstand*. ATZ Elektronik, 2018, 13(5), 16-23.
 32. C. Daniel and J.O. Besenhard, *Handbook of battery materials*. ISBN: 3527637192, John Wiley & Sons, 2012.
 33. Y. Li, Y. Lu, P. Adelhelm, M.-M. Titirici, and Y.-S. Hu, *Intercalation chemistry of graphite: alkali metal ions and beyond*. Chemical Society Reviews, 2019, 48(17), 4655-4687.
 34. N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, and G. Yushin, *Li-ion battery materials: present and future*. Materials today, 2015, 18(5), 252-264.
 35. M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, and P. Novak, *Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries*. Advanced Materials, 1998, 10(10), 725-763.

36. J. Garche and K. Brandt, *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications: Li-Battery Safety*. ISBN: 0444640088, Elsevier, 2018.
37. Y. Nishi, *Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future*. Journal of Power Sources, 2001, 100(1), 101-106.
38. A.R. Kamali and D.J. Fray, *Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: a review*. Rev. Adv. Mater. Sci, 2011, 27(1), 14-24.
39. Y. Qi, H. Guo, L.G. Hector Jr, and A. Timmons, *Threefold increase in the Young's modulus of graphite negative electrode during lithium intercalation*. Journal of The Electrochemical Society, 2010, 157(5), A558.
40. M. Obrovac, L. Christensen, D.B. Le, and J.R. Dahn, *Alloy design for lithium-ion battery anodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154(9), A849.
41. R. Huggins, *Advanced Batteries*. ISBN: 0387764240, Springer 2008.
42. J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen, and D. Bresser, *The success story of graphite as a lithium-ion anode material—fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites*. Sustainable Energy & Fuels, 2020.
43. M. Levi, E. Levi, and D. Aurbach, *The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 421(1-2), 89-97.
44. M.D. Levi and D. Aurbach, *The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 421(1-2), 79-88.
45. S. Konar, U. Häusserman, and G. Svensson, *Intercalation compounds from LiH and graphite: relative stability of metastable stages and thermodynamic stability of dilute stage 1d*. Chemistry of Materials, 2015, 27(7), 2566-2575.
46. X.-L. Wang, K. An, L. Cai, Z. Feng, S.E. Nagler, C. Daniel, K.J. Rhodes, A.D. Stoica, H.D. Skorpenske, and C. Liang, *Visualizing the chemistry and structure dynamics in lithium-ion batteries by in-situ neutron diffraction*. Scientific reports, 2012, 2(1), 1-7.
47. A. Senyshyn, O. Dolotko, M. Mühlbauer, K. Nikolowski, H. Fuess, and H. Ehrenberg, *Lithium intercalation into graphitic carbons revisited: Experimental evidence for twisted bilayer behavior*. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(5), A3198.
48. M. Levi, C. Wang, E. Markevich, D. Aurbach, and Z. Chvoj, *Noteworthy electroanalytical features of the stage 4 to stage 3 phase transition in lithiated graphite*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2003, 8(1), 40-43.
49. D. Billaud, F. Henry, and P. Wellmann, *Electrochemical intercalation of lithium into carbon materials*. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1994, 245(1), 159-164.
50. M. Drüe, *Bildung und Stabilität von Phasen aus Li, Sn, Si und C*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2018.
51. R. Yazami, *Thermodynamics of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries: Lithium ion rechargeable batteries: materials, technology, and new applications*. ISBN: 9783527629022, Wiley-VCH, 2009, 67-102.
52. R. Yazami and Y. Reynier, *Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite*. Journal of Power Sources, 2006, 153(2), 312-318.

53. J.-S. Filhol, C. Combelles, R. Yazami, and M.-L. Doublet, *Phase diagrams for systems with low free energy variation: A coupled theory/experiments method applied to Li-graphite*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(10), 3982-3988.
54. X. Su, Q. Wu, J. Li, X. Xiao, A. Lott, W. Lu, B.W. Sheldon, and J. Wu, *Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review*. Advanced Energy Materials, 2014, 4(1), 1300882.
55. C.J. Wen and R.A. Huggins, *Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system*. Journal of Solid State Chemistry, 1981, 37(3), 271-278.
56. R. Nesper and H.G. von Schnering, *$Li_{21}Si_5$, a Zintl phase as well as a Hume-Rothery phase*. Journal of Solid State Chemistry, 1987, 70(1), 48-57.
57. L.A. Stearns, J. Gryko, J. Diefenbacher, G.K. Ramachandran, and P.F. McMillan, *Lithium monosilicide (LiSi), a low-dimensional silicon-based material prepared by high pressure synthesis: NMR and vibrational spectroscopy and electrical properties characterization*. Journal of Solid State Chemistry, 2003, 173(1), 251-258.
58. M. Zeilinger, D. Benson, U. Haussermann, and T.F. Fässler, *Single crystal growth and thermodynamic stability of $Li_{17}Si_4$* . Chemistry of Materials, 2013, 25(9), 1960-1967.
59. S.-M. Liang, F. Taubert, A. Kozlov, J. Seidel, F. Mertens, and R. Schmid-Fetzer, *Thermodynamics of Li-Si and Li-Si-H phase diagrams applied to hydrogen absorption and Li-ion batteries*. Intermetallics, 2017, 81, 32-46.
60. D. Thomas, M. Zeilinger, D. Gruner, R. Hüttl, J. Seidel, A.U. Wolter, T.F. Fässler, and F. Mertens, *The heat capacity and entropy of the lithium silicides $Li_{17}Si_4$ and $Li_{16.42}Si_4$ in the temperature range from (2 to 873) K*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, 85, 178-190.
61. M.H. Braga, A. Dębski, and W. Gašior, *Li-Si phase diagram: Enthalpy of mixing, thermodynamic stability, and coherent assessment*. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 616, 581-593.
62. F. Zhang, X. Yang, Y. Xie, N. Yi, Y. Huang, and Y. Chen, *Pyrolytic carbon-coated Si nanoparticles on elastic graphene framework as anode materials for high-performance lithium-ion batteries*. Carbon, 2015, 82, 161-167.
63. P. Limthongkul, Y.-I. Jang, N.J. Dudney, and Y.-M. Chiang, *Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage*. Acta Materialia, 2003, 51(4), 1103-1113.
64. M. Obrovac and L. Christensen, *Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction*. Electrochemical and Solid State Letters, 2004, 7(5), A93.
65. B. Jerliu, E. Hüger, L. Dörrer, B.K. Seidlhofer, R. Steitz, M. Horisberger, and H. Schmidt, *Lithium insertion into silicon electrodes studied by cyclic voltammetry and operando neutron reflectometry*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(36), 23480-23491.
66. A. Reyes Jiménez, R. Klöpsch, R. Wagner, U.C. Rodehorst, M. Kolek, R. Nölle, M. Winter, and T. Placke, *A Step toward High-Energy Silicon-Based Thin Film Lithium Ion Batteries*. ACS Nano, 2017, 11(5), 4731-4744.
67. P. Li, J.-Y. Hwang, and Y.-K. Sun, *Nano/Microstructured Silicon-Graphite Composite Anode for High-Energy-Density Li-Ion Battery*. ACS Nano, 2019, 13(2), 2624-2633.
68. C. Gan, C. Zhang, W. Wen, Y. Liu, J. Chen, Q. Xie, and X. Luo, *Enhancing Delithiation Reversibility of $Li_{15}Si_4$ Alloy of Silicon Nanoparticles-Carbon/Graphite Anode Materials for Stable-Cycling Lithium Ion Batteries by Restricting the Silicon Particle Size*. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11(39), 35809-35819.

