

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

24/05/2016

Projekttitlel:

Nanoskalige siliziumbasierte Anodenmaterialien für Lithium Ionen-Zellen

Projektnummer: 841218

e!Mission.at - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	2. Ausschreibung e!Mission.at
Projektstart	01/10/2013
Projektende	30/03/2016
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	30 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Dr. Techn. Joong-Hee Han (AIT Austrian Institute of Technology)
AnsprechpartnerIn	Dr. Techn. Joong-Hee Han
Postadresse	Giefinggasse 2, 1210 Wien, Austria
Telefon	+43-0664-815 7887
Fax	+43-50550-6595
E-mail	Joong-hee.han@ait.ac.at
Website	www.ait.ac.at

Nanoskalige siliziumbasierte Anodenmaterialien für Lithium Ionen-Zellen

LixSi

AutorInnen:

Joong-Hee HAN

Atanaska TRIFONOVA

Aleksandra GAVRILOVIĆ-WOHLMUTHER

Jürgen SCHODL

Kludia HRADIL

Philipp HANS

Nastaran HAYATIROODBARI

Michael ELSÄSSER,

Nicola HÜSING

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis.....	4
2	Einleitung	5
2.1	Aufgabenstellung.....	5
2.2	Schwerpunkte des Projektes	6
2.3	Einordnung in das Programm	6
2.4	Verwendete Methoden	7
2.4.1	Synthese von nanoskaligen und porösen Si-Materialien.....	7
2.4.2	Beschichtung der Silizium- bzw. Li _x Si-Nanopartikel mittels der Substrat-induzierten Koagulation (SIK).....	11
2.4.3	Qualitative/quantitative Phasenanalyse basierend auf Diffraktionsmessungen und Paarverteilungs-Analyse zur Bestimmung der lokalen atomaren Anordnung.....	15
2.4.4	Aufklärung von Struktur/Elektrochemie-Reaktionen der Elektrode.....	24
2.5	Aufbau der Arbeit	25
3	Inhaltliche Darstellung.....	26
3.1	Synthese von Li-Si Legierungen und porösen nanoskaligen Si-Pulvern(Paris-Lodron-Universität Salzburg).....	26
3.2	Oberflächenmodifikation von Si-basierten Materialien (AIT Austrian Institute of Technology) ...	26
3.3	Physikalisch-chemische Charakterisierung (Technische Universität Wien).....	27
3.4	Elektrochemische Untersuchungen (CEST Kompetenzzentrum für Elektrochemische Oberflächentechnologie GmbH).....	27
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	28
4.1	Synthese des porösen Siliziums.....	28
4.2	Elektrochemische Charakterisierung der Silizium-basierten Elektrode	30
4.2.1	Poröses Silizium.....	30
4.2.2	Nano-Graphit auf p-Silizium Komposit.....	32
4.2.3	Nano-Metalloxid auf Silizium Komposit.....	34
5	Ausblick und Empfehlungen.....	35
6	Literaturverzeichnis	35
7	Anhang	36
8	Kontaktdaten.....	36

2 Einleitung

2.1 Aufgabenstellung

Die Existenz von tragbaren elektronischen Geräten, die für die breite Öffentlichkeit verfügbar sind und den verschiedensten Zwecken dienen, wäre ohne wiederaufladbare („sekundäre“) Batterien kaum möglich. Der Anwendungsbereich wächst weiter und somit erhöhen sich auch die Anforderungen an die Batterien. Mit höchster Intensität wird z.B. nach sekundären Hochleistungsbatteriesystemen für die Elektromobilität gesucht. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen die Batterien der nächsten Generation(en) wesentlich mehr Energiedichte im Vergleich zu den gegenwärtigen Zellen aufweisen, dabei hohe Zuverlässigkeit bieten und leistungsfähig werden/bleiben. Auf den ersten Blick scheinen die in einer Lithiumionenbatterie stattfindenden elektrochemischen Prozesse, der reversible Austausch von Lithiumionen zwischen den beiden Elektroden, einfach. Jedoch zeigt sich in der Praxis, dass beim Betrieb einer Lithiumionenbatterie essentielle Nebenprozesse in der Batterie ablaufen, welche großen Einfluss auf die Leistung und Lebensdauer haben.

Ein erhebliches Potenzial zur notwendigen Erhöhung der Energiedichte von LIB-Batterien bietet der Umstieg auf neuartige Anodenmaterialien, die wesentlich höhere Li-Speicherkapazitäten (volumetrisch, gravimetrisch) im Vergleich zu Graphit aufweisen. Dies war der Ausgangspunkt für das LixSi- Projekt. Potenzielle Kandidaten sind Lithium-Legierungen des Typs Li_xM (mit $\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Mg}, \dots$). Silizium stellt durch seine nahezu unbegrenzte Verfügbarkeit und den hohen Entwicklungsgrad seiner Herstellungstechnologie- Stichwort Halbleiterindustrie- eine besonders attraktive Alternative dar. Si-Anoden leiden jedoch unter dem noch immer nicht gelösten Problem von massiven Volumenänderungen der Elektrode beim wiederholten Ein- und Auslagern der Li-Ionen in Silizium, z.B. Rissbildung, Versprödung und Dekontaktierung, usw., was schließlich zu kritischen Kapazitätsverlusten führt. Im LixSi-Projekt wurde im Rahmen von orientierter Grundlagenforschung (TRL 1 – 2) die prinzipielle Anwendbarkeit der Strategie von Nanostrukturierung für Li-Si Legierungen sowie Si-basierte Komposite untersucht.

Das Ziel der Wissenschaftler und Wissenschaftlerinnen von der Paris-Lodron Universität Salzburg (PLUS) und dem Austrian Institute of Technology (AIT) war die Synthese von hochporösem bzw. nanoskaligem Silizium über chemische Reduktion von Siliziumdioxid und seine Verwendung als Ausgangsstoff für die Synthese von mit Lithium hochlegierten Si-Nanopartikeln und Si-basierten Nanokompositen. Durch intensive physikalisch-chemische Charakterisierung des synthetisierten Materials (in- situ- und ex- situ- Phasenanalytik) durch die Expertinnen und Experten am Röntgenzentrum der TU Wien wurde die Partikelstruktur aufgeklärt und detaillierte Erkenntnisse über den Lithiierungsprozess gewonnen. Unter der Leitung des Kompetenzzentrums für elektrochemische Oberflächentechnologie GmbH (CEST) wurde ein kompatibler Elektrolyt identifiziert, die elektrochemischen Prozesse am Anoden-Elektrolyt-Interface studiert bzw. optimiert, und Knopfzellen assembliert sowie elektrochemisch charakterisiert. Das LixSi- Projekt umfasste einen Lösungsansatz für die Entwicklung eines Si-basierten Anodenmaterials, das ein sehr hohes Li-Speichervermögen mit minimalen Kapazitätsverlusten bei hohen Zyklenzahlen sowie eine schnelle Lithium-Ein- und

Ausbaukinetik aufwies und als Basis für eine weitere Entwicklung dienen kann. Davon realisierten sich die Aspekte der langfristig minimalen Kapazitätsverluste und der schnellen Kinetik. Schwierigkeiten gab es hingegen bei der mechanischen Stabilität und dem *anfänglichen* Kapazitätsverlust.

2.2 Schwerpunkte des Projektes

Das Projekt hatte zwei Schwerpunkte.

Einer davon war die Suche nach möglichen Techniken, die **Energieeffizienz** der Batterien zu erhöhen und somit im Betrieb Energie einzusparen. Silizium bietet von allen Materialien die höchste theoretische Speicherkapazität für Li. Daraus resultiert das Interesse an Si-basierten Anodenmaterialien, in der Hoffnung, durch deren Einsatz die Zelleistung- insbesondere die Energiedichte- erheblich zu erhöhen und die Produktionskosten pro kWh an Speicherleistung zu senken. Durch Substratinduzierte Koagulation (SIK) hergestellte Komposit-Elektrodenaktivmaterialien wie Kohlenstoff/Silizium und Metalloxid/Silizium haben durch ihre Pufferwirkung bei Volumenänderungen ebenfalls ein hohes Potenzial zur Unterdrückung von kritischen Kapazitätsverlusten bei der Zellzyklisierung.

Es wurde erwartet, dass der lithiierte Silizium-Verbundstoff den großen anfänglichen Kapazitätsverlust vermindert und eine Kapazitätserhaltung sichert, die diese Zelltechnologie kommerziell interessant macht. Ein Anodenmaterial mit hoher Speicherkapazität senkt im Endeffekt überdies die Produktionskosten pro kWh an bereitgestellter Energiespeicherkapazität. Mit der entsprechenden Beschichtung wurde dieses Ziel teilweise erreicht.

Das zweite Ziel war die Verbesserung der **mechanischen Stabilität** des Silizium- Anodenmaterials. Da bis an die obere Kapazitätsgrenze lithiiertes Silizium beim Lade-/Entladeprozess bisher Volumenänderungen von bis zu 300% produzierte, was nach recht kurzer Betriebsdauer zu Sprüngen, Rissen, Kontaktverlust und dergleichen führte, war ein Unterdrücken dieser Volumenänderungen dabei ein Hauptaspekt. Es wurde versucht, durch Produktion eines Materials mit deutlich geringerer spezifischer Dichte „Pufferzonen“ zu schaffen, die die Volumenänderungen absorbieren sollten. Dies gelang auch- das im Projekt hergestellte Material war in seinem Volumenänderungsverhalten deutlich stabiler als das Referenzmaterial.

2.3 Einordnung in das Programm

Das LixSi-Projekt wandte sich dem Themenfeld 1 –„Emerging Technologies“- der 2. Ausschreibung von e!Mission.at zu. Im Rahmen der „Orientierten Grundlagenforschung“ waren dort „alle Bereiche eingeschlossen, die zur Bewältigung der zentralen Herausforderung Reduktion von Treibhausgasemissionen an der Schnittstelle zwischen Grundlagenforschung und möglichen zukünftigen Anwendungen im Energie- oder Mobilitätssystem beitragen können“. Bekanntermaßen ist der Straßenverkehr ein wichtiger Faktor für die weltweite Emission von Treibhausgasen. Um diesen lokal völlig emissionsfrei und insgesamt möglichst CO₂ –arm zu machen, ist die flächendeckende Einführung von batterieelektrischen Fahrzeugen nicht nur in Österreich ein wichtiges politisches Ziel. Um jedoch am

Markt bestehen zu können, sind deutliche Fortschritte bei der Energiespeicherung zu machen. Auch in der Energiebilanz der Batterieherstellung selbst sind noch beträchtliche Einsparungspotenziale zu heben. Hier setzte das LixSi-Projekt an, um nötige Grundlagenforschung an einem Batteriematerial durchzuführen, das von Haus aus billig, leicht verfügbar, umweltfreundlich und leistungsstark wäre, dessen Nachteile jedoch in der Praxis bisher schwer zu beherrschen waren.

2.4 Verwendete Methoden

2.4.1 Synthese von nanoskaligen und porösen Si-Materialien

Zentrales Ziel der Forschungsarbeiten an der Universität Salzburg (PLUS) im Projektzeitraum war es, mittels magnesiothermischer Reduktion aus nanoskaligem, porösem SiO₂ unter bestmöglichem Strukturverlust Silizium zu synthetisieren. Die Anforderung, Si-Materialien mit verschiedener Partikelgröße und Vernetzung herzustellen, wurde durch 2 unterschiedliche Ansätze verfolgt:

- Variation der eingesetzten SiO₂-Quelle: dichte Stöber-Partikel (Durchmesser 80 nm), mesoporöses MCM-41, mesoporöses SBA-15, sowie hierarchisch strukturiertes meso/makroporöses Silica (HSSM).
- Kontrolle verschiedenster Reaktionsparameter (Temperatur, Aufheizraten, Haltezeiten, etc.) zur gezielten Einflussnahme auf das Reaktionsprodukt.

Tabelle 1: Physikalische Daten für die Proben (ausgewählte Beispiele) vor und nach der magnesiothermischen Reduktion

Probe	Partikel-form /größe/nm	Spezifische Oberfläche /m ² g ⁻¹	d _{BJH} /nm	V _{max} /cm ³ g ⁻¹	Kristallitgröße /nm	Phasenreinheit	Menge /mg
Stöberpartikel (native)	Kugel / 100	50-70	/	180	/	SiO ₂	/
Stöberpartikel (reduziert)	Kugel/ 100	300-400	3-13	400-600	10-14	Si	160
MCM-41 (native)	Kugel/ 100-900	750-900	2-5	400-500	/	SiO ₂	/
MCM-41 reduziert	Kugel/ 100-1000	200-400	3-7	300-600	9-12	Si	3410
SBA-15 (native)	Rods/ 800-1000	700-800	5-10	500-600	/	SiO ₂	/
SBA-15reduziert	Rods/ 800-1000	300-400	10-20	300-500	20-48	Si	520
HSSM (native)	Struts/ 1000	800-1000	5-10	400-500	/	SiO ₂	/
HSSM reduziert	Struts /1000	150-200	17-38	300-400	25-30	Si	450

In Abb. 1 sind exemplarisch rasterelektronenmikroskopische Bilder vor und nach der magnesiothermischen Reduktion (und den entsprechenden säure-basierten Extraktionsschritten) für die

unterschiedlichen SiO₂-Quellen abgebildet. Tabelle 1 gibt zusätzlich quantitative Daten bzgl. Reinheit, Kristallinität und Porengröße bzw. -struktur für diese Materialien aus Stickstoffsorptions- und Röntgenbeugungsmessungen.

Grundsätzlich kann für alle Proben gezeigt werden, dass die Umsetzung unter Erhalt der makroskopischen Struktur möglich ist. Es ist allerdings auch ein deutlicher Einfluss auf die Mesoporenstruktur erkennbar: hier verändert sich der Charakter von einer intrinsischen Mesoporosität in einem amorphen Silicamaterial zu einer interpartikulären Mesoporosität mit einem deutlich niedrigeren Ordnungsgrad im Siliziummaterial, welche wiederum eine hohe Abhängigkeit von der Kristallit- bzw. Partikelgröße zeigt.

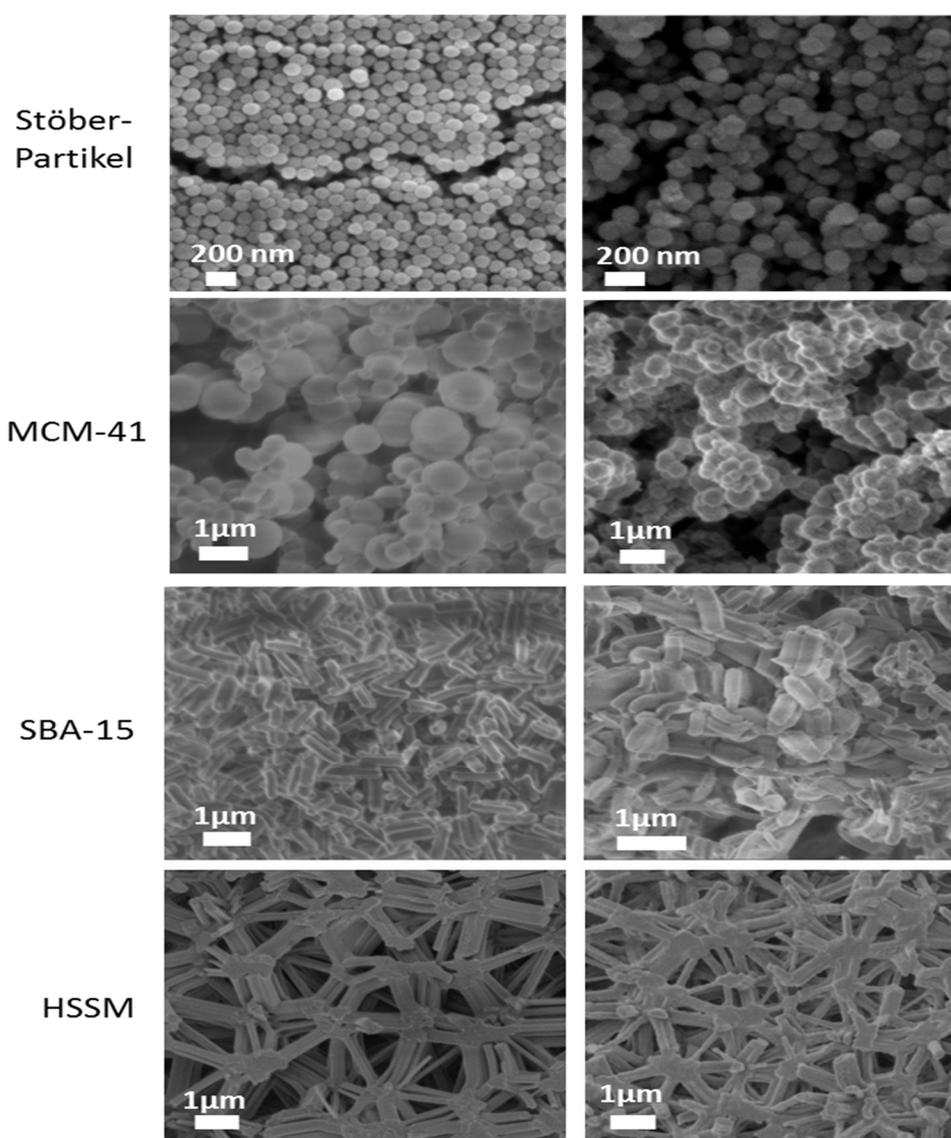


Abbildung 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der SiO₂ und Si-Proben vor und nach der Reduktion.

