

Teil 1. Kurzbericht

Vorhabenbezeichnung: Legierungs- und Struktur-Anoden: Prozess- und Materialentwicklung für eine Innovationslinie zur Zellherstellung (ProMIZ)

Förderkennzeichen: 13XP0397B

Laufzeit des Vorhabens: 01.08.2021 - 31.07.2024

Erfasser: Forschungszentrum Jülich GmbH / Helmholtz Institut Münster (HIMS), Prof. Dr. Egbert Figgemeier

- **Ursprüngliche Aufgabenstellung sowie der wissenschaftlichen und technischen Stand, an den angeknüpft wurde**

Kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien nutzen Graphit als Anodenmaterial, das zwar langlebig und stabil ist, jedoch eine begrenzte spezifische Kapazität von etwa 372 mAh g^{-1} aufweist, was die Energiedichte verringert. Um diese zu erhöhen, werden legierungsbildende Materialien wie Silizium, Bismut, Zinn und Aluminium erforscht. Diese Metalle können Lithiumlegierungen bilden und bieten deutlich höhere spezifische Kapazitäten. Zinn erreicht theoretisch etwa 993 mAh g^{-1} , während Bismut mit rund 385 mAh/g vergleichbar mit Graphit ist, jedoch einen anderen Reaktionsmechanismus hat. Zink kann in verschiedenen Elektrolyten eingesetzt werden und bietet Kapazitäten von etwa 820 mAh g^{-1} . Diese Metalle haben niedrigere Arbeitspotentiale als Lithium, was sie energetisch effizient macht. Zinn und Zink sind kostengünstig und reichlich vorhanden, während Bismut aufgrund seiner Stabilität und Sicherheit höhere Kosten rechtfertigt. Sie lassen sich leicht in dünnen Schichten abscheiden. Herausforderungen wie Volumenänderungen während der Lithiation/Delithiation und die Stabilisierung der Elektrodenstruktur erfordern jedoch Lösungsansätze. Optimierte Materialdesigns, wie etwa nanostrukturierte Legierungen oder 3D-Schaumstrukturen, können diese Probleme jedoch erheblich mildern. Durch den Einsatz von Prälithierung (Vorlithierung), kann der irreversible Verlust an Lithium minimiert werden und damit die Zyklusstabilität und Leistung langfristig verbessert werden.

- **Ablauf des Vorhabens**

Trotz intensiver Forschung und kontinuierlicher Bemühungen basieren die Anodensysteme in Lithium-Ionen-Batterien (LIB) nach wie vor überwiegend auf kohlenstoffbasierten Interkalationsanoden. Ein vielversprechender Lösungsansatz liegt in der Verwendung von Lithium-legierungsbildenden, kostengünstigen Elementen, die potenziell hohe spezifische Kapazitäten bieten. Diese Materialien, wie Zinn, Zink oder Bismut, könnten die Kapazität und Energieeffizienz von LIBs signifikant steigern, während sie gleichzeitig eine kostengünstigere Alternative zu herkömmlichen Anodenmaterialien darstellen. Herausforderungen wie Volumenausdehnung und Zyklisierungsstabilität müssen jedoch noch überwunden werden, um das volle Potenzial dieser Materialien auszuschöpfen. Im Rahmen des Projekts wurden die mit Lithium legierungsbildende Materialien auf Kupfer-Substrat basierende Silizium-, Zinn, Zink sowie Bismut-basierte Systeme sowie strukturiertes Kupfer-Anodenschaum mit eingebettetem

Silizium eruiert und getestet. Zudem wurde die Prälithiierung (Vorlithiierung) eingesetzt, um den irreversiblen Lithiumverbrauch zu reduzieren und so die Leistung der Batterie zu steigern.