69. J. Li and J. Dahn, *An in situ X-ray diffraction study of the reaction of Li with crystalline Si*. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154(3), A156.
70. M.K. Datta and P.N. Kumta, *In situ electrochemical synthesis of lithiated silicon–carbon based composites anode materials for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2009, 194(2), 1043-1052.
71. E. Pollak, G. Salitra, V. Baranchugov, and D. Aurbach, *In situ conductivity, impedance spectroscopy, and ex situ Raman spectra of amorphous silicon during the insertion/extraction of lithium*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(30), 11437-11444.
72. M.T. McDowell, S.W. Lee, W.D. Nix, and Y. Cui, *25th anniversary article: understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries*. Advanced Materials, 2013, 25(36), 4966-4985.
73. C. Ban and K. Xu, *Lithium-ion Batteries Enabled by Silicon Anodes*. ISBN: 1785619551, Institution of Engineering and Technology, 2021.
74. V. Chevrier and J.R. Dahn, *First principles model of amorphous silicon lithiation*. Journal of The Electrochemical Society, 2009, 156(6), A454-A458.
75. D. Iaboni and M. Obrovac, *Li₁₅Si₄ formation in silicon thin film negative electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(2), A255-A261.
76. X.H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S.X. Mao, T. Zhu, and J.Y. Huang, *Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation*. ACS Nano, 2012, 6(2), 1522-1531.
77. S.W. Lee, M.T. McDowell, J.W. Choi, and Y. Cui, *Anomalous Shape Changes of Silicon Nanopillars by Electrochemical Lithiation*. Nano Letters, 2011, 11(7), 3034-3039.
78. J.-S. Bridel, T. Azais, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, and D. Larcher, *Key parameters governing the reversibility of Si/carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries*. Chemistry of Materials, 2010, 22(3), 1229-1241.
79. Y. Ko, C. Hwang, and H.-K. Song, *Investigation on silicon alloying kinetics during lithiation by galvanostatic impedance spectroscopy*. Journal of Power Sources, 2016, 315, 145-151.
80. M. Piwko, T. Kuntze, S. Winkler, S. Straach, P. Härtel, H. Althues, and S. Kaskel, *Hierarchical columnar silicon anode structures for high energy density lithium sulfur batteries*. Journal of Power Sources, 2017, 351, 183-191.
81. C.C. Nguyen, T. Yoon, D.M. Seo, P. Guduru, and B.L. Lucht, *Systematic investigation of binders for silicon anodes: interactions of binder with silicon particles and electrolytes and effects of binders on solid electrolyte interphase formation*. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(19), 12211-12220.
82. A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C.F. Huebner, T.F. Fuller, I. Luzinov, and G. Yushin, *Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid*. ACS applied materials & interfaces, 2010, 2(11), 3004-3010.
83. U. Vogl, P. Das, A. Weber, M. Winter, R. Kostecky, and S. Lux, *Mechanism of interactions between CMC binder and Si single crystal facets*. Langmuir, 2014, 30(34), 10299-10307.
84. D. Mazouzi, Z. Karkar, C.R. Hernandez, P.J. Manero, D. Guyomard, L. Roue, and B. Lestriez, *Critical roles of binders and formulation at multiscales of silicon-based composite electrodes*. Journal of Power Sources, 2015, 280, 533-549.
85. N.S. Hochgatterer, M.R. Schweiger, S. Koller, P.R. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm, and M. Winter, *Silicon/graphite composite electrodes for high-capacity anodes: influence of*