Für alle Proben wurde zudem der Einfluss der Aufheizrate und der Reduktionstemperatur untersucht. Beide Reaktionsparameter zeigen einen signifikanten Einfluss auf die Produktstruktur (Kristallinität, Kristallitgrößen und Porenstruktur) und Phasenreinheit (so entsteht z.B. bei zu schnellem Aufheizen mit $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Mg_2SiO_4). Mit einer Aufheizrate von $1\text{K}/\text{min}$ auf eine Temperatur von 650°C und eine Haltezeit von 2h konnte für unsere Materialien ein Optimum für den Strukturerhalt identifiziert werden.

Der exotherme Charakter der magnesiothermischen Reduktion stellt mit die größte Herausforderung für ein „Scale-Up“ dar, da sehr viel Wärme in kurzer Zeit abgeführt werden muss. Um zunächst ein besseres Verständnis der Temperaturentwicklung während der Synthese zu generieren, wurden a) simultane thermische Analysen durchgeführt und b) der Reaktionsmischung Indikatoren (Bariumcarbonat, Strontiumcarbonat) zugesetzt, die sich bei bestimmten Temperaturen zersetzen. Wir konnten so nachweisen, dass in der Reaktionsmischung bei einer Ofentemperatur von 650°C die Temperatur in der Probe Werte über 1300°C nicht erreicht. Um die Reaktion auch in größerem Maßstab kontrollieren zu können, wurden deshalb der Mischung (für alle genannten SiO_2 Ausgangsquellen) Moderatoren, wie z.B. zusätzliches MgO oder NaCl , zugesetzt, die einen signifikanten Teil der Wärme absorbieren. Es hat sich gezeigt, dass dieses Abfangen der Temperaturspitzen einen positiven Effekt auf die Reaktionsführung hat und die poröse, nanoskalige Struktur im Si-Endprodukt sehr gut erhalten werden konnte. Interessanterweise scheint so sogar der Erhalt der filigranen Mesoporenstruktur möglich. Hier sind weiterführende Untersuchungen notwendig, um diesen Effekt zu verifizieren.

Um genügend Probenmenge für die weiterführenden elektrochemischen Untersuchungen zu liefern, war das Scale-Up des Syntheseprozesses ein zentraler Punkt im Verlauf des Projektes. Dazu wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: Zum einen wurden größere Ansätze mit Moderator (MgO) getestet, zum anderen ein neuer Probenhalter entwickelt, der eine gleichzeitige Umsetzung von vielen kleineren Chargen erlaubt (siehe auch Abb. 2). Im ersteren Fall kam es trotz des Moderators zu Sinterprozessen, die zu agglomerierten Strukturen führten. Dieser Weg wurde deshalb nicht weiter verfolgt. Der Einsatz des neuen Probenbehälters war sehr vielversprechend, da nun eine Menge von 3g Produkt in einem Reaktionsansatz hergestellt werden konnte. Um diesen Weg weiterzuverfolgen, ist allerdings ist die Anschaffung eines neuen Ofens notwendig, da im vorhanden Röhrenofen die Temperaturhomogenität nicht vollständig gewährleistet werden konnte und es so zu kleinen Unterschieden in der Partikelstruktur und Phasenreinheit der Proben kam.



Abbildung 2: Die verwendeten Reaktionsgefäße für A) einen kleineren Ansatz B) einen größeren Ansatz und C) gleichzeitige Umsetzung mehrerer Chargen.

Üblicherweise wird Silizium bei der Verwendung als Anodenmaterial in Li-Ionen Zellen elektrochemisch lithiiert. Im Rahmen dieses Projektes sollte nun eine Prälithierung des Siliziums zu intermetallischen Li_xSi Phasen durchgeführt werden. Typische literaturbekannte Referenzphasen sind $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, wobei letztere mit dem niedrigsten Anteil an Lithium auch die geringste Volumenänderung in der elektrochemischen Zyklisierung zeigt. Die Herstellung dieser intermetallischen Phasen ist insgesamt nicht trivial und es war angedacht, hier durch eine direkte Umsetzung von Lithium mit Silicium mittels mechanochemischen oder thermischen Verfahren das gewünschte Produkt zu erhalten. Alle Versuche wurden mit kommerziell erhältlichem Silizium und Silizium aus der magnesiothermischen Reduktion vollständig in einer Inertgas- Atmosphäre (z.B. Argon) durchgeführt, da sowohl Edukte als auch Produkte eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser aufweisen. In den Versuchen hat sich dann gezeigt, dass eine Umsetzung von Silizium mit Lithiumhydrid anstelle von Lithium aufgrund der homogeneren Mischungen zielführender ist (Abb. 3) und es wurden stöchiometrisch gemischte Ansätze zur Herstellung von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Li_7Si_3 bei verschiedenen Temperaturen (500-650°C) umgesetzt.

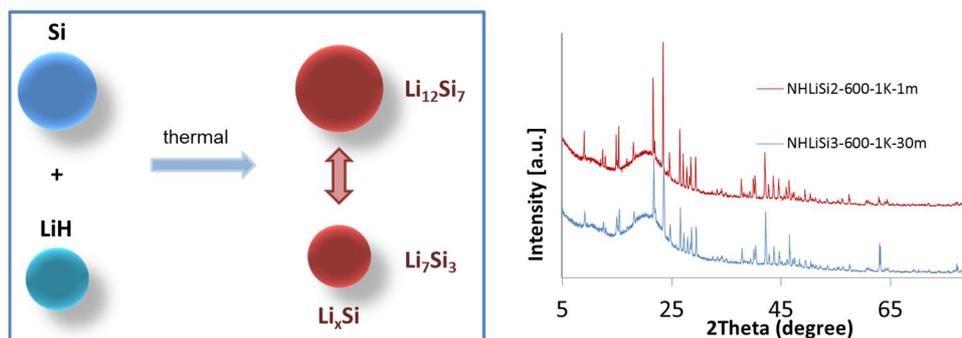


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Herstellung von Li_xSi und zwei charakteristische XRD Messungen, die klar die Bildung von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ zeigen.

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ konnte so phasenrein hergestellt werden. Allerdings sind höhere Temperaturen notwendig, um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen. So verbleiben bei 500°C noch 27% Si in der Reaktionsmischung, während es für 600°C nur noch 5% sind. Nachteilig ist aber, dass eine höhere

Temperatur mit größeren Kristalliten für die $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ Phase verbunden ist (500°C: 10 nm, 600°C: 106 nm). Insgesamt konnte festgestellt werden, dass ein Kompromiss zwischen vollständiger Umsetzung und Erhalt der Struktur gefunden werden muss. Höhere Temperaturen und längere Haltezeiten führen zwar zu einem höheren Anteil der gewünschten intermetallischen Phase, verursachen auf der anderen Seite aber auch ein Sintern der Nanostruktur (siehe Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in Abb. 4). Mit diesem Syntheseweg konnten die bisher in der Literatur beschriebenen Ansätze deutlich vereinfacht werden. Für die Umsetzung zu Li_7Si_3 wurden in allen Ansätzen keine phasenreinen intermetallischen Verbindungen gefunden, sondern immer Mischungen verschiedener lithierter Phasen.

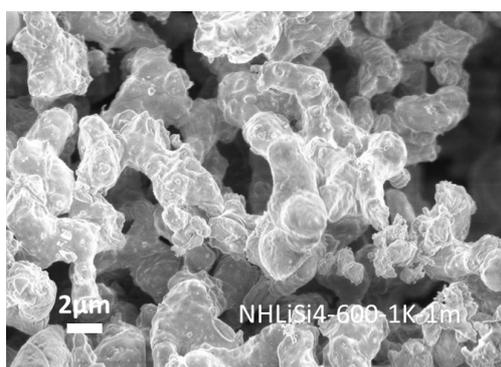


Abbildung 4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer bei 600°C mit 1°C/min Aufheizrate und Haltezeit von 1 min hergestellten intermetallischen $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ Phase.

2.4.2 Beschichtung der Silizium- bzw. Li_xSi -Nanopartikel mittels der Substrat-induzierten Koagulation (SIK)

Im Rahmen dieses Projektes wurde strategisch geplant, die Oberflächen des präparierten reinen Siliziumpulvers mit elektrochemisch aktiven oder inaktiven Beschichtungsmaterialien zu behandeln und Komposite herzustellen, um die Li-Einlagerung/Auslagerung in die Si-basierte Elektrode zu begünstigen. Zwei Aufgaben sollten im AP3 geleistet werden: (1) Herstellung von Kohlenstoff-Silizium- Kompositen, (2) Herstellung von Metalloxid-Silizium- Kompositen. Die eingesetzten Beschichtungsmaterialien bestehen aus nanoskaligen Kohlenstoff- und Metall-basierten Materialien (Siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Liste der eingesetzten Substrat- und Beschichtungsmaterialien und Beschichtungskonditionen.

Substratpulver	Silizium	50-70nm
	poröses Silizium	36-62nm
Koagulationsauslöser	Gelatine	0,2 Gew.-%, bloom 175

Beschichtungsmaterial	Dispersionskonzentration	Tenside
Graphit (3-4nm)	0,1 Gew.-%	2.7mM AOT
TiO_2 (10-30nm)	0,1 Gew.-%	2.7mM AOT ¹
$\text{In}(\text{OH})_3$ (20-70nm)	0,1 Gew.-%	2.7mM AOT
ITO ² (30-50nm)	0,1 Gew.-%	2.7mM AOT

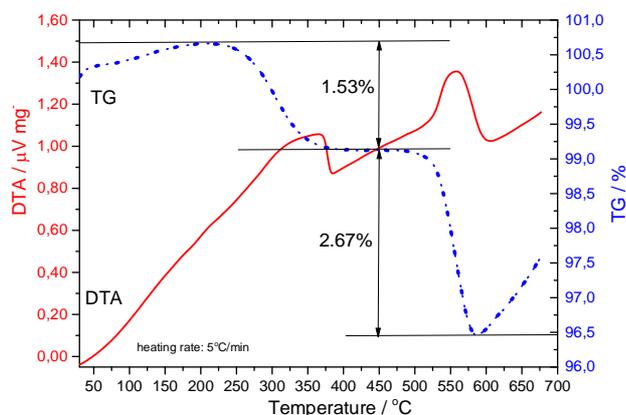
¹ AOT: Aerosol OT, Dioctyl sulfosuccinat- Natriumsalz, $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$

Die verwendete Beschichtungstechnik war der substratinduzierte Koagulationsprozess, die für das pulverförmige Substratmaterial optimiert wurde. Dieser Prozess besteht aus (1) Vorbehandlung des Substratmaterials mit Koagulationsauslöser, (2) Präparation der Dispersion des Beschichtungsmaterials, (3) Abscheidung der Dispersion auf das Substrat, (4) die thermische Behandlung bei hoher Temperatur, falls nötig. Das Si-Pulver wurde in die 0,1 Gew.-% Gelatine-Lösung, deren pH-Wert auf 8,5-8,8 eingestellt wurde, eingetaucht und so die Oberfläche vorkonditioniert. Die Beschichtungsmaterialien waren in den Tensiden dispergiert. Dann wurde das Gelatine/Si Pulver in der Dispersion des Beschichtungsmaterials umgerührt und zentrifugiert. Die Komposite von Beschichtungsmaterial/Gelatine/Si wurde thermisch bei der hohen Temperatur unter Argon behandelt, um kompakte Komposite und dazu eine neue Phasenschicht zu gewinnen. Die detaillierte Beschichtungskondition wird in Tabelle 4 angezeigt.

Präparation der Kohlenstoff-Silizium Komposite: 50-70nm Siliziumpulver

Bevor das poröse Si-Material von AP2 (PLUS) geliefert wurde, wurde kommerzielles 50-70nm Siliziumpulver als erstes Substratmaterial verwendet. Die Partikelgröße des Substrates ist ein wichtiger Parameter, der nicht nur die Beschichtungsqualität, sondern auch das elektrochemische Verhalten des Silizium-Anodenmaterials beeinflusst, da die großen Partikel (über 100 nm) die Volumenänderung relativ vergrößern und den elektrischen Kontakt verschlechtern. Im LixSi-Projekt wurden verschiedene Kohlenstoffe als Beschichtungsmaterialien berücksichtigt (Siehe Tabelle 2). Nano-Graphit wurde ausgewählt, weil es eine kugelförmige Morphologie zur Beschichtung besitzt und einen günstigen SEI-Film auf den Si-Partikeln bildet. Der verwendete Nano-Graphit war elektrochemisch aktiv.

50-70nm Siliziumpartikel wurden mit 3-4 nm Graphitpulver beschichtet und anschließend unter Argon bei 400°C 5h thermisch behandelt, wobei 1,53% Massenverlust zu beobachten waren (Siehe DTA/TG in Abb. 5), was der Oxidation der Gelatine entspricht. Mit HR-TEM Bild und EELS-Analyse (siehe Abb. 5) wurde nachgewiesen, dass sich eine 3-4nm dicke Si-O Schicht auf den Si-Partikeln gebildet hatte.



² ITO: 95 Gew.% In₂O₃ + 5 Gew.% SnO₂

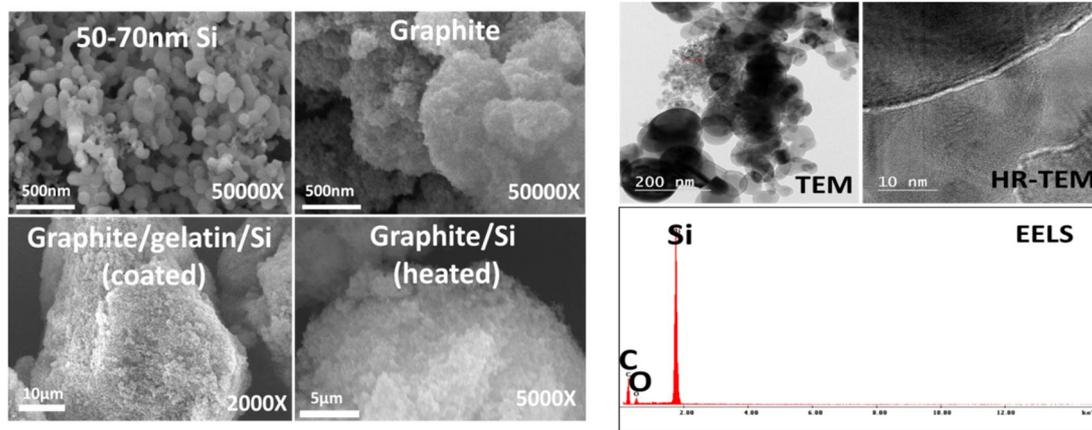


Abbildung 5: DTA/TG thermische Analysekurven der Nano-Graphit/Gelatine/Si Komposit bei 5°C/min, unter Argon, und Raster (links) / Transmission-elektronenmikroskopische Aufnahmen(rechts) des mit n-Graphit beschichteten Siliziums vor und nach der Beschichtung, Elektronenenergieverlustspektroskopie (=eng. EELS).

Präparation der Kohlenstoff-Silizium Komposite: poröses Siliziumpulver

Die porösen Si-Pulver wurden von AP-2 (PLUS) geliefert. Nach der Röntgenmessung (AP5, TUW) mittels Kleinwinkelstreuung wurde eine Partikelgröße von 36-62nm errechnet. Die Morphologie des porösen Pulvers war kugelförmig, geeignet für die SIK-Beschichtung. Die Beschichtungsprozessparameter des Referenzsiliziums wurden für das poröse Siliziumpulver adaptiert. Abb. 6 zeigt REM-Bilder von den homogen mit n-Graphit beschichteten porösen Siliziumpartikeln. Auch die TEM Bilder zeigen, dass sich eine dünne Kohlenstoffschicht auf den porösen Si-Partikeln gebildet hat.

