

Abschlussbericht
nach NKBF98 zum Projekt

Silizium-Komposit-Anodenmaterialien – Maßgeschneiderte Materialien und Prozesse hinsichtlich Performance und Kosten

Gefördert durch das



Für den Inhalt dieser Veröffentlichung haftet der Autor

Teil II – Eingehende Darstellung

Kurzbezeichnung des Vorhabens SiKo	
Zuwendungsempfänger: VARTA Microbattery GmbH	Förderkennzeichen 03ETE027C
Projektleiter Dr. Nicolas Bucher, Dr. Karin Rettenmaier	Berichtszeitraum 01.06.2020 - 31.12.2023

1. Ausführliche Darstellung der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

1.1 Überblick Arbeiten seitens VMBs in Projekt SiKo

VMB war im Projekt in AP7 (Prozess- und Strukturbewertung in der Elektrodenproduktion und Zelltests), genauer gesagt in UAP7.3 und UAP7.4, tätig. Da die Elektrolytstudien mit C-Si-Kompositelektroden (AUP7.3) eng mit der Bewertung der C-Si-Kompositelektroden in CoinPower-Zellen (UAP7.4) verbunden ist, wird im Folgenden bei der Darstellung und Diskussion der Ergebnisse auf eine Auftrennung in die jeweiligen UAPs verzichtet. Des Weiteren wurde mit den Projektpartnern

abgestimmt, dass VMB die C-Si-Kompositanoden im industrierelevanten Format 18650 statt in CoinPower Zellen testet.

1.2 Vereinbarungen zwischen den Projektpartnern zur Testung der C-Si-Komposite in Zellen

Um eine größtmögliche Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse in unterschiedlichen Formaten zu erreichen, stimmten sich zu Beginn des Projekts das iPAT, SGL und VMB über die C-Si-Kompositanodenrezeptur sowie über den zu verwendenden Referenzelektrolyten ab. Es wurde vereinbart, dass VMB insgesamt drei verschieden hergestellte C-Si-Komposite in Anoden testet. Die Anoden wurden vom iPAT hergestellt und an VMB geliefert. Die Flächenbeladung der Anode wurde mithilfe der Flächenbeladung der Kathode sowie der angestrebten Zellbalancierung festgelegt. Um seitens der Kathode keine weitere Variable zu generieren, lieferte VMB die Kathode für Vollzelltests an das iPAT. Das Spannungsfenster, in dem die Zyklisierung stattfinden soll, wurde mit dem Ziel einer hohen Zellkapazität und einer hohen Zyklenstabilität mit den Projektpartnern (iPAT und SGL) abgestimmt. Es wurde sich auf ein Spannungsfenster von 2.8 V bis 4.2 V geeinigt.

1.3 Überblick über die Zellbauten bei VMB

Insgesamt wurden bei VMB fünf verschiedene Zellversionen mit insgesamt 57 Zellen im Format 18650 hergestellt (Tabelle 1). Die fünf Zellversionen wurden mit zwei Anoden, die jeweils ein anderes C-Si-Material enthalten, mit bis zu drei verschiedenen Elektrolyten gebaut. Für jeden Zellbau wurde die Kathode neu hergestellt.

Die erste Anode wurde aus C-Si-Material von Glatt hergestellt und die zweite Anode wurde mit Material vom iPAT beschichtet. Die spezifische Kapazität der C-Si-Materialien, die in die Herstellung der Anoden beim iPAT flossen, betrug $\approx 600 \text{ mAh g}^{-1}$. Das Testen eines dritten C-Si-Materials war geplant. Diese Testung war ursprünglich mit C-Si-Material, das eine Partikel-Mikrostrukturierung für bessere Zyklenstabilität aufweist, vorgesehen. Da es seitens SGL zu Verzögerungen in der Skalierbarkeit des C-Si-Materials mit Mikrostrukturierung kam, konnte nicht ausreichend Material für eine Testung beim iPAT und VMB rechtzeitig zur Verfügung gestellt werden. Das alternative SGL C-Si-Material, das zur Verfügung gestanden hätte, wies ein ähnliches Materialkonzept zu den C-Si-Materialien von Glatt und vom iPAT auf. Nach Rücksprache unter den Projektpartnern iPAT, SGL und VMB wurde entschieden, das Material aufgrund der zu erwartenden vergleichbaren Ergebnisse in 18650 Zellen nicht zu testen.