- binder chemistry on cycling stability*. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2008, 11(5), A76.
86. S. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini, and M. Winter, *Low cost, environmentally benign binders for lithium-ion batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(3), A320.
87. J. Li, R. Lewis, and J. Dahn, *Sodium carboxymethyl cellulose: a potential binder for Si negative electrodes for Li-ion batteries*. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2006, 10(2), A17.
88. S. Choi, T.-w. Kwon, A. Coskun, and J.W. Choi, *Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries*. *Science*, 2017, 357(6348), 279-283.
89. J.T. Li, Z.Y. Wu, Y.Q. Lu, Y. Zhou, Q.S. Huang, L. Huang, and S.G. Sun, *Water soluble binder, an electrochemical performance booster for electrode materials with high energy density*. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(24), 1701185.
90. L. Wei, C. Chen, Z. Hou, and H. Wei, *Poly (acrylic acid sodium) grafted carboxymethyl cellulose as a high performance polymer binder for silicon anode in lithium ion batteries*. *Scientific reports*, 2016, 6(1), 19583.
91. S. Zhang, T. Jow, K. Amine, and G. Henriksen, *LiPF₆-EC-EMC electrolyte for Li-ion battery*. *Journal of Power Sources*, 2002, 107(1), 18-23.
92. R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. ISBN: 3642306535, Springer, 2013.
93. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, and H. Yamin, *The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries: II. Graphite electrodes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, 142(9), 2882.
94. V.A. Sethuraman, M.J. Chon, M. Shimshak, V. Srinivasan, and P.R. Guduru, *In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation*. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15), 5062-5066.
95. V.A. Sethuraman, V. Srinivasan, A.F. Bower, and P.R. Guduru, *In situ measurements of stress-potential coupling in lithiated silicon*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(11), A1253.
96. C.C. Nguyen and B.L. Lucht, *Comparative study of fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate for silicon anodes in lithium ion batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, 161(12), A1933.
97. E. Markevich, G. Salitra, and D. Aurbach, *Fluoroethylene Carbonate as an Important Component for the Formation of an Effective Solid Electrolyte Interphase on Anodes and Cathodes for Advanced Li-Ion Batteries*. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(6), 1337-1345.
98. A. Jossen and W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Second edition. ISBN: 9783946891185, Cuvillier Verlag, 2019.
99. J.B. Allen and R.F. Larry, *Electrochemical methods fundamentals and applications*. ISBN: 0471043729, John Wiley & Sons, 2001.
100. P. Kurzweil, *Angewandte Elektrochemie*. ISBN: 9783658324209, Springer Vieweg, 2020.
101. C.H. Hamann and W. Vielstich, *Elektrochemie*. ISBN: 3527310681, Wiley-Vch, 2005.
102. S. Dobrowolny, *Untersuchung von innovativen Silicium-Kohlenstoff-Komposit-Anoden für Lithium-Ionen-Batterien*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2017.

103. D. Linden, *Handbook of batteries*. Third edition. ISBN: 1282914286, McGraw-Hill, 2002.
104. J. Butler, *Studies in heterogeneous equilibria. Part II.—The kinetic interpretation of the nerst theory of electromotive force*. Transactions of the Faraday Society, 1924, 19(March), 729-733.
105. S. Pal, S.S. Damle, S.H. Patel, M.K. Datta, P.N. Kumta, and S. Maiti, *Modeling the delamination of amorphous-silicon thin film anode for lithium-ion battery*. Journal of Power Sources, 2014, 246, 149-159.
106. M. Jagannathan and K.R. Chandran, *Analytical modeling and simulation of electrochemical charge/discharge behavior of Si thin film negative electrodes in Li-ion cells*. Journal of Power Sources, 2014, 247, 667-675.
107. M. Kim, Z. Yang, and I. Bloom, *The Lithiation/Delithiation Behavior of Si-Based Electrodes: A Connection between Electrochemistry and Mechanics*. Journal of The Electrochemical Society, 2021, 168(1), 010523.
108. B. Lu, Y. Song, Q. Zhang, J. Pan, Y.-T. Cheng, and J. Zhang, *Voltage hysteresis of lithium ion batteries caused by mechanical stress*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(6), 4721-4727.
109. D.M. Piper, T.A. Yersak, and S.-H. Lee, *Effect of compressive stress on electrochemical performance of silicon anodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 160(1), A77.
110. X. Yang and A.L. Rogach, *Electrochemical techniques in battery research: a tutorial for nonelectrochemists*. Advanced Energy Materials, 2019, 9(25), 1900747.
111. I. Santos-Mendoza, J. Vázquez-Arenas, I. González, G. Ramos-Sánchez, and C. Castillo-Araiza, *Revisiting electrochemical techniques to characterize the solid-state diffusion mechanism in lithium-ion batteries*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2019, 17(6).
112. A. Nickol, T. Schied, C. Heubner, M. Schneider, A. Michaelis, M. Bobeth, and G. Cuniberti, *GITT analysis of lithium insertion cathodes for determining the lithium diffusion coefficient at low temperature: challenges and pitfalls*. Journal of The Electrochemical Society, 2020, 167(9), 090546.
113. W. Weppner and R.A. Huggins, *Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li_3Sb* . Journal of The Electrochemical Society, 1977, 124(10), 1569-1578.
114. C.G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*. ISBN: 0080469302, Elsevier, 2006.
115. P. Grathwohl, *Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics*. ISBN: 146155683X, Springer Science & Business Media, 2012.
116. J.B. Habedank, L. Kraft, A. Rheinfeld, C. Krezdorn, A. Jossen, and M.F. Zaeh, *Increasing the discharge rate capability of lithium-ion cells with laser-structured graphite anodes: modeling and simulation*. Journal of The Electrochemical Society, 2018, 165(7), A1563-A1573.
117. M. Ebner, D.W. Chung, R.E. García, and V. Wood, *Tortuosity anisotropy in lithium-ion battery electrodes*. Advanced Energy Materials, 2014, 4(5), 1301278.
118. M. Thakur, R.B. Pernites, N. Nitta, M. Isaacson, S.L. Sinsabaugh, M.S. Wong, and S.L. Biswal, *Freestanding macroporous silicon and pyrolyzed polyacrylonitrile as a composite anode for lithium ion batteries*. Chemistry of Materials, 2012, 24(15), 2998-3003.

