

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## **CAESAR – Entwicklung von Hochenergie-Lithium-Ionen-Batteriezellen für mobile Anwendungen durch Kombination von Hochinnovativen Nickel-reichen Kathodenmaterialien und Silicium-dominanten Anoden**

**Förderkennzeichen: 03EI3046A**

### **Abschlussbericht WACKER Chemie AG**

**(Berichtszeitraum 01.07.2021 – 31.12.2024)**

**Zuwendungsempfänger:** Wacker Chemie AG, Gisela-Stein-Straße 1,  
81671 München

**Ausführende Stelle:** Wacker Chemie AG - Consortium für  
elektrochemische Industrie, Zielstattstr. 20, 81379 München

**Projektleitung und Autor des Berichts:** Dr. Ricarda Kollmuß

München, 04.07.2025

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWE) gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

**Abschlussbericht: 03 EI3046A**

**CAESAR – Entwicklung von Hochenergie-Lithium-Ionen-Batteriezellen für mobile Anwendungen durch Kombination von Hochinnovativen Nickel-reichen Kathodenmaterialien und Silicium-dominanten Anoden**

## Inhaltsverzeichnis

1	Kurzbericht.....	4
1.1	Aufgabenstellung .....	4
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde .....	4
1.3	Planung und Ablauf.....	5
1.4	Wissenschaftlich technischer Stand an den angeknüpft wurde .....	9
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	10
2	Eingehende Darstellung.....	11
2.1	Verwendung der Zuwendung und die erzielten Ergebnisse im Einzelnen ....	11
2.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....	16
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	17
2.4	Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplanes.....	17
2.5	Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt von Dritten.....	18
2.6	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen .....	18
2.7	Literatur.....	18

## 1 Kurzbericht

### 1.1 Aufgabenstellung

Für die Defossilisierung der Energieversorgung ist die Entwicklung von Hochenergie-Batteriesystemen eine zentrale Herausforderung. Insbesondere für mobile Anwendungen, wie beispielsweise im Forst- und Garten-Powertool-Bereich, werden Batterien mit hoher spezifischer Energie (Wh/kg) bzw. Energiedichte (Wh/l) benötigt. Daher lag der Fokus dieses Projekts auf der Entwicklung und Validierung von Hochenergie-Lithium-Ionen-Batterien entlang der gesamten Wertschöpfungskette, angefangen bei der Materialherstellung bis hin zum Prototypenbau und der Testung auf Pack-Ebene. Auf Materialebene sollten sowohl Anode, Kathode als auch Elektrolyt optimiert werden, um eine Steigerung der Energiedichte und spezifischen Energie um mindestens 20% zu ermöglichen bei gleichzeitigem Erhalt von anwendungsrelevanten Zyklenfestigkeiten. Anodenseitig beinhalteten die Entwicklungsaufgaben die Optimierung des Si-Aktivmaterials und der Elektrodenzusammensetzung zum Ausgleich und zur Minimierung der kontinuierlichen Lithium-Verluste. Die Entwicklungsarbeiten der Kathode fokussierten sich primär auf den Einsatz von hochnickelreichen Materialien mit einem zusätzlichen Lithium-Puffer zum Ausgleich der Verluste an der Anode. Die Fertigung von Pouch- und Rundzellprototypen soll die Skalierbarkeit der entwickelten Zellchemien zeigen und deren Testung und Anwendung unter relevanten Bedingungen in Akku-Packs ermöglichen.

Die wesentlichen Aufgaben bei der Entwicklung der Si-dominanten Anode hatten die Steigerung der Zyklenfestigkeit zum Ziel bei gleichzeitiger Beibehaltung hoher Material- und Elektrodenkapazitäten. Dafür sollte zum einen das Si-Aktivmaterial selbst optimiert werden, beispielsweise durch Anpassung der Partikelgrößenverteilung oder durch Aufbringung von Oberflächenmodifikationen. Zum anderen sollte auch die Anodenzusammensetzung optimiert werden hinsichtlich Binder, Aktivmaterial und Leitkomponenten. Als weitere Maßnahme zur Verbesserung der Zyklenfestigkeit der Anode wurden verschiedene Additivierungsoptionen untersucht, die den kontinuierlichen Li-Verlust ausgleichen sollten.

### 1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Im Projekt CAESAR waren mit der Andreas Stihl AG & Co. KG, der BASF SE, der Wacker Chemie AG, der VARTA Microbattery GmbH, der E-Lyte Innovations GmbH, sowie vier Lehrstühlen der TU München (Lehrstuhl für Technische Elektrochemie (TEC), Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik (EES), Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften (*iwb*), Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibniz (FRM II)) renommierte Konsortialpartner entlang der Wertschöpfungskette vertreten. Jeder Partner hat hierbei seinen spezifischen Beitrag zum Gelingen des Projektes beigetragen. Wissenschaftliches und technisches Fachwissen, Infrastruktur, Materialbereitstellung und eine intensive Kommunikation zwischen den Projektpartnern ermöglichten eine äußerst erfolgreiche Zusammenarbeit.

Seit Anfang 2010 wird bei WACKER intensiv an Si-basierten Anodenaktivmaterialien für die Nutzung in Li-Ionen-Batterien (LIB) geforscht. Dadurch wurde ein umfassendes Wissen im Bereich der Synthese Silicium-haltiger Anodenmaterialien sowie zur Fertigung von Elektroden und Zellen und deren Charakterisierung gewonnen. Das bisher erarbeitete Know-how von WACKER liegt dabei insbesondere im

Bereich der Herstellung und Charakterisierung von mikroskaligem Silicium unterschiedlicher Morphologie (einzelpartikulär, aggregiert) und Reinheit (metallurgisches Silicium, Halbleiter-Reinheit), Anpassung der Oberflächeneigenschaften (e.g. Kohlenstoffbeschichtung), Anpassung organischer Polymere an Silicium-basierende Aktivmaterialien und deren Verwendung als Bindemittel für den Aufbau von LIB-Anoden, Aufbau und Charakterisierung von Elektrodenstrukturen für Lithium-Ionen-Zellen (z.B. durch FIB-Schnitte und REM-Aufnahmen), die Herstellung und elektrochemische Charakterisierung von Halb- und Vollzellen in Zwei- und Dreielektrodenanordnung (Swagelok-, Knopf- und Pouchzellen) zur Charakterisierung und Bewertung der hergestellten Aktivmaterialien, sowie Post-Mortem-Analyse (u.a. REM) der elektrochemisch charakterisierten Materialien. Für das Vorhanden des CAESAR Projekts waren insbesondere die Vorarbeiten aus den Verbundprojekten alpha-Laion, LIB.DE und PRODUKT von entscheidender Bedeutung. In diesen Projekten wurden unter anderem Konzepte wie die Prälithierung oder das Teilbeladungs-Prinzip untersucht, welche die Grundlagen für ein rationales Materialkonzept auf Basis von mikroskaligen Siliciumanoden legten.

Dieses Wissen konnte genutzt werden, um die geplanten Forschungsarbeiten im Rahmen des Projektes CAESAR effizient und zielgerichtet zu bearbeiten und Projektpartner intensiv in ihren Arbeiten zu unterstützen.