Für UAP7.3 (Elektrolytstudien mit C-Si-Kompositelektroden) wurden neben dem SiKo Referenzelektrolyten zwei zusätzliche Elektrolyte (Testelektrolyt 1, Testelektrolyt 2), mit denen VMB bereits gute Erfahrungen mit dem Zyklieren siliziumhaltiger Zellen gesammelt hat, ausgewählt. Die Testelektrolyte unterscheiden sich zum einen im Lösemittelgemisch und zum anderen im besonderen Maße in den SEI Bildnern und deren Menge vom SiKo Referenzelektrolyten.

Tabelle 1: Übersicht über die bei VARTA stattgefundenen Zellbauten.

Zellversion	C-Si-Material in Anode	Elektrolyt	Anzahl gebauter Zellen
01	Glatt	SiKo Referenzelektrolyt	11
02	Glatt	Testelektrolyt 1	11
03	Glatt	Testelektrolyt 2	12
04	iPAT	SiKo Referenzelektrolyt	16
05	iPAT	Testelektrolyt 1	7

Für jede vom iPAT gelieferte Anode erfolgte eine Eingangskontrolle hinsichtlich Flächengewicht sowie Elektrodendicke zur Erstellung konkreter Zellbaujournale (Elektrodenlänge, Elektrolytmenge) für 18650 Zellen. Vor dem Wickeln wurde sie mittels Rollenschere auf die entsprechende Breite geschnitten. Die 18650 Zellen wurden auf Musterbauequipment hergestellt.

Die Anodendichte wurde auf $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ festgelegt, um den C-Si-Materialien Raum zum Anwachsen während des Ladens zu geben. Einen Überblick über Kennzahlen zu den Zellbauten liefert Tabelle 2.

Tabelle 2: Übersicht über Kennzahlen zu den Zellversionen 01-05.

	Zellbau mit Zellversion 01-03	Zellbau mit Zellversion 04-05
Format	18650	18650
Kathode	3 - 4 mAh cm^{-2} , NCM622	3 - 4 mAh cm^{-2} , NCM622
Anode	Glatt Si-C-Material, Dichte $1,0 \text{ g cm}^{-3}$	iPAT Si-C-Material, Dichte = $1,0 \text{ g cm}^{-3}$
Separator	16 μm	16 μm
N/P Verhältnis	1,14	1,10

Während die Zellversionen 01-03 mit einem N/P Verhältnis von 1,14 realisiert wurden, wurde das N/P Verhältnis für Zellversionen 04-05 auf 1,10 reduziert mit dem Ziel eine höhere Kapazität in der Zellversion 04-05 als in Zellversion 01-03 zu erreichen.

1.4 Ergebnisse der Zellbauten bei VMB

1.4.1 Formation der verschiedenen Zellversionen

Die Formation wurde, wie mit dem Projektpartner iPAT besprochen, durchgeführt (Abbildung 1).

Eine Übersicht über die Anzahl der Zellen, die erfolgreich formiert wurden und die während der Formation ausfielen, zeigt Tabelle 3. Bei Zellversion 05 wurden zweimal je acht Zellen gebaut, da es beim ersten Zellbau zu einer Zellöffnung während der Formation in Folge einer hohen Gasbildung durch Zersetzung von Additiven kam. Aufgrund der vorteilhaften Performance-Eigenschaften des Testelektrolyten 1 im Zellbau mit Versionen 01-03 (vgl. 1.4.2) wurde entschieden, statt Zellen mit dem Testelektrolyten 2 zu bauen, die Version 05 mit dem Testelektrolyten 1 zu wiederholen. Bei der

Wiederholung des Versuchs wurden Modifikationen vorgenommen, sodass die Zellversion 05 erfolgreich formiert werden konnte.