119. N. Liu, L. Hu, M.T. McDowell, A. Jackson, and Y. Cui, *Prelithiated silicon nanowires as an anode for lithium ion batteries*. ACS nano, 2011, 5(8), 6487-6493.
120. J.L. Goldman, B.R. Long, A.A. Gewirth, and R.G. Nuzzo, *Strain anisotropies and Self-Limiting capacities in Single-Crystalline 3D silicon microstructures: Models for high energy density Lithium-Ion battery anodes*. Advanced Functional Materials, 2011, 21(13), 2412-2422.
121. W. An, B. Gao, S. Mei, B. Xiang, J. Fu, L. Wang, Q. Zhang, P.K. Chu, and K. Huo, *Scalable synthesis of ant-nest-like bulk porous silicon for high-performance lithium-ion battery anodes*. Nature communications, 2019, 10(1), 1-11.
122. J. Pröll, H. Kim, A. Piqué, H. Seifert, and W. Pfleging, *Laser-printing and femtosecond-laser structuring of LiMn₂O₄ composite cathodes for Li-ion microbatteries*. Journal of Power Sources, 2014, 255, 116-124.
123. L.-M. Wang, Z.-F. Tang, J. Lin, X.-D. He, C.-S. Chen, and C.-H. Chen, *A 3D Cu current collector with a biporous structure derived by a phase inversion tape casting method for stable Li metal anodes*. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(29), 17376-17385.
124. N. Zhang, Y. Zheng, A. Trifonova, and W. Pfleging, *Laser structured Cu foil for high-performance lithium-ion battery anodes*. Journal of Applied Electrochemistry, 2017, 47(7), 829-837.
125. Y. Liu, Y. Qiao, Y. Zhang, Z. Yang, T. Gao, D. Kirsch, B. Liu, J. Song, B. Yang, and L. Hu, *3D printed separator for the thermal management of high-performance Li metal anodes*. Energy Storage Materials, 2018, 12, 197-203.
126. J. Pröll, B. Schmitz, A. Niemoeller, B. Robertz, M. Schäfer, M. Torge, P. Smyrek, H. Seifert, and W. Pfleging, *Femtosecond laser patterning of lithium-ion battery separator materials: impact on liquid electrolyte wetting and cell performance*. Laser-based Micro- and Nanoprocessing IX. International Society for Optics and Photonics, 2015, 9351, 93511F.
127. T. Shen, Z. Yao, X. Xia, X. Wang, C. Gu, and J. Tu, *Rationally designed silicon nanostructures as anode material for lithium-ion batteries*. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(1), 1700591.
128. S. Ferrari, M. Loveridge, S.D. Beattie, M. Jahn, R.J. Dashwood, and R. Bhagat, *Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries*. Journal of Power Sources, 2015, 286, 25-46.
129. W. Pfleging, *Recent Progress in Laser Texturing of Battery Materials: A Review of Tuning Electrochemical Performances, Related Material Development, and Prospects for Large-Scale Manufacturing*. International Journal of Extreme Manufacturing, 2020, 3, 012002.
130. M. Mangang, H.J. Seifert, and W. Pfleging, *Influence of laser pulse duration on the electrochemical performance of laser structured LiFePO₄ composite electrodes*. Journal of Power Sources, 2016, 304, 24-32.
131. P. Serra and A. Piqué, *Laser-Induced Forward Transfer: Fundamentals and Applications*. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(1), 1800099.
132. A. Gören, J. Mendes, H.M. Rodrigues, R.E. Sousa, J. Oliveira, L. Hilliou, C.M. Costa, M.M. Silva, and S. Lanceros-Méndez, *High performance screen-printed electrodes prepared by a green solvent approach for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2016, 334, 65-77.
133. O. El Baradai, D. Beneventi, F. Alloin, R. Bongiovanni, N. Bruas-Reverdy, Y. Bultel, and D. Chaussy, *Microfibrillated Cellulose Based Ink for Eco-Sustainable Screen*

- Printed Flexible Electrodes in Lithium Ion Batteries*. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32(6), 566-572.
134. J. Li, M.C. Leu, R. Panat, and J. Park, *A hybrid three-dimensionally structured electrode for lithium-ion batteries via 3D printing*. Materials & Design, 2017, 119, 417-424.
135. W. Pfleging and J. Pröll, *A new approach for rapid electrolyte wetting in tape cast electrodes for lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(36), 14918-14926.
136. W. Pfleging, Y. Zheng, M. Mangang, M. Bruns, and P. Smyrek, *Laser processes and analytics for high power 3D battery materials*. Frontiers in Ultrafast Optics: Biomedical, Scientific, and Industrial Applications XVI. International Society for Optics and Photonics, 2016, 9740, 974013.
137. W. Pfleging, *A review of laser electrode processing for development and manufacturing of lithium-ion batteries*. Nanophotonics, 2018, 7(3), 549-573.
138. L. Kraft, J.B. Habedank, A. Frank, A. Rheinfeld, and A. Jossen, *Modeling and Simulation of Pore Morphology Modifications using Laser-Structured Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 167(1), 013506.
139. J.S. Kim, W. Pfleging, R. Kohler, H.J. Seifert, T.Y. Kim, D. Byun, H.-G. Jung, W. Choi, and J.K. Lee, *Three-dimensional silicon/carbon core-shell electrode as an anode material for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2015, 279, 13-20.
140. K.-H. Chen, M.J. Namkoong, V. Goel, C. Yang, S. Kazemiabnavi, S. Mortuza, E. Kazyak, J. Mazumder, K. Thornton, and J. Sakamoto, *Efficient fast-charging of lithium-ion batteries enabled by laser-patterned three-dimensional graphite anode architectures*. Journal of Power Sources, 2020, 471, 228475.
141. H. Hügel and T. Graf, *Laser in der Fertigung*. ISBN: 9783835100053, Springer, 2009.
142. H.J. Eichler and J. Eichler, *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*. ISBN: 3642414389, Springer, 2015.
143. B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben, and A. Tünnermann, *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*. Applied physics A, 1996, 63(2), 109-115.
144. M. Mangang, *Ultrakurzpuls-laserstrukturierung von LiFePO₄- und LiMn₂O₄-Dickschichtelektroden für Lithium-Ionen-Zellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2019.
145. S. Baudach, J. Bonse, J. Krüger, and W. Kautek, *Ultrashort pulse laser ablation of polycarbonate and polymethylmethacrylate*. Applied surface science, 2000, 154, 555-560.
146. S. Xiao, E.L. Gurevich, and A. Ostendorf, *Incubation effect and its influence on laser patterning of ITO thin film*. Applied Physics A, 2012, 107(2), 333-338.
147. M. Ecker, J.B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent, and D.U. Sauer, *Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data*. Journal of Power Sources, 2012, 215, 248-257.
148. W. Waag, S. Käbitz, and D.U. Sauer, *Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application*. Applied energy, 2013, 102, 885-897.
149. A. Barai, K. Uddin, W. Widanage, A. McGordon, and P. Jennings, *A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells*. Scientific reports, 2018, 8(1), 1-13.