- **Wesentlichen Ergebnisse sowie ggf. die Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen**

Unter den verschiedenen Lithium Legierungsbildenden Materialien zeigte die Zinn Legierungsschicht mit einer Schichtdicke von 190 nm eine stabile elektrochemische Zyklisierung und damit verbundene hohe Flächenkapazität im Vergleich zu den anderen Legierungsschichten (Seed-layer). Desweiteren wurden alle Materialien gemäß AP2.2 und AP2.3 weiterhin elektrochemisch in der Halbzelle untersucht und deren Eignung für die weitere Untersuchung (wie z.B. Prälithiierungsvorgang) überprüft. Als Methodik wurde eine differentielle Kapazitätsanalyse verwendet, die anhand der dQ/dV Kurven die elektrochemische Stabilität der Seed-layer (Bismut, Zink, Zinn und Silizium) sowie der von Kupfer-Silizium Anodenschaum wiedergibt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei den Zinn und Silizium Seed-layer Proben auch nach 10 Zyklen Peaks vorhanden sind während dieser beim Bismut und Zink nicht der Fall ist. Zinn und Silizium Proben sind damit stabiler als Bismut und Zink Proben und damit geeignet für die weitere Untersuchungen. Die elektrochemische Analyse an gesinterten 3D Anodenschäumen (hier Cu-Si) zeigte kein reversibles Zyklisierungsverhalten unter den angegebenen Bedingungen. Zum einen könnte es an den Zyklisierungsparameter liegen oder an der Probe an sich (sehr poröse Struktur und sehr dick).

Im Rahmen des TP3 im AP3.1 wurden die Seed-layer Proben Zinn und Silizium sowie der Anodenschaum Cu-Si mit Lithium angereichert und danach in die Vollzelle integriert. Das Ziel des sogenannten Prälithiierungsprozesses war es, die Leistungsfähigkeit und die Lebensdauer der Zellen zu steigern. Die Seed-layer wurden in der Halbzelle mit einer niedrigen Stromdichte vollständig lithiiert. Die lithiierten Proben wurden aus der Zelle entnommen und mittels optischer Aufnahmen sowie REM-EDX charakterisiert. Beide lithiierten Proben wiesen eine Verfärbung auf, und die REM-Aufnahmen deuteten auf eine Veränderung in der Morphologie hin. Die EDX-Ergebnisse zeigten eindeutig, dass die Proben durch den Lithiierungsvorgang mit Lithium angereichert wurden, was anhand der Spannungsplateaus in den Spannungskurven deutlich erkennbar ist.

Die lithiierten Proben wurden gegen die NMC622-Kathode verbaut und zyklisiert. Beide Proben zeigten unterschiedliche Ergebnisse: Während die Leistungsfähigkeit (Kapazität) und die Zykluseffizienz durch den Prälithiierungsvorgang bei der Zinnprobe erhöht werden konnten, war bei Silizium das Gegenteil der Fall. Anhand der EDX-Analyse wurde festgestellt, dass die Aktivkomponenten unterschiedliche Anteile aufwiesen bzw. die Siliziumprobe viel weniger Silizium enthielt als die Zinnprobe. Daher eigneten sich die beiden Proben nicht für einen direkten Vergleich. Der Anodenschaum Cu-Si wurde entsprechend den Seed-layern prälithiiert und danach in der Vollzelle zyklisiert. Auch hier führte der Prälithiierungsvorgang zu einer Steigerung der Kapazität und der Coulombischen Effizienz, jedoch sind die Werte sehr gering, was auf die Instabilität der Probe zurückzuführen ist.

Teil 2. Sachbericht (Schlussbericht)

Vorhabenbezeichnung: Legierungs- und Struktur-Anoden: Prozess- und Materialentwicklung für eine Innovationslinie zur Zellherstellung (ProMIZ)

Förderkennzeichen: 13XP0397B

Laufzeit des Vorhabens: 01.08.2021 - 31.07.2024

Erfasser: Forschungszentrum Jülich GmbH / Helmholtz Institut Münster (HIMS), Prof. Dr. Egbert Figgemeier

1. die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigste Position im finanziellen Nachweis sind die Personalkosten der wissenschaftlichen Mitarbeiter, die im Rahmen des Projekts tätig waren. Die Sachmittelkosten umfassen Ausgaben für Laborarbeiten, insbesondere den Erwerb von Chemikalien (z.B. Elektrolyt) und Materialien für die Zellversuche. Zudem entstanden Reisekosten im Zusammenhang mit Projekttreffen, bei denen das HI MS während der Projektlaufzeit als Gastgeber die Partner nach Aachen einlud. Im Rahmen des Treffens wurden sowohl das gemeinsame Abendessen als auch das Mittagessen organisiert.

2. Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Das Vorhaben knüpft unmittelbar an die in der Förderrichtlinie Batterie2020 definierten Ziele an, die auf eine Performancesteigerung von Batterien durch Material- und Prozessinnovationen abzielen. Der Einsatz von Legierungsbildenden Anodenmaterialien ermöglicht eine signifikante Erhöhung der Energiedichte. Diese Steigerungen auf Zellebene tragen nicht nur zu einer Kostensenkung der Batterien bei, sondern fördern auch die Nachhaltigkeit durch eine effizientere Ressourcennutzung. Bereits in der Phase der Projektantragstellung hat der Förderempfänger systematisch erarbeitet, welche Experimente und Forschungsarbeiten erforderlich sind, um die im Projekt angestrebten Ergebnisse zu erzielen. Diese Planung wurde im Rahmen des Projekts kontinuierlich überprüft und bei Bedarf modifiziert, um einen effektiven Einsatz der genehmigten Fördermittel sicherzustellen.

Innerhalb des Projekts standen dank der engen Zusammenarbeit verschiedene Forschungseinrichtungen zur Verfügung, deren Infrastruktur in Anspruch genommen werden konnte. Insgesamt wurden durch die durchgeführten Arbeiten bedeutende Ergebnisse seitens HI MS erzielt. Besonders hervorzuheben sind die folgenden zwei Punkte:

- Elektrochemische Charakterisierung der Modellelektroden (Legierungsbildenden Elektroden bzw. Seed-layer) und Anodenschäume (Cu-Si): Die elektrochemische Stabilität der legierungsbildenden Elektroden sowie der 2 D, 3 D strukturierter Anodenschäum aus Kupfer und Silizium wurden untersucht. Unter den verschiedenen Materialien (Bismut, Zinn, Zink und Silizium) zeigte nur das

Zinn und Silizium stabiles Zyklisierungshalten. Der Anodenschäum hingegen zeigte kein Zyklisierungsverhalten.

- Zinn und Silizium sowie der Anodenschäum wurde für die Vorlithierungsexperimente ausgesucht. Die Prälithierung führte beim Zinn sowie beim Kupfer-Silizium Anodenschäum zu einem erhöhten Kapazität sowie Zyklisierungseffizienz. Beim Silizium war hier jedoch keine positive Auswirkung der Prälithierung zu erkennen.

3. der voraussichtliche Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses

Im Rahmen des Projekts wurden bedeutende Ergebnisse erzielt, die potenziell für zukünftige Projekte von großer Relevanz sein könnten. Das Hauptziel bestand darin, Legierungsmaterialien sowie die hergestellten 2D- und 3D-Anodenschäume elektrochemisch zu charakterisieren und anschließend für Vorlithierungsversuche einzusetzen. Desweiteren wurde im Rahmen des Projekts durch gezielte elektrochemische Untersuchungen Metallanoden und strukturierte Kupfer-Silizium Anoden auf ihre Zyklisierungsstabilität geprüft. Diese Analysen liefern wertvolle Erkenntnisse, die für die Weiterentwicklung leistungsfähiger und langlebiger Anodenmaterialien von Bedeutung sind.

Detaillierte Beschreibung der Ergebnisse

Die im Projekt erreichten wissenschaftlichen Ergebnisse sind im folgenden detailliert beschrieben.

Das Projekt ProMIZ besteht aus insgesamt drei Startpaketen, die weiter in die Teilpakete T1 bis T3 untergliedert sind und sich auf verschiedene Arbeitspakete verteilen (siehe Abb. 1).