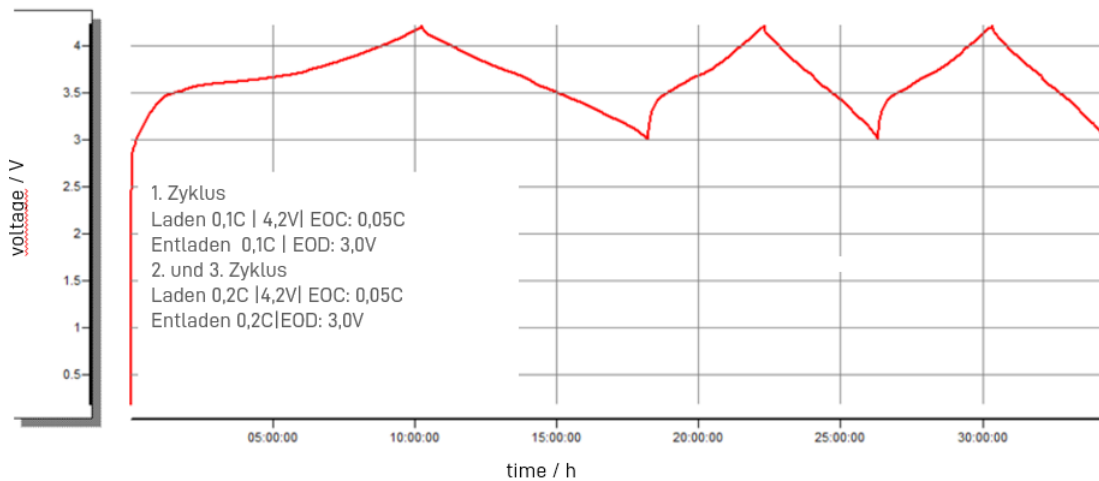


Abbildung 1: Übersicht über die Formation der bei VARTA gebauten 18650 Zellen. Die detaillierte Formationsprozedur ist links in der Abbildung vermerkt. EOC steht für das Abschaltkriterium beim Laden (end of charge) und EOD steht für das Abschaltkriterium beim Entladen (end of discharge).

Tabelle 3: Übersicht über die Anzahl gebauter Zellen, der Zellen, die nach der Formation als Gutzellen erhalten wurden sowie der Zellen, die während der Formation ausgefallen sind. Der Ausfallgrund der Zellen während der Formation ist ebenfalls aufgelistet.

Zellversion	Anzahl gebauter Zellen	Anzahl Zellen „gut“ nach Formation (Ausfallgrund, Anzahl Ausfall)
01	11	9 (Feinschluss, 2)
02	11	10 (Feinschluss, 1)
03	12	9 (Feinschluss, 1; Baufehler, 1)
04	7	5 (Feinschluss, 1; Baufehler, 1)
05	16	7 (Venting in Folge von Gasung, 8; Feinschluss, 1)

Die Formationsdaten wurden hinsichtlich der erhaltenen Kapazitäten und des Formationsverlustes ausgewertet (Tabelle 4). Die Zellversionen 04-05 zeigen eine um circa 10% höhere Lade- und Entladekapazitäten während der Formation. Dies kann an dem niedrigeren N/P Verhältnis in Zellversion 04-05 im Vergleich zu den Zellversionen 01-03 liegen. Der initiale Formationsverlust ist bei allen Zellbauversionen vergleichbar und liegt bei rund 23 % (beim Entladen der Zellen in der Formation bis zu einer Entladeabschaltspannung von 3,0 V). Aufgrund der ähnlichen initialen Formationsverluste sind nach der Formation keine klaren Tendenzen hinsichtlich eines Elektrolyten zu erkennen. Die Bewertung der Elektrolyte erfolgt somit nach der Zyklierung.

Tabelle 4: Übersicht über die in der Formation enthaltenen Kapazitäten und den Formationsverlust.

Version	Anode	Ladepkapazität / Ah	Entladekapazität / Ah	Formationsverlust / %	Elektrolyt
01	Glatt	2,38 ($\sigma = 0,06$)	1,80 ($s = 0,06$)	24,1 ($\sigma = 1,5$)	SiKo Referenzelektrolyt
02	Glatt	2,39 ($\sigma = 0,03$)	1,82 ($\sigma = 0,04$)	23,5 ($\sigma = 1,7$)	Testelektrolyt 1
03	Glatt	2,39 ($\sigma = 0,07$)	1,85 ($\sigma = 0,05$)	22,6 ($\sigma = 0,9$)	Testelektrolyt 2
04	iPAT	2,60 ($\sigma = 0,01$)	1,99 ($\sigma = 0,01$)	23,6 ($\sigma = 0,7$)	SiKo Referenzelektrolyt
05	iPAT	2,58 ($\sigma = 0,02$)	2,02 ($\sigma = 0,04$)	21,9 ($\sigma = 1,6$)	Testelektrolyt 1

1.4.2 Zyklieren bei Raumtemperatur und post-mortem Analyse der Zellversionen 01-03

Vor dem Start der Zyklierung wurden von allen Zellen die Zustandswerte nach 14 Tagen überprüft, um sicherzugehen, dass nur gute Zellen in die Zyklierung gehen.

