

# Schlussbericht

## Teile I-II – Kurze Darstellung und eingehende Darstellung

<b>Vorhabenbezeichnung:</b> LiBEST2 – Lithium-Batterie-Konzepte mit hoher Energiedichte, Leistung und Sicherheit	
<b>Zuwendungsempfänger:</b> Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig - Institut für Partikeltechnik und Battery LabFactory Braunschweig, Volkmaroder Straße 5, 38104 Braunschweig	<b>Förderkennzeichen</b> 03XP0304B
<b>Projektleiter:</b> Prof. Dr. Martin Winter	<b>Berichtszeitraum</b> 01.11.2020 – 31.10.2023
<b>Teilprojektleiter:</b> Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade	<b>Bewilligungszeitraum</b> 01.11.2020 – 31.10.2023

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Braunschweig

26.04.2024

Ort

Datum

Unterschrift

Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0304 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>I. Kurzdarstellung</b>	<b>3</b>
1. Aufgabenstellung .....	3
2. Voraussetzungen unter denen das Projekt durchgeführt wurde .....	3
3. Planung und Ablauf des Vorhabens.....	4
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde .....	5
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	6
<b>II. Eingehende Darstellung</b>	<b>6</b>
1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele .....	6
a) UAP 2.1: Skalierfähige Herstellung von nSi@G Kompositpartikeln	6
b) UAP 2.2: Funktionelle Beschichtungsmaterialien für nSi@G-Komposite	11
c) UAP 2.3: Skalierbare Produktion von nSi@G und Vollzell-Untersuchungen	15
d) UAP 4.3: Post-mortem Analysen bzgl. Struktureller Stabilität	30
2. der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....	34
3. der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	35
4. des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans .....	35
5. des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen .....	36
6. der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6. ....	37
<b>III. Literaturverzeichnis</b>	<b>39</b>
<b>IV. Abbildungsverzeichnis</b>	<b>42</b>
<b>V. Tabellenverzeichnis</b>	<b>43</b>

## **I. Kurzdarstellung**

### **1. Aufgabenstellung**

Das Ziel des Forschungsprojekts LiBEST2 war es, aufbauend auf dem vorausgegangenen Projekt LiBEST, den Einfluss von Prozess- und Materialeigenschaften auf die Performance von Silizium-Graphit-Kompositpartikeln zu ergründen. Darüber hinaus sollte die Herstellung der Kompositpartikel von einem Laborprozess (< 100 g pro Batch) auf eine Pilotanlage ( $\geq 1$  kg pro Batch) skaliert und so die industrielle Umsetzbarkeit demonstriert werden. Darüber hinaus sollte in Zusammenarbeit mit der NTU eine neuartige Oberflächenbeschichtung entwickelt werden, die zu einer verbesserten partikulären Stabilität und damit auch einer verbesserten Zyklenfestigkeit sorgt und zugleich skalierbar ist. Abschließend sollten die im Projekt entwickelten Kathoden ( $\text{Li}_2\text{S}$ -Kathoden, Ni-reiche NCM Kathoden) mit der im Rahmen dieses Teilprojekts entwickelten Silizium-Graphit-Anode kombiniert und getestet werden.

### **2. Voraussetzungen unter denen das Projekt durchgeführt wurde**

Das Institut für Partikeltechnik fokussiert sich auf die Erforschung partikulärer Prozesse, die in einer Vielzahl von industriellen Prozessen, wie auch der Elektrodenherstellung für Lithium-Ionen-Batterien (LIB), zur Anwendung kommen. Die Arbeiten des Instituts im Bereich der LIB sind in die Battery LabFactory Braunschweig (BLB), einem institutsübergreifenden und interdisziplinären Forschungszentrum der TU Braunschweig, integriert. Es steht eine flexible Prozesskette zur Elektrodenfertigung und Zellausbaueinrichtung im Pilotmaßstab zur Verfügung, die eine anwendungsnahe Forschung ermöglicht.

Vor dem Hintergrund der Energiewende, dem Ziel einer emissionsfreien Mobilität und der starken Verbreitung mobiler Geräte, ist die Batterie als Kernkomponente verstärkt in den Fokus gerückt. Insbesondere die Langzeitstabilität und die Energiedichte werden als entscheidende Kriterien für die Batterienutzung angeführt. Zur Steigerung der Energiedichte wird bereits seit einigen Jahren an siliziumhaltigen Anoden geforscht. Aufgrund der schlechten Langzeitstabilität werden aktuell jedoch nur geringe Silizium-Anteile in kommerziellen Batterien eingesetzt. An diesem Punkt setzt die Arbeit dieses Forschungsantrags an und soll zum besseren Verständnis für siliziumhaltige

Anodenmaterialien und deren Weiterentwicklung beitragen. Zu den vielversprechendsten Ansätzen zur Verbesserung der elektrochemischen Performance siliziumhaltiger Anoden zählen beispielsweise die Verwendung von nanopartikulärem Silizium sowie der Einsatz von Silizium in Kombination mit dem zyklenstabilen Graphit. Beides bietet hervorragende Anknüpfungspunkte an die Kernkompetenzen des Instituts für Partikeltechnik, das über eine langjährige Erfahrung im Bereich der Nanozerkleinerung und der gezielten Partikelstrukturierung verfügt. So sollen im Rahmen dieses Forschungsprojekts Silizium-Partikel bis in den Nanometer-Bereich zerkleinert und mithilfe eines Wirbelschichtprozesses und einer anschließenden Kohlenstoffbeschichtung mit Graphit strukturiert werden. Es besteht darüber hinaus ein umfassendes Wissen aus vorausgegangenen Projekten (SiGgl, Hemkoop, HighEnergy, LiBEST, HiStructures, SiKo), in denen ebenfalls mit siliziumhaltigen Anoden-Aktivmaterialien gearbeitet wurde

### **3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Das Projekt gliederte sich in verschiedene Arbeits- und Unterarbeitspakete. Das Teilprojekt der TU Braunschweig zur Herstellung von Silizium-Graphit-Kompositpartikeln war maßgeblich im Arbeitspaket 2 angesiedelt, welches sich in 3 Unterarbeitspakete gliederte. Im Unterarbeitspaket *UAP 2.1* sollte der Einfluss von Material- und Prozesseigenschaften auf die Partikel-, Elektroden- und Zelleigenschaften untersucht werden. Zudem sollte die Herstellung der Kompositpartikel von einem Labor- in einen Pilotmaßstab skaliert werden. Im nächsten Schritt, dem *UAP 2.2*, sollte die funktionelle Beschichtung der Kompositpartikel auf Basis eines von der NTU entwickelten Prozesses durchgeführt und skaliert werden. Es galt zu prüfen, ob die funktionelle Beschichtung Änderungen in der Prozesskette erforderlich machte oder ohne Anpassungen in diese integriert werden konnte. Im letzten Unterarbeitspaket, dem *UAP 2.3*, sollte die Skalierung der Elektrodenfertigung von einer diskontinuierlichen Rakelbeschichtung auf eine kontinuierliche Beschichtung erfolgen. Darüber hinaus sollten Prozessstudien zum Einfluss der Elektrodendichte und der Bau mehrlagiger Pouchzellen (bis zu 2 Ah) erfolgen. Die TU Braunschweig war zudem am *UAP 4.3* beteiligt, bei dem die hergestellten siliziumhaltigen Anoden in Kombination mit Ni-reichen NMC-Anoden des MEET zyklisiert und post-mortem untersucht werden sollten.

#### **4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde**

Viele Forschungsbemühungen zielen darauf ab, die Energiedichte und Kapazität von Lithium-Ionen-Batterien zu erhöhen. Neben innovativen Batteriekonzepten wie Feststoffbatterien, deren Kommerzialisierung erst mittel- bis langfristig möglich ist, gilt der Einsatz neuer hochkapazitiver Aktivmaterialien als zeitnah umsetzbar. Auf der Anodenseite bietet Silizium die höchsten spezifischen Kapazitäten aller bekannten Materialien [1–3]. Im Vergleich zu Graphit, dem derzeit hauptsächlich verwendeten Anodenmaterial, ermöglicht Silizium erhebliche Steigerungen der spezifischen Kapazität und der gravimetrischen Energiedichte. Schon eine geringe Beimischung von Silizium, zum Beispiel 10 Gew.%, verdoppelt die spezifische Anodenkapazität. Bei reinen Siliziumanoden liegt die Kapazität um etwa den Faktor zehn höher als Graphit.

Allerdings leidet Silizium unter einer schlechten elektrischen Leitfähigkeit [4,5] und einer starken Volumenzunahme bei der Lithiierung (bis zu 300 %) [6,7], was zum Partikelbruch [8–12], einer fortlaufenden SEI-Bildung [8,12–14] und damit einer schlechten Zyklenstabilität führt. Aus diesem Grund wird Silizium derzeit nur in geringem Maße eingesetzt, obwohl das Interesse der Industrie an seiner kommerziellen Nutzung hoch ist. Es wurden verschiedene Ansätze zur Verbesserung der Zyklenstabilität untersucht, aussichtsreiche Lösungsansätze, die auch im Rahmen dieses Projekts beleuchtet werden sind der Einsatz von Silizium-Nanostrukturen [15–17], Silizium-Graphit-Kompositen [16,18–20] und funktionellen Beschichtungen [21–27]. Viele dieser Methoden wurden bisher nur im Labormaßstab erprobt und sind so nicht auf industrielle Produktion umsetzbar, sodass hier ein Defizit besteht

Im Projekt wurde sich auf Nanopartikel-Silizium, Silizium-Graphit-Komposite und funktionelle Beschichtungen konzentriert, da diese Ansätze gut zu den Kompetenzen des Instituts für Partikeltechnik passten und skalierbar sind. Nanopartikuläres Silizium verringert die Volumenausdehnung im Vergleich zu makroskaligen Partikeln, was die Elektrodenstruktur weniger belastet. Die Kombination mit Graphit verbessert die Leitfähigkeit und mildert die Volumenausdehnung auf Elektrodenoberfläche ab. Kohlenstoffhüllen verbessern die Partikelstabilität und das SEI-Wachstum.

## **5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Das Projektkonsortium bestand von deutscher Seite aus dem MEET der WWU Münster, dem Fraunhofer IWS und der TU Braunschweig sowie auf taiwanesischer Seite aus der National Taiwan University (NTU) und der National Taiwan University of Science and Technology (NTUST). Das gemeinsame Projektziel war, neue hochkapazitive Elektrodenmaterialien zu erforschen, zu kombinieren und durch gezielte Änderungen eine Verbesserung der Zyklenstabilität zu erreichen. So wurde auf Anodenseite von der TU Braunschweig auf Silizium und von der NTUST auf Lithium als Aktivmaterial fokussiert. Kathodenseitig waren das MEET mit der Synthese von monokristallinem NMC und das Fraunhofer IWS mit Schwefel als Kathoden-Aktivmaterial aktiv. Ein besonders enger Austausch erfolgte mit der NTU, die sich um die Funktionalisierung der von der TU Braunschweig hergestellten Silizium-Graphit-Kompositpartikel kümmerte. Der von der NTU etablierte Prozess zur Kohlenstoffbeschichtung und künstlichen SEI wurde im nächsten Schritt bei der TU Braunschweig skaliert und erstmals kontinuierlich Elektroden hiermit hergestellt.

Abschließend sollten die im Projekt adressierten Anoden und Kathoden in Zellen kombiniert, zyklisiert und abschließend post-mortem analysiert werden

## **II. Eingehende Darstellung**

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

Nachfolgend werden die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete näher vorgestellt.

#### **a) UAP 2.1: Skalierfähige Herstellung von nSi@G Kompositpartikeln**

Ziel des Arbeitspakets:

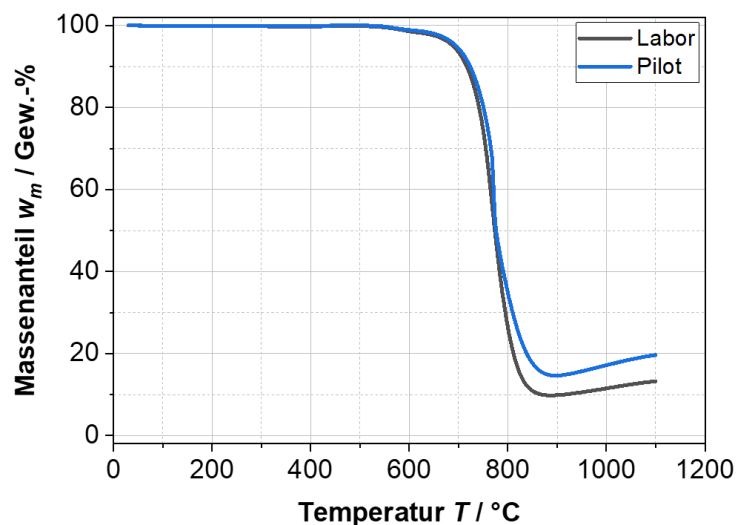
Im ersten Arbeitspaket sollte die in der vorherigen Projektphase etablierte Prozessroute zur Herstellung von Silizium-Graphit-Kompositpartikeln von einem Laborprozess in einen Pilotmaßstab skaliert werden. Der zuvor bereits skalierte Zerkleinerungsprozess zur Herstellung von Silizium-Nanopartikeln ( $x_{50} < 150$  nm) wurde dabei nicht weiter untersucht. Schwerpunkt war die Skalierung des Wirbelschichtprozesses.

Liste der Ergebnisse:

- Erfolgreiche Skalierung der Herstellung der Silizium-Graphit-Kompositpartikel vom Labormaßstab (75 g pro Batch) in den Pilotmaßstab (800 g pro Batch)
- Untersuchung des Einflusses der Si-Partikelgröße und des Si-Anteils auf die Partikeleigenschaften

Im Projekt LiBEST<sup>2</sup> wurde aufbauend auf der ersten Projektphase (LiBEST, Batchgröße: 75 g) eine skalierbare Herstellung von Si@Gr-Kompositen über eine Pilot-Wirbelschichtanlage (Batchgröße:  $\approx$  800 g) etabliert. Die Herstellung der Nano-Silizium-Suspension wurde bereits in der ersten Projektphase erfolgreich auf eine größere Rührwerkskugelmühle skaliert. Nach Herstellung der Nano-Silizium-Suspension wurde diese in den Prozessraum der Wirbelschichtanlage eingesprüht. Um den Einfluss der Materialzusammensetzung auf die nachfolgenden Prozesse zu untersuchen, wurden erstmals verschiedene Siliziumkonzentrationen (5, 7,5, 10 und 15 Gew.%) und Partikelgrößen (120, 160, 250 nm) gewählt. In der vorangegangenen Projektphase wurden diese Parameter mit 10 Gew.% und 120 nm konstant gehalten.

Um den Einfluss der Skalierung bewerten zu können, wurden diese Parameter auch bei den ersten Versuchen mit der Pilot-Wirbelschichtanlage konstant gehalten. Im Folgenden sind die Partikeleigenschaften der Kompositpartikel im Labor- und Pilotmaßstab gegenübergestellt. Zunächst wurde die Thermogravimetrische Analyse (TGA) herangezogen, um zu untersuchen, ob der gleiche Si-Anteil eingestellt werden kann (Abbildung 1).