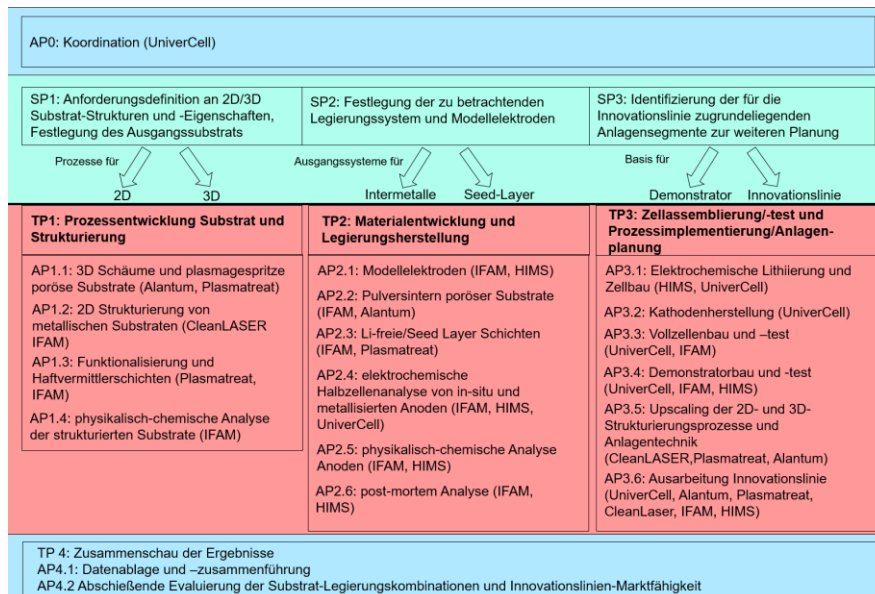


Abbildung 1: Projektskizze

HI MS war hauptsächlich in den Arbeitspaketen TP2 und TP3 tätig. Im Rahmen der Arbeitspakete AP2.1, AP2.4, AP2.5, AP2.6 sowie AP3.1 und AP3.6 wurden die von den Partnern bereitgestellten Proben hinsichtlich ihrer elektrochemischen Charakterisierung, der post mortem Analyse und der Durchführung der Prälithierung untersucht.

Graphit ist als herkömmliches Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien weit verbreitet, stößt jedoch in einigen Anwendungen an seine Grenzen. Die theoretische Kapazität von Graphit liegt bei 372 mAh g^{-1} (Li_xC_6). Diese Kapazität reicht nicht aus, um die steigenden Anforderungen an die Energiedichte in modernen Anwendungen wie Elektrofahrzeugen, tragbaren Geräten oder stationären Speichern zu erfüllen. Neben der spezifischen Kapazität ist auch die volumetrische Kapazität von Graphit relativ gering, was die Energiedichte auf Zellebene limitiert. Anwendungen wie Langstrecken-Elektrofahrzeuge und die Luftfahrt erfordern Batterien mit erheblich höherer Kapazität und Energiedichte, die Graphit allein nicht liefern kann.

Legierungsbildende Materialien wie Silizium (Kapazität 3579 mAh g^{-1})¹, Zinn (994 mAh g^{-1})², oder Zink (820 mAh g^{-1})³ besitzen eine deutlich höhere theoretische Kapazität im Vergleich zum Graphit. Dies ermöglicht eine erhebliche Steigerung der Energiedichte der Batterie. Die gesteigerte Energiedichte auf Zellebene kann die Anzahl der benötigten Zellen reduzieren, was sich positiv auf die Gesamtkosten und das Gewicht der Batterie auswirkt. Silizium, Zink, etc. sind in der Erdkruste reichlich vorhanden, was die Abhängigkeit von Graphit verringern könnte. Außerdem führt eine höhere Energiedichte zudem zu einer effizienteren Nutzung der Ressourcen, da weniger Materialien benötigt werden, um die gleiche Energiemenge zu speichern. Daher gelten sie als vielversprechende Kandidaten für Anodenmaterialien. Trotz ihrer Vorteile stehen legierungsbildende Materialien vor Herausforderungen wie großem Volumenausdehnung (z. B. Silizium 300%, Bismut 120%, Zinn 260% etc.)⁴. Die erhebliche Volumenausdehnung während des Lade- und Entladevorgangs bewirkt, dass die Zelle mechanisch übermäßig beansprucht wird, was letztlich zum Versagen der Zelle führt. Zudem verbrauchen legierungsbildende Materialien während des Lade- und Entladevorgangs eine erhebliche Menge an Lithium für die Bildung der SEI-Schicht. Dies führt zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust in der Zelle und verringert somit den verfügbaren Anteil an energiebringendem Lithium. Weiterhin besteht das Risiko eine Ablösung des Aktivmaterials von der Ableiterfolie.