Die Ergebnisse der Zyklierung für Zellbauversion 01-03 sind in Abbildung 2 dargestellt. Die verschiedenen Zellversionen zeigen bis Zyklus 120 einen vergleichbaren, monoton abfallenden Verlauf (Abbildung 2 und 3). Alle Zellversionen erreichen zwischen dem 110. und 140. Zyklus 80% Restkapazität. Die verschiedenen Zellversionen unterscheiden sich deutlich ab Zyklus 150. Während Zellversion 01 zwischen Zyklus 170 und 250 von 70% auf ca. 25% Restkapazität abfällt, fällt die Kapazität der Zellversion 02 über die gesamte Zyklierung monoton ab und erreicht in Zyklus 420 ca. 50% Restkapazität. Der Zyklenverlauf der Zellversion 03 fällt ab Zyklus 180 stärker ab als zwischen Zyklus 1 und 180 und erreicht ca. 50% Restkapazität bei Zyklus 250. Der unterschiedliche Kapazitätsverlauf mit zunehmender Zykluszahl der verschiedenen Zellversionen wird vor allem auf die unterschiedlichen Additive und Additivmenge in den Elektrolyten im Zusammenhang mit der SEI Ausbildung zurückgeführt.

Während der gesamten Zyklierung sind 42 % der Zellen ausgefallen (in absoluten Zahlen fünf Zellen von insgesamt 12 gestarteten Zellen). Diese Ausfälle sind auf Elektrodenbrüche durch die gesamte Anodenbreite zurückzuführen (vgl. Abbildung 4 und 5) und sind unabhängig vom ausgewählten Elektrolyten. Wie die CT-Aufnahmen zeigen, befinden sich die Anodenrisse vor allem am äußeren Umfang des Wickels. Die Abrisse der Elektroden stehen in Zusammenhang mit der siliziumhaltigen Anode und der mit dem Laden und Entladen einhergehenden Volumenänderung des Siliziums.

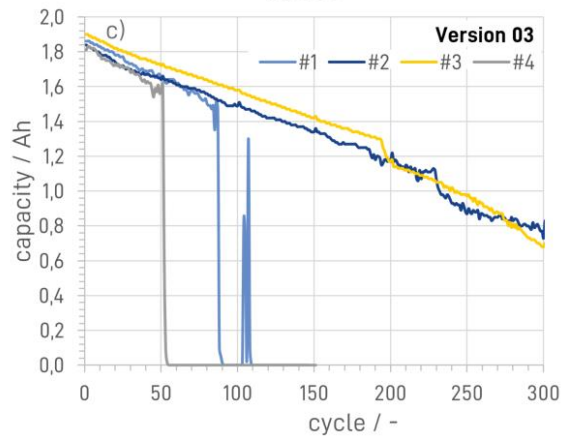
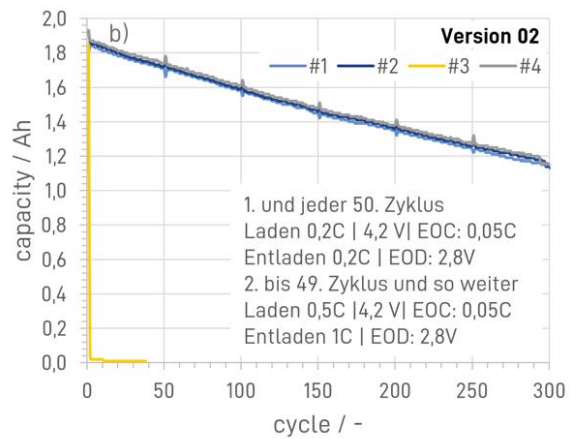
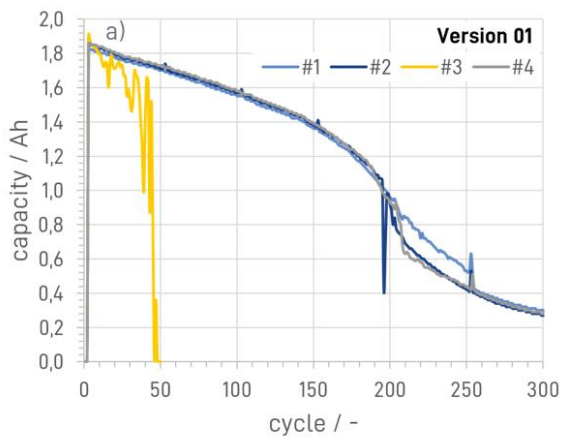


Abbildung 2: Zyklisierung der Zellversion 01 (SiKo Referenzelektrolyt) (a)), b) Zellversion 02 (Testelektrolyt 1), Zellversion 03 (Testelektrolyt 2). Die Prozedur für das Zyklisieren der Zellen ist in b) beschrieben.