### 1.3 Planung und Ablauf

Das CAESAR Projekt startete zum 01.07.2021 und war mit einer Laufzeit von drei Jahren geplant. Aufgrund der verspäteten Inbetriebnahme des geplanten Trockenraums bei den Projektpartnern am *iwb* der TUM und den sich daraus ergebenden Projektverzögerungen beantragten Ende 2023 alle Projektpartner nach Absprache eine Laufzeitverlängerung um sechs Monate (neues Projektende: 31.12.2024), die vom PtJ genehmigt wurde. Zudem verschoben sich, dadurch bedingt, die Meilensteine vier und fünf um 6 Monate. Im September 2024 wurde des Weiteren eine zweite sechsmonatige kostenneutrale Verlängerung der TU München aufgrund von Krankheit eines Projektmitarbeitenden am EES beantragt und genehmigt (neues Projektende der TU München: 30.06.2025). Die Projektpartner VARTA Microbattery GmbH und Andreas Stihl AG & Co. KG entschieden sich mit Zustimmung vom PtJ im November 2024 ebenfalls für eine zweite kostenneutrale Projektverlängerung um drei Monate zur Erfüllung der Projektziele (neues Projektende für VMB und STIHL: 31.03.2025), wodurch sich auch der Meilenstein 5 nochmal um 4 weitere Monate verschob.

Von dieser Verzögerung abgesehen, wurden im Projekt alle Meilensteine zeitgerecht erreicht.

Die wesentlichen Ziele des Vorhabens bildeten sich im Gesamtvorhaben in neun Arbeitspaketen ab:

- AP 0: Projektkoordination
- AP 1: Referenzzelle und Methodenabgleich
- AP 2: Optimierung Kathodenmaterial/Kathode
- AP 3: Optimierung Anodenmaterial/Binder
- AP 4: Optimierung der Anode
- AP 5: Elektrolyte
- AP 6: Technische Einbringung Additive
- AP 7: Zellbau/ -validierung

- AP 8: Prototypenfertigung/ -evaluierung

Der ursprüngliche Zeit- und Meilensteinplan, ohne die sechsmonatige Projektverlängerung und die Meilensteinverschiebungen, sowie die Verteilung der Aufgaben auf die einzelnen Partner für die geplanten Arbeiten sind in Abbildung 1 dargestellt.

Arbeitsplan			1. Projektjahr				2. Projektjahr				3. Projektjahr								
AP Nr.	Beschreibung	Partner	Dauer	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4				
AP 0	Projektkoordination	WACKER	36M	[Gantt bars]															
AP 1	Referenzzelle und Methodenabgleich	TEC	27M	[Gantt bars]															
1.1	Validierung einer Referenzzelle	BASF, EES, TEC, WACKER		[Gantt bars]															
1.2	Einbringung von Elektrolytadditiven	TEC, WACKER		[Gantt bars]															
1.3	Test von Materialien mit verschiedenen Neutronenmethoden	FRM II, TEC, WACKER		[Gantt bars]															
AP 2	Optimierung Kathodenmaterial/ Kathoden	BASF	33M	[Gantt bars]															
2.1	Optimierung der Lebensdauer und Reduzierung der Gasentwicklung	BASF, TEC		[Gantt bars]															
2.2	Anpassung der optimierten Kathodenmaterialien auf Si-dominierte Anoden	BASF, VMB		[Gantt bars]															
2.3	Herstellung von Kathoden für die Zellhersteller	iwb, VMB		[Gantt bars]															
AP 3	Optimierung Anodenmaterial/ Binder	WACKER	30M	[Gantt bars]															
3.1	Optimierung des Anodenaktivmaterials	WACKER, TEC		[Gantt bars]															
3.2	Optimierung des Anodenbindemittels	WACKER		[Gantt bars]															
3.3	Untersuchungen zu Anodenadditiven	FRM II, TEC		[Gantt bars]															
AP 4	Optimierung der Anode	EES	36M	[Gantt bars]															
4.1	Einfluss der Elektrodenzusammensetzung/ -herstellung auf die Tortuosität	EES, TEC, WACKER		[Gantt bars]															
4.2	Optimierung der Anoden in Bezug auf Ratenfähigkeit	EES, TEC, WACKER		[Gantt bars]															
AP 5	Elektrolyte	ELYTE	33M	[Gantt bars]															
5.1	Charakterisierung Referenzsystem, Auswahl Elektrolytkomponenten	BASF/ ELYTE / TEC		[Gantt bars]															
5.2	Optimierung des Elektrolyten	BASF/ ELYTE / TEC		[Gantt bars]															
5.3	Herstellung von Elektrolyt und Bemusterung	ELYTE		[Gantt bars]															
AP 6	Technische Einbringung Additive	iwb	30M	[Gantt bars]															
6.1	Bewertung und Auswahl zur Einbringung der Additive	iwb, TEC, VMB		[Gantt bars]															
6.2	Prototypische Umsetzung der entwickelten Methode	iwb, VMB		[Gantt bars]															
AP 7	Zellbau/ -validierung	VMB	32M	[Gantt bars]															
7.1	Bau von mehrlagigen Pouchzellen (5Ah)	iwb, EES		[Gantt bars]															
7.2	Bau von CoinPower®- und 21700-Zellen	VMB, iwb		[Gantt bars]															
7.3	Validierung und Vergleich der Zellen	EES, iwb, FRM II, TEC		[Gantt bars]															
7.4	Untersuchung industriell gefertigter Zellen mit Diffraktionsmethoden	FRM II, EES, iwb, VMB		[Gantt bars]															
7.5	Abschätzung der erreichbaren Zellkosten	VMB, iwb, BASF, WACKER		[Gantt bars]															
AP 8	Prototypenfertigung/ -evaluierung	STIHL	34M	[Gantt bars]															
8.1	Erstellung Lastenhefte	STIHL, VS		[Gantt bars]															
8.2	Zellbenchmarking und modellgestützte Packauslegung	STIHL		[Gantt bars]															
8.3	Modulbau/Prototypen-Implementierung	STIHL		[Gantt bars]															

Abbildung 1: Zeitplan zu den Arbeitspaketen im Projektverbund

Folgende Meilensteine wurden für das Gesamtprojekt gesetzt:

MS 1: Festlegung der Zellspezifikationen auf Basis der Lastenhefte; Ableitung von erforderlichen Elektroden- und Aktivmaterialeigenschaften (M4)

MS 2: Referenzzellen auf Basis von Materialien nach dem Stand der Technik sind assembliert und evaluiert (M9)

MS 3: Optimierte Anoden, Kathoden und Elektrolyte ermöglichen Testzellen mit im Vergleich zur Referenzzelle um 30% gesteigerte Zyklenfestigkeit (M18)

MS 4: Ergebnisse aus Testzellen sind auf großformatige Zellen mit optimierter Geometrie und Chemie (Zieleigenschaften 600 Zyklen @80% Restkapazität, Zellkern mit Energiedichte > 900 Wh/l und spezifischer Energie > 330 Wh/kg, Berücksichtigung der Lastenhefte) übertragen (ursprünglich M30, nach Verlängerung M36)

MS 5: Die Evaluierung von Prototypen mit optimierten Zellen ist gestartet (ursprünglich M33, nach Verlängerung M43)

Neben den Gesamtprojekt-Meilensteinen ergibt sich für WACKER zudem ein weiterer interner Meilenstein:

WA-MS1: Die Möglichkeit zur Steigerung der Zyklenfestigkeit um 25% auf Materialebene durch Modifizierung von Silicium in AP3.1 ist experimentell durch Vergleich mit einem nicht modifizierten Silicium in der Referenzzelle (definiert in AP1.1) nachgewiesen (Monat 15).