Ein möglicher Ansatz, der im Projekt als Ziel formuliert wurde, besteht darin den Stromableiter (Kupferfolie) zu strukturieren, um eine optimale Adhäsion sicherzustellen. Diese 2D- und 3D-strukturierten Materialien bieten Raum für die Ausdehnung des jeweiligen Anodenmaterials. Zudem können Legierungsmaterialien in Form von dünnen Schichten auf die entsprechenden Stromableitermaterialien aufgebracht werden, um das Lithium-Plating zu erleichtern, indem die für das Plating erforderliche Aktivierungsenergie gesenkt wird.

Desweiteren kann durch die Prälithierung der Legierungsbildenden Materialien die irreversibel verbrauchte Kapazität in der Zelle effektiv ausgeglichen werden. Dabei wird während des Herstellungsprozesses zusätzliches Lithium gezielt in die Anode eingebracht, um den Lithiumverlust auszugleichen, der hauptsächlich durch die Bildung der SEI-Schicht und Nebenreaktionen verursacht wird. Diese Maßnahme trägt nicht nur zur Steigerung der Energiedichte bei, sondern verbessert auch die Zyklusstabilität und die Lebensdauer der Batterie, da mehr aktives Lithium für den Lade- und Entladevorgang zur Verfügung steht.

1. TP2.1. Materialentwicklung und Legierungsherstellung

Elektrochemische Halbzellenanalyse der Legierungsschichten

Innerhalb des Berichtszeitraum wurde gemäß Arbeitsplan schwerpunktmäßig das AP2 (AP2.1 Modellelektroden und AP2.4 elektrochemische Halbzellenanalyse von metallisierten Anoden) bearbeitet. In dem Unterarbeitspaket AP2.1 wurden Versuche zur Halbzellenanalyse von drei verschiedenen Legierungsschichten auf Kupferfolie durchgeführt und dabei das Lithiierungsverhalten sowie Zyklisierungseigenschaften in der Halbzelle untersucht. Bei den Legierungsschichten handelt es sich dabei um die Metalle Bismut, Zinn, Zink und Silizium. Diese sogenannten „Seed-layer“ wurden am Fraunhofer Institut auf eine unmodifizierte Kupferfolie durch die Sputtertechnologie aufgebracht.

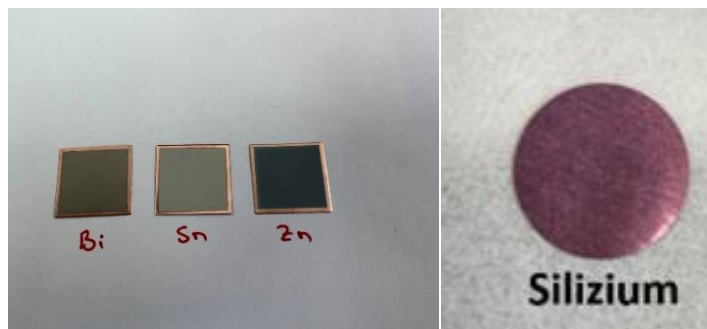


Abbildung 2: Legierungsschichten Bismut, Zinn, Zink und Silizium.

Die elektrochemische Charakterisierung der Seed-layer erfolgte im Knopfzellenformat mit Lithium-Metall als Gegenelektrode (Halbzelle, siehe Abbildung 3). Für die Testdurchführung wurde wie oben erwähnt die Halbzellen mit jeweils 16 mm Probe gegen 16 mm Li-Metall verbaut und als Elektrolyt wurde 90 Mikroliter EC:EMC (3:7) + 1 M LiPF₆ + 10 % FEC verwendet.