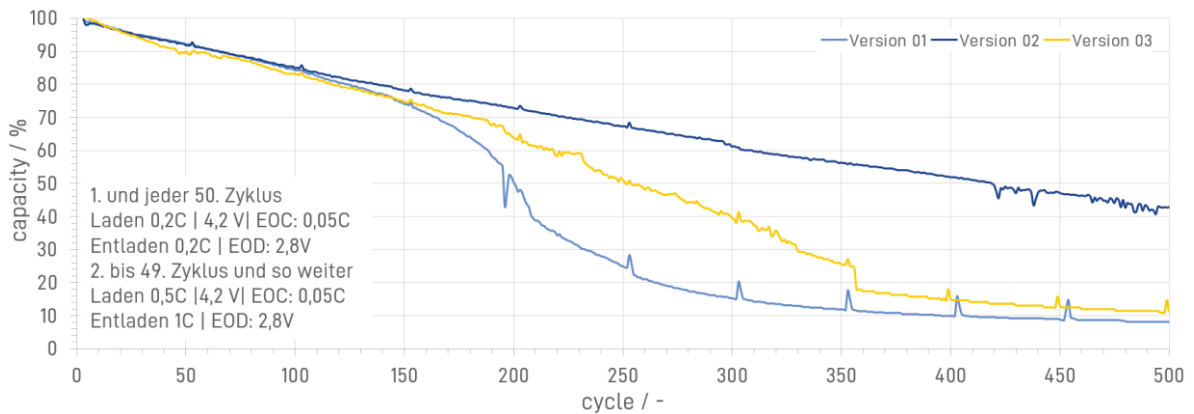


Abbildung 3: Vergleich der Zyklisierung der Zellversionen 01-03 in relativer Auftragung.

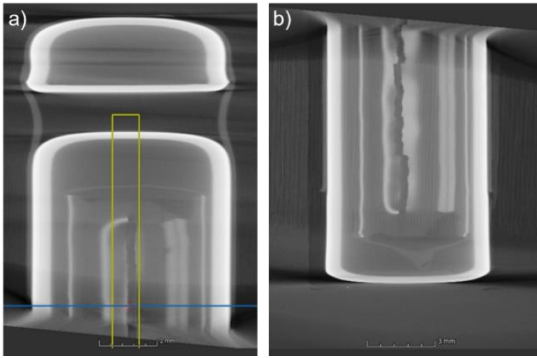


Abbildung 4: CT-Aufnahme der 18650 Zelle Version 03 #4; a) oberer Zellbereich und b) unterer Zellbereich. Der Anodenriss ist in a) gelb markiert.

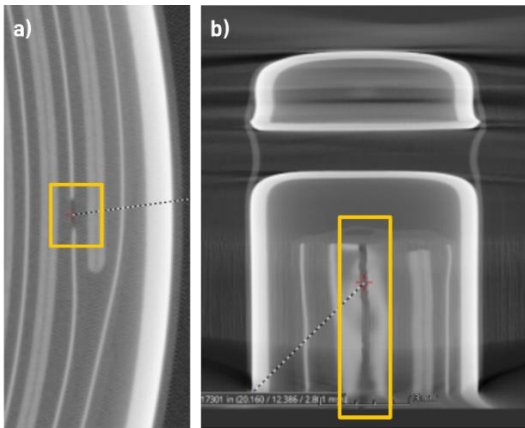


Abbildung 5: CT-Aufnahme der 18650 Zelle Version 03 #1. a) Aufsicht auf den äußeren Rand der Zelle und b) oberer Zellbereich. Der Anodenriss ist in a) und b) gelb markiert.

1.4.2 Zyklisieren bei Raumtemperatur und post-mortem Analyse der Zellversionen 04-05

Die Ergebnisse der Zyklisierung für Zellbauversion 04-05 sind in Abbildung 6 dargestellt.