Im Rahmen dieses Gesamtprojektvorhaben war die Wacker Chemie AG für die Erforschung und Bereitstellung Silicium-basierter Anodenaktivmaterialien zuständig. Im Vordergrund stand dabei die Optimierung von  $\mu\text{-Si}$ -Partikeln für die Nutzung in Teillithierung zur Erreichung von mehr als 600 Vollzellzyklen bei 80 % Kapazitätserhalt. Die aus diesen Si-Materialien hergestellten Anoden sollten eine Kapazität von  $> 900 \text{ mAh/cm}^3$  bzw.  $> 800 \text{ mAh/g}$  auf Anodenebene bzw. von  $> 1500 \text{ mAh/cm}^3$  bzw.  $> 1000 \text{ mAh/g}$  auf Materialebene aufweisen. Zudem sollte die Anode dadurch weiterentwickelt werden, dass optimierte Binder und Anodenadditive untersucht und eingesetzt werden zur Verbesserung der Zyklenfestigkeit und Ratenfähigkeit. Diese Projektziele wurden dadurch erreicht, dass die Partikelgrößenverteilung des  $\mu\text{-Si}$ -Aktivmaterials durch Entfernen des Feinanteils mittels Sichtung angepasst wurde und zusätzlich eine Kohlenstoffbeschichtung auf die Partikel appliziert wurde. Nach der Verarbeitung des optimierten Si-Aktivmaterials zu einer Anode wurde eine Additivierung in Form einer Prälithierung durchgeführt, die die geforderte Zyklenstabilität von  $> 600$  Vollzellzyklen bei 80 % Kapazitätserhalt ermöglichte. Die in der WACKER Teilvorhabenbeschreibung beschriebene Einbringung von  $\text{LiNO}_3$  als Additiv erweist sich aufgrund starker Gasung in der Zelle als ungeeignet und wurde verworfen.

Auf Basis der entwickelten Optimierungen wurden bei den Partnern *iwb* und VARTA Microbattery GmbH Anoden gefertigt und zusammen mit der optimierten Kathode der BASF SE und dem an die Elektroden und Anforderungen angepassten Elektrolyten der E-Lyte Innovations GmbH zu großformatigen Pouch- und Rundzellen verbaut. Die Testung der Rundzellen erfolgte bei der Andreas Stihl AG & Co. KG und Zelltests an den Pouchzellen erfolgten am EES. Alle Arbeiten wurden vom TEC und FRM II durch weiterführende Analytik und fundamentale Untersuchungen ergänzt und unterstützt.

Im Detail konzentrierten sich die Arbeiten von WACKER im Verbundprojekt CAESAR auf die Arbeitspakete 0, 1, 3 und 4, welche im Folgenden nochmal beschrieben sind.

- AP0 Projektkoordination: Die Organisation und Koordination von Projekttreffen sowie die Kommunikation mit dem Fördergeber waren die primären Aufgaben in diesem Arbeitspaket und wurden von WACKER über die Projektlaufzeit vom 01.07.2021 bis 31.12.2024 wahrgenommen
- AP1 Referenzzelle und Methodenabgleich: Für die Definition und Validierung des Referenzsystems stellte WACKER sein bisher entwickeltes mikroskaliges Silicium den anderen Projektpartnern zu Verfügung zusammen mit der Empfehlung eines kommerziell erhältlichen Binders sowie einer Richtrezeptur zur Fertigung der Anode. Dadurch konnte der Meilenstein 2 innerhalb des Zeitplans

erreicht werden. Des Weiteren sollte die beste Methode zur Einbringung von Anodenadditiven wie beispielsweise  $\text{LiNO}_3$  bestimmt werden. Die Additivierung mit  $\text{LiNO}_3$  gelang am besten durch Imprägnierung des Separators oder der Kathode und ermöglichte eine Steigerung der Zyklenfestigkeit um durchschnittlich 70 Zyklen. Für Sensitivitätsmessungen am FRM II wurden seitens WACKER Si-Aktivmaterialpulver bzw. Si-Anoden zur Verfügung gestellt.

- AP3 Optimierung Anodenmaterial/Binder: Dieses Arbeitspaket stellte den Schwerpunkt der Forschungsarbeiten bei WACKER dar. Ziel war es, die elektrochemische Stabilität des Si-basierten Anodenaktivmaterials zu verbessern sowie Kapazitätsverluste und Zellwiderstände zu minimieren, um die Zyklenfestigkeit zu steigern. Die Optimierung der Aktivmaterialien erfolgte durch die Anpassung der Partikelgrößenverteilung mittels Sichtung sowie durch die Modifikation der Oberfläche der Partikel durch Kohlenstoffbeschichtung. Dadurch konnten sowohl der WACKER-interne Meilenstein als auch der Projektmeilenstein 3 innerhalb des Zeitplans erreicht werden. Das optimierte Material wurde den Projektpartnern für die Zellfertigung zur Verfügung gestellt. Auf Basis des Polymer-Know-hows von WACKER sollten zudem vielversprechende Bindemittel und Tintenrezepturen evaluiert werden sowie die Erkenntnisse zur besten Additivierungsmethode auf die optimierte Anode übertragen werden. Im Vergleich zum Referenzbinder konnte kein verbessertes Bindemittel gefunden werden, jedoch führte die Übertragung der Prälithierung als Additivierungsmethode auf die optimierte Anode zur Erreichung des Zyklenziels von > 600 Zyklen bis 80% Restkapazität.
- AP4 Optimierung der Anode: Die Charakterisierung der optimierten Anode aus AP3 stand im Fokus dieses Arbeitspakets sowie deren Optimierung in Bezug auf Tortuosität, Ratenfähigkeit und Lebensdauer. In diesem Arbeitspaket trug WACKER zur Bestimmung der Tortuosität durch Simulation am EES bei, indem Charakterisierungen des Referenzmaterials und der optimierten Anode durchgeführt wurden, die als Grundlage der Simulation dienten. Es wurden Si-Aktivmaterialien mit unterschiedlicher Anzahl an Korngrenzen untersucht sowie verschiedene Leitadditive innerhalb der Anode getestet. Es konnte jedoch kein Einfluss auf die Ratenfähigkeit festgestellt werden.

Im Verlauf des Projekts wurde festgestellt, dass das Konzept der Prälithierung zur Anodenadditivierung deutlich vielversprechender ist als die Anodenadditivierung mit  $\text{LiNO}_3$  zur Steigerung der Zyklenfestigkeit. Aus diesem Grund wurde im April 2023, nach Absprache aller Projektpartner sowie Genehmigung des PtJ, in den Arbeitspaketen 1.2 und 3.3 der Fokus von der  $\text{LiNO}_3$ -Additivierung auf die Prälithierung der Anode verschoben.

Die geplanten Aufgaben wurden von WACKER gemäß dem ursprünglichen Projektzeitplan (ohne Verlängerung) bearbeitet. Während des Zeitraums der Projektverlängerung vom 01.07.2024 bis zum 31.12.2024 unterstützte WACKER die anderen Projektpartner mit zusätzlichen Versuchen und Messungen bei der Erreichung der Ziele und führte die Projektkoordination fort.

Allgemein ist zu sagen, dass die Kooperation zwischen den einzelnen Projektpartnern sehr gut war. Neben den halbjährlichen Konsortialtreffen, je im Wechsel bei einem der beteiligten Partner, fanden regelmäßig Telefonkonferenzen zur Diskussion des aktuellen Projektfortschritts und detaillierter Ergebnisse statt. Daneben gab es bei Bedarf bilaterale Treffen zwischen einzelnen Partnern, sowie einen intensiven Austausch über elektronische Medien.