150. K. Uddin, A. Picarelli, C. Lyness, N. Taylor, and J. Marco, *An acausal Li-ion battery pack model for automotive applications*. *Energies*, 2014, 7(9), 5675-5700.
151. X. Hu, S. Li, and H. Peng, *A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2012, 198, 359-367.
152. S. Panchal, J. Mcgrory, J. Kong, R. Fraser, M. Fowler, I. Dincer, and M. Agelin-Chaab, *Cycling degradation testing and analysis of a LiFePO₄ battery at actual conditions*. *International Journal of Energy Research*, 2017, 41(15), 2565-2575.
153. *IEC 62660-1: Secondary Lithium-Ion Cells for the Propulsion of Electric Road Vehicles—Part 1: Performance Testing*. International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2011.
154. J.P. Christophersen, *Battery Test Manual For Electric Vehicles, Revision 3*. Idaho National Lab Idaho Falls, United States, 2015.
155. H.-M. Cho, W.-S. Choi, J.-Y. Go, S.-E. Bae, and H.-C. Shin, *A study on time-dependent low temperature power performance of a lithium-ion battery*. *Journal of Power Sources*, 2012, 198, 273-280.
156. R. Ruffo, S.S. Hong, C.K. Chan, R.A. Huggins, and Y. Cui, *Impedance analysis of silicon nanowire lithium ion battery anodes*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(26), 11390-11398.
157. D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider, and L. Heider, *Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145(9), 3024.
158. Y. Zheng, H. Seifert, H. Shi, Y. Zhang, C. Kübel, and W. Pfleging, *3D silicon/graphite composite electrodes for high-energy lithium-ion batteries*. *Electrochimica Acta*, 2019, 317, 502-508.
159. J. Zhu, M.S.D. Darma, M. Knapp, D.R. Sørensen, M. Heere, Q. Fang, X. Wang, H. Dai, L. Mereacre, and A. Senyshyn, *Investigation of lithium-ion battery degradation mechanisms by combining differential voltage analysis and alternating current impedance*. *Journal of Power Sources*, 2020, 448, 227575.
160. H. Shobukawa, J. Alvarado, Y. Yang, and Y.S. Meng, *Electrochemical performance and interfacial investigation on Si composite anode for lithium ion batteries in full cell*. *Journal of Power Sources*, 2017, 359, 173-181.
161. S. Käbitz, *Untersuchung der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien mittels Elektroanalytik und elektrochemischer Impedanzspektroskopie*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2016.
162. J. Huang, *Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond*. *Electrochimica Acta*, 2018, 281, 170-188.
163. M. Schönleber, C. Uhlmann, P. Braun, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, *A consistent derivation of the impedance of a lithium-ion battery electrode and its dependency on the state-of-charge*. *Electrochimica Acta*, 2017, 243, 250-259.
164. A.Y. Shenouda and H.K. Liu, *Preparation, characterization, and electrochemical performance of Li₂CuSnO₄ and Li₂CuSnSiO₆ electrodes for lithium batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(11), A1183.
165. Q. Wang, N. Tian, K. Xu, L. Han, J. Zhang, W. Zhang, S. Guo, and C. You, *A facile method of improving the high rate cycling performance of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 686, 267-272.

166. F. Grunthner and P. Grunthner, *Chemical and electronic structure of the SiO₂/Si interface*. Materials Science Reports, 1986, 1(2), 65-160.
167. K. Pöhlmann, *Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften und mikrotribologischen Wechselwirkungen an Si- und SiC-Einkristallen mit dem Rasterkraftmikroskop*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2000.
168. B.R. Frost, W.S. Fyfe, K. Tazaki, and T. Chan, *Grain-boundary graphite in rocks and implications for high electrical conductivity in the lower crust*. Nature, 1989, 340(6229), 134-136.
169. M. Wang, D. Dang, A. Meyer, R. Arsenault, and Y.-T. Cheng, *Effects of the Mixing Sequence on Making Lithium Ion Battery Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2020, 167(10), 100518.
170. Fritsch, *Planeten-Mikromühle PULVERISETTE 7*. FRITTSCH GmbH, 2013.
171. T.G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: 5*. ISBN: 3866306334, Vincentz Network, 2016.
172. B. Åkesson, *Concise international chemical assessment document 35*. World Health Organization, Geneva, 2001.
173. H. Zheng, L. Tan, G. Liu, X. Song, and V.S. Battaglia, *Calendering effects on the physical and electrochemical properties of Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂ cathode*. Journal of Power Sources, 2012, 208, 52-57.
174. C.F. Oladimeji, P.L. Moss, and M.H. Weatherspoon, *Analyses of the calendaring process for performance optimization of li-ion battery cathode*. Advances in Chemistry, 2016, 2016.
175. E. DIN, *28510-1: Adhesives—Peel test for a flexible-bonded-to-rigid test specimen assembly—Part 1: 90° peel*, in *Klebstoffe – Schälprüfung für flexibel/starr geklebte Proben – Teil 1: 90°-Schälversuch* 2014, Berlin: Beuth Verlag.
176. K. Sugioka, M. Meunier, and A. Piqué, *Laser precision microfabrication*. ISBN: 3642105238, Springer, 2010.
177. J. Byskov-Nielsen, J.-M. Savolainen, M.S. Christensen, and P. Balling, *Ultra-short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates*. Applied Physics A, 2010, 101(1), 97-101.
178. D. Ashkenasi, M. Lorenz, R. Stoian, and A. Rosenfeld, *Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation*. Applied Surface Science, 1999, 150(1-4), 101-106.
179. Y. Zheng, L. Pfäffl, H.J. Seifert, and W. Pfleging, *Lithium Distribution in Structured Graphite Anodes Investigated by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Applied Sciences, 2019, 9(20), 4218.
180. J.G. Ren, Q.H. Wu, G. Hong, W.J. Zhang, H. Wu, K. Amine, J. Yang, and S.T. Lee, *Silicon–Graphene Composite Anodes for High -Energy Lithium Batteries*. Energy Technology, 2013, 1(1), 77-84.
181. G. Mayer, *Schweißen von Kupfer und Kupferlegierung*. Deutsches Kupferinstitut Auskunfts- und Beratungsstelle für die Verwendung von Kupfer und Kupferlegierungen, 2009.
182. H. Shi, X. Liu, R. Wu, Y. Zheng, Y. Li, X. Cheng, W. Pfleging, and Y. Zhang, *In Situ SEM Observation of Structured Si/C Anodes Reactions in an Ionic-Liquid-Based Lithium-Ion Battery*. Applied Sciences, 2019, 9(5), 956.