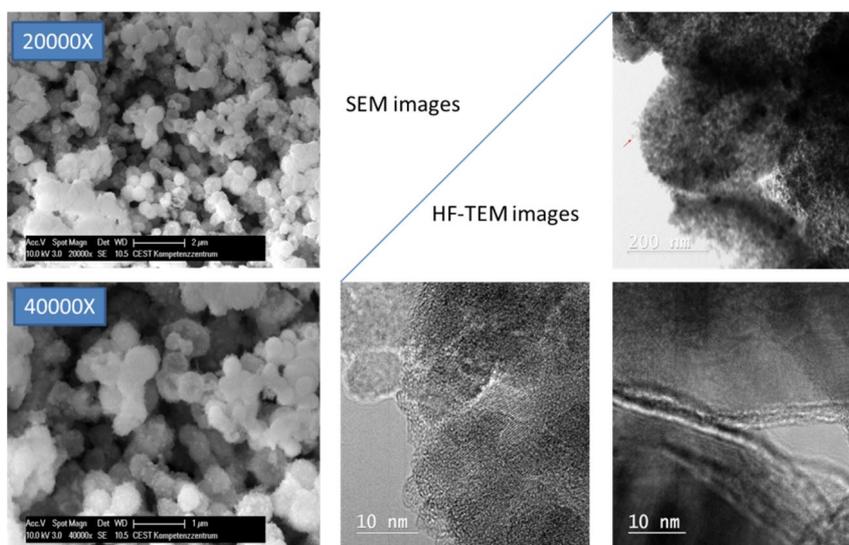


Abbildung 6: Raster- / Transmission-elektronenmikroskopische Aufnahmen der mit n-Graphit beschichteten porösen Siliziumproben.

Präparation der Nanometalloxid-Silizium- Komposite: 50-70nm Siliziumpulver

In diesem AP3 wurde versucht, mit den nanoskaligen Metalloxiden das Silizium zu beschichten und so dessen Zyklenverhalten zu verbessern. Abb. 7 zeigt REM- Aufnahmen, (a) TiO_2/Si , (b) $In(OH)_3/Si$, (c) ITO/Si , an denen sichtbar wird, dass die Beschichtungsprozesse sehr erfolgreich verliefen. Um die optimale Erhitzungstemperatur auszuwählen, wurde die thermische Analyse von den beschichteten Si-Kompositen mittels DTA/TG und in-situ Hochtemperatur Röntgenanalyse durchgeführt (siehe Abb. 7,8). Die Entstehung der neuen Zwischenphasen wurde insbesondere mittels *in-situ*- Hochtemperatur-Röntgenanalyse mitverfolgt. Bei $620^\circ C$ traten exotherme Peaks bei zwei Arten von beschichtetem Silizium (mit TiO_2 bzw. ITO) auf. Das deutet darauf hin, dass sich eine neue Phase zwischen Silizium und jeweiligen Beschichtungsmaterialien gebildet hat. Dementsprechend wurde die Erhitzungstemperatur von $500^\circ C$ (2 Std.) / $800^\circ C$ (5 Std.) gewählt.

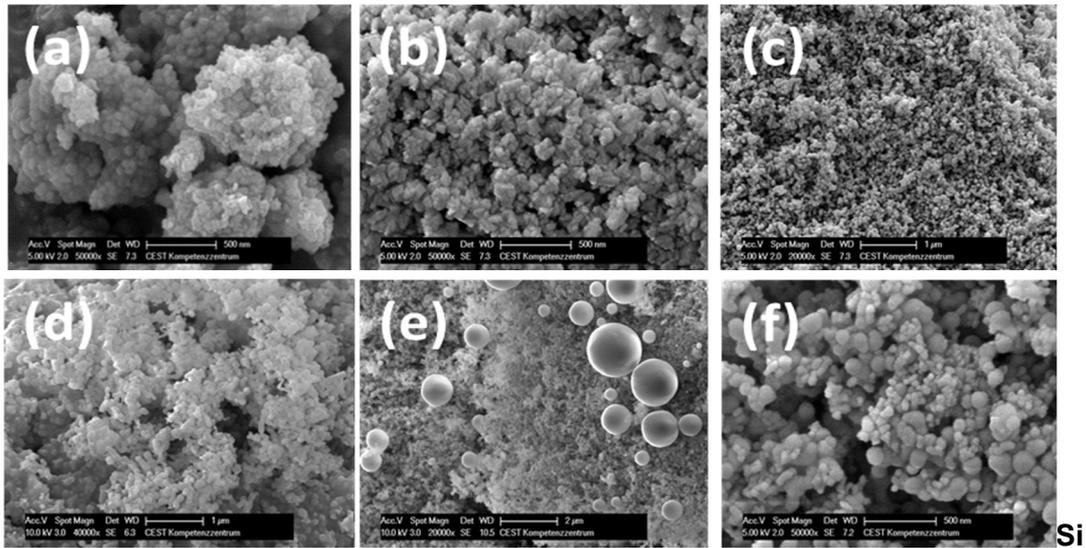


Abbildung 7: Raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen, der mit den nanoskaligen Metalloxiden beschichteten Siliziummaterialien vor/nach der thermischen Behandlung; TiO_2/Si (a, d), $In(OH)_3/Si$ (b,e), ITO/Si (c,f).

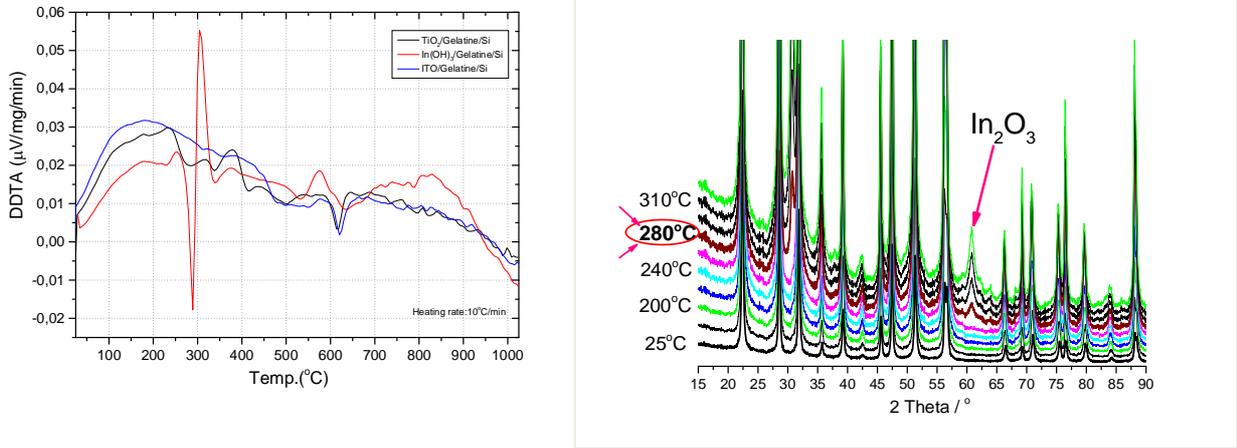


Abbildung 8: DTA/TG Kurven ($5^\circ C/min$, Argon) der mit drei nanoskaligen Metalloxiden beschichteten Silizium Kompositen (links) und in-situ-Hochtemperatur-Röntgenanalyse von $In(OH)_3/Gelatine/Silizium$ Komposite bei der Erhitzung unter Argon (rechts).

Im Fall von $\text{In}(\text{OH})_3/\text{Si}$ wurde der Schmelzpeak für Indiumhydroxid bereits bei 300°C angezeigt. Im REM-Bild (Abb. 7, e) sind die glatten Kugeln des Indium(III)-oxid (In_2O_3) zu sehen; $2\text{In}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Eine in-situ-HT-Röntgenanalyse (Abb. 8, rechts) zeigt, dass das Pulver bei 280°C von $\text{In}(\text{OH})_3$ zu In_2O_3 reduziert wurde. $\text{In}(\text{OH})_3/\text{Gelatine}/\text{Si}$ wurde zuerst bei 300°C (2 Std.) und anschließend bei 720°C (5 Std.) thermisch behandelt.

2.4.3 Qualitative/quantitative Phasenanalyse basierend auf Diffraktionsmessungen und Paarverteilungs-Analyse zur Bestimmung der lokalen atomaren Anordnung

Die bisherigen Arbeiten im Projekt waren neben der begleitenden Charakterisierung von Proben aus dem WP2 gekennzeichnet von der Erarbeitung von Messstrategien und Datenkorrekturen zur lokalen strukturellen Charakterisierung basierend auf den Proben des Projektes. Gleichzeitig wurden die zur Verfügung gestellten Proben bezüglich klassischer Strukturklassifizierung analysiert. Nachdem im vorliegenden Projekt im Wesentlichen nanokristalline Pulver untersucht wurden, war der Vergleich gerade bezüglich der klassischen Kristallitgrößen-Bestimmung im Vergleich zur angewendeten Paarverteilungsanalyse heranzuziehen. Die Anwendung der klassischen Rietveldmethoden wurde für die gemittelte Strukturbestimmung mittels Analyse der scharfen Braggreflexe entwickelt. Strukturen mit abnehmender räumlicher Ausdehnung sowie abnehmendem Ordnungsgrad, wie sie hier vorliegen, zeigen zum Teil sehr stark verbreiterte Beugungsphänomene, die mit den klassischen Methoden nur mit stark erhöhtem Aufwand oder nicht mehr interpretierbar sind (Abb.10, links). Die Messungen für alle weiterhin vorgestellten Daten wurden am Empyrean Diffraktometer der Fa. PANalytical B.V. (Abb. 9, rechts) unter Verwendung von Silberstrahlung erhalten. Wie erwartet hat sich die klassische Kristallitgrößen- Bestimmung als schwierig erwiesen, da der dabei zugrunde gelegte Formfaktor nicht bekannt ist. Dies hat zur Folge, dass die Größenangabe mit hohen Fehlerangaben zu versehen ist. Abbildung 10 zeigt die klassische Auswertung mittels Rietveldmethode unter Anwendung der Scherrer-Formel [1].

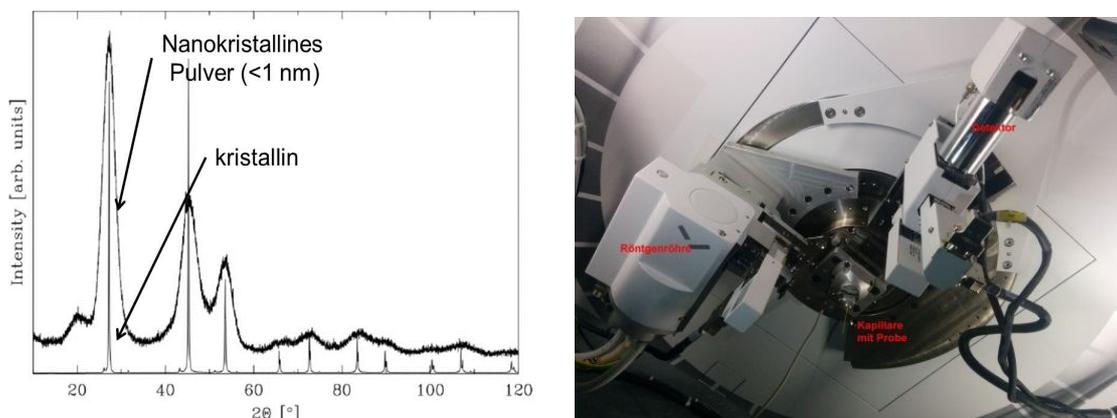


Abbildung. 9: Vergleich einer Röntgendiffraktions-Messung an polykristallinen und nanokristallinen Zinkselenid (links) [2] und Messapparatur Empyrean der Fa. PANalytical (rechts) zur Anfertigung der Pulverbeugungs-Aufnahmen im Projekt.

Tabelle 3: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen bezüglich der Kristallitgrößenbestimmung nach der Scherrer Formel für die gemessenen Reinsubstanzen.

Probe	Datenbank Pdf# ^(*) 01-077-2110	Datenbank Pdf# ^(*) 00-006-0416	Datenbank Pdf# ^(*) 01-073-1738	Datenbank Pdf# ^(*) 01-085-1338
	Si 70nm Fd-3m	In₂O₃ la-3	TiO₂ I4₁/amd	Si/In(OH)₃ I-3m
	Kristallitgröße Gemittelt, nm	Kristallitgröße, nm	Kristallitgröße, nm	Kristallitgröße, nm
Kristallitgröße gemittelt/nm	53	46	17	26

(*) Datenbank Powder Diffraction File, ICDD, 2015.

Der große Fehler zeigt sich sehr deutlich beim Vergleich der Ergebnisse für die Si- Partikelgrößen in Tabelle 3 und 4. Bei den Si-Partikeln handelt es sich um kommerziell hergestellte Partikel mit einer gemittelten Größe von 70 nm laut Herstellerangaben. Die Proben wurden seitens des Projektpartners AIT zur Charakterisierung zur Verfügung gestellt. Die hier dargestellten Ergebnisse weisen einen Streufaktor von bis zu 30 nm auf. An den beschichteten Si- Partikeln mit 70 nm wurden basierend auf Thermographieanalysen in-situ Hochtemperaturmessungen für die Proben Si/In₂O₃, Si/TiO₂ und Si/In(OH)₃ in der Hochtemperaturkammer (AntonPaar HTK1200) an Luft durchgeführt. Die Temperaturschritte wurden angepasst an die Beobachtungen der Thermographiekurven, d.h. die Temperaturschritte wurden in kleineren Intervallen im Bereich von Steigungsänderungen in den Kurven gewählt. Dabei konnten die Thermographiebeobachtungen bestätigt werden.

Tabelle 4: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen bezüglich der Kristallitgrößenbestimmung nach der Scherrer- Formel für die gemessenen beschichteten Si-Partikel.

	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4
Si/In₂O₃ Kristallitgröße nm	Si 39	In₂O₃ 32	-	-
Si/In(OH)₃ Kristallitgröße nm	Si 72	In(OH)₃ 34		
Si/TiO₂ Kristallitgröße nm	Si 36	TiO₂ 12	SiO₂ n.b. ⁽¹⁾	
Si/Cu- Gel	Si 39	Cu Pdf# 01-085-1326 27	Cu₂O Pdf# 00-005-0667 13	CuO Pdf# 00-048-1548 n.b. ⁽¹⁾

(1)n.b.: Nicht bestimmbar; zu wenig Reflexe im Diffraktogramm sichtbar

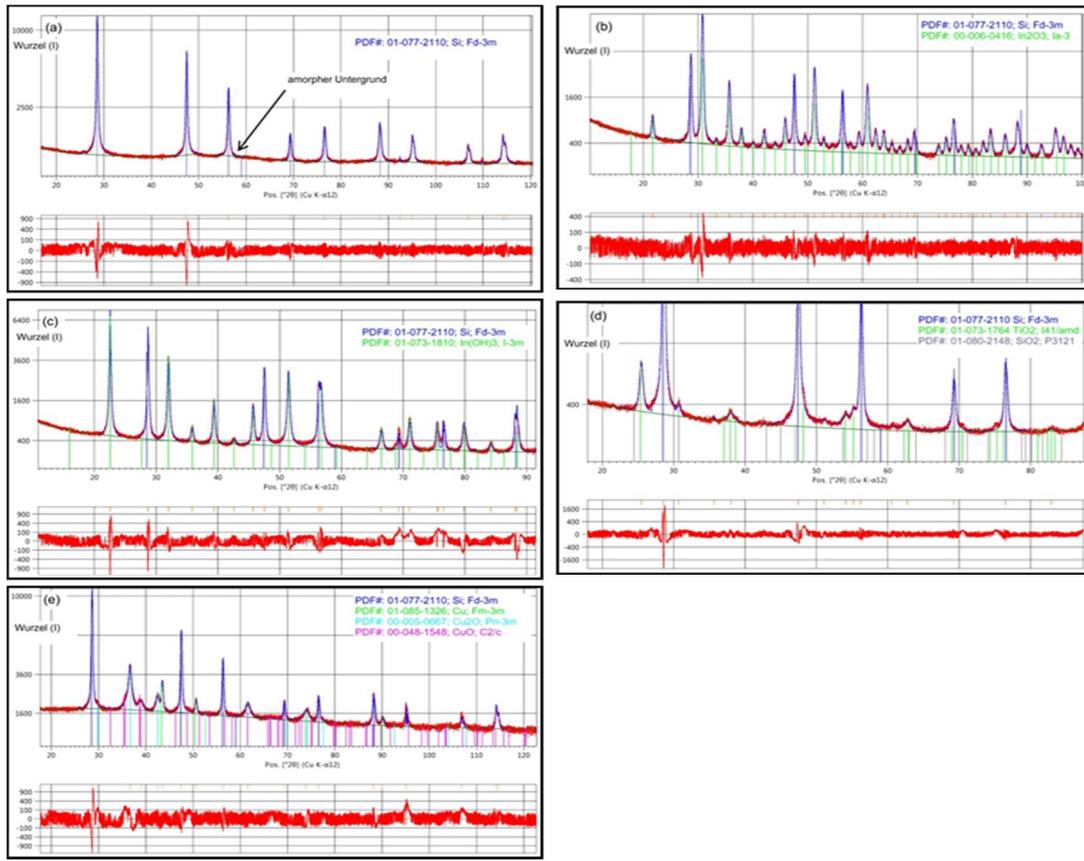


Abbildung. 10: (a-e) zeigt die Rietveldanpassungen der kommerziellen Si 70nm Partikel mit und ohne Beschichtung. (a) reines Si, (b) Si70nm/In₂O₃, (c) Si70nm/In(OH)₃, (d) Si70nm/TiO₂, (e) Si70nm/Cu gel.