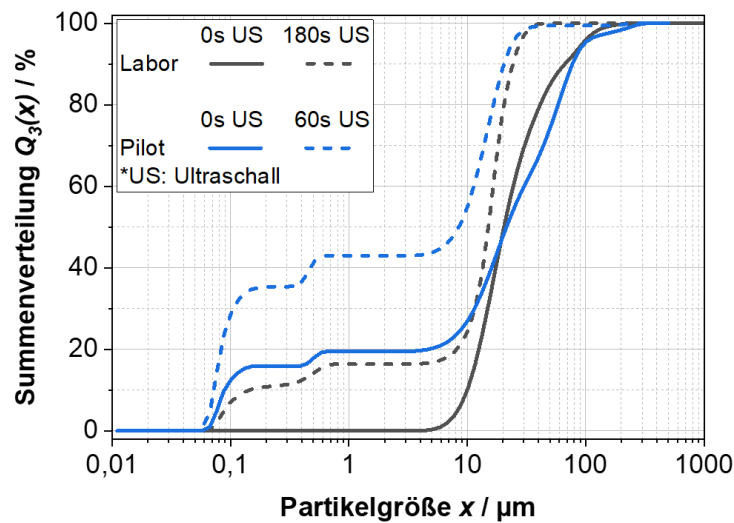
**Abbildung 1:** Thermogravimetrische Analyse in O<sub>2</sub>-Atmosphäre | Vergleich der beiden Prozessrouten Labor und Pilot bei der Herstellung der Silizium-Graphit-Kompositpartikel mit 10 Gew.% Si in einer Wirbelschicht

Mithilfe der TGA wird die Masse einer Probe bei der Verbrennung analysiert. Unter Sauerstoffatmosphäre verbrennt Graphit typischerweise rückstandsfrei, wohingegen Silizium zunehmend oxidiert und  $\text{SiO}_2$  als Endprodukt zurückbleibt. Aus der Endmasse der Probe kann über Molmassenverhältnis von Silizium und Sauerstoff auf den Siliziumanteil zurückgeschlossen werden. Eine höhere Restmasse ist dabei mit einem höheren Si-Anteil gleichzusetzen. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass in diesem Fall davon ausgegangen wird, dass das Silizium anfänglich unoxidiert vorlag. In der Regel weist Silizium aber stets eine Oxidschicht auf, dieser Wert kann also nur als Näherung dienen.

Wie Abbildung 1 zeigt, durchlaufen die beiden Messkurven des Labor- und Pilot-Prozesses bis etwa 600 °C ein stabiles Verhalten ohne Massenänderung. Im weiteren Verlauf kommt es zu einem starken Abfall, der auf die Verbrennung von Graphit und der Bildung von  $\text{CO}_2$  zurückzuführen ist. Bei etwa 850 °C zeigen beide Kurven ein Minimum, gefolgt von einem Anstieg. Ab dem Minimum ist Graphit vollständig verbrannt, wohingegen das Silizium oxidiert und die Probe so an Masse gewinnt. Im Vergleich zeigen die beiden Prozess zwar qualitativ den gleichen Verlauf, jedoch resultiert beim Pilotprozess mit 19,6 % eine höhere Restmasse als beim Laborprozess mit 13,2 %. Die über den Pilotprozess hergestellten Kompositpartikel weisen somit einen höheren Si-Anteil auf (Labor: 6,2 Gew.%, Pilot: 9,2 Gew.%). Der Pilotprozess liegt somit deutlich dichter an der angestrebten Konzentration von 10 Gew.%. Dies könnte an der Düsenanordnung liegen, die beim Pilotprozess in Strömungsrichtung ausgerichtet ist. Beim Laborprozess wurde eine Gegenstromanordnung genutzt, sodass Silizium-Nanopartikel am Anströmboden anhaften können. Darüber hinaus ist das Oberflächen-Volumen-Verhältnis der beiden Anlagen unterschiedlich. Die Laboranlage besitzt eine im Verhältnis größere Oberfläche als die Pilotanlage, sodass es hier leichter zu Anhaftungen der eingesprühten Suspension an den Innenwänden kommen kann. Beides kann dazu beitragen, dass weniger Silizium-Nanopartikel auf der Graphitoberfläche anhaften und der Si-Anteil entsprechend geringer ist.

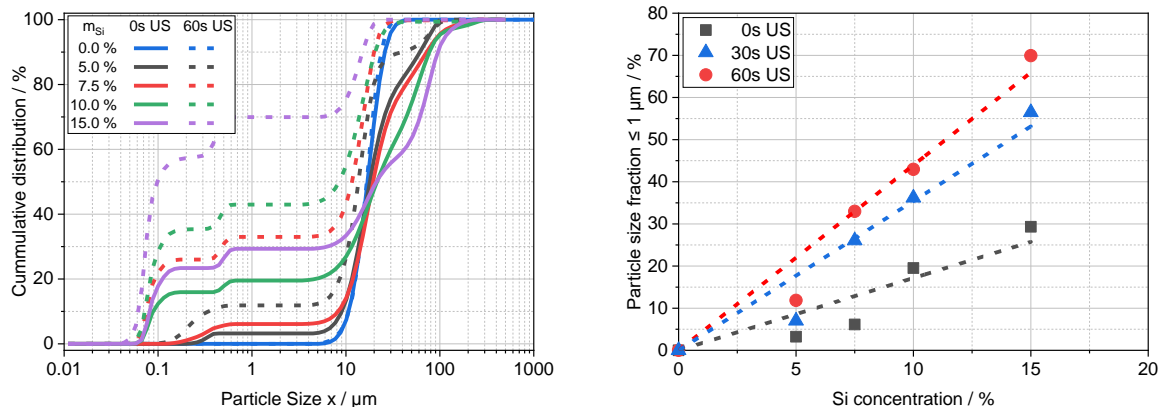
Bei der Messung der Partikelgrößen (Abbildung 2) fällt auf, dass die mittels Pilot-Prozess hergestellten Kompositpartikel instabiler als die aus dem Laborprozess sind. Während im Laborprozess eine enge Verteilung resultiert, bei der keine Partikel  $< 1 \mu\text{m}$

vorhanden sind, ist diese Fraktion beim Pilot-Prozess stark ausgeprägt. Es kann sich hierbei nur um Silizium-Nanopartikel handeln, die sich von der Graphitoberfläche abgelöst haben und nun frei vorliegen. Nach einer Ultraschallbehandlung wird dieses Verhalten noch deutlicher. Zwar sind nun auch beim Labor-Prozess Ablösungen sichtbar, im Vergleich zum Pilotprozess sind sie aber deutlich geringer. Dies könnte auf den höheren Si-Anteil zurückzuführen sein. Beim Laborprozess betrug dieser nur etwa 6 Gew.% gegenüber 9 % im Pilotprozess. Möglicherweise können die zusätzlichen Silizium-Nanopartikel nicht mehr angebunden werden und liegen frei vor.



**Abbildung 2:** Einfluss der Prozessroute auf die Partikelgrößenverteilungen von Si10@Gr-Partikeln

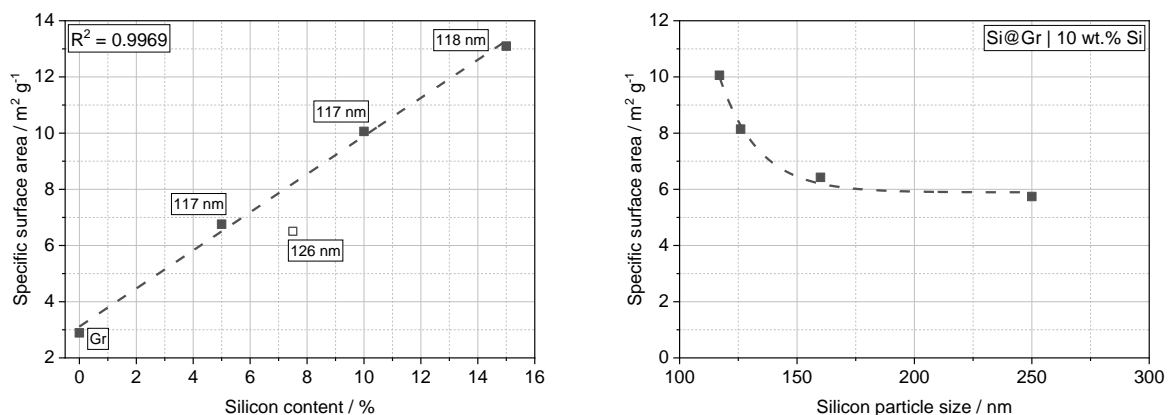
Um dies noch tiefergehend zu untersuchen, sind in der nachfolgenden Abbildung 3 die Partikelgrößen von Kompositpartikeln in Abhängigkeit des Si-Anteils vor (0 s US) und nach einminütiger Ultraschallbehandlung (60 s US) dargestellt.



**Abbildung 3:** Partikelgrößenverteilungen von Si@Gr-Kompositen mit unterschiedlichen Siliziumanteilen; Links: Summenverteilungen vor (0s US) und nach Ultraschallbehandlung (60s US); Rechts: Anteil der Partikelgrößenfraktion  $\leq 1 \mu\text{m}$  nach 0s, 30s und 60s Ultraschallbehandlung

Es zeigte sich, dass mit zunehmenden Siliziumanteil eine verstärkte Agglomeration, aber auch Instabilität der Komposite feststellbar war. Um dies noch umfassender zu charakterisieren, wurde eine Ultraschallbehandlung durchgeführt. Graphit zeigte infolge der Ultraschallbehandlung keine wesentliche Änderung der Partikelgrößenverteilung. Im Unterschied dazu bildete sich nach der Ultraschallbehandlung der siliziumhaltigen Si@Gr-Komposite ein Plateau bei etwa 1  $\mu\text{m}$  aus, welches mit zunehmenden Siliziumanteil größer wurde. In Abbildung 3 rechts ist der Wert der Partikelgrößenverteilung bei 1  $\mu\text{m}$  gegenüber dem Siliziumanteil aufgetragen. Hierbei ergaben sich lineare Zusammenhänge mit hohen Bestimmtheitsmaßen von 0,96, 0,85 und 0,93 für 0 s, 30 s und 60 s Ultraschallbeanspruchung. Lediglich der Wert bei 5 Gew.% Silizium wich stets etwas von dem linearen Trend ab, da hier die wenigen Si-Partikel besser am Graphit angebunden sind.

Die Instabilität des Komposits ist insgesamt negativ zu bewerten, da durch den Wirbelschichtprozess eine gleichmäßige Verteilung des Siliziums und eine gute Anbindung auf der Graphitoberfläche erzielt werden sollte. Frei vorliegende Silizium-Partikel könnten im Betrieb zu Inhomogenitäten bei der Ausdehnung der Elektrode und damit zu einer schlechteren Performance führen. Aus diesem Grund musste im Folgenden eine Stabilisierung der Kompositpartikel erfolgen. Im vorausgegangenen Projekt LiBEST<sup>1</sup> wurde dieses erfolgreich mithilfe eines Binders realisiert, der jedoch eine Diffusionsbarriere darstellte und so zu einer schlechteren elektrochemischen Performance führte. Im UAP 2.2 wird daher der Einfluss einer Kohlenstoffbeschichtung auf die Stabilität der Kompositpartikel untersucht.



**Abbildung 4:** Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit der Siliziumkonzentration (links) und der Silizium-Partikelgröße (rechts)

Neben der Partikelgrößenverteilung wurde auch die spezifische Oberfläche der hergestellten Komposite mittels BET-Methode gemessen. Die Ergebnisse in Abhängigkeit des Silizium-Anteils sind in Abbildung 4 links dargestellt. Es zeigte sich, dass ein höherer Siliziumanteil zu einer linearen Zunahme der spezifischen Oberfläche führte. Von anfänglichen  $2,89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für Graphit (0 Gew.% Silizium) war für 10 Gew.% Silizium bereits ein Wert von  $10,06 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  messbar. Nicht in diesen linearen Zusammenhang passte jedoch die Probe mit 7,5 Gew.% Silizium, deren Wert zu tief lag. Dies war in der Partikelgröße des Materials begründet, da hier das Nano-Silizium mit 126 nm größer war als in den restlichen Materialien mit 117-118 nm. Neben der Abhängigkeit vom Siliziumanteil bestand somit auch eine von der Partikelgröße des Nano-Siliziums, die in Abbildung 4 rechts für eine konstante Siliziumkonzentration von 10 Gew.% dargestellt ist. Es konnte ein exponentieller Zusammenhang mit abnehmender Partikelgröße festgestellt werden, der für Partikelgrößen  $\geq 150 \text{ nm}$  in einem Plateau ohne signifikante Größenänderung mündet. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen, da die spezifische Oberfläche allgemein bei abnehmender Partikelgröße exponentiell zunimmt. Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass die Silizium-Nanopartikel die spezifische Oberfläche in der Anode dominieren. Da die spezifische Oberfläche auf Anodenseite in der Regel proportional zur Ausbildung der SEI und damit einem irreversiblen Kapazitätsverlust angesehen wird, müssen der Anteil und die Partikelgröße von Silizium gezielt eingestellt oder Maßnahmen ergriffen werden, die die spezifische Oberfläche zu minimieren. Eine Möglichkeit hierfür sind funktionelle Oberflächenbeschichtungen, die im nächsten Arbeitspaket UAP 2.2 aufgegriffen werden.

## **b) UAP 2.2: Funktionelle Beschichtungsmaterialien für nSi@G-Komposite**

Ziel des Arbeitspakets:

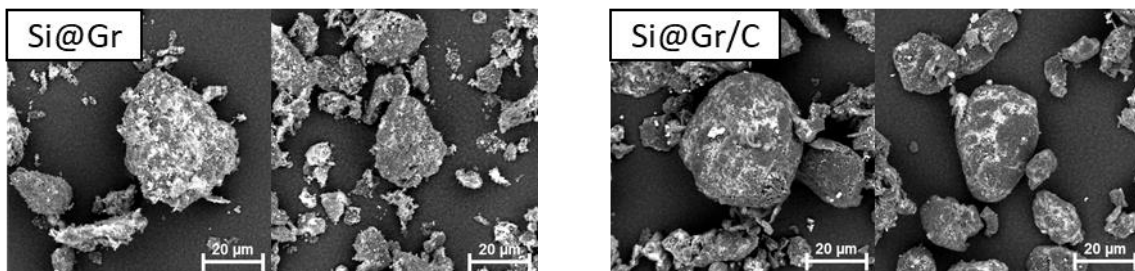
In diesem Arbeitspaket wurde die der von der *NTU* entwickelte funktionelle Beschichtung der Silizium-Graphit-Kompositpartikeln mit Kohlenstoff auf Basis von Pech skaliert (Batchgröße 120 g).