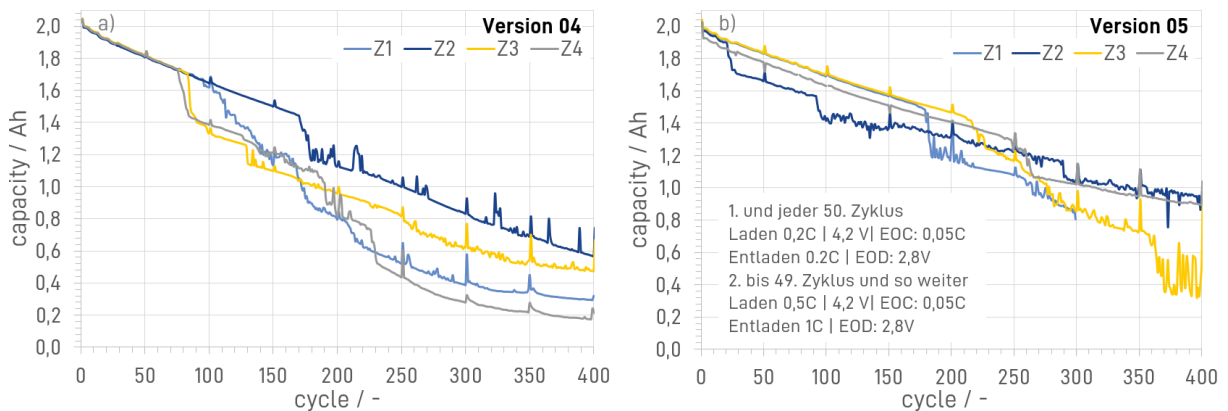


Abbildung 6: Zyklisierung der a) Zellversion 04 (SiKo Referenzelektrolyt) und der b) Zellversion 05 (Testelektrolyt 1). Die Prozedur für das Zyklisieren der Zellen ist in b) beschrieben.

Die verschiedenen Zellversionen zeigen zu Beginn einen vergleichbaren Abfall an Kapazität (Abbildung 6 und 7). Spätestens ab Zyklus 50 ist zu erkennen, dass die Version 04 einen stärkeren Kapazitätsverlust als die Version 05 aufweist (Abbildung 7). Version 04 erreicht nach Zyklus 105 und Version 05 bei 120 Zyklen 80% Restkapazität. Bei Zyklus 170 zeigt die Version 04 eine Restkapazität von 69 % und die Version 05 eine Restkapazität von 74 %. Der Testelektrolyt 1 führt auch beim Anodenmaterial, das vom iPAT hergestellt wurde und in Version 04 und 05 verbaut wurde, hinsichtlich der Additive als auch der Additivmenge zu einer vorteilhafteren Zellperformance in der Zyklisierung bei Raumtemperatur als der SiKo Referenzelektrolyt. Eine weitere Beurteilung der Zyklenstabilität der beiden Zellversionen ist kaum möglich, da alle Zellen einen abrupten starken bisweilen stufenartigen Kapazitätsabfall zeigen (Abbildung 6). Dies deutet auf Probleme der inneren Struktur des Wickels in den Zellversionen 04-05 hin. Zur weiteren Analyse wurden CT-Aufnahme gemacht. In Abbildung 8 ist der CT-Scan der Version 05 Z3 dargestellt. Neben diversen Rissen in der Anode und Kathode, ist auch ein Aufwölben der innersten Elektrodenlagen zum kernlosen Zentrum zu sehen (Kollabieren des Kerns). Das Aufwölben der Elektroden hin zum Kern verursacht, dass sich zum einen der Ladezustand in den betreffenden Bereichen zum Rest des Wickels unterscheidet und zum anderen verursachen die vergrößerten Elektrodenabstände unterschiedliche Kinetik z. B. beim Laden. Dies kann z. B. zu Lithium Plattierung führen. Des Weiteren kann es je nach Elektrode – auch zu einem teilweisen Ablösen des Elektrodenfilms vom Stromableiter und somit fehlender elektrischer Kontaktierung kommen. Beide Phänomene, das Kollabieren des Kerns sowie das Auffinden diverser Risse, wird auf die Volumenausdehnung des C-Si-Materials zurückgeführt.