183. K. Ozawa, *Lithium ion rechargeable batteries: materials, technology, and new applications*. ISBN: 3527644652, John Wiley & Sons, 2012.
184. Y. Zheng, D. Yin, H.J. Seifert, and W. Pfleging, *Investigation of Fast-Charging and Degradation Processes in 3D Silicon–Graphite Anodes*. *Nanomaterials*, 2022, 12(1), 140.
185. A.R. Kramida, Yuri, *NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78*. NIST, 1999.
186. W.-S. Chang, C.-M. Park, J.-H. Kim, Y.-U. Kim, G. Jeong, and H.-J. Sohn, *Quartz (SiO₂): a new energy storage anode material for Li-ion batteries*. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5), 6895-6899.
187. Y. Zheng, Z. An, P. Smyrek, H. Seifert, W. Pfleging, T. Kunze, V. Lang, and A. Lasagni, *Laser interference patterning and laser-induced periodic surface structure formation on metallic substrates*. 2016 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO). IEEE, 2016, 159-163.
188. J. Jandeleit, G. Urbasch, H. Hoffmann, H.-G. Treusch, and E. Kreutz, *Picosecond laser ablation of thin copper films*. *Applied Physics A*, 1996, 63(2), 117-121.
189. L. Baggetto, R.A.H. Niessen, F. Roozeboom, and P.H.L. Notten, *High Energy Density All-Solid-State Batteries: A Challenging Concept Towards 3D Integration*. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(7), 1057-1066.
190. T. Hatchard and J. Dahn, *In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(6), A838.
191. J. Woodard, W.P. Kalisvaart, S. Youssef Sayed, B. Olsen, and J. Buriak, *Beyond Thin Films: Clarifying the Impact of c-Li₁₅Si₄ Formation in Thin Film, Nanoparticle, and Porous Si Electrodes*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13, 38147–38160.
192. R. Kumar, J.H. Woo, X. Xiao, and B.W. Sheldon, *Internal microstructural changes and stress evolution in silicon nanoparticle based composite electrodes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(14), A3750.
193. G. Bridgewater, M.J. Capener, J. Brandon, M.J. Lain, M. Copley, and E. Kendrick, *A Comparison of Lithium-Ion Cell Performance across Three Different Cell Formats*. *Batteries*, 2021, 7(2), 38.
194. M. Kummer, *Silicium-basierte Nanokomposite als Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2016.
195. T. Pajkossy, *Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous solutions — Surface roughness, CPE and related issues*. *Solid State Ionics*, 2005, 176(25), 1997-2003.
196. M. Holzapfel, A. Martinent, F. Alloin, B. Le Gorrec, R. Yazami, and C. Montella, *First lithiation and charge/discharge cycles of graphite materials, investigated by electrochemical impedance spectroscopy*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 546, 41-50.
197. T. Kulova, A. Skundin, Y.V. Pleskov, E. Terukov, and O. Kon’Kov, *Lithium insertion into amorphous silicon thin-film electrodes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, 600(1), 217-225.
198. J. Li, X. Xiao, F. Yang, M.W. Verbrugge, and Y.-T. Cheng, *Potentiostatic intermittent titration technique for electrodes governed by diffusion and interfacial reaction*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(1), 1472-1478.