Liste der Ergebnisse:

- Erfolgreiche Skalierung Kohlenstoffbeschichtung der Silizium-Graphit-Kompositpartikel mit Pech und anschließende Carbonisierung
  - Es konnte keine vollständige Umhüllung der Kompositpartikel erzielt werden. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Kompositpartikel während der Carbonisierung in einem Tiegel im Ofen in einer Schüttung lagen. Zukünftig könnte hier ein Drehrohrofen Abhilfe schaffen.
- Untersuchung des Einflusses der Kohlenstoffbeschichtung auf die Partikeleigenschaften
  - Eine Kohlenstoffbeschichtung führt zu einer Verbesserung der Partikelstabilität, sodass einer Desintegration der Partikelstruktur vorgebeugt wird
  - Die bei 10 Gew.% Silizium um den Faktor 3 höhere spezifische Oberfläche kann durch eine Kohlenstoffbeschichtung wieder auf das Niveau von Graphit zurückgeführt werden

Im UAP 2.1 konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Silizium-Graphit-Kompositpartikel mechanisch instabil sind und mit abnehmender Silizium-Partikelgröße und zunehmenden Silizium-Anteil zudem ein starker Anstieg der spezifischen Oberfläche zu beobachten ist. Dies könnte zu einer vermehrten SEI-Ausbildung und damit initialen Kapazitätsverlusten in den ersten Zyklen führen und ist daher negativ zu bewerten. Aus diesem Grund wurde die in der ersten Projektphase vom Projektpartner der *NTU* entwickelte Kohlenstoffhülle auf Basis von Pech adaptiert und im größeren Maßstab durchgeführt. Das Pech wurde zunächst trocken mit dem Si@Gr-Komposit gemischt und anschließend in einem Ofen in Tiegeln bei 900 °C unter Inertatmosphäre temperaturbehandelt. In diesem Prozess soll das Pech aufschmelzen und eine Hülle um die Kompositpartikel ausbilden. Es war bislang jedoch unklar, ob eine Agglomeration auftritt und wie gut die Verteilung der Kohlenstoffhülle ist. Um die Verteilung zu bewerten, wurden optische Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Rückstreu-Elektronendetektor durchgeführt. Der Vorteil dieses Detektors liegt im Materialkontrast, schwerere Elemente erscheinen heller als leichtere Elemente. In Bezug auf die verwendeten Materialien bedeutet dies, dass Silizium in den REM-Bildern heller erscheinen sollte als Kohlenstoffmaterialien wie Graphit oder die amorphe Kohlenstoffhülle. Dies ist gut in den REM-Bildern in Abbildung 5 sichtbar. Während das unbeschichtete Si@Gr-Komposit zahlreiche helle Stellen an der Oberfläche aufwies,

zeigte das mit Kohlenstoff beschichtete Si@Gr/C-Komposit vorwiegend dunkle Bereiche. Allerdings waren auch hier noch einige hellere Bereiche erkennbar, sodass keine vollständige Umhüllung erfolgte. Die Oberfläche des kohlenstoffbeschichteten Materials erschien zudem auch glatter im Vergleich zur eher ungleichmäßigen Oberfläche des Si@Gr-Komposits. Positiv hervorzuheben ist, dass anhand der REM-Aufnahmen nur wenige sphärische Silizium-Agglomerate, die sich infolge einer zu schnellen Trocknung in der Wirbelschicht bilden können, gefunden werden konnten. Basierend auf diesen optischen Beobachtungen konnte somit eine gleichmäßige Verteilung der aber nicht ganz geschlossenen Kohlenstoffhülle bestätigt werden.

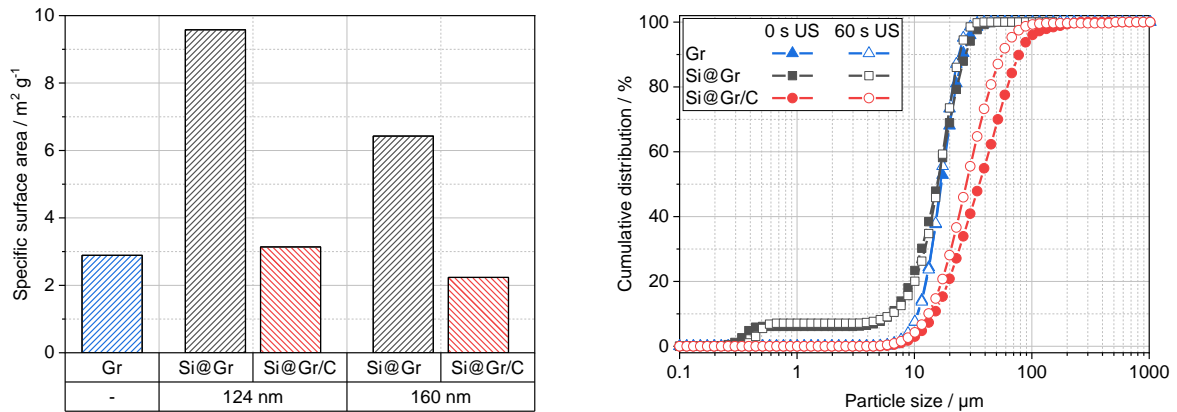


**Abbildung 5:** Optische Aufnahmen der Si@Gr- (links) und Si@Gr/C-Kompositpartikel (rechts) mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Rückstreu-Elektronendetektor

Wie bereits zuvor erwähnt, wurde die funktionelle Beschichtung der Kompositpartikel mit der amorphen Kohlenstoffhülle einerseits zur Verbesserung der Stabilität und zum anderen der Absenkung der spezifischen Oberfläche durchgeführt. Die Ergebnisse dieser beiden Messungen sind in Abbildung 6 dargestellt. Ausgehend von den hohen spezifischen Oberflächen der Komposite, die durch das Nano-Silizium hervorgerufen wurde, konnte mithilfe der Kohlenstoffbeschichtung eine signifikante Herabsetzung der spezifischen Oberfläche erzielt werden. Für eine Partikelgröße von 124 nm konnte nach der Beschichtung wieder in etwa der Ausgangswert von Graphit erreicht werden, für eine Partikelgröße von 160 nm sogar noch ein geringerer Wert. Darüber hinaus konnten aus der Partikelgrößenverteilung auch stabilisierende Effekte abgeleitet werden. Nach der Oberflächenbeschichtung konnte zwar eine leichte Agglomeration, nicht jedoch eine Ablösung von Nano-Silizium festgestellt werden. Da infolge der Agglomeration die maximale Partikelgröße jedoch im Bereich des Rakelspalts lag, wurde eine Siebung der Si@Gr/C Kompositpartikel notwendig. Diese wurde mit 50 µm durchgeführt.

Insgesamt kann die Oberflächenfunktionalisierung mit der amorphen Kohlenstoffhülle auf Basis von Pech damit als positiv hinsichtlich spezifischer Oberfläche und Stabilität beurteilt werden. Vor allem in Hinblick auf die elektrochemische Performance sind

Verbesserungen infolge einer kleineren aktiven Oberfläche und damit eines verminderten SEI-Wachstums und einer verbesserten Integrität der Kompositpartikel zu erwarten. Zudem kann geschlussfolgert werden, dass sich die von der NTU etablierte Prozess zur Kohlenstoffbeschichtung auch in einen größeren Maßstab übertragen lässt. Im nächste Schritt sollte hier die Nutzung eines Drehrohrofens evaluiert werden.



**Abbildung 6:** Links: Spezifische Oberfläche der Komposit-Partikel vor (Si@Gr) und nach (Si@Gr/C) der Beschichtung mit amorpher Kohlenstoffhülle auf Basis von Pech; Rechts: Partikelgrößenverteilung vor und nach Ultraschallbehandlung

### c) UAP 2.3: Skalierbare Produktion von nSi@G und Vollzell-Untersuchungen

Ziel des Arbeitspakets:

In diesem Arbeitspaket sollten die zuvor hergestellten Silizium-Graphit-Kompositpartikel (mit und ohne Kohlenstoffbeschichtung) zu Elektroden verarbeitet werden. Während im vorausgegangenen Projekt ausschließlich kleinere Suspensionsansätze mit 150 mL und eine diskontinuierliche Rakelbeschichtung mit Kontaktrocknung durchgeführt wurde, sollte der Prozess nun skaliert werden. Es sollten größere Suspensionsansätze und eine kontinuierliche Beschichtungsanlage mit konvektiver Trocknung verwendet werden. Zudem sollten Kalandrierstudien mit Variation der Elektrodendichte durchgeführt und der Einfluss auf die elektrochemische Performance bewertet werden. Die Variation des Silizium-Anteils und der Silizium-Partikelgröße aus UAP 2.1 sowie die Kohlenstoffbeschichtung aus UAP 2.2 sollten ebenfalls tiefergehend elektrochemisch analysiert und bewertet werden.

Liste der Ergebnisse:

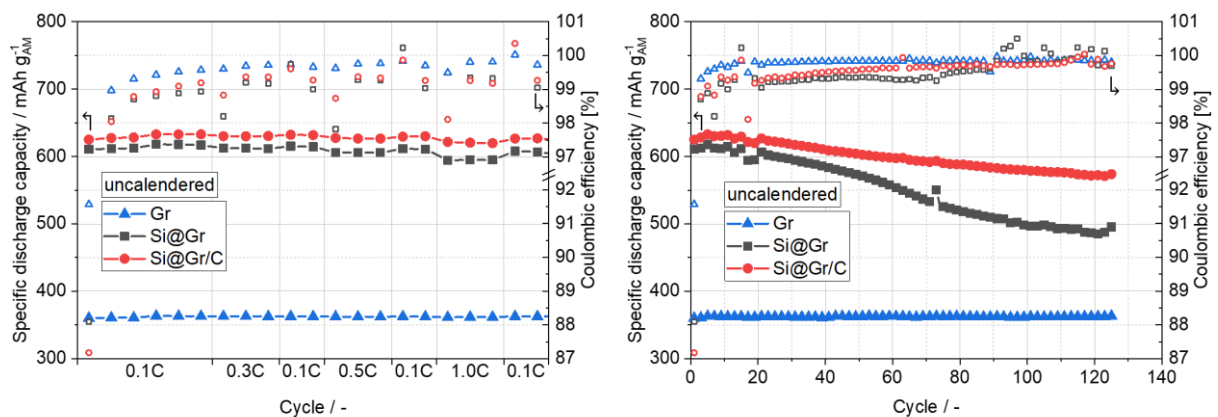
- Erfolgreiche Übertragung der Anodenherstellung auf eine kontinuierliche Beschichtungsanlage
- Durchführung einer Kalandrierstudie unter Variation der Elektrodendichte
  - Elektrochemische Performance wird durch die Erhöhung der Elektrodendichte deutlich negativ beeinflusst, da die Ausdehnung des Siliziums aufgrund der geringen Restporosität nicht mehr auf Elektrodenoberfläche abgepuffert werden kann
  - Eine Kohlenstoffbeschichtung hilft, die elektrochemische Performance signifikant zu verbessern, was vor allem bei kalandrierten Anoden ersichtlich war.
- Eine Erhöhung des Silizium-Anteils führt zu einer deutlichen Erhöhung der volumetrischen Energiedichte (32 % Anstieg bei 15 Gew.% Silizium gegenüber Graphit). Allerdings führt die schlechte Zyklenstabilität dazu, dass diese nach recht wenigen Zyklen unterhalb von Graphit absinkt
- Die Silizium-Partikelgröße hat elektrochemisch nur einen untergeordneten Einfluss gegenüber dem Silizium-Anteil.
- Es konnte eine Korrelation zwischen der spezifischen Oberfläche der Kompositpartikel mit der Coulombschen Effizienz und der Initialkapazität identifiziert werden

Die im UAP 2.1 hergestellten Kompositpartikel mit einem Silizium-Anteil von 10 Gew.% und einer Silizium-Partikelgröße von 160 nm wurden in diesem Arbeitspaket über skalierbare Dispergier- und Beschichtungsverfahren zu Elektroden verarbeitet. Zur Dispergierung wurde ein Dissolver und zur Beschichtung die in der Battery LabFactory (BLB) vorhandene kontinuierliche Pilot-Beschichtungsanlage mit einer konvektiven Trocknungsstrecke von etwa 6 m Länge eingesetzt. Die Parameter bei der Beschichtung können Tabelle 1 entnommen werden. Die Flächenkapazität der beschichteten Anoden betrug jeweils 3 mAh cm<sup>-2</sup>.

**Tabelle 1:** Parameter bei der Beschichtung der Si@Gr und Si@Gr/C-Anoden

Parameter	Einstellung
Beschichtungsgeschwindigkeit	2 m min <sup>-1</sup>
Relativgeschwindigkeit	110 %
Trocknertemperatur	65 / 65 / 100 °C
Trocknerleistung	40 / 60 / 100 %
Trocknungsart	Diffus / diffus / direkt

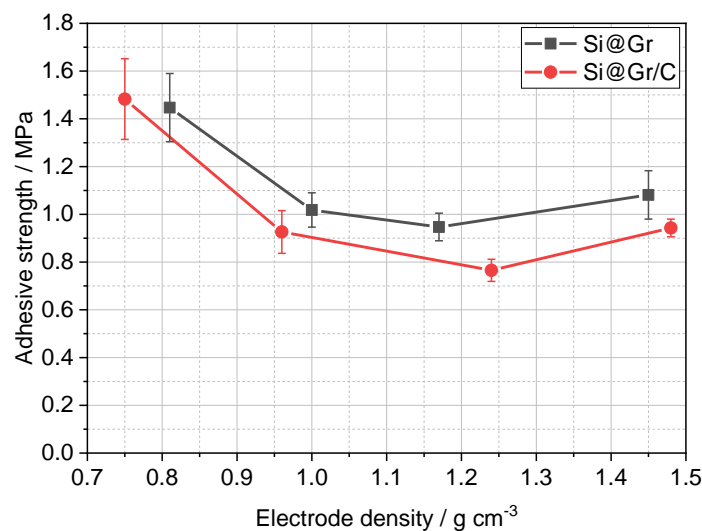
Die Anoden wurden zunächst zu Halbzellen verbaut und zyklisiert. Die Ergebnisse der Halbzelltests können Abbildung 7 entnommen werden.



**Abbildung 7:** Elektrochemische Performance (Links: C-Raten-Test; Rechts: Langzeitzyklisierung) von unkalendrierten Graphit-, Si@Gr- und Si@Gr/C-Anoden in Halbzellen

Graphit zeigte sowohl im C-Raten-Test als auch in der Langzeitzyklisierung eine stabile Performance ohne sichtbaren Kapazitätsverlust. Im Gegensatz dazu wiesen die siliziumhaltigen Komposit-Anoden einen signifikanten Kapazitätsverlust auf. Die zuvor theoretisch berechnete Kapazität von 600 mA h g<sup>-1</sup> konnte sowohl für Si@Gr als auch Si@Gr/C mit 610,6 mA h g<sup>-1</sup> bzw. 625,1 mA h g<sup>-1</sup> gut erreicht werden. Im C-Raten-Test

war bis zu einer Delithierungsrate (Entladen in Halbzellen) von 1C keine signifikante Änderung der Kapazität zu verzeichnen. In der Langzeitzyklisierung bei 0,3C waren dagegen Unterschiede zwischen dem unfunktionalisierten Si@Gr und dem kohlenstoffbeschichtetem Si@Gr/C zu beobachten. Nach 125 Zyklen wurde eine relative Endkapazität von 82,2 % ohne Kohlenstoffbeschichtung gegenüber 91,9 % mit Kohlenstoffbeschichtung (bezogen auf den ersten Zyklus der Langzeitzyklisierung) erreicht. Wie erwartet führte die Kohlenstoffbeschichtung somit zu einer besseren elektrochemischen Performance. Dies zeigte sich auch in der Coulombschen Effizienz, die schneller gegen 100 % strebte als für Si@Gr.