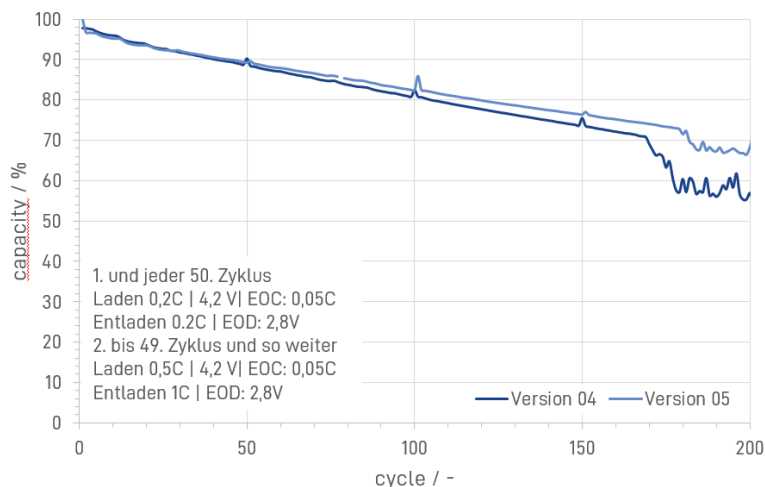


Abbildung 7: Vergleich der Zyklisierung der Zellversionen 04-05 in relativer Auftragung.

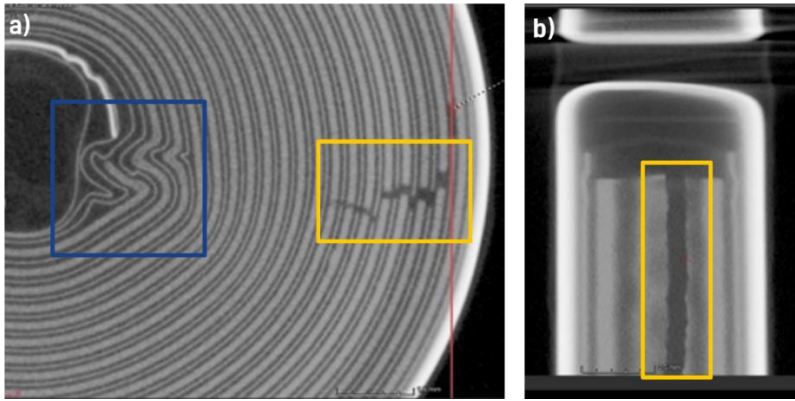


Abbildung 8: CT-Aufnahme der 18650 Zelle Version 05 Z3. a) Aufsicht auf die Zelle, b) oberer Zellbereich. Der Anodenriss ist in a) und b) gelb markiert. Das teilweise Kollabieren des Kernes ist blau markiert.

1.4.3 Performancevergleich der Zellen mit Anoden aus C-Si-Anodenmaterial von Glatt (V02) und vom iPAT (V05)

Im Folgenden werden die beiden Versionen der Zellen, die mit verschiedenen C-Si-Materialien hergestellt wurden, verglichen. Es wurden dabei die Versionen, die am besten performt haben, miteinander verglichen (Abbildung 9). Beide Versionen enthalten den Testelektrolyten 1. Version 05 zeigt eine höhere Anfangskapazität als Version 02. Das kann, wie oben erwähnt, am niedrigeren N/P Verhältnis liegen. Trotz des niedrigeren N/P Verhältnisses verläuft der Kapazitätserhalt der Version 05 bis Zyklus 170 nahezu parallel zu Version 02 (Abbildung 9b). Beide Versionen erreichen zwischen Zyklus 120 und 135 80 % Restkapazität. Damit zeigen beide Versionen ein vergleichbares Verhalten. Wie oben beschrieben, ist nach Zyklus 170 eine Bewertung des Kapazitätserhalts aufgrund verschiedener Versagensmechanismen nicht mehr möglich.