199. I. Umegaki, S. Kawauchi, H. Sawada, H. Nozaki, Y. Higuchi, K. Miwa, Y. Kondo, M. Månsson, M. Telling, and F.C. Coomer, *Li-ion diffusion in Li intercalated graphite C₆Li and C₁₂Li probed by μ^+ SR*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(29), 19058-19066.
200. J. Cannarella and C.B. Arnold, *Ion transport restriction in mechanically strained separator membranes*. *Journal of Power Sources*, 2013, 226, 149-155.
201. G.Y. Gor, J. Cannarella, J.H. Prévost, and C.B. Arnold, *A model for the behavior of battery separators in compression at different strain/charge rates*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, 161(11), F3065.
202. G. Yuan, X. Li, Z. Dong, A. Westwood, Z. Cui, Y. Cong, H. Du, and F. Kang, *Graphite blocks with preferred orientation and high thermal conductivity*. *Carbon*, 2012, 50(1), 175-182.
203. R. Wu, X. Liu, Y. Zheng, Y. Li, H. Shi, X. Cheng, W. Pfleging, and Y. Zhang, *Unveiling the intrinsic reaction between silicon-graphite composite anode and ionic liquid electrolyte in lithium-ion battery*. *Journal of Power Sources*, 2020, 473, 228481.
204. I.O.f. Standardization, *Uncertainty of Measurement-Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM: 1995)*. International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 2008.
205. W. Schwarz, *Methoden der Bestimmung der Messunsicherheit nach GUM-Teil 1*. *Allg. Vermess. Nachr.*, 2020, 127, 69-86.
206. M. Müller, *Neue Wege zur Quantifizierung mit der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS)*. Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 2010.
207. D.A. Cremers and L.J. Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. ISBN: 1119971128, John Wiley & Sons, 2013.
208. M.T. McDowell, I. Ryu, S.W. Lee, C. Wang, W.D. Nix, and Y. Cui, *Studying the Kinetics of Crystalline Silicon Nanoparticle Lithiation with In Situ Transmission Electron Microscopy*. *Advanced Materials*, 2012, 24(45), 6034-6041.
209. D.W. Dees, S. Kawauchi, D.P. Abraham, and J. Prakash, *Analysis of the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode*. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1), 263-268.
210. M. Ecker, T.K.D. Tran, P. Dechent, S. Käbitz, A. Warnecke, and D.U. Sauer, *Parameterization of a physico-chemical model of a lithium-ion battery: I. Determination of parameters*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(9), A1836.
211. D. Sauerteig, *Implementierung und Parametrierung eines physikalischen Simulationsmodells einer Lithium-Ionen Zelle zur Analyse elektrochemisch-mechanischer Wechselwirkungen*. Dissertation, Technische Universität Ilmenau, 2018.
212. Y. NuLi, J. Yang, and Z. Jiang, *Intercalation of lithium ions into bulk and powder highly oriented pyrolytic graphite*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(4), 882-886.
213. K. Persson, V.A. Sethuraman, L.J. Hardwick, Y. Hinuma, Y.S. Meng, A. Van Der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki, and G. Ceder, *Lithium diffusion in graphitic carbon*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(8), 1176-1180.
214. T. Uchida, Y. Morikawa, H. Ikuta, M. Wakihara, and K. Suzuki, *Chemical diffusion coefficient of lithium in carbon fiber*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996, 143(8), 2606-2010.
215. M. Kühne, F. Paolucci, J. Popovic, P.M. Ostrovsky, J. Maier, and J.H. Smet, *Ultrafast lithium diffusion in bilayer graphene*. *Nature nanotechnology*, 2017, 12(9), 895.

216. J. Mao, W. Tiedemann, and J. Newman, *Simulation of temperature rise in Li-ion cells at very high currents*. Journal of Power Sources, 2014, 271, 444-454.
217. E. Markevich, M.D. Levi, and D. Aurbach, *Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 580(2), 231-237.
218. N. Ding, J. Xu, Y. Yao, G. Wegner, X. Fang, C. Chen, and I. Lieberwirth, *Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si*. Solid State Ionics, 2009, 180(2-3), 222-225.
219. J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, *Li-ion diffusion in amorphous Si films prepared by RF magnetron sputtering: A comparison of using liquid and polymer electrolytes*. Materials Chemistry and Physics, 2010, 120(2-3), 421-425.
220. K. Yoshimura, J. Suzuki, K. Sekine, and T. Takamura, *Measurement of the diffusion rate of Li in silicon by the use of bipolar cells*. Journal of Power Sources, 2007, 174(2), 653-657.
221. J.W. Wang, Y. He, F. Fan, X.H. Liu, S. Xia, Y. Liu, C.T. Harris, H. Li, J.Y. Huang, and S.X. Mao, *Two-phase electrochemical lithiation in amorphous silicon*. Nano Letters, 2013, 13(2), 709-715.

Acknowledgments

Abb. 3-3 reprinted and adapted from Journal of Electroanalytical Chemistry, 421(1-2), M. Levi, E. Levi, and D. Aurbach, *The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion*, 89-97, 1997, with permission from Elsevier.

Abb. 3-5 and Abb. 3-7 reprinted and adapted from Advanced Materials, 25(36), M.T. McDowell, S.W. Lee, W.D. Nix, and Y. Cui, *25th anniversary article: understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries*, 4966-4985, 2013, with permission from John Wiley and Sons.

Abb. 3-6 reprinted from Journal of The Electrochemical Society, 154(2), M.N. Obrovac and L.J. Krause, *Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder*, A103, 2007, with permission from IOP Publishing.

Abb. 3-8 reprinted and adapted from Langmuir, 30(34), U. Vogl, P. Das, A. Weber, M. Winter, R. Kostecky, and S. Lux, *Mechanism of interactions between CMC binder and Si single crystal facets*, 10299-10307, 2014, with permission from American Chemical Society.

Abb. 3-13 reprinted from Chemical Reviews, 104(10), J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, and H.S. White, *Three-dimensional battery architectures*, 4463-4492, 2004, with permission from American Chemical Society.

Abb. 3-14 a reprinted from Chemistry of Materials, 24(15), M. Thakur, R.B. Pernites, N. Nitta, M. Isaacson, S.L. Sinsabaugh, M.S. Wong, and S.L. Biswal, *Freestanding macroporous silicon and pyrolyzed polyacrylonitrile as a composite anode for lithium ion batteries*, 2998-3003, 2012, with permission from American Chemical Society. Abb. 3-14 b reprinted from ACS nano, 5(8), N. Liu, L. Hu, M.T. McDowell, A. Jackson, and Y. Cui, *Prelithiated silicon nanowires as an anode for lithium ion batteries*, 6487-6493, 2011, with permission from American Chemical Society. Abb. 3-14 d reprinted and adapted from Advanced Functional Materials, 21(13), L. Goldman, B.R. Long, A.A. Gewirth, and R.G. Nuzzo, *Strain anisotropies and Self-Limiting capacities in Single-Crystalline 3D silicon microstructures: Models for high energy density Lithium-Ion battery anodes*, 2412-2422, 2011, with permission from John Wiley and Sons.

Eigene Veröffentlichungen

Patente und Patentanmeldungen

- W. Pfleging, J. Pröll und Y. Zheng, “Elektrisch leitfähiges Basismaterial und Schichtverbund, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung”, Deutsches Patent Nr. DE102015218907A1, Tag der Anmeldung 30.09.2015, Tag der Erteilung 03.03.2017.