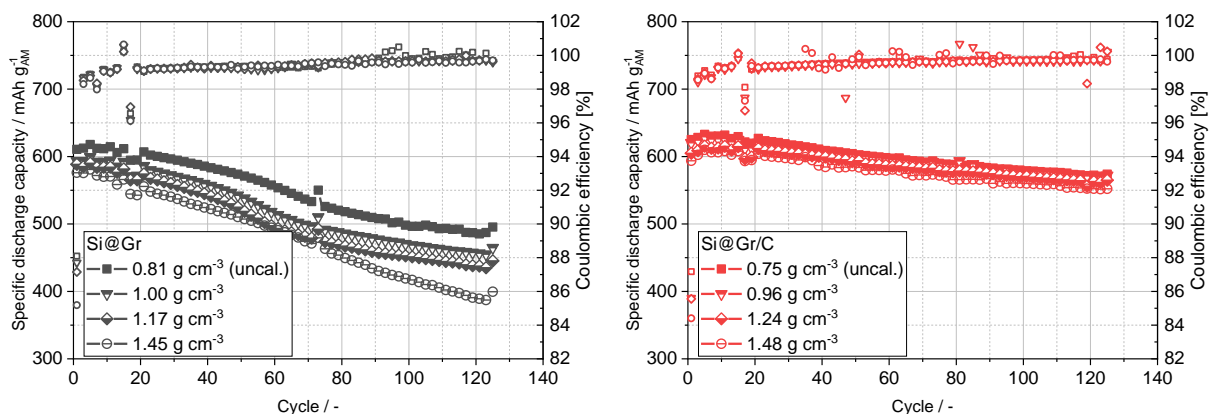
**Abbildung 8:** Haftfestigkeit kalandrierter Si@Gr- und kohlenstoffbeschichteter Si@Gr/C-Anoden in Abhängigkeit der Elektrodendichte

### Kalandrierung von Si@Gr und Si@Gr/C-Anoden

Im nächsten Schritt wurden die Elektroden mit einer Initialdichte von etwa  $0,8 \text{ g cm}^{-3}$  auf zuvor definierte Zieldichten von  $1,0$ ,  $1,2$  und  $1,45 \text{ g cm}^{-3}$  kalandriert. In Abbildung 8 ist die Haftfestigkeit der Si@Gr- und Si@Gr/C-Anoden in Abhängigkeit von der Elektrodendichte dargestellt. Es ist erkennbar, dass beide Materialien qualitativ den gleichen Verlauf einer Minimumskurve aufweisen. Allerdings liegen die Werte der nicht mit Kohlenstoff beschichteten Si@Gr-Anode stets geringfügig höher als die der Si@Gr/C-Anoden. Dies könnte aufgrund der unterschiedlichen Oberflächen auf eine andere Anbindung des Binders hindeuten, bedarf zur Verifizierung aber weiterer Untersuchungen. Die Minimumskurve ist typisch für die Haftfestigkeit kalandrierter Anoden. Bei kleinen Elektrodendichten werden infolge der hohen Scherkräfte und der Umordnung der Elektrodenstruktur die Partikel-Binder-Brücken aufgebrochen. Ab

einem gewissen Punkt kommt es aufgrund der abnehmenden Porosität zu einem vermehrten Partikelkontakt, sodass es zur „Verzahnung“ der Partikel und damit einem erneuten Anstieg kommt. Darüber hinaus kann es bei hohen Dichten auch zu einem Eindringen der Partikel in die Substratfolie kommen, was ebenfalls zu einem Anstieg der Haftfestigkeit führen kann.

In den elektrischen Eigenschaften zeigte sich einerseits keine Änderung der Leitfähigkeit für Si@Gr und andererseits eine zunehmende Leitfähigkeit für Si@Gr/C. Dies wurde auf verbesserte elektrische Eigenschaften durch die oberflächliche amorphe Kohlenstoffhülle zurückgeführt.



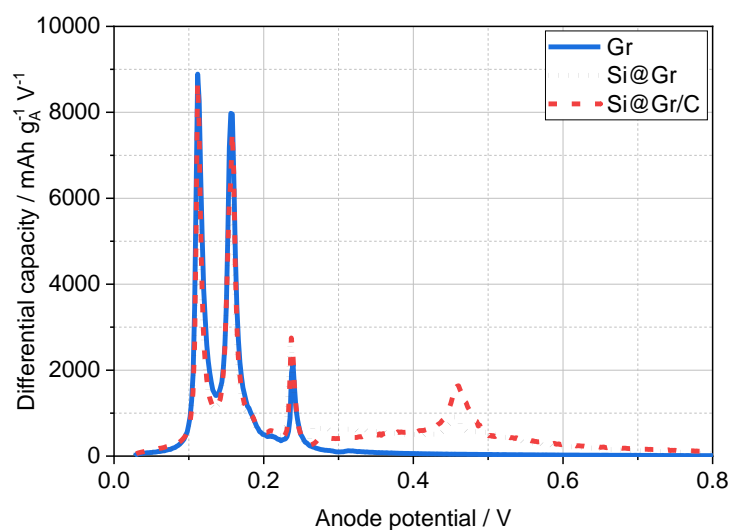
**Abbildung 9:** Elektrochemische Performance kalandrierter Si@Gr- (links) und Si@Gr/C-Anoden (rechts) in Halbzellen

Die Ergebnisse der Zyklisierung sind in Abbildung 9 (links: Si@Gr, rechts: Si@Gr/C) dargestellt. Wie bereits für die unkalandrierten Elektroden festgestellt, zeigten die unbeschichteten Kompositpartikel (Si@Gr) einen deutlichen Kapazitätsverlust. Mit zunehmender Elektrodendichte war dieser noch stärker ausgeprägt, sodass für eine Elektrodendichte von  $1,45 \text{ g cm}^{-3}$  nach 125 Zyklen nur eine relative Endkapazität von 72,8 % erreicht werden konnte, gegenüber 82,2 % für die unkalandrierte Elektrode. Darüber hinaus war für diese untersuchte maximale Dichte ein anderer Kapazitätsverlauf zu beobachten, sodass vermutet werden kann, dass ein anderer Alterungsmechanismus vorlag. Insgesamt kann die Kalandrierung der Si@Gr-Anoden auf Basis der elektrochemischen Performance als nachteilig beurteilt werden. Die Verringerung der Elektrodenporosität infolge der Kalandrierung limitiert die Freiräume in der Anode, die die Volumenausdehnung des Siliziums abpuffern könnten. Steht nicht mehr ausreichend Freiraum zur Verfügung, kommt es zur nachhaltigen Umordnung und

vermutlich auch Schädigung der Elektrodenstruktur. Dies wird im UAP 4.3 über post-mortem Analysen mittels Rasterelektronenmikroskop noch genauer untersucht.

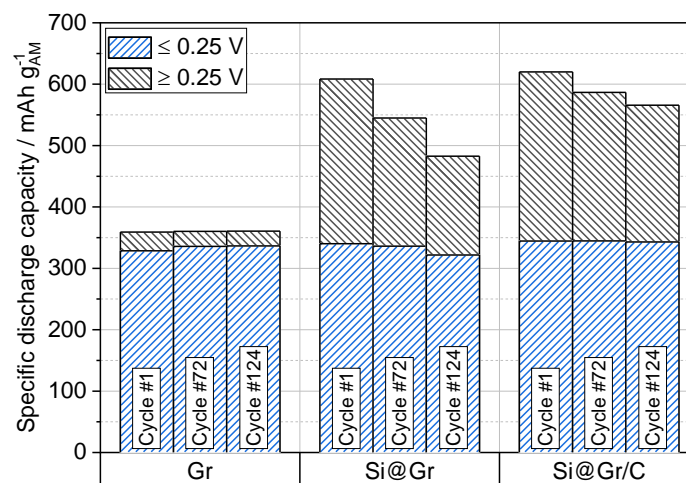
Ein anderes Verhalten zeigte dagegen Si@Gr/C, wo nahezu keine Unterschiede in Abhängigkeit der Elektrodendichte festzustellen waren. Auch für die höchste Elektrodendichte von  $1,48 \text{ g cm}^{-3}$  wurde noch eine relative Endkapazität von 91,9 % erzielt, was genau dem Wert für die unkalandrierten Elektroden entsprach. Die bessere Performance wurde auf eine bessere Stabilität der kohlenstoffbeschichteten Komposite, d.h. Fixierung der Si-Partikel auf den Graphitpartikeln, eine höhere Leitfähigkeit und ein vermindertes SEI-Wachstum zurückgeführt.

Um einen noch tieferen Einblick in die elektrochemischen Ergebnisse zu erhalten und das unterschiedliche Alterungsverhalten der Si@Gr-Anoden aufzuklären, wurde eine Differentielle Kapazitätsanalyse durchgeführt. Hierbei wird die differentielle Kapazität durch die differentielle Spannung geteilt und über der Spannung aufgetragen. Da die Messungen in einem 3-Elektroden-Setup mit Referenzelektrode durchgeführt wurden, war es möglich, das Anodenpotential einzeln auszuwerten anstatt die Gesamtzellspannung zu verwenden. Mithilfe der Differentiellen Kapazitätsanalyse kann sichtbar gemacht werden, bei welchen Spannungen oder Potentialen elektrochemische Reaktionen stattfinden. Die Ergebnisse der Differentiellen Kapazitätsanalyse sind in der Abbildung 10 für unkalandrierte Gr-, Si@Gr- und Si@Gr/C-Anoden dargestellt und über dem Anodenpotential im Entladeschritt aufgetragen.



**Abbildung 10:** Differentielle Kapazität  $dQ/dU$  in Abhängigkeit des Anodenpotentials für unkalandrierte Gr-, Si@Gr- und Si@Gr/C-Anoden im vierten Entladeschritt (nach Formierung); Elektrochemische Ergebnisse in Abbildung 7.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Differentiellen Kapazitätsanalyse wird ein Profil mit mehreren Peaks deutlich, die die elektrochemische Reaktion auf der Anodenseite widerspiegeln. Es bilden sich vier deutliche Peaks bei etwa 0,11 V, 0,16 V, 0,24 V und 0,45 V aus. Im Vergleich mit Literaturdaten konnte festgestellt werden, dass es sich bei den ersten drei Potentialen um charakteristische Potentiale von Graphit handelt, wohingegen das letzte Potential charakteristisch für Silizium ist. Bei der Betrachtung der Ergebnisse für Gr kann dies bestätigt werden, hier sind nur die ersten drei Peaks vorhanden, wohingegen die Kurve ab etwa 0,25 V gegen Null strebt. Die siliziumhaltigen Si@Gr und Si@Gr/C-Anoden hingegen weisen eine breite Schulter ab etwa 0,25 V auf, die sich bis etwa 0,8 V erstreckt. Mithilfe der Differentiellen Kapazitätsanalyse könnten die beiden verwendeten Materialien Graphit und Silizium somit elektrochemisch voneinander getrennt werden. Graphit ist vorwiegend unterhalb von 0,25 V aktiv, weist oberhalb aber noch eine geringere Restaktivität auf. Silizium hingegen ist ausschließlich oberhalb von 0,25 V aktiv. Durch die Integration der dargestellten Kurven in den Spannungsgrenzen 0-0,25 V und oberhalb von 0,25 V können die Kapazitäten in den jeweiligen Spannungsfenstern evaluiert werden. Die Ergebnisse der Integration sind in der Abbildung 11 dargestellt.

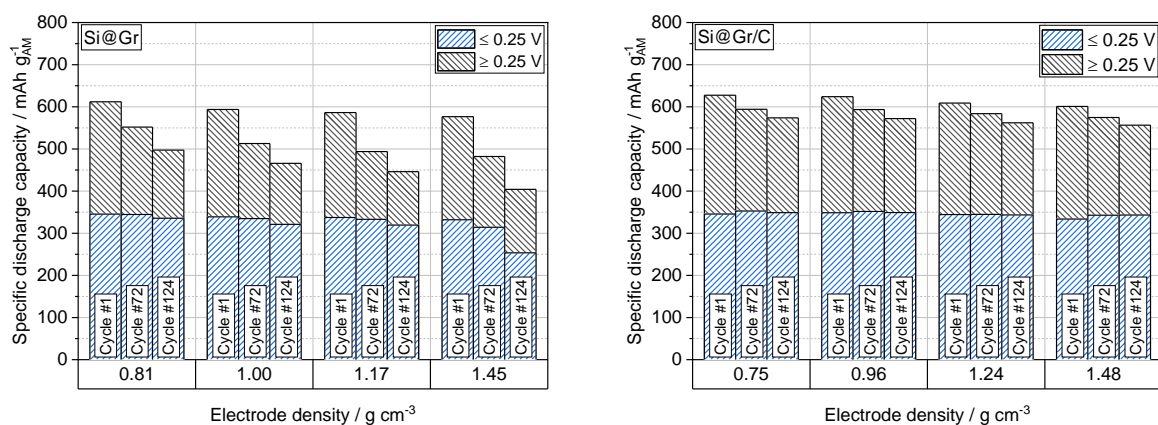


**Abbildung 11:** Evaluierung der jeweiligen Kapazitäten in den Spannungsfenstern  $\leq 0,25$  V (ausschließlich Graphit) und  $\geq 0,25$  V (vorwiegend Silizium) für unkalandrierte Gr-, Si@Gr- und Si@Gr/C-Anoden in Abhängigkeit der Zyklenzahl; Elektrochemische Ergebnisse in Abbildung 7.

In der Abbildung 11 sind die Kapazitäten der drei untersuchten Anoden Gr, Si@Gr und Si@Gr/C in den beiden Spannungsbereichen  $\leq 0,25$  V (ausschließlich Graphit) und

$\leq 0,25$  V (vorwiegend Silizium) für drei Zyklen (1, 72, 124) dargestellt. Die aus Abbildung 10 abgeleitete Trennung von Graphit und Silizium kann bestätigt werden, so liegt der Großteil der Kapazität der Gr-Anoden im unteren Spannungsintervall. Im oberen Spannungsintervall hingegen weisen die Gr-Anoden nur eine geringe Kapazität auf. Anders dagegen die siliziumhaltigen Si@Gr- und Si@Gr/C-Anoden, wo auch oberhalb von 0,25 V noch ein signifikanter Kapazitätsbeitrag erfolgt. Dies bestätigt die vorab aufgestellte Theorie der elektrochemischen Trennung von Graphit und Silizium mithilfe einer Differentiellen Kapazitätsanalyse.

Bei der Betrachtung der jeweiligen Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklenzahl zeigt sich erneut beim Graphit die stabile elektrochemische Performance, bei der wie auch bereits in Abbildung 7 zu sehen, kein Kapazitätsverlust auftritt. Die siliziumhaltigen Anoden hingegen ist ein Absinken der Gesamtkapazität zu sehen. Die Analyse der spannungsabhängigen Kapazität ergibt, dass auch in den siliziumhaltigen Anoden ein stabiler Kapazitätsbeitrag vom Graphit erfolgt, ausschließlich die Kapazität im oberen Spannungsintervall sinkt ab. Das Silizium ist somit Ursache des Kapazitätsverlust, schädigt aber auch nur sich selbst, während Graphit nicht beeinflusst wird. Zuvor wurde bereits festgestellt, dass die Si@Gr-Kompositpartikel mechanisch instabil sind und es zur Ablösung von Silizium-Nanopartikeln von der Graphit-Oberfläche kommen kann. Möglicherweise ist also neben einer stärkeren SEI-Bildung gegenüber reinem Graphit ein elektrischer Kontaktverlust die Ursache für den auftretenden Kapazitätsverlust. Die Kohlenstoffschicht des Si@Gr/C-Materials stabilisiert die Partikelstruktur, verringert so den Kontaktverlust und ermöglicht eine bessere Kapazitätserhaltung.