#### 1.4 Wissenschaftlich technischer Stand an den angeknüpft wurde

Stand der Technik zu Projektbeginn war, dass in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen standardmäßig kohlenstoffbasierte Materialien, insbesondere Graphit u.a. aufgrund der hohen Zyklenfestigkeit, guten Kinetik, hohen Verfügbarkeit und niedrigen Kosten eingesetzt werden. Trotz dieser sehr guten Eigenschaften dieses Aktivmaterials besteht ein wachsender Bedarf an alternativen Aktivmaterialien, die höhere Energiedichten auf Zellebene sowie eine bessere Ratefähigkeit ermöglichen können. Dies spielt insbesondere für Batteriezellen für mobile Anwendungen, wie beispielsweise die Elektromobilität, eine große Rolle. Da Graphit eine theoretische spezifische Kapazität von maximal 372 mAh/g liefern kann, ist die Energiedichte auf Zellebene nach oben begrenzt. Auch Silicium ist in der Lage, durch Legierungsbildung Lithium zu speichern. Die dabei höchste elektrochemisch zugängliche Stufe ist  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  mit einer theoretischen Kapazität von 3579 mAh/g<sup>1</sup> und liegt damit um einen Faktor von ca. 10 höher als bei Graphit.

In Lithium-Ionen-Zellen ist der Lithiumhaushalt von Anode und Kathode aneinandergeschlossen. Beim Laden der Zelle wird das auf der Kathodenseite ausgelagerte Lithium auf der Anodenseite eingelagert, beim Entladen laufen die Prozesse in umgekehrter Richtung ab. Bei diesen Prozessen wandern Lithiumionen durch einen Li-Ionenleiter, in diesem Fall einen Elektrolyt-impregnierten Separator, zwischen den beiden Elektroden hin und her. Beide Elektroden sind über einen äußeren Stromkreis für den Ladungstransport miteinander verbunden. Im Idealfall sind die (De)Lithierungsreaktionen an beiden Elektroden vollständig reversibel und verlustfrei. Treten jedoch Reaktionen auf, in denen das elektrochemisch aktive bzw. mobile Lithium auf einer Elektrode irreversibel gebunden wird, wird dieses dem Gesamtsystem entzogen. Dies führt zu einer reduzierten nutzbaren Kapazität und zu einer verringerten Lebensdauer der Zelle (diese ist durch das Erreichen von 80% der Startkapazität definiert). Irreversible Reaktionen treten grundsätzlich auf und sind auch in Graphit-haltigen Lithium-Ionen-Zellen bekannt. Beim Einsatz von Silicium-haltigen Materialien ist die Aufnahme des Lithiums jedoch mit einer im Vergleich zu Graphit starken Volumenänderung verbunden. Silicium dehnt sich bis 300% aus, woraus viele Probleme resultieren, die bisher eine Nutzung von Silicium als alleiniges Aktivmaterial in Lithium-Ionen-Zellen im industriellen Maßstab verhindert haben. Im Allgemeinen gelten drei Phänomene als limitierend für den Einsatz von Silicium:

- a) Dekontaktierung durch elektrochemische Mahlung: Die aus der Volumenänderung resultierenden Belastungen führen zur elektrochemischen Mahlung des Siliciums und, hervorgerufen durch elektronische Dekontaktierung von Aktivmaterialien, zu einem raschem Kapazitätsverlust.<sup>2</sup> Nanoskaliges Silicium (z.B. Nadeln<sup>3, 4</sup>, dünne Schichten oder Partikel) kann diese Volumenänderung unter Ausnutzung der vollen Materialkapazität besser kompensieren als Partikel im Mikrometermaßstab.<sup>5</sup> Nanoskalige Partikel verfügen allerdings über hohe Oberflächen, sodass initiale Verluste während der ersten Lithierung stark dominieren und schlechte Effizienzen gepaart mit einem hohen anfänglichen Lithiumverlust zu erwarten sind. Im Gegensatz dazu können optimierte Elektroden mit Si-Pulver mit Partikeln im  $\mu\text{m}$ -Bereich sehr hohe initiale Effizienzen und Zyklenfestigkeiten von bis zu 250 Zyklen erzielen, wobei die elektrochemische Mahlung durch eine begrenzte Nutzung der theoretischen Kapazität reduziert werden kann.<sup>6</sup>

- b) Elektrodenschädigung: Die Volumenänderung des Siliciums führt zudem zu Schädigungen der Elektrodenstruktur, was ebenfalls zu schnellem Kapazitätsverlust führen kann.<sup>7</sup> Dieses Phänomen ist zwar auch vom Graphit bekannt, allerdings wird die relativ geringe Ausdehnung von nur etwa 10% und nur in einer der drei Raumrichtungen durch heutige Elektroden kompensiert. Das Problem der Elektrodenschädigung bei Einsatz von Silicium als Anodenaktivmaterial wird, mit zunehmender Dicke der Anodenschicht, immer gravierender. So beobachtet man häufig an dünnen Modellelektroden eine hohe Zyklenstabilität, die sich aber nicht auf anwendungsrelevante Flächenbelastungen von 2 - 4 mAh/cm<sup>2</sup> übertragen lässt. Zur Problemlösung werden verschiedenste Bindersysteme als Alternative zum heute verwendeten PVDF bzw. SBR/CMC derzeit untersucht<sup>8-9</sup>, wobei sich Polyacrylate als vielversprechend erwiesen haben.
- c) Irreversible initiale und kontinuierliche Kapazitätsverluste durch SEI-Effekte: Als weiterer wichtiger Problempunkt bei der Anwendung von Silicium sind das Aufbrechen und die Neubildung der SEI (engl.: Solid-Electrolyte-Interphase) zu nennen. Wie auch im Falle des Graphits bildet sich beim ersten Ladeprozess eine SEI durch reduktive Zersetzung der Elektrolytbestandteile, die sich als feste Schicht auf der Anode ablegt. Im Gegensatz zur SEI auf Graphit bricht die SEI auf Silicium aufgrund der starken Volumenänderungen jedoch immer wieder in den Folgezyklen auf und legt dadurch metallisches Si frei, welches beim darauffolgenden Ladeschritt mit einer neuen SEI bedeckt wird. Irreversible Kapazitätsverluste sind die Folge.<sup>2</sup> Die fortwährende Volumenänderungen der Silicium-Partikel stellt so ganz neue Anforderungen an die Eigenschaften der SEI. Ein Ansatz zur Lösung dieser Problematik ist der Einsatz passender Elektrolytlösemittel wie Fluorethylencarbonat<sup>10</sup> oder SEI-bildender Leitsalze oder Additive wie Lithiumdioxalato-borat oder Lithiumdifluorooxalato-borat<sup>11</sup>. Initiale irreversible Kapazitätsverluste können zudem durch eine Prälithierung der Anode kompensiert werden.

Um die Volumenausdehnung einzuschränken, werden seit einiger Zeit Ansätze mit geringerem Lithierungsgrad des Siliciumaktivmaterials verfolgt (Teilbelastungs-Prinzip).<sup>12, 13</sup> Dies ermöglicht den Schritt hin zur Entwicklung von Si-dominanten Anoden. Hierzu hat WACKER bereits ein eigenes Materialkonzept auf Basis von mikroskaligem Silicium etabliert, das es auf Materialebene weiter zu optimieren gilt.<sup>6</sup>

### 1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es wurden keine weiteren Arbeiten außerhalb dieser Kooperation durch die Wacker Chemie AG im bearbeiteten Themengebiet durchgeführt. Die Zusammenarbeit der Kooperationspartner verlief fruchtbar und positiv. In Gesprächen und Meetings auch außerhalb der regelmäßigen Projekttreffen (z.B. monatliche Telefonkonferenzen) konnten anstehende Probleme und Koordinierungsaufgaben immer in sehr produktiver Atmosphäre diskutiert werden.