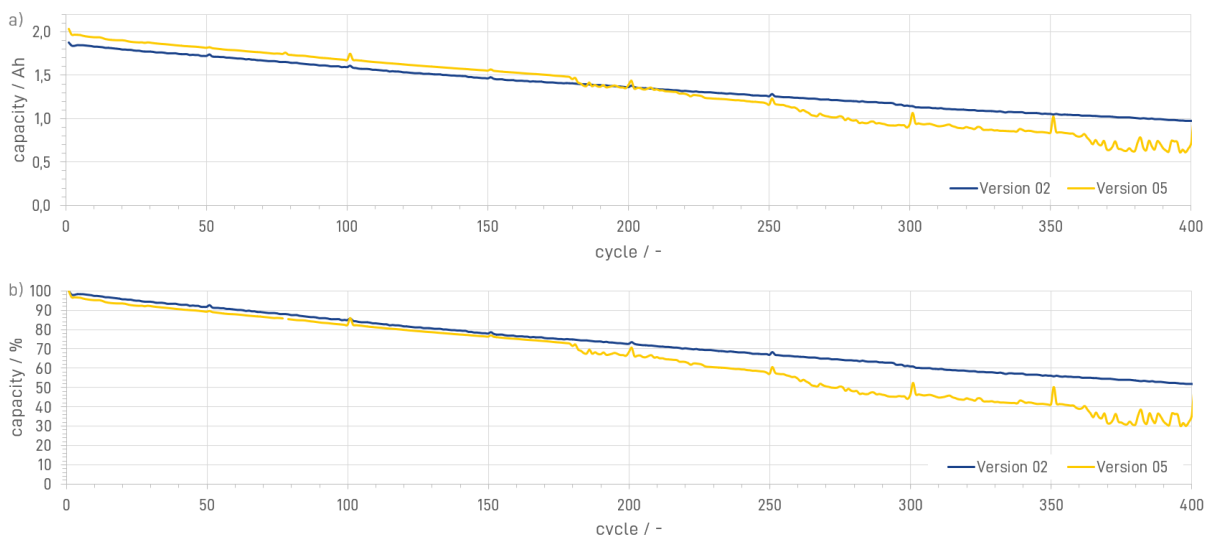


Abbildung 9: Vergleich der Zyklierung der Zellversionen 02 und 05 in relativer Auftragung. Version 02 ist mit der Anode gebaut, die das von Glatt entwickelte C-Si-Material enthält und Version 05 wurde mit iPAT (V05) gebaut.

dem C-Si-Material vom iPAT gebaut. Sowohl Version 02 als auch Version 05 enthalten den Testelektrolyt 1.

Es ist festzustellen, dass es während des Zyklisierens trotz einer geringen Dichte der Anode ($1,0 \text{ g cm}^{-3}$) bei beiden C-Si-Materialien (Glatt und iPAT) zu einer so starken Materialausdehnung innerhalb der Anode kam, dass entweder der Kern kollabierte oder Elektroden ein- und durchrissen. Deswegen werden folgende Gründe für die geringe Zyklenstabilität in Betracht gezogen. Es könnten die nano-Siliziumpartikel durch die C-Si-Herstellung wieder zu größeren Si-Partikel agglomeriert und aggregiert sein, wodurch der Vorteil des Einbringens eines nanoskaligen Siliziums verloren gegangen wäre. Ein anderer Grund kann der Aufbau des C-Si-Materials mit einer für das Materialkonzept zu hoher spezifischer Kapazität (600 mAh g^{-1}) sein. Denkbar wäre auch eine zu starke Beanspruchung des Materials mit Desintegration des nanoskaligen Siliziums vom Kohlenstoff während des Mischens. In diesem Zusammenhang wäre auch eine Agglomeratbildung des freien Siliziums möglich, wobei die positiven Effekte des nanoskaligen Siliziums nicht mehr zum Tragen kämen. Das Untersuchen der genannten Einflussfaktoren im Projekt SiKo war VMB nicht möglich.

Des Weiteren ist anzumerken, dass eine hinsichtlich Feststoffgehalt und eingesetzten Materialien festgelegte Anodenzusammensetzung (Binder, Leitadditiv, Aktivmaterial) innerhalb des Projekts SiKo gewählt wurde. Es wurde somit keine Optimierung der Anodenzusammensetzung vorgenommen, was sich auch auf die Zyklenstabilität der hergestellten Anoden auswirkt. Es ist jedoch fraglich, ob eine solche Optimierung zu einer ausreichend hohen Zyklenstabilität führen würde.

1.5 Bewertung der Ergebnisse

Die bisher getesteten Zellen, die mit den gelieferten Kompositanoden hergestellt wurden, zeigten eine für einen kommerziellen Einsatz zu geringe Zyklenstabilität. Für die Markteinführung einer Zelle müssen mindestens 500 Zyklen, meistens oft deutlich mehr Zyklen, mit 80% Restkapazität erreicht werden.