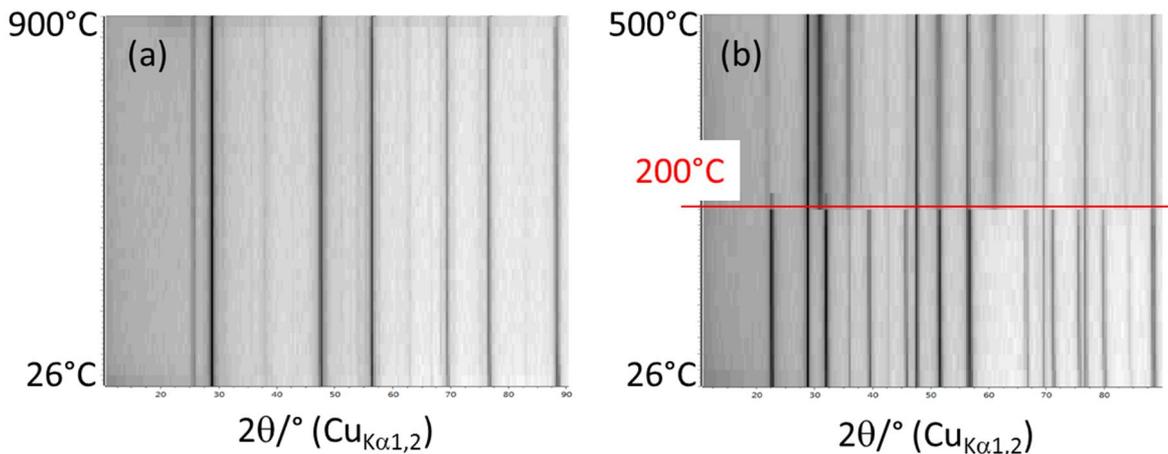


Abbildung. 11: Temperatur-Konturdiagramme für die die Proben Si/TiO₂ (a) und Si/In(OH)₃ (b); die x-Achse stellt den gemessenen 2θ Bereich, die y-Achse die einzelnen Diagramme gestapelt für die gemessenen Temperaturen dar. Die Graustufen stellen den Logarithmus der gemessenen Intensitäten dar.

Für die Proben Si/In₂O₃, Si/TiO₂ konnten im gesamten gewählten Temperaturbereich keine Umwandlungen oder Veränderungen der Mikrostruktur festgestellt werden, wohingegen für die Probe Si/In(OH)₃ eine Phasenänderung zu In₂O₃ im Bereich um 200°C beobachtet werden konnte (Abb. 11). Gleichzeitig konnten einige Reflexe SiO₂ (PDF#01-082-0513, RGP4₁2₁2) zugeordnet werden, d.h. hier lag eine Oxidierung der Si- Partikel vor. Mittels der Analyse von Dämpfungsfaktoren bei der Paarverteilungsanalyse wurde ein Verfahren verifiziert, die Schwierigkeiten der Kristallitgrößenbestimmung mittels klassischer Rietveldmethode zu umgehen. Ein Maß für die Dämpfung stellt der Parameter B (r) dar. B (r) ist definiert:

$$B(r) = e^{-\frac{(r Q_{damp})^2}{2}}$$

Da die Mehrphasenanalyse mittels der Anpassung der Paarverteilungsfunktion aufgrund der Komplexität der Anpassung derzeit noch nicht abgeschlossen ist, wird die prinzipielle Anwendbarkeit der Methodik anhand von einphasigen Si-Nanopartikelproben, die innerhalb des Projektes synthetisiert wurden, gezeigt. Der Mitarbeiter innerhalb des Projektes, Herr Philipp Hans, ist derzeit zu einem mehrmonatigen Auslandsaufenthalt in einer Kooperationsgruppe des XRC (Prof. R.B. Neder, Universität Erlangen), um dort die Methodik zu erweitern. Erste Ergebnisse zeigen vielversprechende Ergebnisse, deren Reproduzierbarkeit allerdings erst verifiziert werden muss.

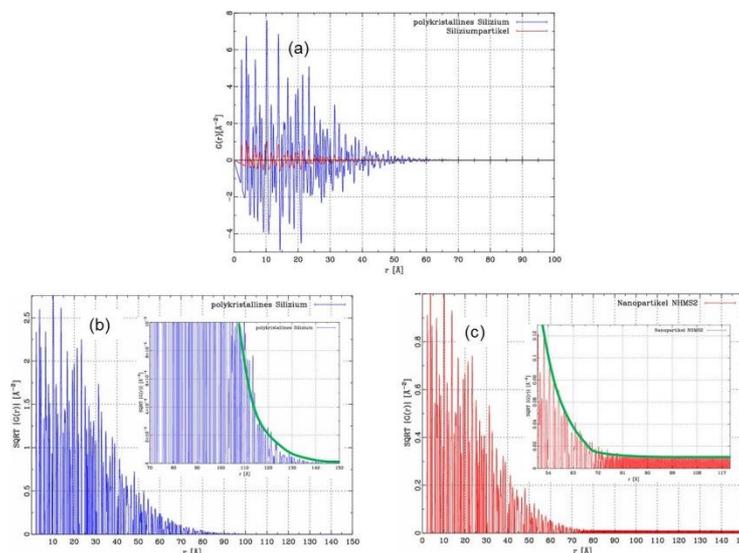


Abbildung. 12: (a) Vergleich der PDF einer polykristallinen Si-Pulverprobe (NIST Standard) mit einer im Projekt hergestellten nanokristallinen Probe (NHMS2). (b) PDF der polykristallinen Si-Pulverprobe; (c) PDF der nanokristallinen Si-Probe NHMS; die Intensitäten in Abb. 5(a) und 5(b) sind als Wurzel(I) dargestellt, um den Abfall der Intensitäten in Abhängigkeit des Abstandes und damit den Dämpfungsfaktor herauszuarbeiten.

Abb.12 zeigt den Vergleich zwischen einer polykristallinen Si-Pulverprobe (NIST Standard) und einer im Projekt hergestellten nanokristallinen Si- Probe (NHMS2). Das Ergebnis der Auswertung stellt ein Wert

dar, der die maximale Ausdehnung eines Kristalliten entsprechend der kohärent streuenden Bereiche angibt. Der Dämpfungsfaktor für den Silizium- Standard- $Q_{damp(Si)}$ liegt bei extrapoliert 350 \AA , $Q_{damp(nanoSi)}$ bei 60 \AA . Beide Ergebnisse passen sehr gut zu den Werten, die für den Standard bzw. das polykristalline Silizium laut Hersteller angegeben wurden. Tabelle 5 zeigt die Auswertungen von Proben, die innerhalb des Projektes synthetisiert wurden, Abb. 6 zeigt die gefitteten Paarverteilungsfunktionen für diese Substanzen. Als Basis für die Anpassungen wurde von einer kristallinen Si- Struktur ausgegangen. Beginnend mit dem Standard (Abb. 13 (a)) wurden die Dämpfungsfaktoren der Daten ermittelt.

Tabelle 5: Ergebnisse der Verfeinerungen der Paarverteilungsfunktionen bezüglich der Kristallitgrößen für einige im Projekt hergestellte Si- Nanopartikel. Der Fehler für die angegebenen Kristallitgrößen liegt bei ca. 1%.

Name	Si50 Partikeldurchmesser lt. Hersteller 50 nm	RaSi2	NHMS1	NHSM3	NHM3
Kristallit-größe /nm	42	35	62	54	36

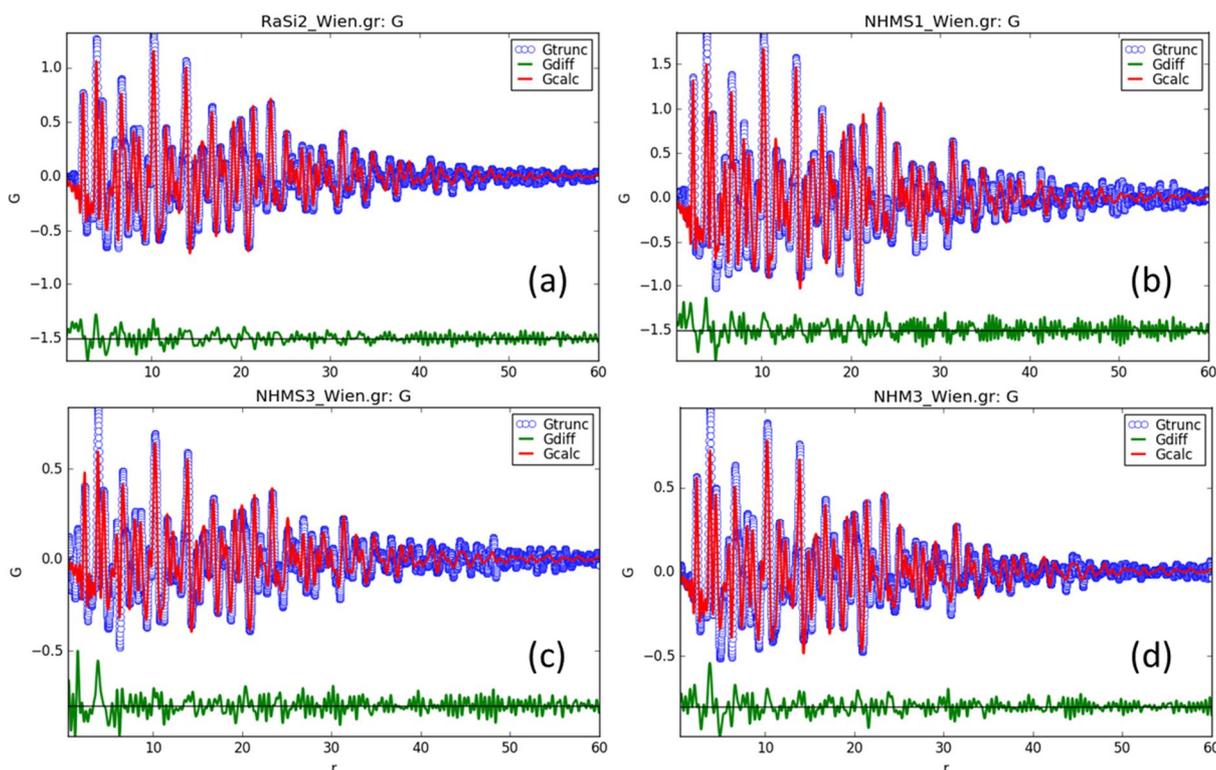


Abbildung 13: Ergebnisse der Verfeinerung der Paarverteilungsfunktionen bezüglich der Kristallitgröße für (a) Si (50 nm) Partikel, (b) Probe NHMS1 –Si Partikel, (c) Probe NHMS3 – Si-Partikel, (d) Probe NHM3 – Si- Partikel.

Die ermittelten Parameter wurden bei den anderen Proben (Abb. 13 (b,c,d)) konstant gehalten und dann zunächst eine Verfeinerung durchgeführt, bei der die Skalierungsfaktoren von PDF und chemischer Phase, thermische Auslenkungsparameter unter Beachtung von Symmetriebedingungen, und ein

Faktor, der die korrelierten Bewegungen berücksichtigt, eingerechnet wurden. Die Gitterparameter wurden verfeinert. Im Folgenden wurden diese festgehalten und ein Parameter, der die Einhüllende eines sphärischen Partikels beschreibt, verfeinert. Die Ergebnisse für die untersuchten Partikel sind in Tabelle 5 aufgelistet. Vergleicht man den Wert der Si Testprobe (Si50) mit 50 nm Partikelgröße laut Hersteller mit dem Ergebnis aus den Verfeinerungen der Paarverteilungsfunktionen, so kann man innerhalb der Fehlergrenze eine sehr gute Übereinstimmung festhalten. Die Si50 Probe wurde zum Vergleich nochmals mittels Kleinwinkelstreuung (SAXS: Small Angle X-ray Scattering) bei dem Kooperationspartner des XRC, der Gruppe um Prof. Herwig Peterlik des Physikalischen Instituts an der Universität Wien, analysiert. Bei dieser Methode wird das Röntgenlicht an den Außenflächen der Partikel gestreut. Wenn die Partikel im Mittel gleich geformt sind und die Partikelgrößen mit einer bestimmten Verteilung vorliegen, so können aus dem Kleinwinkelbereich des Beugungsbildes mittels einfacher Modelle Informationen bezüglich der Form und der Größe der Partikel gewonnen werden. Es stellte sich im vorliegenden Fall allerdings heraus, dass die Partikelgrößenbereiche der Si50 über dem erreichbaren Analysebereich für das dortige Kleinwinkelgerät liegen. Die Analyse ergab mit einem breiten Streubereich eine mittlere Partikelgröße von 60 ± 20 nm. Leider konnte aus diesem Grund auf diese Analyseverfahren für die zu untersuchenden Partikel innerhalb des Projektes nicht zurückgegriffen werden.

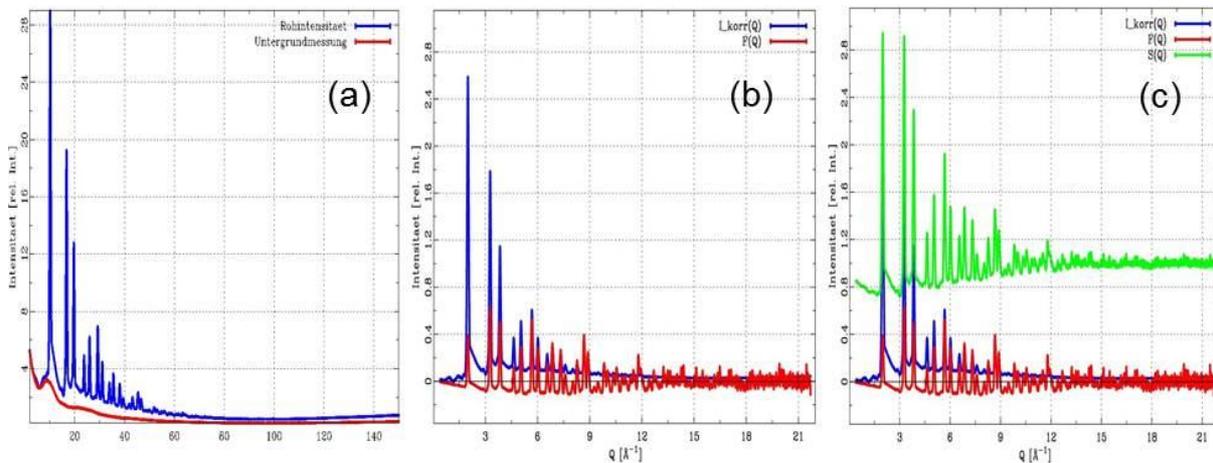


Abbildung 14: (a) Vergleich der Rohintensität einer Messung an einem NIST-Siliziumstandards mit dem der Messung an einem leeren Probenkontainer (hier Quarzkapillare); (b) nach Absorptionskorrektur, Elimination des Einflusses der Probengeometrie, Lorentzkorrektur und Polarisierungseffekte; (c) nach Korrektur aller beugungsunabhängiger Phänomene.