Im Rahmen des Verbundprojektes erfolgte die Zusammenarbeit von WACKER mit acht Projektpartnern:

- Andreas Stihl AG & Co. KG (STIHL)
- BASF SE (BASF)
- E-Lyte Innovations GmbH (ELYTE)
- TU München, Lehrstuhl für Technische Elektrochemie (TEC)

- TU München, Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik (EES)
- TU München, Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften (iwb)
- TU München, Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibniz (FRM II)
- VARTA Microbattery GmbH (VMB)

Der Arbeitsplan des Teilvorhabens stand in engem Verbund zu den Arbeiten der genannten Projektpartner, die in unterschiedlichem Ausmaß durch WACKER begleitet wurden oder wesentlich für den Arbeitsplan von WACKER waren (Abbildung 2).



Abbildung 2: Projektverbund und Arbeitsaufteilung im Projekt CAESAR.

## 2 Eingehende Darstellung

### 2.1 Verwendung der Zuwendung und die erzielten Ergebnisse im Einzelnen

Durch WACKER wurden verschiedene Ziele im Bereich der Aktivmaterialherstellung, Skalierung, Verarbeitung und elektrochemischen Charakterisierung, sowie zur Auswahl eines geeigneten Additivs und Bindersystems adressiert.

Zu Beginn des Projekts erfolgte zunächst die Definition und Validierung eines Referenzsystems in Kooperation mit den Projektpartnern zur Erfüllung des Projektmeilensteins 2. Hierfür stellte WACKER den Projektpartnern sein bisher entwickeltes Si-Anodenaktivmaterial CLM00001 bestehend aus polykristallinem Silicium mit einem  $d_{50}$ -Wert von ca.  $4,5 \mu\text{m}$  zur Verfügung. Insgesamt wurden über die Projektlaufzeit  $12,25 \text{ kg}$  CLM00001 an die Projektpartner bemustert. Zudem wurde folgende Richtrezeptur zur

Herstellung der Anoden festgelegt: 70% Si-Anodenaktivmaterial, 20% Graphit, 2% Leitruß und 8% Li-PAA 250k Binder. Basierend auf dieser Rezeptur wurden Anodenblätter hergestellt und ebenfalls an die Projektpartner bemustert. Als Kathode für das Referenzsystem wurde von der BASF eine Elektrode auf Basis eines hochnickelreichen NCM-Aktivmaterials (> 80% Nickel) zur Verfügung gestellt und als Elektrolyt wurde eine Lösung von 1M LiPF<sub>6</sub> in einer FEC:DEC-Mischung von 1:4 verwendet. Für das Balancing der Referenzzelle wurde für das Si-Anodenaktivmaterial eine Nutzungskapazität von 1200 mAh/g definiert, um, basierend auf dem Teilbeladungs-Prinzip, die Volumenarbeit des Siliciums zu minimieren und dadurch die Zyklenfestigkeit der Zelle zu erhöhen. In einer CR2032 Knopfzelle erreichte das so definierte Referenzsystem bei einer Zyklierung im Spannungsfenster 4,2 – 3,0 V bei einer C-Rate von C/2 im Durchschnitt 260 Zyklen bis 80% Kapazitätsrückhalt. Zudem definierte WACKER ein weiteres internes Referenzsystem, bei dem die hochnickelreiche Kathode durch die bisher üblicherweise verwendete NCM622 Kathode ersetzt wurde, zur besseren Übertragbarkeit von bisherigen Erkenntnissen. Auch in diesem System wurden durchschnittlich 250 – 260 Zyklen in der Zyklierung erreicht.

Zur Unterstützung der Arbeiten am FRM II wurde zu Beginn des Projekts neben der Bemusterung mit CLM00001-Aktivmaterial eine einlagige Pouchzelle für Referenzmessungen mittels Röntgendiffraktometrie gebaut und zur Verfügung gestellt.

WACKERs Hauptaufgabe im Rahmen des Projekts bestand in der Optimierung des Si-Anodenaktivmaterials und der Anode selbst. Hierfür wurden zwei Strategien verfolgt: die Sichtung der gemahlene Si-Partikel zur Optimierung der Partikelgrößenverteilung (PGV) des Materials sowie die Kohlenstoffbeschichtung der Partikel zur Verbesserung der elektronischen Kontaktierung. Durch die Sichtung des Si-Aktivmaterials wird der Feinanteil des Pulvers entfernt, wodurch das resultierende Material eine geringere Oberfläche aufweist. Dadurch wird der Li-Verlust aufgrund der Bildung der Feststoff-Elektrolyt-Grenzphase (solid electrolyte interface, SEI) minimiert und die Zyklenfestigkeit der Batterie erhöht. Im Vergleich zum Referenzanodenaktivmaterial (d<sub>50</sub> von ca. 4,5 µm; BET-Oberfläche von ca. 2,8 m<sup>2</sup>/g) erreichte ein gesichtetes Si-Aktivmaterial mit einem d<sub>50</sub>-Wert von 5,7 µm und einer BET-Oberfläche von 1,5 m<sup>2</sup>/g durchschnittlich eine Zyklenfestigkeit von 300 Zyklen bei 80% Restkapazität unter den oben beschriebenen Testbedingungen. Dies entspricht einer Steigerung der Zyklenfestigkeit durch die Sichtung um ca. 16% (sh. Abbildung 3a).

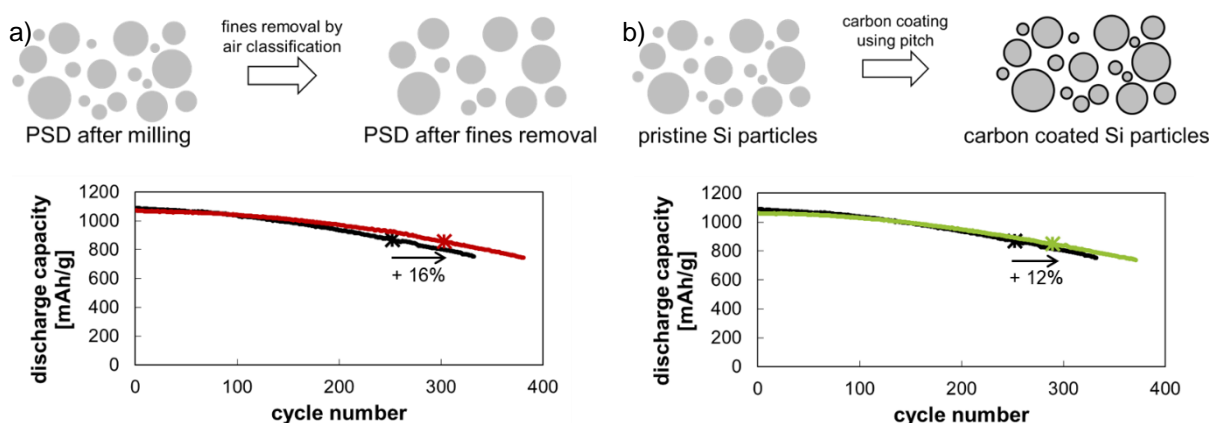


Abbildung 3: a) Entfernung des Feinanteils des Si-Pulvers durch Sichtung (rot) ermöglicht eine Steigerung der Zyklusfestigkeit um 16% im Vergleich zum Referenzanodenaktivmaterial (schwarz). b) Die Kohlenstoffbeschichtung der Si-Partikel mittels eines Pechkarbonisierungsverfahrens (grün) ermöglicht eine Steigerung der Zyklusfestigkeit um 12% im Vergleich zum Referenzanodenaktivmaterial (schwarz).