Auszeichnung

- „Best Student Paper Awards“ erhalten im Rahmen der auf der internationalen Konferenz 3M Nano 2017.
Titel: Silicon-based 3D Electrodes for High Power Lithium-ion Battery

Publikationen in Zeitschriften und Proceedings sowie Buchbeiträge

1. W. Pfleging, A. Meyer, U. Rist, P. Smyrek, Y. Sterzl, Y. Zheng, and P. Zhu, *Laser structuring and functionalization of nanoscaled battery materials*. Nanoscale and Quantum Materials: From Synthesis and Laser Processing to Applications 2023. SPIE, 2023, 12410, 1241002.
2. W. Pfleging and Y. Zheng, *How lasers can push silicon-graphite anodes towards next-generation battery*. Laser-based Micro-and Nanoprocessing XVI. SPIE, 2022, 11989, 101-107.
3. Y. Zheng, D. Yin, H.J. Seifert, and W. Pfleging, *Investigation of Fast-Charging and Degradation Processes in 3D Silicon–Graphite Anodes*. Nanomaterials, 2022, 12(1), 140.
4. R. Wu, X. Liu, Y. Zheng, Y. Li, H. Shi, X. Cheng, W. Pfleging, and Y. Zhang, *Unveiling the intrinsic reaction between silicon-graphite composite anode and ionic liquid electrolyte in lithium-ion battery*. Journal of Power Sources, 2020, 473, 228481.
5. M.C. Daugherty, C.-T. Hsieh, D.S. Aaron, Y.A. Gandomi, J. Li, Y. Zheng, and W. Pfleging, *Enabling high rate capability, low internal resistance, and excellent cyclability for vanadium redox flow batteries utilizing ultrafast laser-structured graphite felt*. Electrochimica Acta, 2020, 344, 136171.
6. J.-H. Rakebrandt, Y. Zheng, H. Besser, T. Scharnweber, H.J. Seifert, and W. Pfleging, *Laser-assisted surface processing for functionalization of polymers on micro-and nano-scale*. Microsystem Technologies, 2020, 26, 1085-1091.
7. C. Jin, Z. Yang, J. Li, Y. Zheng, W. Pfleging, and T. Tang, *Bio-inspired interfaces for easy-to-recycle lithium-ion batteries*. Extreme Mechanics Letters, 2020, 34, 100594.
8. W. Pfleging, P. Gotcu, P. Smyrek, Y. Zheng, J.K. Lee, and H.J. Seifert, *Lithium-Ion Battery—3D Micro-/Nano-Structuring, Modification and Characterization: Laser Micro-*

- Nano-Manufacturing and 3D Microprinting*. ISBN: 9783030593155, Springer, 2020, 313-347.
9. H. Shi, X. Liu, R. Wu, Y. Zheng, Y. Li, X. Cheng, W. Pfleging, and Y. Zhang, *In Situ SEM Observation of Structured Si/C Anodes Reactions in an Ionic-Liquid-Based Lithium-Ion Battery*. Applied Sciences, 2019, 9(5), 956.
 10. Y. Zheng, H. Seifert, H. Shi, Y. Zhang, C. Kübel, and W. Pfleging, *3D silicon/graphite composite electrodes for high-energy lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2019, 317, 502-508.
 11. Y. Zheng, L. Pfäffl, H.J. Seifert, and W. Pfleging, *Lithium Distribution in Structured Graphite Anodes Investigated by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Applied Sciences, 2019, 9(20), 4218.
 12. P. Smyrek, Y. Zheng, H. Seifert, and W. Pfleging, *Laser in battery manufacturing: impact of intrinsic and artificial electrode porosity on chemical degradation and battery lifetime*. Laser-based Micro-and Nanoprocessing XII. SPIE, 2018, 10520, 187-193.
 13. Y. Zheng, H.J. Seifert, P. Smyrek, and W. Pfleging, *Development of Laser Structured Silicon-based Anodes for Lithium-ion Batteries*. 2018 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO). IEEE, 2018, 6-9
 14. H. Kim, P. Smyrek, Y. Zheng, W. Pfleging, and A. Piqué, *Laser Materials Processing for Energy Storage Applications: Pulsed Laser Ablation*. ISBN: 1315185237, Jenny Stanford Publishing, 2018, 499-543.
 15. Y. Zheng, P. Smyrek, J.-H. Rakebrandt, H.J. Seifert, W. Pfleging, and C. Kübel, *Silicon-based 3D electrodes for high power lithium-ion battery*. 2017 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO). IEEE, 2017, 61-64.
 16. Y. Zheng, P. Smyrek, J.-H. Rakebrandt, C. Kübel, H. Seifert, and W. Pfleging, *Fabrication and characterization of silicon-based 3D electrodes for high-energy lithium-ion batteries*. Laser-based Micro-and Nanoprocessing XI. SPIE, 2017, 10092, 99-106.
 17. N. Zhang, Y. Zheng, A. Trifonova, and W. Pfleging, *Laser structured Cu foil for high-performance lithium-ion battery anodes*. Journal of Applied Electrochemistry, 2017, 47(7), 829-837.
 18. Y. Zheng, Z. An, P. Smyrek, H. Seifert, W. Pfleging, T. Kunze, V. Lang, and A. Lasagni, *Laser interference patterning and laser-induced periodic surface structure formation on metallic substrates*. 2016 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO). IEEE, 2016, 159-163.
 19. Y. Zheng, Z. An, P. Smyrek, H. Seifert, T. Kunze, V. Lang, A.-F. Lasagni, and W. Pfleging, *Direct laser interference patterning and ultrafast laser-induced micro/nano structuring of current collectors for lithium-ion batteries*. Laser-based Micro-and Nanoprocessing X. SPIE, 2016, 9736, 271-277.
 20. Y. Zheng, J. Pröll, H.J. Seifert, and W. Pfleging, *Formation of nanostructures by femtosecond laser processing*. 2015 International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO). IEEE, 2015, 329-333.