Die im Projekt angewendete Methode zur lokalen Strukturbestimmung, die Paarverteilungsfunktionsanalyse (PDF), basiert mathematisch auf der Fouriertransformation von Beugungsdaten (hier Pulverbeugungsdaten). Daraus erhält man die radiale Abstandsverteilung aller Abstände in der atomaren Anordnung. Dabei berücksichtigt man neben den Intensitäten der scharfen Beugungsreflexe auch diejenige Streuung, die außerhalb der Braggreflexe liegt. Folglich erfordert die Analyse eine genaue Datenkorrektur bezüglich des Untergrundes der Messdaten. Dazu gehören die Korrektur bezüglich der parasitären Streuung von Gerät und Probenhalter, eine Korrektur der Einflüsse der Beugungsmethodik und eine Normierung bezüglich der Dichte des Materials. Die Erarbeitung dieser

Korrektur für die im Projekt vorliegenden Proben stellte daher einen wesentlichen Schritt dar. Abb.14 zeigt die Rohintensität einer Messung im Vergleich zur Leermessung des Probencontainers (hier Quarzkapillare) und in der Folge die einzelnen Korrekturschritte. In der Abb. 15 ist eine berechnete PDF für eine polykristalline Si- Probe mit der Anpassung im Realraum basierend auf einer idealen Struktur in der Raumgruppe $Fd3m$ und dem Gitterparameter $a = 5.4205 \text{ \AA}$. Die Anwendbarkeit der Methodik auf die hier untersuchten Proben wird in Abbildung 16 anhand einer lithiierten Probe ($NHLi_2Si_2$, $NHLi_4Si_4$) dargestellt. Die Abb. 16 (a, b) zeigen jeweils die Ergebnisse für die Rietveldverfeinerungen der beiden Proben bezüglich der Phasenzuordnung. Für beide Phasen konnte das theoretische Strukturmodell von $Li_{12}Si_7$ die beobachteten Braggreflexe sehr gut beschreiben. Darüber hinaus können für beide Substanzen breite Modulationen im Untergrund beobachtet werden, was für einen nicht unerheblichen röntgenamorphen Anteil der beiden Phasen spricht. Zwar kann unter Anwendung spezieller Standardmessungen aus den Rietveldverfeinerungen der amorphe Anteil berechnet werden, bezüglich der lokalen Anordnung innerhalb der amorphen Phase kann allerdings keine Aussage getroffen werden. Simulationen unter Berücksichtigung des amorphen Anteils werden gerade weitergeführt (siehe Kapitel 1.1).

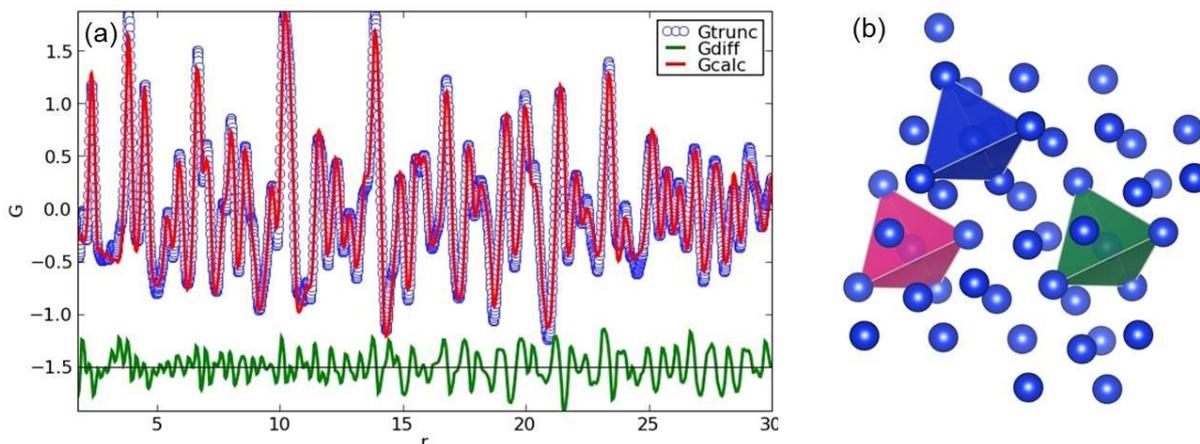


Abbildung. 15: (a) Gerechnete PDF (blaue Symbole) einer Messung an polykristallinem NIST-Standard Si ($a = 5.4205 \text{ \AA}$; Raumgruppe $Fm3m$) mit der Anpassung im Realraum (rote Linie) basierend auf einem Modell der idealen atomaren Anordnung mit einem Si-Atom auf $x=y=z=0$.

Eine weitere wesentliche Aufgabe des Projektes stellte die Entwicklung einer elektrochemischen in-situ Zelle auf dem Instrument dar. Zunächst wurde eine Adaption einer für in-situ-Elektrochemie entwickelte Zelle für Spektroskopie- Anwendungen vorgenommen. Ein Problem stellte hier der Winkelbereich unterhalb von 30° in 2θ dar, der für den Zellaufbau im Original nicht erreichbar gewesen wäre. Damit ist eine Phasenanalytik erheblich erschwert, da Reflexe aus diesem Winkelbereich nicht herangezogen werden können für die Analyse. Eine Verwendung für hochenergetischere Strahlung wie Molybdän oder Silber, wie sie für die Defektstrukturanalyse verwendet wird, wäre nicht möglich, da für diese Strahlung die Hauptreflexe gerade in diesem Winkelbereich liegen. Darüber hinaus wurde bei den ersten Testmessungen an Zellaufbauten festgestellt, dass die standardmäßig verwendete Röntgenenergie von 8 keV (Cu) die Materialien der Zelle nicht durchdringen und daher keine reflektierte Strahlung den Detektor erreichen kann.

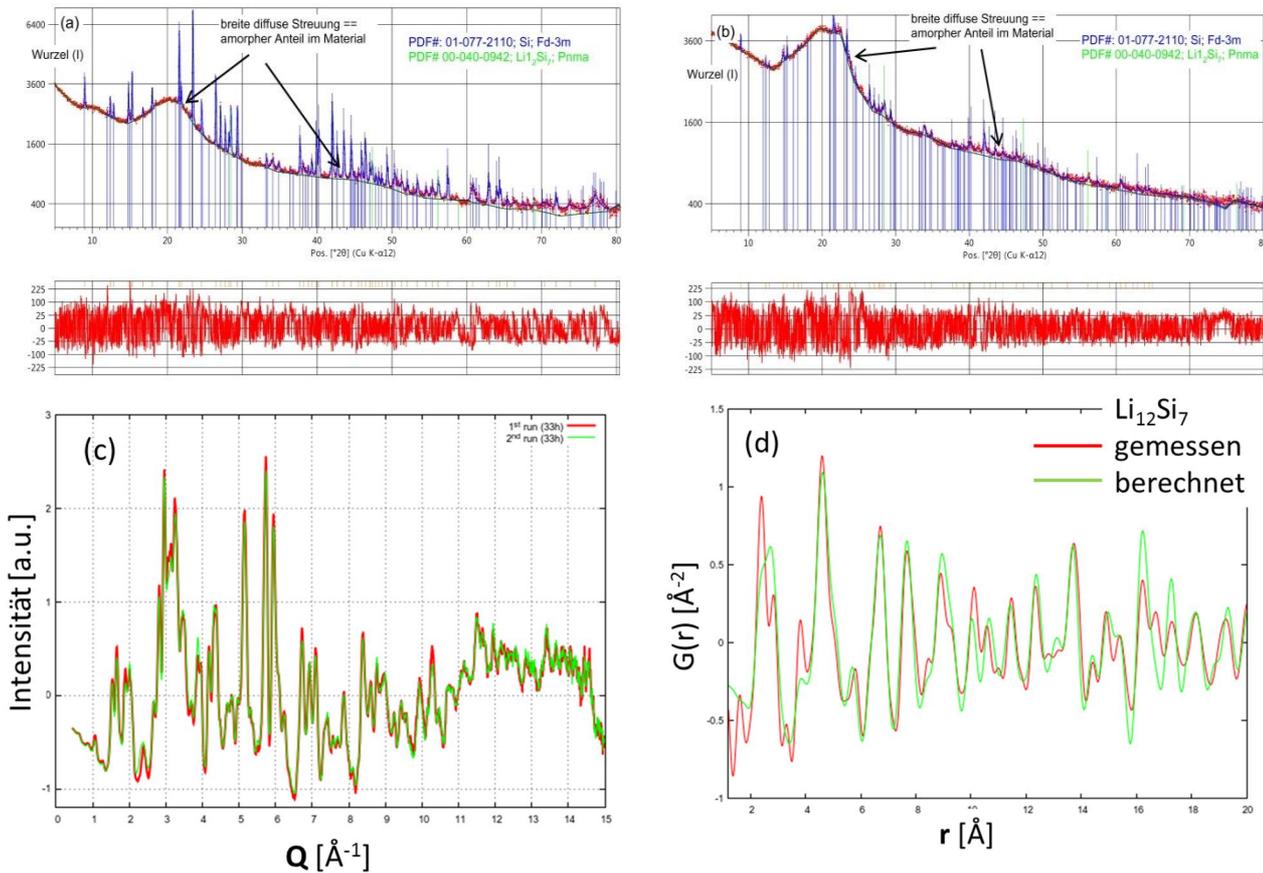


Abbildung 16: Ergebnisse der Phasenanalyse an den beiden Proben lithiierten Proben NHLiSi₂ (a) und NHLiSi₄ (b) vom Projektpartner PLUS. Die beobachteten Reflexe der beiden Proben können der orthorhombischen Phase Li₁₂Si₇ zugeordnet werden; (c) normierter Strukturfaktor nach Durchführung aller Korrekturen für die PDF Berechnung. Die beiden Messungen im Abstand von ca. 30h weisen Abweichungen auf. Vermutlich fand während der Messung eine Oxidation der Probe statt; (d) zeigt die berechnete Paarverteilungsanalyse und die zugehörige Verfeinerung unter Verwendung des Strukturmodells für Li₁₂Si₇.

Eine Verwendung von Mo- oder Ag- Strahlung ist für die Messungen hier also unumgänglich. Die Adaption der Zelle wurde derart durchgeführt, dass der Deckel der Zelle im Bereich für den einfallenden und ausfallenden Röntgenstrahl eine Aussparung erhalten hat. Dadurch musste die Dichtung des Deckels gegenüber der Reaktionszelle ebenfalls neu konstruiert und in der Werkstatt angefertigt werden. Parallel dazu wurde eine universell einsetzbare Knopfzellenhalterung für den im Projekt beschafften Knopfzellenbausatz konstruiert und gefertigt. Abb. 17 (a, b) zeigt die fertiggestellte Halterung mit den Anschlüssen.

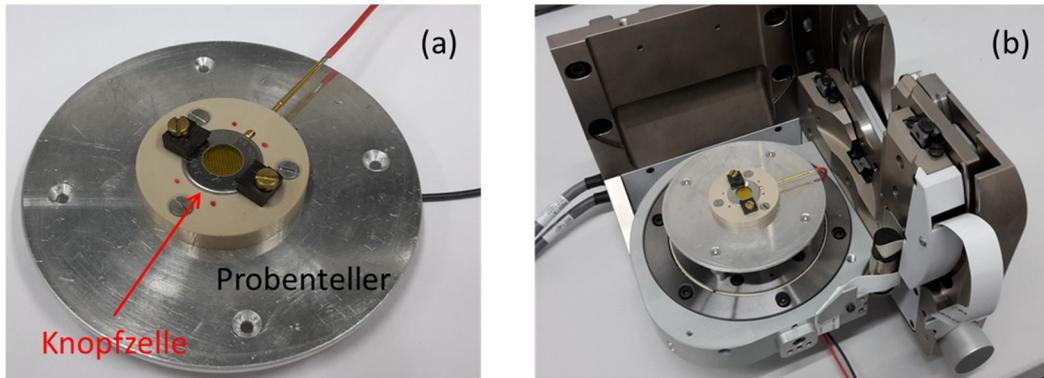


Abbildung. 17: (a) Knopfzellenhalterung mit elektrischen Anschlüssen für die in-situ elektrochemischen Versuche am Diffraktometer; (b) Knopfzellenhalterung auf dem Probenstisch des Diffraktometers montiert.

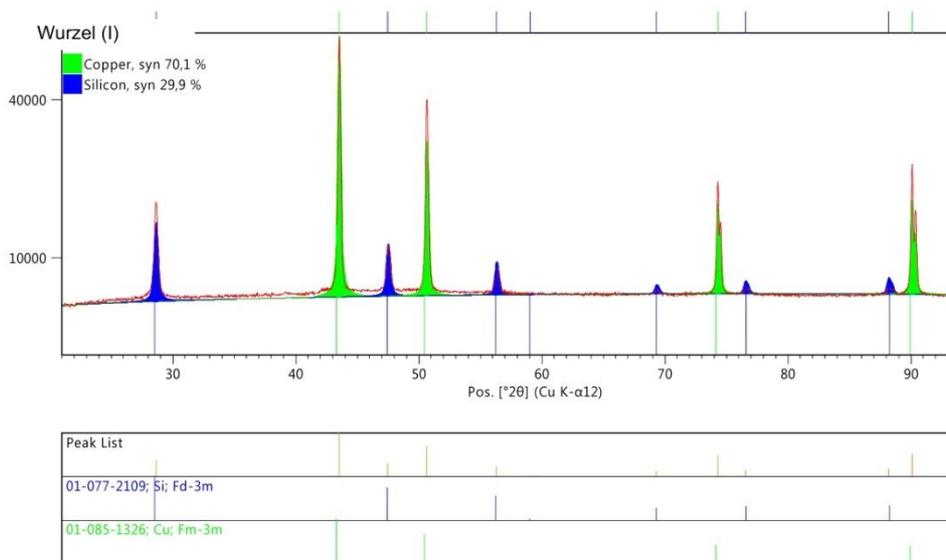


Abbildung. 18: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von der Cu-Folie zusammen mit den nanokristallinen Si Partikeln.

Für die Vorbereitung der in-situ Messungen wurden die einzelnen Aufbaukomponenten einer Zelle gemessen, um eine Intensitätsabschätzung zu bekommen für die zu untersuchenden Si-Partikel. Dazu wurden verschiedene Partikel zusammen mit einem möglichen Stromsammeler (Cu-Folie), die auf einem Si-Einkristall der Orientierung [711] montiert war, vermessen. Nachdem zur Auswertung das Kupfersignal abgezogen werden muss, wurde zuerst geprüft, ob evtl. eine Texturierung innerhalb der Kupferfolie vorliegt. Sollte dies der Fall sein, wäre eine Untergrundkorrektur erheblich erschwert. Die Ergebnisse der Texturanalyse zeigten, dass die vom Projektpartner zur Verfügung gestellten Cu-Folien im Vergleich zu handelsüblichen Folien kaum Textureffekte aufwiesen. Die Vermessungen der verschiedenen Si-Nanopartikel auf der Cu-Folie zeigten, dass diese neben dem sehr starken Signal des Kupfers noch deutlich nachweisbar sind (Abb. 18), d.h. dieser Aufbau ist für eine Messung im Prinzip

verwendbar. Weiterhin wurden Testmessungen an verschiedenen röntgendurchlässigen Kaptonfolien, die zur Abdeckung der Zelle dienen, durchgeführt. Auch diese Information wurde benötigt, um die Untergrundkorrekturen durchführen zu können. Die Ergebnisse zeigen, dass für die hier betrachteten Folien unterschiedlicher Hersteller und Typen keine nennenswerten Unterschiede festgestellt werden konnten. Nach den Testmessungen am XRC wurden die Zellen ans AIT verbracht, um dort die Messungen an realen Systemen durchzuführen.

2.4.4 Aufklärung von Struktur/Elektrochemie-Reaktionen der Elektrode

Nachfolgend sind die wichtigsten im Projekt eingesetzten analytischen Verfahren gelistet, durch deren Einsatz die Struktur/Eigenschaftsrelationen der entwickelten Elektroden aufgeklärt wurden.