Für die Beschichtung der Si-Partikel mit Kohlenstoff wurden zwei Verfahren untersucht: die Pulverbeschichtung mittels chemischer Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) sowie Beschichtung des Si durch die Karbonisierung von Pech. Mit beiden Verfahren wurden Si-Aktivmaterialien mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten hergestellt und Stabilitätstests in der Knopfzelle unterzogen. Trotz ähnlicher Kohlenstoffgehalte lieferten die Materialien aus dem Pechkarbonisierungsverfahren in allen Fällen deutlich bessere Zyklusfestigkeiten als die Materialien aus dem CVD-Prozess. Dieser Effekt liegt möglicherweise in der unterschiedlichen Agglomeration der verschiedenen prozessierten Si-Partikel begründet. Während das CVD-Verfahren die PGV des Si-Pulvers kaum beeinflusste, führte das Karbonisierungsverfahren zu einer deutlichen Verschiebung der PGV zu höheren Werten und somit zu vermehrter Aggregatbildung, welche sich positiv auf die Zyklusfestigkeit auswirken könnte. In Abbildung 3b ist der Vergleich zwischen der Zyklusfestigkeit des Referenzanodenaktivmaterials und des optimierten kohlenstoffbeschichteten Materials dargestellt, welches mittels Karbonisierung eines Gemischs aus CLM00001 mit 5% Pech hergestellt wurde. Durch diese Kohlenstoffbeschichtung konnte die Stabilität der Zellen unter den oben beschriebenen Testbedingungen um 12% gesteigert werden.

Die Kombination der beiden Optimierungsansätze des Sichtens und Kohlenstoffbeschichtens des CLM00001-Aktivmaterials ergibt ein optimiertes Si-Material (CLM00007, gesichtet ( $d_{50} = 5,7 \mu\text{m}$ ) und karbonisiert (mit 5% Pech)) mit dem in Zelltests durchschnittlich 340 Zyklen bis 80% Restkapazität erreicht werden konnten. Dies entspricht einer Steigerung der Zyklusfestigkeit um 30% im Vergleich zum Referenzmaterial (Abbildung 4a) und erfüllte somit die Anforderungen des WA-MS1. Auch der Projektmeilenstein 3 wurde durch die Verwendung der CLM00007-Anode erreicht, da die Kombination mit der optimierten Kathode der BASF, die eine Opferkomponente zur Prälithierung der Anode enthielt, zu einer Steigerung der Zyklusfestigkeit um durchschnittlich 50% führte (Abbildung 4b). Der vom Projektpartner E-Lyte optimierte Elektrolyt ermöglichte in Kombination mit den optimierten Elektroden sogar eine Erhöhung der Zyklusfestigkeit um 110% bei Zyklierungstemperaturen von 45°C im Vergleich zum Referenzsystem.

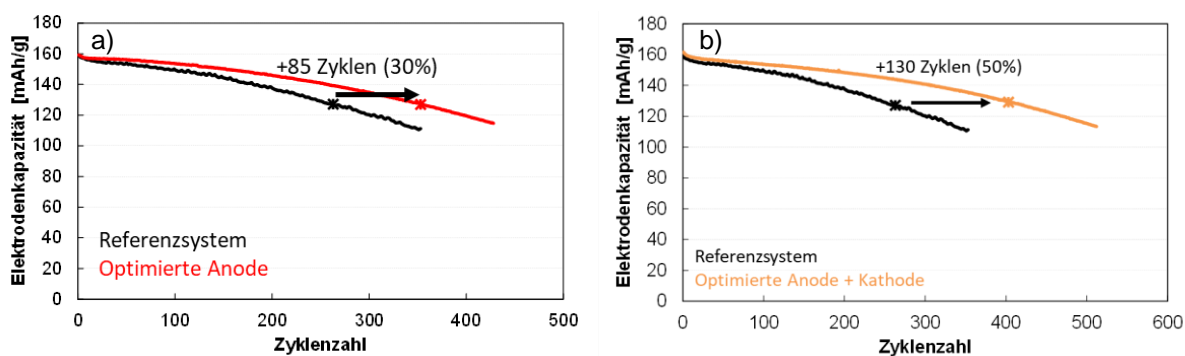


Abbildung 4: a) Das optimierte Anodenaktivmaterial, welches durch Sichtung und Kohlenstoffbeschichtung des Referenzmaterials hergestellt wurde, ermöglichte eine Steigerung der Zyklusfestigkeit um 30%

*und somit die Erreichung des WA-MS1. b) Die Kombination der optimierten Anode und Kathode führte zur Steigerung der Zyklenfestigkeit um 50% und erfüllte somit die Anforderungen des MS3.*

Für die Bemusterung der Projektpartner mit dem optimierten Anodenaktivmaterial wurden die Herstellungsprozesse in den kg-Maßstab skaliert. Während der Prozess der Sichtung des Si-Materials bereits im Pilotmaßstab etabliert war, wurde der Karbonisierungsprozess im Laufe des Projekts weiterentwickelt. Dabei wurde insbesondere der Schritt des Mischens von Pech und Si-Partikeln als essenziell für die Qualität der Kohlenstoffbeschichtung und die Performance des Materials identifiziert. Durch Optimierung dieses Prozessschritts ist es gelungen auch im kg-Maßstab CLM00007 mit gleichen Eigenschaften und gleicher Performance wie Material aus dem Laborprozess zu produzieren. Es wurden insgesamt ca. 7 kg dieses CLM00007-Materials an die Projektpartner vom *iwb* bemustert zur Herstellung von Anodenbändern für die großformatigen Rund- und Pouchzellen. Des Weiteren wurden auch Anodenblätter mit dem optimierten CLM00007-Aktivmaterial hergestellt und an die Projektpartner für weitere Tests bemustert.

Zur weiteren Steigerung der Zyklenfestigkeit der Si-dominanten Anode wurde die Einbringung von Anodenadditiven untersucht. Zunächst lag der Fokus auf  $\text{LiNO}_3$  als Additiv, da in Vorarbeiten hiermit bereits eine Zyklensteigerung erreicht werden konnte. Aufgrund der geringen Löslichkeit von  $\text{LiNO}_3$  im verwendeten Elektrolyten wurde die Einbringung über die Zellkomponenten untersucht. Die Einbringung des Additivs über die Anode erwies sich jedoch als wenig vielversprechend, sowohl über die Elektrodentinte als auch über die oberflächliche Imprägnierung der Elektrode, da hierdurch die Zyklenfestigkeit auf  $< 50$  Zyklen reduziert wurde. Stattdessen konnte das  $\text{LiNO}_3$  durch Imprägnierung des Separators oder der Kathode erfolgreich ins System eingebracht werden und ermöglichte eine Steigerung der Zyklenfestigkeit auf bis zu 320 Zyklen bei 80% Kapazitätserhalt mit dem Referenzaktivmaterial CLM00001. Auch die technische Umsetzbarkeit des Imprägnierverfahrens konnte demonstriert werden durch die Verwendung eines Materialdruckers, mit dem  $\text{LiNO}_3$ -Lösung auf die Zellkomponenten aufgetropft werden und der für verschiedenste Zellformate eingesetzt werden kann. Während der Zyklisierung der  $\text{LiNO}_3$ -additivierten Zellen zeigte sich jedoch insbesondere im Pouchzellformat eine deutlich verstärkte, kontinuierliche Gasbildung im Vergleich zum Referenzsystem. Diese Gasentwicklung ist insbesondere in großformatigen und mehrlagigen Zellen, beispielsweise in den im Projekt geplanten Rundzellen, aufgrund von möglichem Druckaufbau mit Sicherheitsrisiken sowie Performanceverlusten verbunden. Aus diesen Gründen wurde die  $\text{LiNO}_3$ -Additivierung ab Projektmonat 22 nicht weiterverfolgt und stattdessen wurde der Fokus auf die Anodenprälithierung als Additivierungsverfahren gelegt.