**Abbildung 12:** Evaluierung der jeweiligen Kapazitäten in den Spannungsfenstern  $\geq 0,25$  V und  $\leq 0,25$  V in Abhängigkeit der Elektrodendichte; Links: Si@Gr; Rechts: Si@Gr/C.

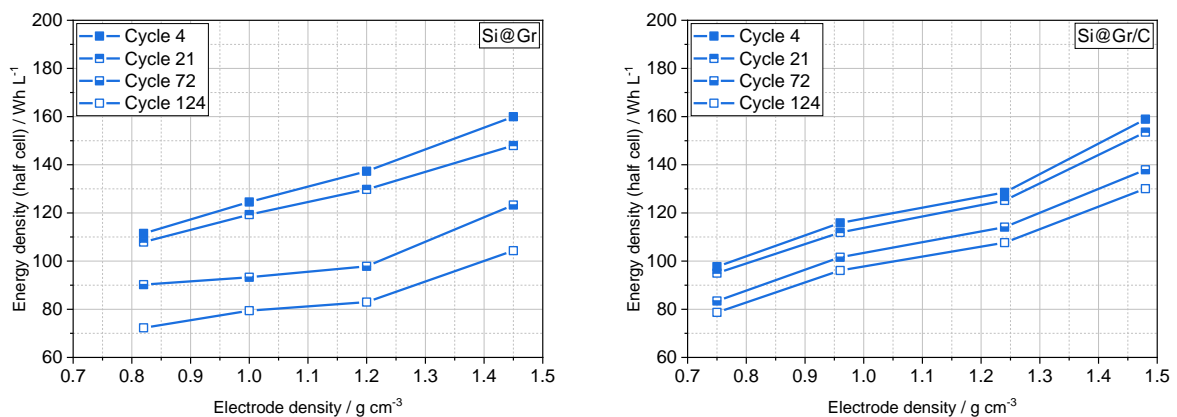
In der Abbildung 12 ist die gleiche Analyse wie in Abbildung 11 durchgeführt worden, nun jedoch für kalandrierte Si@Gr und Si@Gr/C-Anoden. Aus Abbildung 9 ergab sich, dass der Kapazitätsverlust kalandrierter Si@Gr-Anoden mit steigender Elektrodendichte zunimmt. Auch hier kann anhand der spannungsabhängigen Kapazitätsauswertung identifiziert werden, dass dieser Kapazitätsverlust bis  $1,17 \text{ g cm}^{-3}$  ausschließlich auf Silizium zurückzuführen ist, wohingegen Graphit im unteren Spannungsintervall einen stabilen Kapazitätsbeitrag liefert. Bei der höchsten untersuchten Elektrodendichte von  $1,45 \text{ g cm}^{-3}$  fällt auf, dass bei Zyklus 124 auch zu einem Absinken der Kapazität im unteren Spannungsintervall kommt. Hieraus lässt sich ableiten, dass ab einer gewissen Elektrodendichte die Restporosität so gering ist, dass infolge der Volumenausdehnung des Siliziums die gesamte Elektrodenstruktur und so auch Graphit, geschädigt wird.

Ein gegenteiliges Verhalten ist für die kohlenstoffbeschichteten Si@Gr/C-Anoden zu beobachten. Auch bei der maximal untersuchten Elektrodendichte von  $1,48 \text{ g cm}^{-3}$  ist weiterhin keine Schädigung von Graphit zu beobachten. Die Kohlenstoffhülle stabilisiert die Kompositpartikelstruktur und hält die Silizium-Nanopartikel angebunden, sodass eine gleichmäßige Verteilung und damit auch eine homogenere Volumenausdehnung erfolgt.

Insgesamt konnte hiermit gezeigt werden, dass der Einfluss der Kalandrierung bei siliziumhaltigen Anodenmaterialien zu berücksichtigen ist, da er maßgeblich die spätere elektrochemische Performance beeinflusst.

Die Kalandrierung von Batterieelektroden wird vor allem zur Steigerung der volumetrischen Energiedichte durchgeführt. Aus diesem Grund ist es wichtig, neben der spezifischen Kapazität auch die Energiedichte zu analysieren. Da nur Halbzellmessungen vorgenommen worden sind und diese in einem anderen Spannungsfenster als Vollzellen ( $0,01\text{-}0,9 \text{ V}$  gegenüber  $2,9\text{-}4,2 \text{ V}$ ) betrieben werden, können die Absolutwerte nicht direkt verglichen werden. Die so ermittelten Werte können aber einen Hinweis auf die Energiedichte in Vollzellen liefern. Die volumetrische Energiedichte wurde zur Vereinfachung nur auf die Beschichtungsdicke der Anode bezogen. Die Ergebnisse sind mit Abbildung 13 gegeben. Durch die Kalandrierung von  $0,8 \text{ g cm}^{-3}$  auf  $1,45 \text{ g cm}^{-3}$  konnte für beide Materialien eine Steigerung der

volumetrischen Energiedichte von etwa  $110 \text{ Wh L}^{-1}$  auf etwa  $160 \text{ Wh L}^{-1}$  erzielt werden. Für die unfunktionalisierten Si@Gr-Anoden war, analog zum aufgetretenen Kapazitätsverlust, jedoch eine starke Abnahme der volumetrischen Energiedichte mit zunehmender Zyklenzahl zu beobachten. Nach 125 Zyklen war dieser für die auf  $1,45 \text{ g cm}^{-3}$  kalandrierten Elektroden erneut stärker ausgeprägt als für die unkalandrierten Elektroden, prozentual betrug der Verlust bei beiden etwa 35 %. Mit der Oberflächenbeschichtung (Abbildung 13 rechts) konnte auch die Energiedichte deutlich besser stabilisiert werden, sodass der prozentuale Verlust nur etwa 19 % betrug.

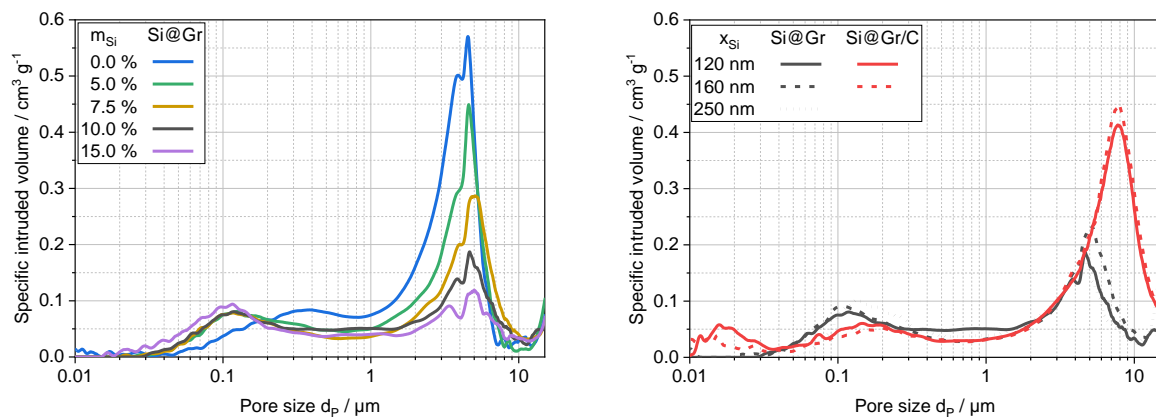


**Abbildung 13:** Energiedichte der kalandrierten Si@Gr- (links) und Si@Gr/C-Anoden (rechts) in Halbzellen.

Mithilfe einer hochskalierten Kohlenstoffbeschichtung, die vom Projektpartner der *NTU* im Labormaßstab entwickelt wurde, konnte die Stabilität der Kompositpartikel verbessert und die spezifische Oberfläche signifikant verringert werden, woraus eine verbesserte elektrochemische Performance resultierte. In Hinblick auf eine Kalandrierung der Elektroden wird sogar erst durch die Kohlenstoffbeschichtung eine stabile Zyklisierung ermöglicht, da es ansonsten zu starken Kapazitätsverlusten kommt. Die Oberflächenbeschichtung mit einer Kohlenstoffmatrix stellt somit eine einfache und sehr effektive Möglichkeit zur Verbesserung der partikulären Eigenschaften und der Performance von siliziumhaltigen Anodenmaterialien dar.

## Einfluss des Silizium-Anteils und der Silizium-Partikelgröße

Nachfolgend werden der Einfluss des Silizium-Anteils und der Silizium-Partikelgröße auf die Elektrodeneigenschaften unkalandrierter Anoden sowie die elektrochemische Performance untersucht. Zunächst werden dafür die Porenradienverteilung und die elektrischen Leitfähigkeiten verglichen, bevor im Anschluss die elektrochemische Performance sowie die Energiedichte näher betrachtet werden.

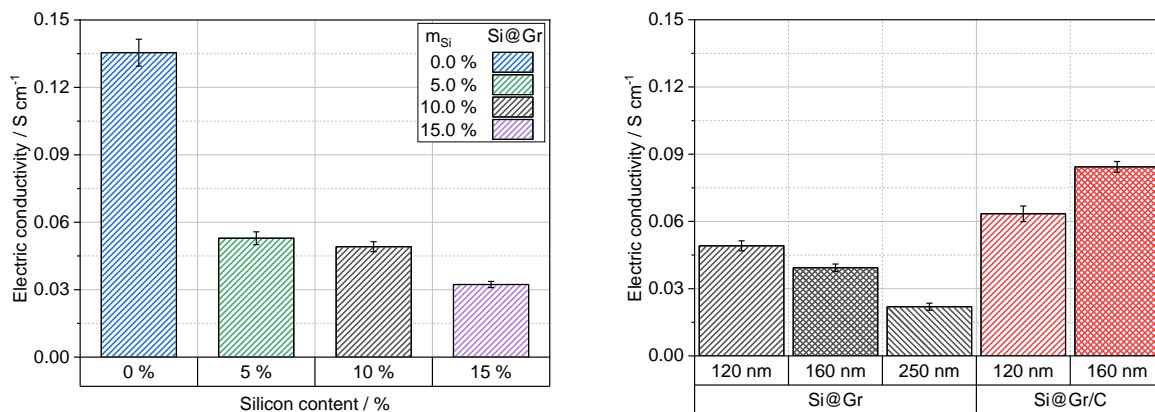


**Abbildung 14:** Porenradienverteilungen (gemessen mittels Quecksilberporosimetrie); links: In Abhängigkeit des Silizium-Anteils; rechts: In Abhängigkeit der Silizium-Partikelgröße und ob mit oder ohne Kohlenstoffcoating

Die Porenradienverteilung ist in Abbildung 14 dargestellt. Entsprechend den Erwartungen zeigt sich für die reinen Graphitelektroden (0,0 % Si) eine bimodale Verteilung mit zwei Peaks, einen im Bereich 0,1-1 μm und den anderen im Bereich 1-10 μm. Diese beiden Peaks können aus vorherigen Untersuchungen am Institut dem Leitruß und dem Aktivmaterial zugeordnet werden. Durch die Zugabe von Silizium sinkt der Peak des Aktivmaterials ab (Abbildung 14 links), bis er bei 15 Gew.% Silizium nahezu verschwunden ist. Dies kann auf die Ablösung von Silizium-Nanopartikeln von der Kompositoberfläche erklärt werden, die sich in die Poren der größeren Kompositopartikel legen und diese zumindest teilweise verschließen. Diese Hypothese stützen die vorausgegangenen Untersuchungen zur Partikelstabilität (Abbildung 3). Der Peak im kleinen Porenbereich, wird in Richtung kleinerer Porengrößen verschoben und ist ebenfalls maßgeblich von den Silizium-Nanopartikeln beeinflusst, die mit einem Mediandurchmesser von etwa 120 nm in einem ähnlichen Größenbereich vorliegen.

In Abbildung 14 rechts ist die Porenradienverteilung in Abhängigkeit der Silizium-Partikelgröße aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass die Variation der Partikelgröße sowohl vor als auch nach der Kohlenstoffbeschichtung zu keiner signifikanten Änderung

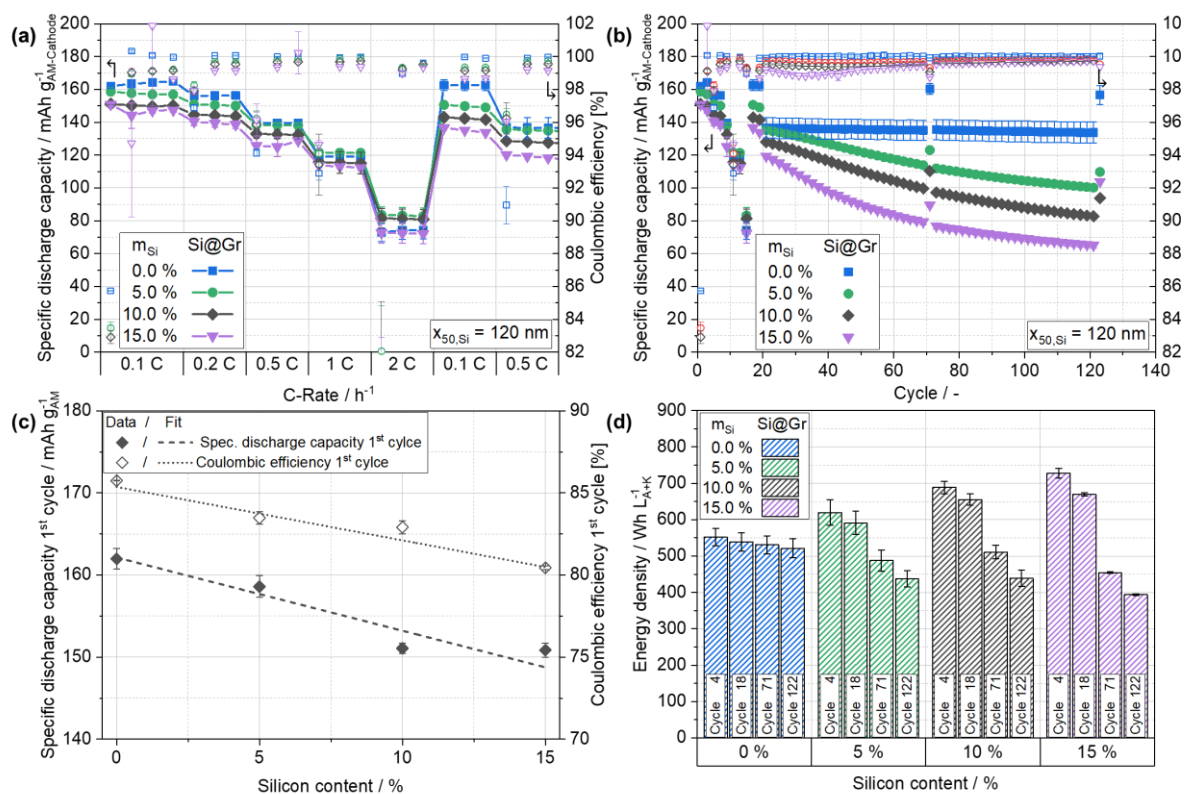
führt. Im Gegensatz dazu resultiert nach der Beschichtung mit Kohlenstoff eine Verschiebung des Peaks zu größeren Porengrößen und zudem eine Peakerhöhung. Vermutlich ist dieses einerseits auf die ebenfalls größeren Partikelgrößen und zum anderen auf die verbesserte Stabilität zurückzuführen. Da die Kompositpartikel stabiler sind und es zu keiner Ablösung von Silizium mehr kommt, werden die großen Poren nicht verschlossen und der Aktivmaterial-Peak bleibt erhalten.