Focused Ion Beam Analytik (FIB)

Hochporöse Si-Elektroden zeigen hohe Ladekapazitäten und eine hohe Zyklenstabilität. Diese im Nanometerbereich porösen Si-Elektroden-Strukturen unterliegen, wie schon erwähnt, starken Volumensänderungen während der Lithierung und DeLithierung im Zuge der Lade- und Entladevorgänge. Ein Teil des Arbeitspaketes 4 waren Focused Ion Beam Untersuchungen, die es ermöglichten, quantitativ die Porenstruktur der Elektrodenmaterialien zu bestimmen (und damit besser zu verstehen) sowie die Gesamtporosität und die Partikelgrößenverteilung der im Arbeitspaket 2 synthetisierten Materialien zu untersuchen. Damit war es möglich, eine Beziehung zwischen der Struktur des verwendeten Elektrodenmaterials und der Leistungsfähigkeit der Batterie herzustellen sowie im Allgemeinen Reaktionen an porösen Festkörperoberflächen zu untersuchen. Die Analysen wurden am CEST auf einem Quanta 200, 3D von FEI ausgestattet mit einer Ga^{*} Ionenquelle durchgeführt.

Elektrochemische Charakterisierung der Elektroden

Die Untersuchung elektrochemischer Reaktionen an Elektroden/Elektrolytgrenzflächen ist eine komplexe Materie und bedarf verschiedenster elektrochemischer Untersuchungsmethoden, um ein vollständiges Bild der Vorgänge an den Grenzflächen und an den Festkörpern erhalten zu können. Ein vielversprechender Ansatz ist dabei die Messung von Gleichgewichtsströmen als Funktion des angelegten Potentials und Vergleich der erhaltenen experimentellen Kurven mit den für alle möglichen Mechanismen theoretisch errechneten. Zusätzliche Informationen über das untersuchte System lieferten zykelvoltammetrische Messungen, elektrochemische Impedanzmessungen sowie die Bestimmung des Li-Diffusionskoeffizienten im Elektrodenmaterial mittels der „Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT)“.

a) Zyklische Voltammetrie (CV)

Mittels der CV ist es möglich Änderungen der ablaufenden Reaktionen sowie des Reduktions-/Oxidationszustands der Elektrodenmaterialien in Abhängigkeit vom Potentialvorschub zu bestimmen. Dies wird experimentell mittels eines drei-Elektroden- Aufbaus mit Potentialvorschub im mV/Minute-Bereich durchgeführt. Durch die zeitabhängige Analyse der erhaltenen Voltammogramme in Abhängigkeit von der Scan-Rate ist es möglich das Zusammenspiel der an der Signalgebung beteiligten Reaktionen aufzuklären. Auch kann so der Einfluss von Adsorptionsvorgängen, Diffusionsvorgängen

und gekoppelten homogenen chemischen Reaktionen analysiert und damit wertvolle Hinweise auf den Reaktionsmechanismus gewonnen werden.

b) Elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur Untersuchung von Ionentransportvorgängen in Festkörpern. Es ist eine quasistationäre elektrochemische Untersuchungsmethode, bei der an das zu untersuchende elektrochemische System ein sinusförmiges Anregungssignal (Eingangssignal) mit hinreichend kleiner Amplitude angelegt wird. Dabei antwortet das System ebenfalls mit einem sinusförmigen Ausgangssignal mit derselben Frequenz, aber unterschiedlicher Amplitude und Phase. Aus dem Verhältnis zwischen Anregungssignal und Systemantwort wird die komplexe Impedanz des Systems berechnet. Aus den erhaltenen Spektren können gegebenenfalls Rückschlüsse auf (elektrische) Transportmechanismen sowie die Beweglichkeit von Ladungsträgern gezogen werden. Die Messungen werden als 3-Elektroden Aufbau durchgeführt, wobei Li als Gegen- und Referenzelektrode verwendet wird.

c) Galvanostatic intermittent titration technique (GITT)

Mittels GITT kann die Thermodynamik an der Si-Elektrode als Funktion des Li-Gehalts bestimmt werden. GITT ist eine experimentelle Standardmethode zur Messung des Li-Ionen- Transports in Li-Batterien während der verschiedenen Lade- und Entladezyklen. Bei GITT- Messungen wird mittels eines Galvanostaten ein konstanter Strom für eine gewisse Zeit aufgezwungen und anschließend im open circuit das entsprechende (Gleichgewichts)Potential als Funktion der Zeit gemessen.

2.5 Aufbau der Arbeit

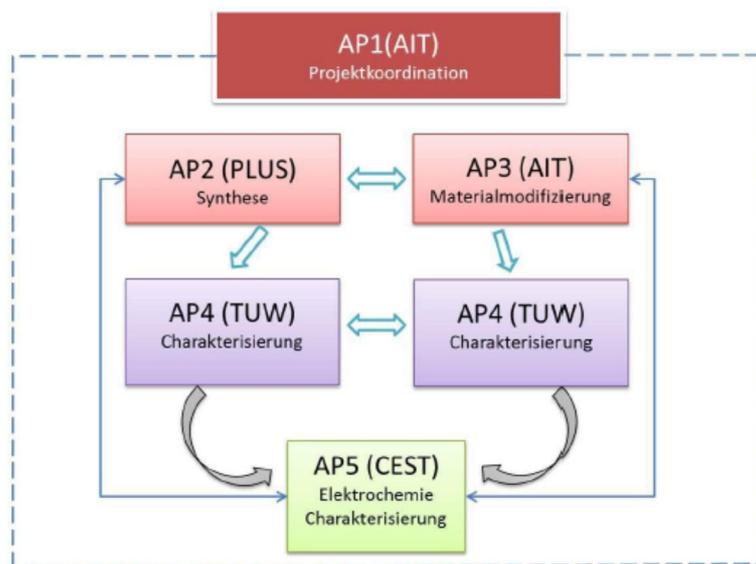


Abbildung 19: Methodenblockdiagramm – Synergien innerhalb des LixSi-Projektes.

Das LixSi-Projekt bestand aus 5 Arbeitspaketen (Abb. 19). Die Materialsynthese erfolgte unter der Leitung der Paris-Lodron- Universität Salzburg (PLUS). Für die Oberflächenmodifizierung und die Herstellung von Si- Kompositen war das Austrian Institute of Technology (AIT) zuständig. Die Experten der Technischen Universität Wien (TUW) und des CEST Kompetenzzentrums für elektrochemische Oberflächentechnologie GmbH (CEST) setzten ihre umfassenden Kompetenzen bei der Phasenanalyse, beim Studium des Lithierungsmechanismus sowie der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und bei der detaillierten elektrochemischen Untersuchung und Charakterisierung ein.

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Synthese von Li-Si Legierungen und porösen nanoskaligen Si-Pulvern(Paris-Lodron-Universität Salzburg)

Herstellung von neuartigen Anodenmaterialien und –architekturen auf der Basis von hochporösem bzw. nanoskaligem Silizium über chemische Reduktion von Siliziumdioxid, sowie Entwicklung von Legierungsverfahren zu phasenreinen LixSi unter Erhalt der Nanostrukturierung des Si-Vorläufermaterials. Durch das spezifische Design von SiO₂-Strukturen wurden Templatstrukturen generiert, die durch eine pseudomorphe Umsetzung mittels Reduktion Zugang zu maßgeschneiderten Siliziumpartikeln lieferten (Partikelgröße, Partikelvernetzung, spezifische Oberflächen, Kristallinität). Die so hergestellten Si-Partikel wurden in einem weiteren Reaktionsschritt über chemische Legierungsverfahren gezielt zu LixSi-Legierungen umgesetzt, die durch die Präinsertion von Lithium eine deutlich erhöhte Stabilität bei der elektrochemischen Zyklisierung zeigen sollten (kleinere Volumenausdehnung, niedrigerer Kapazitätsverlust).

- Gezielte Herstellung von SiO₂-Templatstrukturen mit variabler Netzwerkstruktur durch Sol-Gel Prozesse
- Pseudomorphe Gasphasenreaktionen durch Reduktion analog zu folgender Reaktionsgleichung:
$$\text{SiO}_2 + 2 \text{Mg} \rightarrow \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{MgO}$$
- Screening
- Einsatz von chemischen Legierungsverfahren (thermochemisch) zu definierten phasenreinen LixSi Lithiumsiliciden.

3.2 Oberflächenmodifikation von Si-basierten Materialien (AIT Austrian Institute of Technology)

Die Ziele waren: (1) Beschichtung von Si-Nanostrukturen mit Kohlenstoff, (2) Beschichtung von Si-Nanostrukturen mit Metalloxiden. Die Hauptmotivation für die Beschichtung von Si-Nanostrukturen mit Kohlenstoff in den Porenkanälen ist eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials und somit eine positive Beeinflussung der Kinetik der ablaufenden elektrochemischen Prozesse beim Li- Ein- bzw. Ausbau im Kompositmaterial. Nano-Metalloxide unterstützten zusätzlich die Bildung des SEI-Films

(solid-electrolyte interphase) und trugen zur chemischen Stabilität des Elektrodenmaterials bei. Die Beschichtungsmethode ist „Substrat-Induzierte Koagulation“ (SIK).

3.3 Physikalisch-chemische Charakterisierung (Technische Universität Wien)

Die Parametrisierung des Herstellungsprozesses zu überwachen, zu korrigieren bzw. zu bestätigen stellte ein wesentliches Ziel dieses Arbeitspaketes dar. Weiterhin sollte durch die wechselseitige Charakterisierung der elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften der Prozess der Lithiierung auf lokaler atomarer Ebene verstanden werden. Die dynamischen Abläufe wurden im Rahmen von in-situ Experimenten aufgeklärt. Die Phasenanalytik und Charakterisierung der hergestellten Si-Komposite stellte eine zentrale Aufgabe im Projekt dar, da die atomare Anordnung und Mikrostruktur einen wesentlichen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften haben. Da Lithierungs-Prozesse mit Diffusionsvorgängen verbunden sind, die von der lokalen Ordnung/Unordnung von Atomen bestimmt sind, ist speziell die Kenntnis der lokalen atomaren Anordnung in den Si-Kompositen von besonderem Interesse. Daher wurden neben der Bestimmung der gemittelten Struktur und Untersuchungen begleitend zum Herstellungsprozess spezielle Mess- bzw. Auswertungsmethoden zur Aufklärung der lokalen Struktur eingesetzt. Im Einzelnen gab es:

- Röntgen-Diffraktionsmethoden zur strukturellen Charakterisierung begleitend zum Herstellungsprozess;
- Analyse der lokalen Struktur zur Aufklärung der Fehlordnungsstruktur innerhalb der Phasen;
- Elektrochemische Charakterisierung; In-situ Diffraktionsuntersuchungen im Mikrometermaßstab zur Korrelation der strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften.

3.4 Elektrochemische Untersuchungen (CEST Kompetenzzentrum für Elektrochemische Oberflächentechnologie GmbH)

Dieses Arbeitspaket umfasste zwei Punkte.

(1) Identifizierung der grundlegenden elektrochemischen Kenndaten (Elektrolyt + Anode).

Unter den in LIB stattfindenden Nebenreaktionen ist zum einen die Elektrolytdegradation ein wichtiger Prozess für die Ausbildung des SEI (Feststoff-Elektrolyt-Interface) und zum anderen bilden sich während des Betriebes an den Elektroden neue Phasen, welche sich negativ auf Leistungsdaten auswirken können. Des Weiteren zeigen die Batteriematerialien der nächsten Generation, wie auch das in diesem Projekt untersuchte Silizium (neben der erwünschten höheren Kapazität und Zellspannung) Degradationserscheinungen, welche durch hohe Volumenänderungen während des Lade/Entladeprozesses induziert werden. Dies führt zu einem Verlust an aktiver Masse durch Partikelbildung und folglich zu einem Kapazitätsverlust. Durch das erlangte Verständnis der stattfindenden Nebenprozesse können Lösungsansätze zur Stabilisierung des Feststoff-Elektrolyt-Interface erarbeitet werden. Zusätzlich wurden zu dem Schwerpunkt dieses Arbeitspaketes (Identifizierung und Verständnis der Grenzflächenprozesse) weitere Parameter, wie die Partikelform, die

Elektrolytzusammensetzung, Bindemittel, Additive und das aktive Material selbst untersucht und optimiert.

(2) Assemblierung und elektrochemische Charakterisierung von Knopfzellen

Der Fokus im Arbeitspaket 5.2 lag auf der für die in-situ Charakterisierung notwendigen Assemblierung der elektrochemischen Zelle. Mit dieser konnten dann die elektrochemischen in-situ Charakterisierungen von Si-basierten Anoden und die Simulation von Lade- und Entladeprozessen in der Lithiumionenbatterie durchgeführt werden. Für die Optimierung des SEI wurden für jede Anodenvariation verschiedene Elektrolyt- und Additivsysteme untersucht. Das Ziel im AP 5 war zum einen die Assemblierung einer Knopfzelle für die elektrochemischen Untersuchungen in Lithiumionenbatteriesystemen. Zum anderen lag der Schwerpunkt in der Optimierung des Anoden-Elektrolyt-Interface. Dazu wurden geeignete Si-basierte Anoden, verschiedene Additive und Elektrolytzusammensetzungen mittels elektrochemischer Charakterisierungsmethoden untersucht, z.B. mit Elektrochemischer Impedanzspektroskopie, GITT und Zyklovoltammetrie.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

4.1 Synthese des porösen Siliziums

Im Projektzeitraum war es ein zentrales Ziel der Forschungsarbeiten an der Universität Salzburg (PLUS) mittels magnesiothermischer Reduktion aus nanoskaligem, porösem amorphem SiO_2 unter bestmöglichem Strukturverlust Silizium zu synthetisieren [3]. Die Idee war, durch ein dreidimensionales Porennetzwerk die Volumenausdehnung bei der Lithiuminsertion in das Material zu kompensieren und so auch die mechanische Stabilität während des Zyklisierens zu erhöhen.

Als Silikaquellen wurden dabei die gut zugänglichen mesoporösen M41S Phasen MCM-41 und SBA-15 [4 5], unporöse, aber nanoskalige SiO_2 Rundpartikel aus dem Stöberprozess [6] und hierarchisch-strukturierte meso- und makroporöse SiO_2 -Monolithen [7] eingesetzt. Alle Silica-Quellen wurden zunächst in Salzburg hergestellt und im Detail bezüglich ihrer porösen Struktur untersucht. Die Proben wurden so gewählt, dass zum einen ein unporöses Material (Stöberpartikel), bei dem die Reaktion mit dem gasförmigen Magnesium nur auf der äußeren Oberfläche (ca. $70 \text{ m}^2/\text{g}$) stattfinden kann, untersucht wird, aber auch poröse Proben, die sich in der Zugänglichkeit und Größe des Porensystems unterscheiden. Während für die ebenfalls sphärischen MCM-41 Phasen Porengrößen mit 2D-hexagonaler Anordnung von ca. 4 nm bei einer spezifischen Oberfläche von ca. $850 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt wurden, zeigt das ebenfalls mesoporöse, aber stäbchenförmige SBA-15 eine Oberfläche von ca. $750 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine monomodale Porenradienverteilung von ca. 8 nm. Um die Diffusionsproblematik in den porösen Proben zu vermindern, wurden alternativ noch makroporöse Silica-Proben eingesetzt, die aus einem zellulären, makroporösen Netzwerk (1-2 μm Durchmesser der Poren) bestehend aus 2D hexagonalen Packungen von stäbchenförmigen Zylinderporen mit einem Durchmesser von ca. 8 nm in einer amorphen SiO_2 -Matrix (ca. $900 \text{ m}^2/\text{g}$) aufgebaut sind (Abb. 20). In Abb. 20 sind ebenfalls rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von exemplarischen Beispielen mit SiO_2 -Stöberpartikeln

sowie den hierarchisch strukturierten Silica- Monolithen vor und nach der magnesiothermischen Reduktion abgebildet (Abbildung 1) [8].

Die magnesiothermische Reduktion wurde im Detail bzgl. der Einflussnahme von Prozessvariablen wie z.B. Temperatur, Haltezeiten, Aufheizraten, etc. untersucht. Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass in allen Fällen die Umsetzung zu Silicium über das magnesiothermische Verfahren gelingt, allerdings die Prozessvariablen einen starken Einfluss auf die finale Silicium- Struktur besitzen. In Abbildung 20 ist klar zu erkennen, dass der Erhalt der makroskopischen Morphologie in allen Fällen sehr gut gelingt. So werden Si-Partikel von ca. 100 nm Durchmesser nach der Reduktion erhalten und auch im Fall des meso-/makroporösen Netzwerkes ist dieses noch klar zu erkennen.