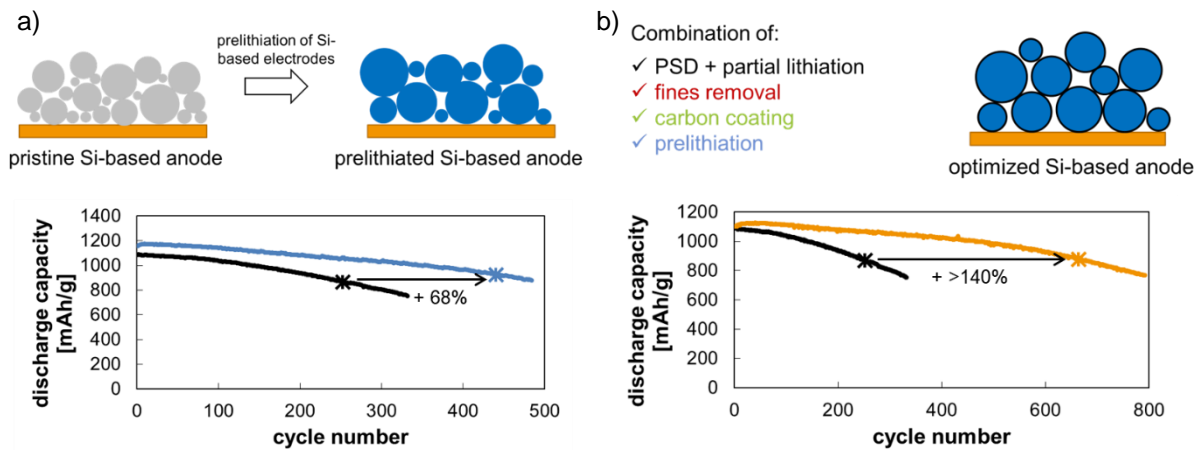


Abbildung 5: a) Die Prälithierung des Anodenaktivmaterials mit 600 mAh/g (blau) ermöglicht eine Steigerung der Zyklusfestigkeit um 68% im Vergleich zum Referenzsystem (schwarz). b) Die Kombination aller Anodenoptimierungsansätze (Sichtung, Kohlenstoffbeschichtung und Prälithierung) zeigt einen synergistischen Effekt (orange) und ermöglichte die Erreichung des Projektziels von mehr als 600 Zyklen bei 80% Kapazitätserhalt, was einer Steigerung um mehr als 140% im Vergleich zum Referenzsystem (schwarz) entspricht.

Mit der Prälithierung der Anode ist es möglich, kontinuierliche Li-Verluste an der Anode durch SEI-Bildung zu kompensieren. Es gibt verschiedene Verfahren der Prälithierung und im Rahmen des Projekts wurde zum einen die elektrochemische Prälithierung in der Halbzelle evaluiert als auch die Direktkontaktprälithierung mittels Li-Folie. Hierbei wurde sowohl der Einfluss der Prälithierungsmenge als auch die Homogenität der Li-Verteilung in der Anode untersucht. Sowohl in Knopf- als auch in Pouchzellen konnte mit beiden Verfahren eine vergleichbare Steigerung der Zyklusfestigkeit um ca. 68% erreicht werden im Vergleich zum Referenzsystem (sh. exemplarisch Abbildung 5a). Die Kombination der Prälithierung mit den anderen Anodenoptimierungen (Sichtung und Kohlenstoffbeschichtung) zeigte, dass sich alle Optimierungsansätze synergistisch ergänzen, und führte zur Erreichung des Projektziels von > 600 Zyklen bei 80% Kapazitätserhalt (Abbildung 5b). Jedoch war es nötig die obere Abbruchspannung von 4,2 V auf beispielsweise 4,1 V zu reduzieren, da sonst die hochnickelreichen Kathoden stabilitätslimitierend werden aufgrund der Verschiebung des Anodenpotentials durch die Prälithierung.

Neben der Optimierung des Anodenaktivmaterials und der Additivierung der Anode wurden verschiedene Anodenbindemittel getestet, um neben dem Aktivmaterial auch die Zusammensetzung der Anode zu verbessern und somit die Performance zu steigern. Es wurden insgesamt acht verschiedene Binder in verschiedenen Rezepturvarianten evaluiert, sowohl mit dem Referenzaktivmaterial CLM00001 als auch mit dem optimierten Aktivmaterial CLM00007. Zwei Binder waren auf Basis von Styrol-Butadien-Kautschuk und optimiert für SiO<sub>x</sub>- und Si-dominierte Anoden, während die anderen sechs Binder Co-Polymere auf Acrylsäurebasis enthielten, meist in Verbindung mit Acrylamid. Im Vergleich zum Referenzbinder konnte jedoch mit keiner der Binderalternativen in den getesteten Rezepturvariationen eine Verbesserung der Zyklusfestigkeit von CLM00001- oder CLM00007-Anoden erzielt werden. Stattdessen ermöglichte jedoch die Vernetzung des Referenzbinders mittels kationischem Cross-Linker-Additiv (CLA) einer Steigerung in der Zyklusfestigkeit von prälithiierten CLM00001-Anoden um 50 - 60 Zyklen

auf über 500 Zyklen bei 80% Restkapazität. Dieser Effekt des CLA wurde jedoch ausschließlich bei prälithiierten CLM00001-Anoden beobachtet und konnte für nicht-prälithiierte Elektroden oder Elektroden auf CLM00007-Basis nicht nachgewiesen werden. Die Projektpartner vom TEC entwickelten jedoch eine Anodenrezepturvariation unter Einbeziehung von carbon nano tubes (CNTs), mit der die Zyklenfestigkeit von CLM00007-Anoden mit LiPAA-Binder deutlich gesteigert werden konnte. Diese Ergebnisse des TEC konnten bei WACKER reproduziert und auch für prälithiierte CLM00007-Anoden demonstriert werden, sodass die verbesserte Rezeptur in Absprache mit den Partnern von TEC und *iwb* für die Herstellung der optimierten Anodenbänder für die großformatigen Rund- und Pouchzellen verwendet wurde.

Zusätzlich zur Optimierung der Zyklenstabilität der Anode sollte auch eine gute Ratenfähigkeit erreicht werden, die für Schnelllade und -entladevorgänge der Zelle wichtig ist. Dafür wurden verschiedene Leitadditive wie few-layer graphene und graphene nanoplatelets der Anodentinte beigemischt zur Verbesserung der Ratenfähigkeit und Tortuosität in der Anode. Jedoch zeigten diese Additive keine Steigerung der Anodenperformance in Raten tests in der Vollzelle im Bereich 0,1 – 5,0 C im Vergleich zum Referenzsystem. Des Weiteren wurde der Einfluss des Si-Materials selbst auf die Ratenfähigkeit evaluiert. Hierfür wurde zunächst Si aus verschiedenen Herstellungsprozessen untersucht, welche zu Materialien mit unterschiedlicher Anzahl an Korngrenzen führen. Nachdem die Lithiierung des partikulären Si primär an den Korngrenzen stattfindet, könnte deren Anzahl einen Einfluss auf die Ratenfähigkeit des Materials haben. Jedoch konnte in diesem Fall kein Zusammenhang zwischen der Anzahl an Korngrenzen und der Ratenfähigkeit des Materials gefunden werden, da sich alle Si-Materialien in den Raten tests sehr ähnlich verhielten. Ob die Aktivmaterialoptimierungen durch Sichtung und Kohlenstoffbeschichtung, die zur Verbesserung der Zyklenfestigkeit des Si-Materials führten, auch einen Einfluss auf die Tortuosität und die Ratenfähigkeit der Anoden haben, wurde ebenfalls untersucht. Auch hier konnten jedoch keine Unterschiede zum Referenzsystem in den Ratenfähigkeitstests festgestellt werden. Nachdem Messungen an der TUM jedoch gezeigt haben, dass die Tortuosität und Ratenfähigkeit der im Projekt entwickelten Anoden bereits sehr gut ist und den Anforderungen entspricht, wurde in diesem Punkt auch kein weiterer Optimierungsbedarf gesehen.