**Abbildung 15:** Leitfähigkeit der hergestellten Elektroden; Links: In Abhängigkeit des Silizium-Anteils; Rechts: In Abhängigkeit der Silizium-Partikelgröße und ob mit oder ohne Kohlenstoffhülle

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit (dargestellt in Abbildung 15) ermöglicht es, ebenfalls Strukturänderungen aufzuzeigen, stellt aufgrund der stets guten Leitfähigkeit des Anoden-Aktivmaterials jedoch in der Regel keine Limitierung in der Zyklisierung dar. Entsprechend der Erwartungen sinkt die elektrische Leitfähigkeit infolge der geringeren intrinsischen Leitfähigkeit von Silizium gegenüber Graphit mit zunehmendem Si-Anteil ab (Abbildung 15 links). Interessant ist dabei, dass es keinen linearen Trend gibt, sondern die Leitfähigkeit für 5 und 10 Gew.-% Silizium nahezu identisch ist. Neben den Materialeigenschaften spielen bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit auch die Schichtdicke und die Probenfläche eine entscheidende Rolle. Während die Probenfläche bei der Messung konstant gehalten wurde, variierte die Schichtdicke je nach Zusammensetzung der Elektrode. Um eine Vergleichbarkeit der hergestellten Anoden zu gewährleisten, wurde die Flächenkapazität mit  $3 \text{ mAh cm}^{-2}$  konstant gehalten. Da Silizium signifikant höhere spezifische Kapazitäten als Graphit aufweist, resultiert aus einer Zunahme des Silizium-Anteils eine Verringerung des Flächengewichts und damit der Schichtdicke. Unterschiede in den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung können aus diesem Grund nicht ausschließlich auf die Zusammensetzung zurückgeführt werden. Die Variation der Partikelgröße hat entgegen

den Erwartungen zu Änderungen der Leitfähigkeit geführt (Abbildung 15 rechts). Mit zunehmender Partikelgröße sinkt die Leitfähigkeit ab. Als Ursache ist eine nicht-leitfähige größere Rauigkeit bei größeren Partikeln zu vermuten, die zu weniger leitfähigen Kontakten zwischen den Aktivmaterialpartikeln führt. Für kohlenstoffbeschichtete Komposite ist der gegenteilige Trend zu erkennen, die Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Partikelgröße, da die mit der Partikelgröße zunehmenden Rauigkeiten jetzt leitfähig sind und daher bei höherer Rauigkeit mehr leitfähige Kontakte realisiert werden können. Wie bereits zu Beginn erläutert, befinden sich die Leitfähigkeiten mit  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  in akzeptablen Bereichen, sodass dieses nicht limitierend für die elektrochemische Performance sein sollte.



**Abbildung 16:** (a-b) Elektrochemische Performance der gebauten Vollzellen (Anode und Kathode jeweils 3 mAh cm<sup>-2</sup>) in Abhängigkeit des Si-Anteils; (c) Trend der Coulombschen Effizienz und Initialkapazität in Abhängigkeit des Silizium-Anteils; (d) Energiedichte der Zellen (Wh L<sup>-1</sup>)

Um den Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Performance zu bewerten, wurden die Anoden aus Si@Gr (also ohne Kohlenstoffbeschichtung) mit Kathoden des gleichen Flächengewichts (3 mAh cm<sup>-2</sup>) zu Vollzellen in PAT-Cells der Firma EL-Cell verbaut. Die Ergebnisse der Zelltests sind in Abbildung 16a-b gezeigt. Zu Beginn der Formierung (Abbildung 16a) fächern sich die Zellen hinsichtlich der Coulombschen Effizienz (CE) entsprechend des Siliziumgehalts auf. So resultieren 0, 5, 10 und

15 Gew.% CE von 85,7, 83,5, 82,9 und 80,4 %. Die CE im ersten Zyklus ist ein Maß für die Lithium-Verluste bei der SEI-Bildung, die eng mit der spezifischen Oberfläche verknüpft sind. Die spezifische Oberfläche steigt mit zunehmenden Silizium-Gehalt linear an. Da die Lithium-Menge in Vollzellen begrenzt ist, wirkt sich dieser Verlust an Lithium auch direkt auf die Initialkapazitäten aus, die ebenfalls mit zunehmenden Siliziumanteil abnehmen. So können für 0, 5, 10 und 15 Gew.% Si im ersten Zyklus spezifische Kapazitäten von 162,0, 158,6, 151,1 und 150,8 mAh g<sup>-1</sup> erreicht werden. Insgesamt kann ein linearer Trend sowohl für die CE als auch die Initialkapazität mit steigendem Silizium-Anteil identifiziert werden (Abbildung 16c). Es konnte somit gezeigt werden, dass die partikulären Eigenschaften (u.a. die spezifische Oberfläche) maßgeblichen Einfluss auf die elektrochemische Performance haben und daher bei der Analyse nicht vernachlässigt werden dürfen.

Für kleine C-Raten sind ähnliche Trends wie in der Formierung erkennbar, Zellen mit höheren Siliziumanteilen weisen geringere Kapazitäten auf. Für eine C-Rate von 2C hingegen zeigen 5 und 10 Gew.% Silizium geringfügig höhere spezifische Kapazitäten als die reine Graphitanode (0,0 % Si). Dies ist voraussichtlich auf die geringere Schichtdicke und damit den kürzeren Diffusionsweg der Lithium-Ionen zurückzuführen. Wie bereits erläutert, nimmt die Schichtdicke mit steigendem Siliziumgehalt ab, da die Flächenkapazität konstant gehalten wurde. Bei kleineren C-Raten ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Lithium-Ionen durch die Elektrode nicht limitierend, bei höheren Stromraten jedoch kann dieser Diffusionsweg maßgeblich werden und die geringeren Schichtdicken führen so zu höheren Kapazitäten. Im nachfolgenden Erholungsschritt bei 0,1C sind wieder die gleichen Trends wie zuvor in der Formierung sichtbar.

In der Langzeitzyklisierung (Abbildung 16b) sind für die Si@Gr erwartungsgemäß noch deutlichere Unterschiede erkennbar, ein höherer Siliziumgehalt führt hier zu einer merklichen Verschlechterung der Performance, sodass am Ende relative Kapazitäten (oder auch State of Health, SoH) von 72,9, 64,4, 56,4 % für 0, 10 und 15 Gew.% Silizium resultieren. Die Alterung der siliziumhaltigen Elektroden ist auch gut an den morphologischen Unterschieden zwischen Zellen vor und nach der Zyklisierung zu erkennen (Abbildung 20).

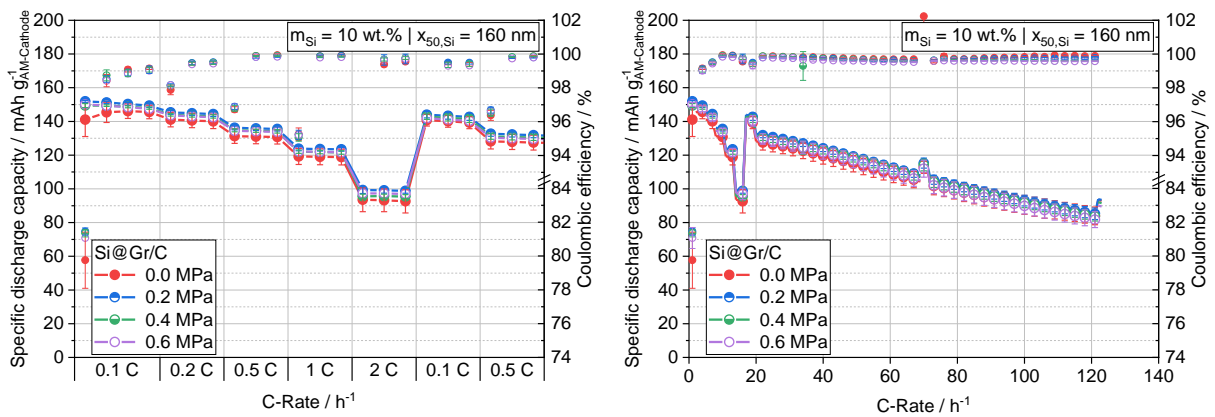
Der Einsatz von Silizium ist vor allem im Hinblick auf die Energiedichte ( $\text{Wh L}^{-1}$ ) und spezifische Energie ( $\text{Wh kg}^{-1}$ ) von Bedeutung. Da Silizium höhere spezifische Kapazitäten aufweist, können sowohl das Flächengewicht und damit die Elektrodenmasse, als auch die Schichtdicke und damit das Volumen reduziert werden. In den gebauten Testzellen wurde immer die gleiche Kathode verbaut, die aufgrund ihrer großen Masse nur zu geringen Unterschieden in der spezifischen Energie führt. Aus diesem Grund ist in Abbildung 16d nur die Energiedichte aufgetragen. Da der Separator vorassembliert war, wurde dieser für die Berechnung nicht berücksichtigt. Gleiches gilt für den Elektrolyten, der im Überschuss hinzugegeben wurde. Die Substratfolien von Anode und Kathode wurden nur zur Hälfte berücksichtigt, da in der Industrie mit mehrlagigen Pouchzellen gearbeitet wird, die beidseitig beschichtet sind. Wie erwartet kann die Energiedichte ausgehend von reinem Graphit als Anoden-Aktivmaterial mit  $552,1 \text{ Wh L}^{-1}$  auf  $727,4 \text{ Wh L}^{-1}$  für 15 Gew.% Silizium erhöht werden, was einer Steigerung von etwa 32 % entspricht. Mit zunehmender Zyklenzahl zeigt sich jedoch für das nicht funktionalisierte Si@Gr wie auch bei den spezifischen Kapazitäten ein Einbruch der anfangs hohen Ausgangswerte, sodass nach 125 Zyklen die Energiedichte der siliziumhaltigen Zellen unterhalb derer von Zellen mit Graphitanoden liegt.

### **Einfluss des externen Drucks auf die Zellperformance**

Ein weiteres Thema dieses UAPs ist die Bewertung des externen Drucks auf die Zellperformance. Die zuvor meist verwendeten Testzellen der Firma EL-Cell verfügen über eine Druckfeder auf der Oberseite, sodass eine leichte Verspannung erzielt wird. Da diese aber nicht variiert werden kann und eine Auswertung des in diesem Aufbau real wirkenden Drucks schwierig ist, wurden Pouchvollzellen gebaut und diese extern verspannt. Um den Einfluss der externen Verspannung zu testen, wurden die kohlenstoffbeschichteten Kompositanoden (Si@Gr/C) ausgewählt. Diese wurden zunächst unverspannt (0,0 MPa) und mit 0,2, 0,4 und 0,6 MPa verspannt. Die Verspannung erfolgte dabei mithilfe der in Abbildung 17 gezeigten Zellpressarmatur. Der Druck wurde über die die Vorspannung der eingebauten Feder mit Passscheiben zwischen Feder und oberer Platte erzielt.

Die Ergebnisse der Verspannung können Abbildung 17 entnommen werden. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, zeigt die Druckverspannung keine signifikante Verbesserung der elektrochemischen Performance, es ist weiterhin ein hoher

Kapazitätsabfall erkennbar. Allerdings ist zu bemerken, dass sich die Coulombsche Effizienz im ersten Zyklus von 79,95 % (0,0 MPa) auf 81,45 % (0,2 MPa) verbessert und zudem für alle verspannten Zellen kleinere Standardabweichungen resultieren. Noch stärkere Verspannungen führen jedoch nicht zu einer weiteren Verbesserung der Coulomb-Effizienz. Ähnlich verhält es sich auch für die Zyklenstabilität. Auch wenn ein externer Druck somit nicht direkt zu besseren Zyklenfestigkeiten führt, so erhöht es dennoch die Reproduzierbarkeit und sollte zukünftig für alle siliziumhaltigen Zellen verwendet werden.



**Abbildung 17:** Elektrochemische Performance der verspannten Pouchzellen (Si@Gr/C); Oben links: C-Raten-Test; Oben rechts: Langzeitzyklisierung; Unten: Zellpresse zur Verspannung der Pouchzellen; Zur Einstellung des Drucks werden die Passscheiben zwischen der oberen Platte und der Feder eingesetzt.

#### **d) UAP 4.3: Post-mortem Analysen bzgl. Struktureller Stabilität**

Ziel des Arbeitspakets:

In diesem Arbeitspaket sollten Zellen nach erfolgter Zyklisierung geöffnet und analysiert werden. Hierbei war vor allem die Elektrodenstruktur von Interesse.

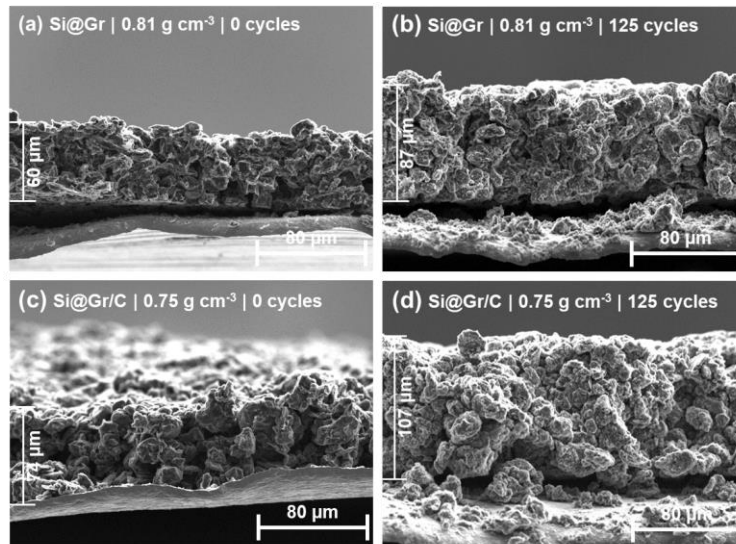
Liste der Ergebnisse:

- Zellöffnung nach Zyklisierung zeigte deutlich Unterschiede zwischen den Materialien
  - Für siliziumhaltige Anoden ist die Schichtdicke der Anode im Laufe der Zyklisierung stark angestiegen. Ein höherer Silizium-Anteil begünstigt die irreversible Ausdehnung
  - Für Si@Gr-Anoden war eine zunehmende Pulverisierung, oder auch Partikelbrüche, erkennbar. Bei Si@Gr/C-Anoden konnte die Elektrodenstruktur besser stabilisiert werden

Nach der Zyklisierung wurden die Zellen in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre geöffnet und mit Dimethylcarbonat (DMC) gewaschen und trocknen lassen. Im Anschluss daran wurden die Schichtdicken der zyklisierten Elektroden gemessen und Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop angefertigt.