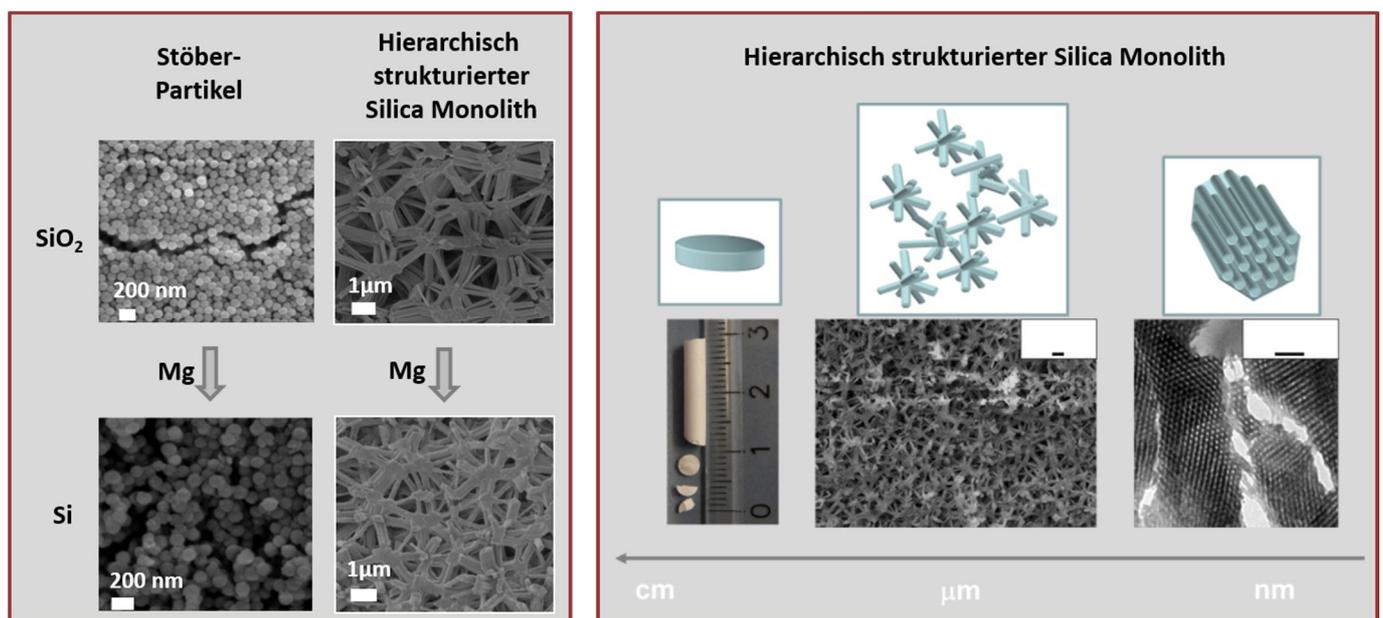


Abbildung 20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stöberpartikeln und hierarchisch strukturierten Silica Monolithen (links) in ihrer Umsetzung zu Silizium. Die monolithische meso-/makroporöse Struktur mit zellulärem makroporösen Netzwerk (REM Aufnahme) und dem hochorganisierten Mesoporensystem (TEM Aufnahme) (rechts).

Alle nach der magnesiothermischen Reduktion erhaltenen Proben sind mesoporös und zeigen hohe spezifische Oberflächen. Insgesamt konnte im Rahmen des Projektes ein sehr gutes Verständnis entwickelt werden, wie die Prozessparameter während des Reduktionsprozesses die finale Netzwerkstruktur beeinflussen und somit ein detailliertes Verständnis für die Synthese-Struktur-Korrelationen aufgebaut werden. Ein Problem, das bei der Synthese allerdings immer wieder auftrat, war der hohe exotherme Charakter der magnesiothermischen Reduktion. Es wurden verschiedenste Maßnahmen getroffen, um die entstehende Wärme gezielt abzufangen. Als praktikabel hat sich der Einsatz von sogenannten Moderatoren in der Synthesemischung erwiesen (NaCl oder MgO) [9]. Damit und in einer Änderung des experimentellen Aufbaus war ein Scale-Up möglich, das es zumindest erlaubt eine Menge von bis zu 3g Substanz in einem Reduktionsvorgang herzustellen. Leider ist dies erst ganz zum Projektende gelungen und trotz der Erfolge bzgl. des Scale-Ups bleibt dieser Punkt auch für

zukünftige Arbeiten kritisch. Es wird für weiterführende Arbeiten in diesem Bereich notwendig sein, die Reduktionsöfen genau auf das Problem der Wärmeabfuhr anzupassen.

Im zweiten Teil des Projektes sollten diese so hergestellten, mesoporösen und nanoskaligen Si-Partikel mit Lithium präliithiert werden, um so intermetallische Li_xSi Phasen herzustellen [10]. Dabei wurden verschiedene Lithierungswege getestet, wobei sich herausgestellt hat, dass ein thermischer Legierungsansatz der direkteste Zugang ist. Der Fokus lag zunächst mit $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ auf einer der stabileren Li_xSi Phasen. Hier ist der Lithiumanteil im Vergleich zu anderen Phasen zwar relativ gering, aber auch dieses Material ist schon luftempfindlich, lässt sich aber im Vergleich zu Phasen mit höheren Lithiumanteilen noch gut charakterisieren und verarbeiten. Es ist im Rahmen des Projektes gelungen einen neuen Zugang zu phasenreinem $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ zu entwickeln. Verändert man die stöchiometrische Zusammensetzung des neuen Legierungsprozesses, so lassen sich auch andere intermetallische Li_xSi Phasen herstellen, wie z.B. Li_7Si_3 , die allerdings bisher noch nicht phasenrein gewonnen werden konnten. Alle diese Materialien zeigen sich wie erwartet sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

4.2 Elektrochemische Charakterisierung der Silizium-basierten Elektrode

4.2.1 Poröses Silizium

Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zeigen, dass das poröse Si-Pulver, das von Universität Salzburg hergestellt wurde, eine kugelförmige Morphologie mit höckerigen Partikeln aufweist. Das Si-Pulver wies eine materialtypische, hohe Kristallinität auf (Abb. 22, TEM Bild). Die Elektrode wurde mit der Elektrodenformulierung von 70% AM (Aktivmaterial), 16% BM (Bindemittel: Carboxymethylcellulose) und 14% CM (Leitmittel, Ruß) auf Kupferfolie (10µm Dicke) präpariert. Nach Trocknung und Pressen der Elektrode wurde eine Knopfzelle (CR2032) in der Glovebox unter Schutzatmosphäre (Argon mit 0,01ppm O_2 und 0,01ppm H_2O) zusammengebaut. Die Testzelle war eine Halbzelle und bestand aus Li-Folie (ø16mm, 0,06 mm Dicke), Freudenberg- Separator (Polypropylen, ø18mm, 3lagig) und Elektrolyt.

Das Cyklovoltammogramm (CV) des reinen porösen Siliziums (Abb. 21) machte ersichtlich, dass die Lithierung und die DeLithierung in Silizium ordnungsgemäß abgelaufen waren, da ein Lithierungsspeak von 0,19V und zwei DeLithierungsspeaks von 0,32V und 0,51V aufgezeichnet wurden. Bei 0,71V wurde Elektrolyt reduziert, wobei sich einmalig ein Schutzfilm (SEI, Solid Electrolyte Interphase) bildete. Ab dem dritten Zyklus wurde die Si-Elektrode stabilisiert. Abb. 21 (Zyklustest) zeigt, dass der initiale Kapazitätsverlust im Referenzelektrolyten 1M LiPF_6 in EC+DMC (1:1) (LP30) wie für diese Zellchemie üblich bei ca. 2/3 lag. Die Kurve der Differenzkapazität (Abb. 22), welche während eines Zyklustests gemessen wurde, zeigte, dass die ausschlaggebende Lithierung bei 0,22V und die DeLithierung bei 0,45V stattfanden. Die Li-Einlagerung im Silizium entsteht bei 0,22V und 0,08V, wobei sich die Phasenwechsel befindet, Kristall-Si → Amorph-Si (0,22V) und Amorph-Si → Kristall-Si (0,08V). Die Li-Auslagerung entsteht leicht bei 0,32V, aber viel mehr bei 0,44V nicht bei 0,52V (Siehe CV-Peaks).

Zwei neue Elektrolyte wurden präpariert; (1) 5-Gew.-% FEC + LP30, (2) 1M LiPF_6 in FEC+DMC(1:1) [11], um den SEI-Film der Elektrode zu modifizieren [12,13]. Diese zwei Elektrolyten zeigten ein unterschiedliches CV-Verhalten. Durch die Elektrolytreduktion bildete der FEC+DMC-basierte Elektrolyt

einen Schichtfilm –mehr als der 5%-FEC-basierte. Der erste DeLithierungspeak ($P_{1_{de}}$) weist auf die Li-Auslagerung an der Oberfläche der lithiierten Siliziumpartikel hin. Im Fall des FEC+DMC-basierten Elektrolyten wurde ein Peak($P_{1_{de}}$) angezeigt, der bei der DeLithierung stark auffällig war. Der Zyklentest zeigt, dass die porösen Si-Zellen, die mit den zwei vorher genannten Elektrolytadditiven getestet wurden, jedoch eine höhere spezifische Kapazität als die Zellen mit dem Referenzelektrolyten (LP30). Besonders der Test mit Elektrolyte von 1M $LiPF_6$ in FEC+DMC (1:1) (rote Farbe) zeigte bessere Ergebnisse in der Kapazitätserhaltung als die mit 5%-FEC+LP30 (blaue Farbe); z.B., bei 51ten Zyklus 398mAh/g(Ref.Elektrolyt) << 729mAh/g (FEC:DMC 1:1). In Abb. 22 (rechts) ist die in-situ elektrochemische Dilatation des porösen Siliziums angezeigt. Beim nicht porösen 50-70nm Siliziumpulver in der Kompositelektrode begann die Dilatation schon ab 1,2V, was einer Lithiierung und Elektrolytreduktion entspricht [14]. Die Volumenänderung entspricht einem stufigen Lithierungsprozess. Die max. Volumenänderung des Komposits betrug ca. 15%. Im Vergleich dazu zeigt das poröse Silizium in der Kompositelektrode eine andere Form der Dilatation, dessen Volumenzunahme nämlich erst ab 0,15V begann und wo die Dilatation bis zu 11% erreichte. Dieses Ergebnis weist nach, dass die Poren des Siliziums die Volumenzunahme beschränken, und zwar in der experimentellen Praxis um ca. 25%.

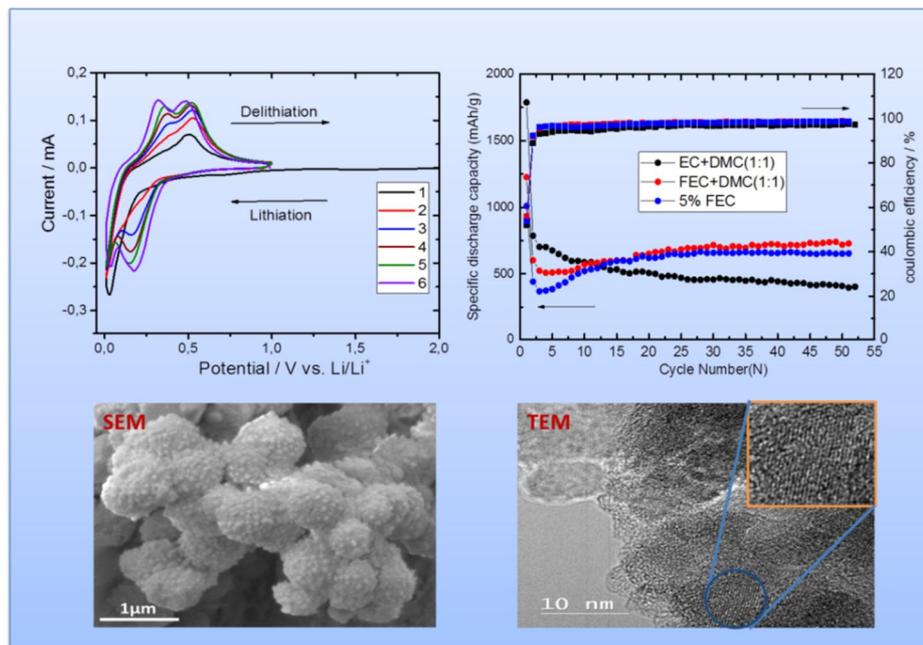


Abbildung 21 : (a) Cyclovoltammogramm (Potentialvorschub: 0,05mV/s), (b) Zyklverhalten von dem porösen Silizium, das in WP2 (PLUS) präpariert wurde, in 1M $LiPF_6$ in EC+DMC (Merck, LP30), 5% FEC+LP30 und 1M $LiPF_6$ in FEC+DMC(1:1); Zyklenplan: erster Zyklus 1x 0,05C, 10mV↔1,0V, Restzyklen 0,1C, 10mV ↔ 1,0V; (c) SEM Bild und (d) TEM Bild.

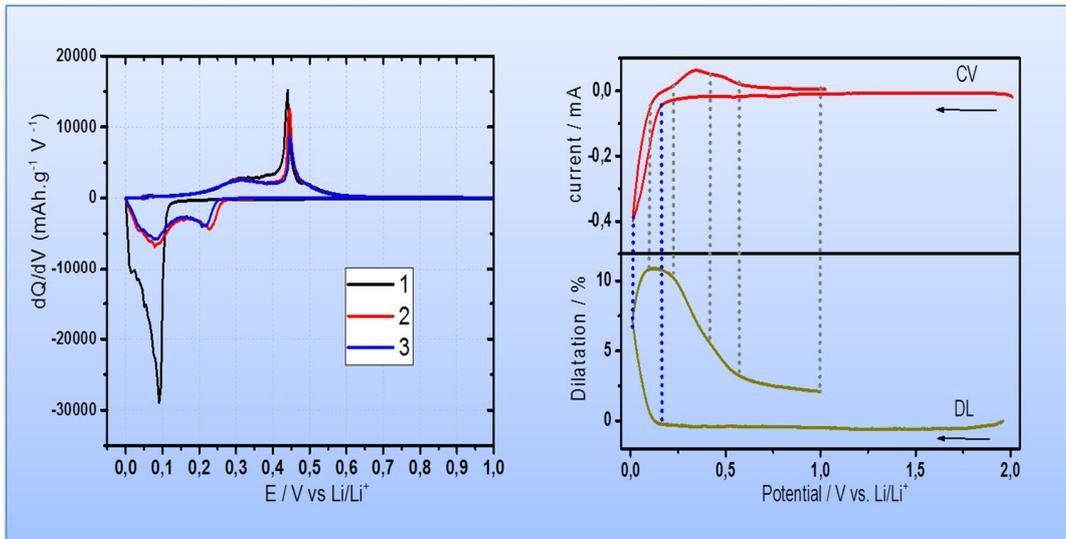


Abbildung 22: (a) Differentialkapazität (dQ/dV), (b) Zyklusverlauf des porösen Siliziums, das in WP2 (PLUS) präpariert wurde, 1M LiPF₆ in EC+DMC (Merck, LP30 12) und (c) In situ elektrochemische Dilatometrie des reinen Siliziums (50-70nm, links) und des porösen Siliziums (rechts) im Elektrolyt von 1M LiPF₆ in EC+DMC(1:1); Testprotokoll lief im Cyclovoltammogramm bei 0,05mA/sec.

4.2.2 Nano-Graphit auf p-Silizium Komposit

Das reine poröse Silizium zeigte einen hohen Kapazitätsverlust bei den Anfangszyklen, denn die große Oberfläche aktivierte die Reduktion des Elektrolyten an die Elektrode und ließ einen relativ dicken Schutzfilm bilden. Mittels Substrat-induzierter Koagulationsmethode wurden Nano-Graphitpartikel an das poröse Silizium abgeschieden. In AP5 wurden verschiedene Elektrolytadditive, wie z.B. ES (Ethylensulfid) und FEC (Fluoroethylencarbonat) berücksichtigt und überprüft. Abb. 24 (oben, links) zeigt die CV-Kurve aus den Versuchen mit der Nano-Graphit/p-Si haltigen Elektrode in 5%FEC-basiertem Elektrolyten. Der erste DeLithierungspeak war höher als der zweite, was zeigt, dass die Lithiummobilität durch die Kohlenstoffbehandlung verbessert wurde. Die Beschichtung hat also die Leitfähigkeit der Elektrode verbessert.

Dieses Ergebnis war identisch mit dem des Zyklentests (siehe Abb. 23, oben rechts). Das Zyklenverhalten der beschichteten Zelle wird mit der Li-Ionenzelle (reines poröses Si) im 5%-FEC-basierten Elektrolyt verglichen. Die anfänglichen 5 Zyklen sind der Vorbereitungsprozess der Elektrode. Ab dem 6. Zyklus beginnt der tatsächliche Zyklentest; 934 mAh/g (reines p-Si, LP30), 763mAh/g (Graphit/p-Si, 5% FEC+LP30). Die Graphit/p-Si Zelle mit dem 5%-FEC+LP30- Elektrolyten erhält die höchste Zellenkapazität von 747 mAh/g (52. Zyklus). In Abb. 24 zeigen die REM-Bilder der Elektrode, dass die kugelförmigen porösen Siliziumpartikel nach dem Zyklentest an Umfang zugenommen haben.