Zur Unterstützung der Elektrolytentwicklung innerhalb des Projekts wurde bei WACKER zudem die Performance von sechs Elektrolyten evaluiert, die von E-Lyte entwickelt wurden, dort jedoch nicht in Kombination mit den im Projekt optimierten Elektroden getestet werden konnten. Die Verwendung dieser Elektrolyte im Referenzsystem als auch mit den optimierten Elektroden führte bei Zyklisierungen bei 22°C zu keiner Verbesserung der Stabilität im Vergleich zum Referenzelektrolyten. Bei erhöhten Zyklisierungstemperaturen von 45°C konnten jedoch zwei Elektrolyte mit Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) als Leitsalzkomponente eine deutliche Steigerung der Zyklenfestigkeit um bis zu 52% (von 230 auf 350 Zyklen) bewirken. Nachdem die entwickelten Zellen bei der Anwendung in Powertools von STIHL erhöhten Temperaturen ausgesetzt sein werden, wurde entschieden, einen dieser LiFSI-haltigen Elektrolyte zur Herstellung der Rundzellen mit den optimierten Elektroden zu verwenden.

## **2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Die der Wacker Chemie AG bewilligten Fördermittel wurden im Rahmen des Projektes CAESAR gemäß der Projektplanung verwendet (geplante Selbstkosten des Projektes: € 1.866.778, Höchstbetrag der

bewilligten Zuwendung: € 746.711 bei einer Förderquote von 40%) und konnten im Rahmen des Projektes fast vollständig ausgeschöpft werden. Der weitaus größte Kostenblock besteht mit ca. 890 T€ in Personalkosten und mit ca. 780 T€ bei Kosten für innerbetriebliche Leistungen, in denen auch die für die interne Analytik angefallenen Kosten verrechnet wurden. Der detaillierte zahlenmäßige Nachweis gem. Nr. 19.3 NKBF 98 für die Zeit vom 01.07.2021 bis 31.12.2024 liegt in einem gesonderten Dokument bei.

### **2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Das Projekt CAESAR stellte hinsichtlich der Entwicklung und des Verständnisses von mikroskaligen Silicium-Materialien und deren Verarbeitung, sowie Einsatz in Lithium-Ionen Zellen einen großen Zuegewinn an Knowhow für die Wacker Chemie AG dar.

Im Rahmen des Projekts konnten die Möglichkeiten aber auch die Limitierungen des mikroskaligen Siliciums als Anodenaktivmaterial ausgelotet werden. Durch die gezielte Optimierung der Si-dominanten Anode mittels Sichtung und Kohlenstoffbeschichtung des Aktivmaterials sowie Prälithierung der Elektrode selbst konnten Stabilitäten von über 600 Zyklen bei 80% Restkapazität erreicht werden. Die Skalierung des Herstellungsprozesses des optimierten Si-Aktivmaterials ermöglichte die Fertigung von großformatigen Pouchzellen mit verbesserter Energiedichte und spezifischer Energie. Die Herstellung großformatiger Rundzellen wird bis zum Projektende aller Partner erfolgen mit nach Möglichkeit ähnlich gutem Ergebnis. Somit trugen diese Arbeiten erfolgreich zur Entwicklung neuer Hochenergie-Lithium-Ionen-Zellen bei, welche für die Energiewende von enormer Bedeutung sind.

### **2.4 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplanes**

Die Ergebnisse aus dem CAESAR Projekt zeigten, dass die Kombination aus Si-dominanten Anoden mit dem optimierten Aktivmaterial und angepassten Kathoden z.B. mit Opferkomponente Zyklensfestigkeiten im Bereich 400 - 450 Zyklen bis 80% Kapazitätserhalt erreichen kann. Diese Stabilität ist jedoch für viele Anwendungen wie beispielsweise im Automobilbereich oder für spezielle Powertools zu gering. Als Methode zur weiteren Steigerung der Zyklensfestigkeit der im Projekt entwickelten Lithium-Ionen-Batterie wurde die Prälithierung der Anode als vielversprechender Ansatz identifiziert. Mit diesem Verfahren konnte die Stabilität der Zelle auf über 600 Zyklen bei 80% Kapazitätserhalt gesteigert werden, wodurch das Projektziel erreicht wurde. Dadurch eröffnen sich für das entwickelte System weitere Anwendungsmöglichkeiten in Bereichen für die eine gewissen Zyklensfestigkeit unumgänglich ist.

Für die Wacker Chemie AG ist die weitere Verwertung der Erkenntnisse und Ergebnisse aus dem CAESAR Projekt somit direkt an die industrielle Realisierbarkeit der Prälithierungstechnologie gekoppelt, da das entwickelte Anodenaktivmaterial nur so eine ausreichende Zyklensfestigkeit für die meisten Anwendungen erreichen kann. Sollte sich die Prälithierung als technisch und wirtschaftlich sinnvoll skalierbar erweisen, wäre die Weiterentwicklung und der Ausbau der Si-Aktivmaterialherstellung im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans denkbar.

## 2.5 Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt von Dritten

In Bezug auf das im Projekt CAESAR durch WACKER entwickelte optimierte mikroskalige Si-Anodenaktivmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien wurden in der Laufzeit des Projekts keine neuen Schutzrechte Dritter identifiziert. Allerdings wurden während des Vorhabens grundsätzliche Fortschritte in der technischen Reife Silicium-haltiger Anodenaktivmaterialien erzielt. Beispielsweise ermöglichen Si/C-Komposite auf Basis Silicium-gefüllter Aktivkohlen gleichzeitig hohe Materialkapazitäten und Zyklenstabilitäten, ohne die Notwendigkeit des Prälithierens. Jedoch stellen die Herstellkosten bei diesem Materialsystem eine große Herausforderung dar. Beispielsweise ist WACKER an einer solchen Entwicklung im Förderprojekt PerForManZ (FKZ 03XP0411B) beteiligt.

## 2.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Wissenschaftliche Publikationen:

Haufe, S.; Ranninger, J.; Bernhard, R.; Buchberger, I.; Hanelt, E. Improving Cycle Life of Silicon-Dominant Anodes Based on Microscale Silicon Particles under Partial Lithiation. *Batteries* **2023**, *9*, 58. <https://doi.org/10.3390/batteries9010058>

## 2.7 Literatur

1. Reviews z.B.: U. Kasavajjula et al. *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1003; J. Cabana et al. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E170; X. Su, et al. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300882; S. Goriparti, et al. *J. Power Sources* **2014**, *257*, 421.
2. Wetjen et al., *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (7) A1503-A1514.
3. Kang et al., *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 053110-1.
4. Wu et al., *Nature Nanotechnology* **2012**, *7*, 310.
5. Liu et al., *ACS Nano* **2012**, *6*, 1522.
6. Jantke, et al. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (16) A3881.
7. Wetjen et al., *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (12) A2840.
8. L. Zhang et al., *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19036.
9. T.-W. Kwon et al., *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7979-7985
10. Eterachi et al., *Langmuir* **2012**, *28*, 965.
11. Dalavi et al., *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A642.
12. Obrovac et al., *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (2) A103-A108.
13. Beattie et al., *J. Power Sources* **2016**, *302*, 426-430.