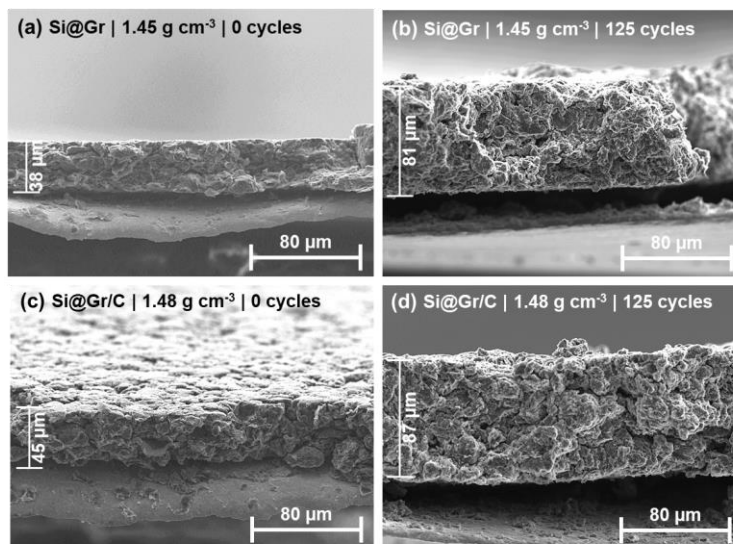
#### **Kalandrierung von Si@Gr und Si@Gr/C-Anoden**

In Abbildung 18 sind Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops von unkalandrierten Si@Gr- und Si@Gr/C-Anoden vor und nach der Zyklisierung (125 Zyklen) dargestellt. Deutlich erkennbar ist der Anstieg der Schichtdicke von 60  $\mu\text{m}$  auf 87  $\mu\text{m}$  für Si@Gr und von 74  $\mu\text{m}$  auf 107  $\mu\text{m}$  für Si@Gr/C. Die Volumenausdehnung der Silizium-Nanopartikel enthält somit einen irreversiblen Anteil, der zurückbleibt und zu einem Anstieg der Schichtdicke führt. Dies entspricht für beide Anoden einem Anstieg von etwa 45 % gegenüber der initialen Schichtdicke. Dies ist vor allem bei der Zellauslegung im Bauraum zu berücksichtigen. Auch die volumetrische Energiedichte ändert sich durch die Volumenzunahme der Anode.



**Abbildung 18:** Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops von unkalandrierten Si@Gr- (a,b) und Si@Gr/C-Anoden (c,d) vor der Zyklisierung (a,c) und nach 125 Zyklen (b,d)

In der Abbildung 19 sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der am stärksten kalandrierten Si@Gr- und Si@Gr/C-Anoden ( $1,45/1,48 \text{ g cm}^{-3}$ ) dargestellt. Die Schichtdicken steigen von  $38 \text{ }\mu\text{m}$  bzw.  $45 \text{ }\mu\text{m}$  auf  $81 \text{ }\mu\text{m}$  und  $87 \text{ }\mu\text{m}$  an und verdoppeln sich somit in etwa. Dies verdeutlicht erneut, dass infolge der Verringerung des freien Volumens in der Elektrode die Ausdehnung des Siliziums infolge nicht mehr so stark abgepuffert werden kann. Schlussendlich führt dies zu einer verstärkten Ausdehnung auf Elektrodenebene und irreversiblen Strukturänderung.



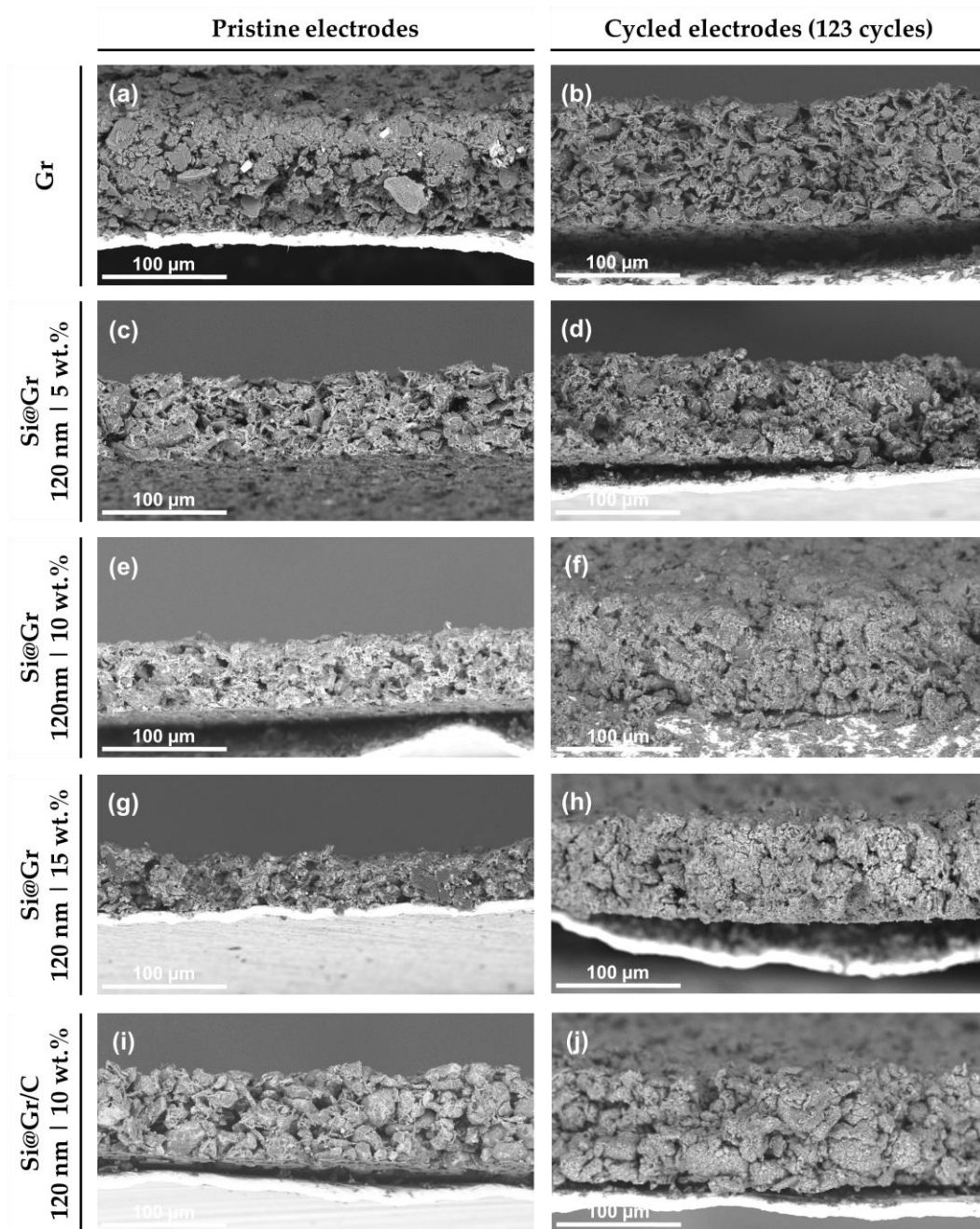
**Abbildung 19:** Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops von auf eine Dichte von  $1,45/1,48 \text{ g cm}^{-3}$  kalandrierten Si@Gr- (a,b) und Si@Gr/C Anoden (c,d) vor der Zyklisierung (a,c) und nach 125 Zyklen (b,d)

## Einfluss des Silizium-Anteils und der Silizium-Partikelgröße

Nachfolgend wird der Einfluss des Silizium-Anteils und der Silizium-Partikelgröße anhand von optischen Elektrodenaufnahmen durchgeführt. In Abbildung 20 und Tabelle 2 ist eine Gegenüberstellung der Elektroden vor und nach der Zyklisierung (123 Zyklen) gegeben. Die Silizium-Nanopartikel sind als helle Bereiche in den REM-Aufnahmen sichtbar. Da die Flächenbeladung der Anoden mit  $3 \text{ mAh cm}^{-2}$  konstant gehalten wurde, sinkt mit zunehmenden Anteil des hochkapazitiven Siliziums die Schichtdicke ab. Nach der Zyklisierung ist für alle siliziumhaltigen Elektroden eine Zunahme der Schichtdicke zu beobachten, die mit zunehmenden Si-Anteil von 3,96 % (reines Graphit) auf 87,23 % (15 Gew.% Si) linear ansteigt. Darüber hinaus ist auch erkennbar, dass auch eine größere Si-Partikelgröße zu stärkeren Anstiegen führt. Der Einsatz einer Kohlenstoffbeschichtung zeigt hier ebenfalls positive Effekte, da die Ausdehnung von 48,21 % (Si@Gr) auf 34,25 % (Si@Gr/C) reduziert werden kann.

**Tabelle 2:** Übersicht der Schichtdicken (SD) der Beschichtung vor und nach der Zyklisierung (123 Zyklen)

Si Anteil $m_{\text{Si}}$ wt.%	Si Partikelgröße $x_{\text{Si}}$ nm	Carbon Coating?	Initiale SD $h_{\text{C,A},0}$ $\mu\text{m}$	SD (123 Zyklen) $h_{\text{C,A},123}$ $\mu\text{m}$	Rel. Erhöhung der SD %
0.0		-	101	105	3.96
5.0	120	-	74	94	27.03
10.0		-	56	83	48.21
15.0		-	47	88	87.23
		160	-	63	94
	250	-	56	92	64.29
10.0	120	Ja	73	98	34.25
	160	Ja	73	103	41.10



**Abbildung 20:** Rasterelektronenmikroskop- (REM-) Aufnahmen von Elektroden vor (a, c, e, g, i) und nach dem Zyklisieren für 125 Zyklen (b, d, f, h, j);

## 2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

In der nachfolgenden *Tabelle 3* sind die im Projektzeitraum (01.11.2020-31.10.2023) entstandenen Aufwendungen den Plankosten aus dem Projektantrag gegenübergestellt und für die einzelnen Positionen aufgeschlüsselt. Die tatsächlichen Aufwendungen liegen etwa 800 € über dem beantragten Projektbudget, die zusätzlichen Ausgaben werden durch Eigenmittel des Instituts für Partikeltechnik getragen. Nachfolgend werden die Abweichungen der Kosten begründet.

**Tabelle 3:** Tabellarische Gegenüberstellung der im Projektantrag geplanten und im Projektverlauf benötigten Finanzmittel

Pos.	Bezeichnung	Projektantrag	Ist-Ausgaben	Differenz Soll ↔ Ist
F0812	Beschäftigte E12-E15	203.789,36 €	205.792,63 €	-2.003,27 €
F0817	Beschäftigte E1-E11	0,00 €	0,00 €	0,00 €
F0822	Beschäftigungsentgelte	20.160,00 €	20.296,55 €	-136,55 €
F0843	Sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben	24.600,00 €	24.111,94 €	488,06 €
F0846	Dienstreisen	11.780,00 €	9.613,72 €	2.166,28 €
F0850	Investitionen	14.800,00 €	16.128,07 €	-1.328,07 €
<b>Gesamt</b>		<b>275.129,36 €</b>	<b>275.942,91 €</b>	<b>-813,55 €</b>

Das vorausgegangene Projekt LiBEST wurde um drei Monate kostenneutral verlängert, sodass der wissenschaftliche Mitarbeiter in den ersten drei Monaten dieses Projekts jeweils zu 50 % auf LiBEST und zu 50 % auf LiBEST<sup>2</sup> angestellt war. Allerdings kam es im Projektverlauf zu tariflichen Gehaltsteigerungen, die zum Zeitpunkt der Antragsstellung noch nicht absehbar waren. Insgesamt führte dies dazu, dass die tatsächlichen Personalkosten (F0812) um etwa 2.000 € überschritten wurden.

Die Beschäftigungsentgelte für studentische Hilfskräfte (F0822) konnten mit zusätzlichen Ausgaben von nur etwa 140 € gut im beantragten Kostenrahmen gehalten werden.

Die sonstigen allgemeinen Verwaltungsausgaben fielen mit etwa 500 € geringer aus als ursprünglich beantragt. Dies lag in der Tatsache begründet, dass die Materialien zur Komposit- und Elektrodenherstellung wie Aktivmaterial, Binder und Kupferfolie zum Teil noch aus Beständen des vorausgegangenen Projekts LiBEST genutzt werden konnten.

Das Budget für Dienstreisen konnte nicht ausgeschöpft werden und lag etwa 2.200 € unter dem beantragten Kostenrahmen. Die im Projektzeitraum vorliegende Covid-19 Situation verhinderte die Durchführung geplanter nationaler sowie internationaler Projekttreffen, sodass hier Kosten eingespart werden konnten.

Das Investitionsbudget fiel aufgrund von Kostensteigerungen und dem veränderten Bedarf im Projektzeitraum mit etwa 1.300 € höher als zum Zeitpunkt der Projektbeantragung veranschlagt aus. Ursprünglich waren im Projektantrag zwei Halter mit je vier Steckplätzen und acht Testzellen geplant. Da am Institut aber mehr Steckplätze als Testzellen vorhanden waren und es einen Engpass in der elektrochemischen Zyklisierung gab, wurden noch zwei zusätzliche Testzellen beschafft. Diese Änderungen wurden in einer Email an Frau Moorkamp am 16.05.2023 dem Projektträger mitgeteilt und genehmigt.

### **3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die durchgeführten experimentellen Arbeiten entsprachen den im Antrag geplanten Arbeitsaufwand. Aufgrund der Covid-19-Situation waren die Laborkapazitäten begrenzt und einige Arbeiten konnten erst verspätet durchgeführt werden. Der Verzug konnte im Projekt jedoch wieder aufgeholt werden. Darüber hinaus fielen die Dienstreisen und damit die Projekttreffen infolge der Covid-19-Situation geringer aus.

### **4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Vor dem Hintergrund des Bedarfs steigender Energiedichten und sinkenden Kosten von Batterien stellt Silizium ein Schlüsselmaterial dar, welches zukünftig in nahezu allen LIBs zu finden sein wird. Aufgrund von Stabilitätsproblemen ist der Einsatz hoher Siliziumgehalte jedoch weiterhin herausfordernd. Die Erkenntnisse aus dem Projekt LiBEST<sup>2</sup> dienen dem umfassenderen Verständnis siliziumhaltiger Anoden und stellen so einen Schritt in Richtung der weiteren Verbreitung und dem Einsatz von Silizium dar. Zudem konnte ein effizienter Produktionsprozess zur Herstellung von kohlenstoffbeschichteten Si@Gr/C – Kompositpartikeln entwickelt werden. Die TU Braunschweig konnte durch das Projekt die Expertise auf dem Gebiet erweitern und wird diese Erkenntnisse in den Wissenstransfer im Rahmen von Schulungen,

Vorlesungen oder Praktika nutzen und auch in Folgeprojekte einfließen lassen. Hierbei lässt sich vor allem das bereits genehmigte Folgeprojekt LiBEST<sup>3</sup> nennen, bei dem die Erfahrungen mit siliziumhaltigen Anoden in flüssigbasieren LIBs auf polymerbasierte Festkörperbatterien der nächsten Batteriegeneration übertragen werden. Die Projektergebnisse wurden zudem in vier wissenschaftlichen Veröffentlichungen in Fachzeitschriften publiziert (Kapitel 6) und dienen so einem noch breiteren Wissenstransfer.

Der wissenschaftliche und industrielle Managementkreis des Projekts ermöglicht zudem einen breiten und schnellen Transfer des Wissens in die wirtschaftliche Verwertung, sodass mittelfristig auch der Wissenschafts- und Industriestandort Deutschland profitieren. Eine industrielle Nutzung der etablierten Prozesskette zur Herstellung der Silizium-Graphit-Kompositpartikel sollte mittel- bis langfristig möglich sein.

Die Kooperation mit Taiwan, das als eines der führenden Länder im Bereich der Erforschung von Batteriematerialien gilt und Heimat zahlreicher Materialhersteller und Batterieproduzenten ist, ist vor diesem Hintergrund als positiv zu werten, da so die Kompetenzen beider Länder gebündelt werden und eine schnellere und gezieltere Materialoptimierung erfolgen kann.