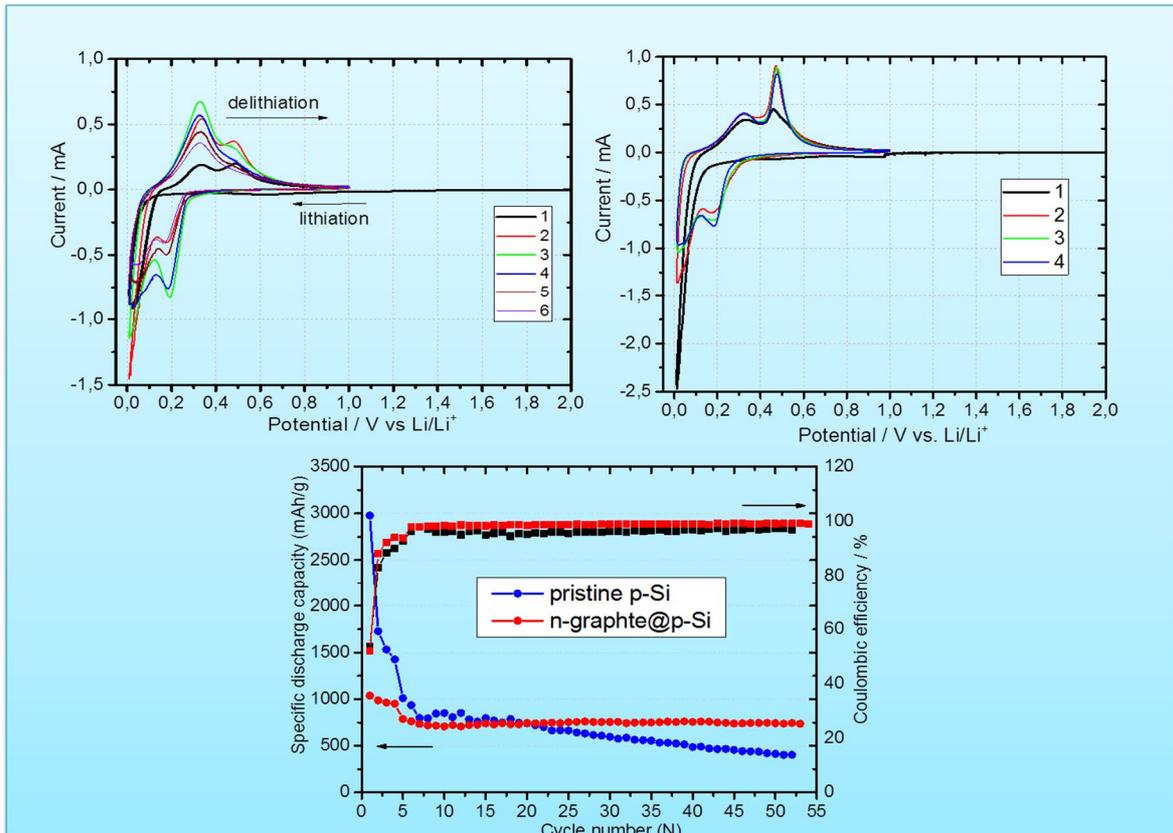


Abbildung 23: (a) Cyclovoltammogramm des porösen Siliziums in 5% FEC + 1M LiPF₆ in EC+DMC(LP30) bei 0,05mV/s; (links) Nano-Grafit auf p-Silizium und (rechts) reines poröses Silizium, (b) Zyklenverhalten von reinem porösem Silizium in LP30 und von n-Grafit auf Si in 5% FEC + 1M LiPF₆ in EC+DMC.

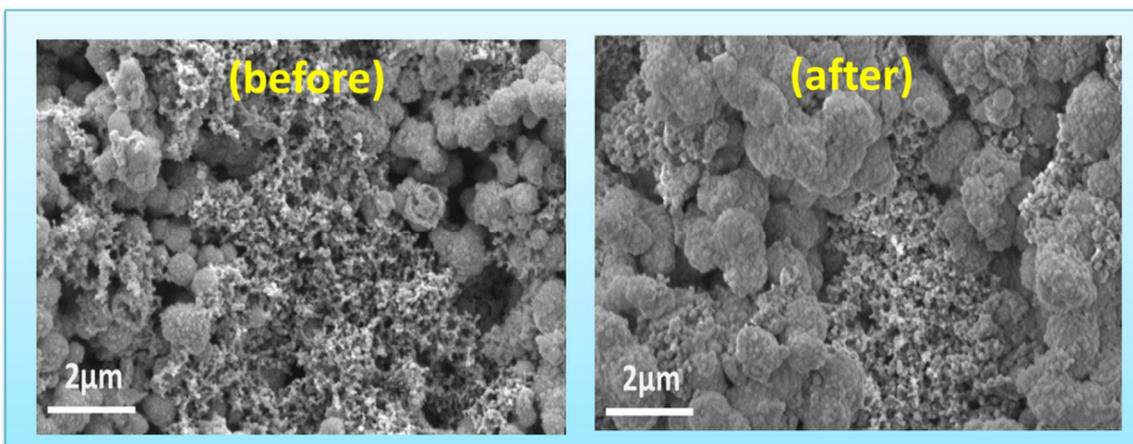


Abbildung 24: REM Bilder der p-Si basierten Elektrode vor/nach dem Zyklentest in 5% FEC + 1M LiPF₆ in EC+DMC(LP30).

4.2.3 Nano-Metalloxid auf Silizium Komposit

In 4.2 wurde die Beschichtungsmethode des Siliziumpulvers mit Nano-TiO₂ gezeigt. Dieser TiO₂-Si Komposit zeigte ein besseres Zyklenverhalten als die Nano-ITO und -In(OH)₃-Si Komposite. In Abb. 25 sind die Cyclovoltammogramme von Nano TiO₂-Si Komposite im Referenzelektrolyten 1M LiPF₆ in EC+DMC(1:1) zu sehen [15]. Das nano-TiO₂ beteiligte sich auch an den Lithierungs/DeLithierungs-Reaktionen (1,74V, Reduktion). Der Zyklentest, der mit einem CC-CV/CC-Testprotokoll (5x 0,05C > 10mV, CV > I=0,005C; 0,05C > 1.0V, anschließend 0,1C, 10mV↔1,0V) durchgeführt wurde, zeigte auf, dass der nano-TiO₂/Si- Komposit die höchste spezifische Kapazität mit einer stabilen Kapazitätserhaltung besitzt; 891mAh/g, 98% coulombische Effizienz.

Dann wurde die Elektrolytzusammensetzung mit einer Zugabe von FEC-Mischung in 1M LiPF₆ in EC+DMC(1:1) geändert (siehe Abb. 25, unten). Die Ergebnisse der C-Ratenfähigkeit sind in Abb. 24 gezeigt. Es ist eindeutig, dass FEC+DMC(1:1)-Elektrolyt im Vergleich zu dem 5%-FEC und dem reinem LP30 Elektrolyten ein besseres Verhalten der Ratenkapazität bringt; ca 400mAh/g (2C, FEC+DMC) gegenüber fast null mAh/g (2C, 5% FEC).

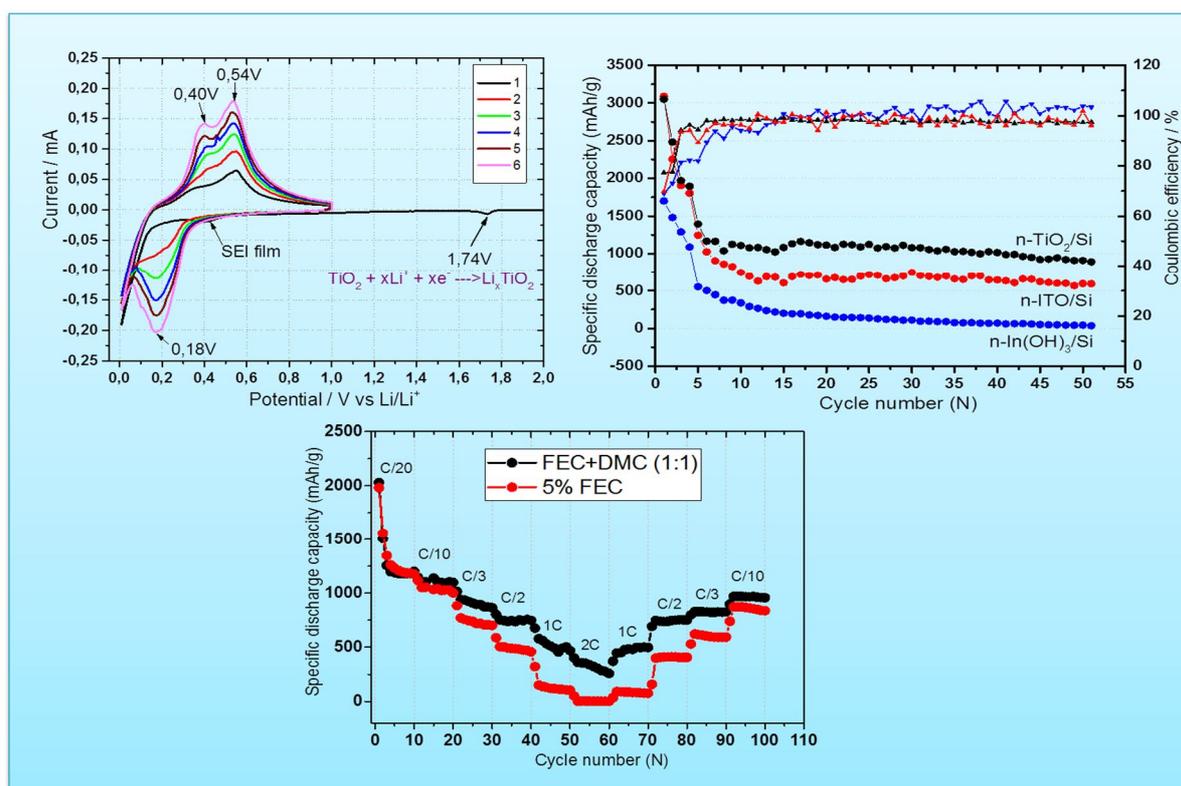


Abbildung 25: (a) Cyclovoltammogramm des n-TiO₂ auf Silizium Komposit in 1M LiPF₆ in EC+DMC(LP30) bei 0,05mV/s, (b) Zyklenverhalten von Metalloxiden auf Silizium Komposit in LP30 und (c) C-Ratenkapazität des n-TiO₂ Silizium Komposit in 1M LiPF₆ in FEC+DMC (Schwarz) und 5% FEC+ LP30 (rot).

5 Ausblick und Empfehlungen

In diesem Grundlagenforschungsprojekt wurden sowohl die nanoskaligen porösen Silizium- als auch die Kohlenstoff-Silizium Komposite, die als das Anodenmaterial in Li-Ionen- Batterien einzusetzen sind, entsprechend den Projektplänen erfolgreich hergestellt.

Das reine poröse Silizium zeigte in Kombination mit 5 Gew.-% FEC + LP30 (1M LiPF₆ in EC+DMC) in einer Halbzelle eine gute Zyklisierbarkeit, abzulesen an der hohen spezifische Kapazität und dem starken C-Ratenretentionverhalten. Es war zu sehen, dass die stressabsorbierende Porenstruktur des Nanokomposit-Siliziums beim ersten Zyklus im Vergleich zu dem Referenz-Silizium (50-70nm) eine geringere Volumenänderung bewirkte. Die Modifizierungsmaßnahme, in der der substrat-induzierte Koagulationsprozess eingesetzt wurde, um den Nano-Graphit-/p-Silizium- Kompositen zu präparieren, war nicht ganz erfolgreich. Aber die Beschichtungsschicht des nanoskaligen TiO₂-Pulvers, die auf dem Referenz-Silizium gebildet wurde, erbrachte eine spezifische Kapazität von ca. 1000 mAh/g besonders im fluorhaltigen Elektrolyten (1M LiPF₆ in FEC+DMC (1:1)).

6 Literaturverzeichnis

1. P. Scherrer: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Göttinger Nachrichten, 1918, Vol. 2, S. 98.
2. Korsunskiy VI, Neder RB, Hofmann A, Dembski S, Graf C, R??hl E. Aspects of the modelling of the radial distribution function for small nanoparticles. *J Appl Crystallogr.* 2007;40(6):975-985. doi:10.1107/S0021889807038174.
3. Banerjee HD, Sen S, Acharya HN. Investigations on the production of silicon from rice husks by the magnesium method. *Mater Sci Eng.* 1982;52(2):173-179. doi:10.1016/0025-5416(82)90046-5.
4. Grün M, Unger KK, Matsumoto A, Tsutsumi K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. *Microporous Mesoporous Mater.* 1999;27(2-3):207-216. doi:10.1016/S1387-1811(98)00255-8.
5. Wang C, Wu H, Chen Z, McDowell MT, Cui Y, Bao Z. Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries. *Nat Chem.* 2013;5(12):1042-1048. doi:10.1038/nchem.1802.
6. Plumer?? N, Ruff A, Speiser B, Feldmann V, Mayer HA. St??ber silica particles as basis for redox modifications: Particle shape, size, polydispersity, and porosity. *J Colloid Interface Sci.* 2012;368(1):208-219. doi:10.1016/j.jcis.2011.10.070.
7. Wang Y, Zhang F, Wang Y, et al. Synthesis of length controllable mesoporous SBA-15 rods. *Mater Chem Phys.* 2009;115(2-3):649-655. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.01.027.
8. Waitzinger M, Elsaesser MS, Berger RJF, Akbarzadeh J, Peterlik H, Hüsing N. Self-supporting hierarchically organized silicon networks via magnesiothermic reduction. *Monatshefte fur Chemie.* 2016;147(2):269-278. doi:10.1007/s00706-015-1611-8.
9. Luo W, Wang X, Meyers C, et al. Efficient fabrication of nanoporous si and Si/Ge enabled by a heat scavenger in magnesiothermic reactions. *Sci Rep.* 2013;3:2222. doi:10.1038/srep02222.
10. Ma R, Liu Y, He Y, Gao M, Pan H. Chemical preinsertion of lithium: An approach to improve the intrinsic capacity retention of bulk Si anodes for li-ion batteries. *J Phys Chem Lett.* 2012;3(23):3555-3558. doi:10.1021/jz301762x.
11. Lin Y-M, Klavetter KC, Abel PR, et al. High performance silicon nanoparticle anode in fluoroethylene carbonate-based electrolyte for Li-ion batteries. *Chem Commun.* 2012;48(58):7268. doi:10.1039/c2cc31712e.
12. Etacheri V, Haik O, Goffer Y, et al. Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire li-ion battery anodes. *Langmuir.* 2012;28(1):965-976.

- doi:10.1021/la203712s.
13. Dalavi S, Guduru P, Lucht BL. Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes. *J Electrochem Soc.* 2012;159(5):A642. doi:10.1149/2.076205jes.
 14. Holzapfel M, Buqa H, Hardwick LJ, et al. Nano silicon for lithium-ion batteries. *Electrochim Acta.* 2006;52(3):973-978. doi:10.1016/j.electacta.2006.06.034.
 15. Jeong G, Kim JG, Park MS, et al. Core-shell structured silicon nanoparticles@TiO₂-x/carbon mesoporous microfiber composite as a safe and high-performance lithium-ion battery anode. *ACS Nano.* 2014;8(3):2977-2985. doi:10.1021/nn500278q.

7 Anhang

8 Kontaktdaten

Dr. Techn Joong-Hee, HAN

Electric Drive Technologies / Mobility Department/ AIT Austrian Institute of Technology

Giefinggasse 2 | 1210 Vienna | Austria

T +43(0)50550-6022 | Mobil +43(664) 815-7887 | F +43(0) 50550-6595

joong-hee.Han@ait.ac.at<mailto:joong-hee.Han@ait.ac.at>| <http://www.ait.ac.at>

Auflistung der weiteren Projekt- bzw. KooperationspartnerInnen Name / Institut oder Unternehmen

Prof. Dr. Nicola Hüsing, Chemie und Physik der Materialien, Paris Lodron Universität Salzburg