## **5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Von Seiten Dritter sind während des Forschungsvorhabens keine Ergebnisse bekannt geworden, die einen ähnlichen Schwerpunkt wie dieses Projekt hatten. Im Bereich Silizium gibt es viele laufende Forschungsvorhaben, die meist jedoch nur einzelne Aspekte der Batterieherstellung adressieren und häufig im kleinen Labormaßstab erfolgen. Die Schwerpunkte dieses Projekts zur Abbildung der gesamten Prozesskette zur Herstellung von Nano-Silizium-Graphit-Kompositen von der Materialherstellung, über die Dispergierung, Beschichtung und Kalandrierung bis zum Zellbau im skalierbaren Maßstab sind somit einzigartig und die erzielten Ergebnisse von hoher Relevanz.

## 6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Die Ergebnisse des Projekts wurden teilweise in Zusammenarbeit mit dem MEET Batterieforschungszentrum, der National Taiwan University und dem Fraunhofer IWS in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht:

- **„Enabling Long-Cycling Life of Si-on-Graphite Composite Anodes via Fabrication of a Multifunctional Polymeric Artificial Solid–Electrolyte Interphase Protective Layer”**; Mozaffar Abdollahifar, Andrey Vinograd, Chia-Yang Lu, Shu-Jui Chang, Jannes Müller, Lars Frankenstein, Tobias Placke, Arno Kwade, Martin Winter, Chi-Yang Chao, Nae-Lih Wu; *ACS Applied Materials and Interfaces*; 14; 38824-38834; 2022; <https://doi.org/10.1021/acsami.2c10175>
- **„Effects of carbon coating on calendered nano-silicon graphite composite anodes of LiB”**; Jannes Müller, Mozaffar Abdollahifar, Stefan Doose, Peter Michalowski, Nae-Lih Wu, Arno Kwade; *Journal of Power Sources*; 548; 232000; 2022; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232000>
- **„An Ether-Based Low Density Electrolyte for the Use of Graphite Anodes in Stable Lithium-Sulfur Batteries”**; Florian S. Hoffmann, Florian Schmidt, Jannes Müller, Kay Schönherr, Susanne Dörfler, Thomas Abendroth, Holger Althues, Arno Kwade, Nae-Lih Wu, Stefan Kaskel; *Batteries & Supercaps*; 6; e202300093; 2023; <https://doi.org/10.1002/batt.202300093>
- **„Impact of Silicon Content and Particle Size in Lithium-Ion Battery Anodes on Particulate Properties and Electrochemical Performance”**; Jannes Müller, Peter Michalowski, Arno Kwade; *MDPI Batteries*; 9; 337; 2023; <https://doi.org/10.1002/batt.202300093>

Darüber hinaus wurden die Ergebnisse auch im Rahmen von Konferenzbeiträgen präsentiert, nachfolgend eine Übersicht hierzu:

**Tabelle 4:** Übersicht der Konferenzbeiträge zu den Ergebnissen des Forschungsprojekts LiBEST

Nr.	Autoren	Titel	Konferenz	Zeitpunkt	Ort	Art
1	Jannes Müller, Julian Mayer, Arno Kwade	“Calendering of carbon coated nano-silicon graphite composites (Si@Gr/C)”	IBPC (International Battery Production Conference)	Nov. 2021	Braunschweig	Vortrag
2	Jannes Müller, Mozaffar Abdollahifar, Peter Michalowski, Arno Kwade	“Silicon@Graphite/Carbon composite anodes: Influence of pitch derived carbon coatings, silicon particle sizes and concentrations on performance”	Kraftwerk Batterie	Mär. 2022	Münster	Poster
3	Jannes Müller, Peter Michalowski, Arno Kwade	“The beneficial properties of carbon coating for calendered nano-silicon graphite composite electrodes (Si@Gr/C)”	IMLB (International Meetings on Lithium Batteries)	Jun. 2022	Sydney	Poster
4	Jannes Müller, Peter Michalowski, Arno Kwade	„Influence of particulate properties on the performance of nano silicon graphite composites for lithium ion battery anodes”	WCPT9 (World Congress on Particle Technology)	Sep. 2022	Madrid	Vortrag
5	Jannes Müller, Peter Michalowski, Arno Kwade	“Investigation of properties and carbon coating on high capacity nano-silicon graphite composites (Si@Gr/C)”	IBPC (International Battery Production Conference)	Nov. 2022	Braunschweig	Poster
6	Jannes Müller, Peter Michalowski, Arno Kwade	„Influence of Si particle size and content on the performance of carbon coated nano silicon graphite composites (Si@Gr/C)”	Kraftwerk Batterie	Apr. 2023	Aachen	Vortrag

### III. Literaturverzeichnis

- [1] X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, Y.-J. Cheng, Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review, *Nano Energy* 31 (2017) 113–143.
- [2] Y. Mei, Y. He, H. Zhu, Z. Ma, Y. Pu, Z. Chen, P. Li, L. He, W. Wang, H. Tang, Recent Advances in the Structural Design of Silicon/Carbon Anodes for Lithium Ion Batteries: A Review, *Coatings* 13 (2023) 436.
- [3] H. Kim, E.-J. Lee, Y.-K. Sun, Recent advances in the Si-based nanocomposite materials as high capacity anode materials for lithium ion batteries, *Materials Today* 17 (2014) 285–297.
- [4] J. Ryu, D. Hong, H.-W. Lee, S. Park, Practical considerations of Si-based anodes for lithium-ion battery applications, *Nano Res.* 10 (2017) 3970–4002.
- [5] J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.-E. Sung, S.M. Oh, Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A306.
- [6] J. Gonzalez, K. Sun, M. Huang, J. Lambros, S. Dillon, I. Chasiotis, Three dimensional studies of particle failure in silicon based composite electrodes for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 269 (2014) 334–343.
- [7] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn, Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A137.
- [8] I. Dienwiebel, M. Winter, M. Börner, Visualization of Degradation Mechanisms of Negative Electrodes Based on Silicon Nanoparticles in Lithium-Ion Batteries via Quasi In Situ Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 126 (2022) 11016–11025.
- [9] K. Rhodes, N. Dudney, E. Lara-Curzio, C. Daniel, Understanding the Degradation of Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries Using Acoustic Emission, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A1354.
- [10] M.N. Obrovac, L. Christensen, Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A93.
- [11] A. Casimir, H. Zhang, O. Ogoke, J.C. Amine, J. Lu, G. Wu, Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation, *Nano Energy* 27 (2016) 359–376.

- [12] Y. Jin, B. Zhu, Z. Lu, N. Liu, J. Zhu, Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium-Ion Battery, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700715.
- [13] X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li, M. Ouyang, A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle, *eTransportation* 1 (2019) 100005.
- [14] A. Tokranov, R. Kumar, C. Li, S. Minne, X. Xiao, B.W. Sheldon, Control and Optimization of the Electrochemical and Mechanical Properties of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Electrodes in Lithium Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1502302.
- [15] M. Je, D.-Y. Han, J. Ryu, S. Park, Constructing Pure Si Anodes for Advanced Lithium Batteries, *Accounts of chemical research* 56 (2023) 2213–2224.
- [16] S. He, S. Huang, S. Wang, I. Mizota, X. Liu, X. Hou, Considering Critical Factors of Silicon/Graphite Anode Materials for Practical High-Energy Lithium-Ion Battery Applications, *Energy Fuels* 35 (2021) 944–964.
- [17] X. Zhao, V.-P. Lehto, Challenges and prospects of nanosized silicon anodes in lithium-ion batteries, *Nanotechnology* 32 (2021) 42002.
- [18] P. Li, J.-Y. Hwang, Y.-K. Sun, Nano/Microstructured Silicon-Graphite Composite Anode for High-Energy-Density Li-Ion Battery, *ACS nano* 13 (2019) 2624–2633.
- [19] X. Shen, Z. Tian, R. Fan, Le Shao, D. Zhang, G. Cao, L. Kou, Y. Bai, Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery, *Journal of Energy Chemistry* 27 (2018) 1067–1090.
- [20] F. Dou, L. Shi, G. Chen, D. Zhang, Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Energ. Rev.* 2 (2019) 149–198.
- [21] Z. Lu, N. Liu, H.-W. Lee, J. Zhao, W. Li, Y. Li, Y. Cui, Nonfilling carbon coating of porous silicon micrometer-sized particles for high-performance lithium battery anodes, *ACS nano* 9 (2015) 2540–2547.
- [22] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, T. Abe, Z. Ogumi, Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere Electronic supplementary information (ESI) available: Colour versions of Figs. 6, 8 and 9. See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b3/b316702j>, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1754.

- [23] N. Dimov, S. Kugino, M. Yoshio, Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: Advantages and limitations, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1579–1587.
- [24] N. Dimov, S. Kugino, M. Yoshio, Mixed silicon–graphite composites as anode material for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 136 (2004) 108–114.
- [25] A.B. Yaroslavtsev, I.A. Stenina, Carbon coating of electrode materials for lithium-ion batteries, *Surface Innovations* 9 (2021) 92–110.
- [26] J. Müller, M. Abdollahifar, A. Vinograd, M. Nöske, C. Nowak, S.-J. Chang, T. Placke, W. Haselrieder, M. Winter, A. Kwade, N.-L. Wu, Si-on-Graphite fabricated by fluidized bed process for high-capacity anodes of Li-ion batteries, *Chemical Engineering Journal* 407 (2021) 126603.
- [27] J. Müller, M. Abdollahifar, S. Doose, P. Michalowski, N.-L. Wu, A. Kwade, Effects of carbon coating on calendered nano-silicon graphite composite anodes of LiB, *Journal of Power Sources* 548 (2022) 232000.

#### IV. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Thermogravimetrische Analyse in O <sub>2</sub> -Atmosphäre   Vergleich der beiden Prozessrouten Labor und Pilot bei der Herstellung der Silizium-Graphit-Kompositpartikel in einer Wirbelschicht .....	7
Abbildung 2:	Einfluss der Prozessroute auf die Partikelgrößenverteilungen von Si <sub>10</sub> @Gr-Partikeln .....	9
Abbildung 3:	Partikelgrößenverteilungen von Si@Gr-Kompositen mit unterschiedlichen Siliziumanteilen; Links: Summenverteilungen vor (0s US) und nach Ultraschallbehandlung (60s US); Rechts: Anteil der Partikelgrößenfraktion ≤ 1µm nach 0s, 30s und 60s Ultraschallbehandlung.....	9
Abbildung 4:	Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit der Siliziumkonzentration (links) und der Silizium-Partikelgröße (rechts).....	10
Abbildung 5:	Optische Aufnahmen der Si@Gr- (links) und Si@Gr/C-Kompositpartikel (rechts) mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Rückstreu-Elektronendetektor.....	13
Abbildung 6:	Links: Spezifische Oberfläche der Komposit-Partikel vor (Si@Gr) und nach (Si@Gr/C) der Beschichtung mit amorpher Kohlenstoffhülle auf Basis von Pech; Rechts: Partikelgrößenverteilung vor und nach Ultraschallbehandlung.....	14
Abbildung 7:	Elektrochemische Performance (Links: C-Raten-Test; Rechts: Langzeitzyklisierung) von unkalandrierten Graphit-, Si@Gr- und Si@Gr/C-Anoden in Halbzellen.....	16
Abbildung 8:	Haftfestigkeit kalandrierter Si@Gr- und kohlenstoffbeschichteter Si@Gr/C-Anoden in Abhängigkeit der Elektrodendichte .....	17
Abbildung 9:	Elektrochemische Performance kalandrierter Si@Gr- (links) und Si@Gr/C-Anoden (rechts) in Halbzellen.....	18
Abbildung 10:	Differentielle Kapazität dQ/dU in Abhängigkeit des Anodenpotentials für unkalandrierte Gr-, Si@Gr- und Si@Gr/C-Anoden im vierten Entladeschritt (nach Formierung); Elektrochemische Ergebnisse in Abbildung 7. ....	20
Abbildung 11:	Evaluierung der jeweiligen Kapazitäten in den Spannungsfenstern ≤ 0,25 V (ausschließlich Graphit) und ≤ 0,25 V (vorwiegend Silizium)	

	für unkalandrierte Gr-, Si@Gr- und Si@Gr/C-Anoden in Abhängigkeit der Zyklenzahl; Elektrochemische Ergebnisse in Abbildung 7. ....	20
Abbildung 12:	Evaluierung der jeweiligen Kapazitäten in den Spannungsfenstern $\geq 0,25$ V und $\leq 0,25$ V in Abhängigkeit der Elektrodendichte; Links: Si@Gr; Rechts: Si@Gr/C.....	21
Abbildung 13:	Energiedichte der kalandrierten Si@Gr- (links) und Si@Gr/C-Anoden (rechts) in Halbzellen.....	23
Abbildung 14:	Porenradienverteilungen (gemessen mittels Quecksilberporosimetrie); links: In Abhängigkeit des Silizium-Anteils; rechts: In Abhängigkeit der Silizium-Partikelgröße und ob mit oder ohne Kohlenstoffcoating.....	24
Abbildung 15:	Leitfähigkeit der hergestellten Elektroden; Links: In Abhängigkeit des Silizium-Anteils; Rechts: In Abhängigkeit der Silizium-Partikelgröße und ob mit oder ohne Kohlenstoffhülle .....	25
Abbildung 16:	(a-b) Elektrochemische Performance der gebauten Vollzellen (Anode und Kathode jeweils $3 \text{ mAh cm}^{-2}$ ) in Abhängigkeit des Si-Anteils; (c) Trend der Coulombschen Effizienz und Initialkapazität in Abhängigkeit des Silizium-Anteils; (d) Energiedichte der Zellen ( $\text{Wh L}^{-1}$ ) .....	26
Abbildung 17:	Elektrochemische Performance der verspannten Pouchzellen (Si@Gr/C); Oben links: C-Raten-Test; Oben rechts: Langzeitzyklisierung; Unten: Zellpresse zur Verspannung der Pouchzellen; Zur Einstellung des Drucks werden die Passscheiben zwischen der oberen Platte und der Feder eingesetzt. ....	29
Abbildung 18:	Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops von unkalandrierten Si@Gr- (a,b) und Si@Gr/C-Anoden (c,d) vor der Zyklisierung (a,c) und nach 125 Zyklen (b,d).....	31
Abbildung 19:	Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops von auf eine Dichte von $1,45/1,48 \text{ g cm}^{-3}$ kalandrierten Si@Gr- (a,b) und Si@Gr/C Anoden (c,d) vor der Zyklisierung (a,c) und nach 125 Zyklen (b,d) .....	31
Abbildung 20:	Rasterelektronenmikroskop- (REM-) Aufnahmen von Elektroden vor (a, c, e, g, i) und nach dem Zyklisieren für 125 Zyklen (b, d, f, h, j);	33

## V. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Parameter bei der Beschichtung der Si@Gr und Si@Gr/C-Anoden	16
------------	---	----

Tabelle 2:	Übersicht der Schichtdicken (SD) der Beschichtung vor und nach der Zyklisierung (123 Zyklen) .....	32
Tabelle 3:	Tabellarische Gegenüberstellung der im Projektantrag geplanten und im Projektverlauf benötigten Finanzmittel.....	34
Tabelle 4:	Übersicht der Konferenzbeiträge zu den Ergebnissen des Forschungsprojekts LiBEST .....	38