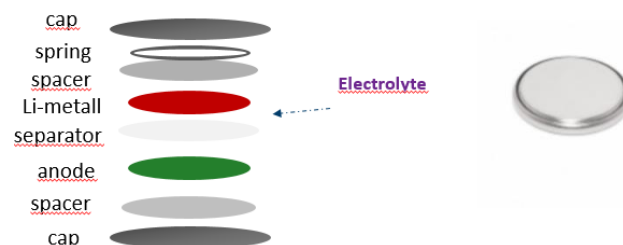
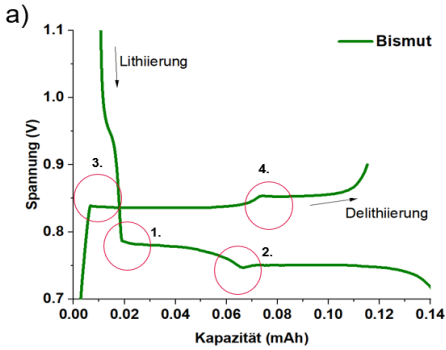


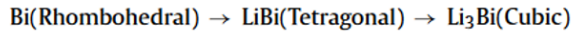
Abbildung 3: Aufbau einer Knopfzelle mit Lithium-Metall als Gegenelektrode (Halbzelle).

Elektrochemische Charakterisierung: Lithierungsverhalten der Seed-layer in der Halbzelle

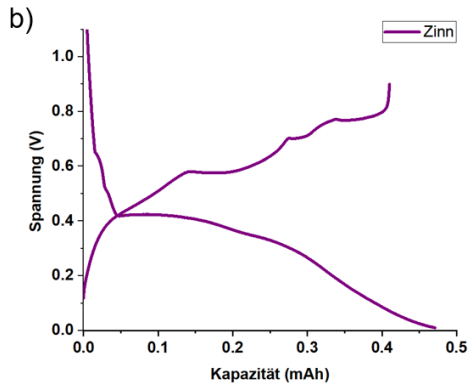
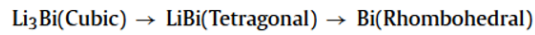
Die Analyse der Lithiumabscheidung an den Legierungsschichten erfolgte anhand der Spannungskurven. Dazu wurden die jeweiligen Zellen durch Anbringen einer Stromdichte von 0.01 mA cm⁻² bis zur einer Spannung von 0.01 V (CCCV Modus, Abbruchkriterium 1.25x10⁻⁴ mA cm⁻²) lithiiert.



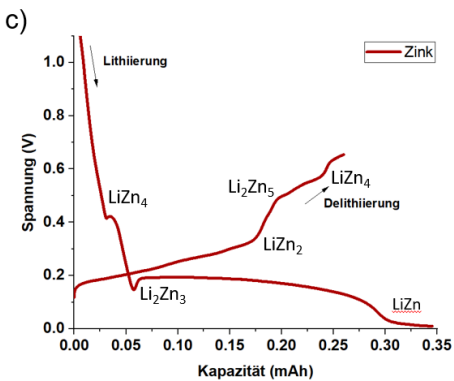
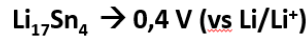
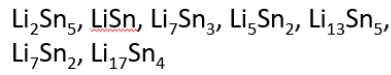
Lithierungsvorgang Phase 1 und 2:



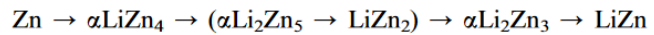
Delithierungsvorgang Phase 3 und 4:



Bildung von 7 verschiedenen Phasen¹



During discharge:



During charge:

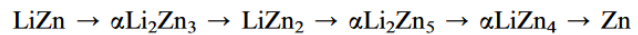


Abbildung 4: Spannungskurve Bismut, Zinn und Zink (Erster Lithierung/Delithierungsvorgang).

Während der Lithiierung von Bismut entstehen typischerweise zwei charakteristische Lithium-Bismut-Phasen: LiBi und Li_3Bi . Im Vergleich dazu bildet Zinn während der Lithiierung insgesamt sieben verschiedene Li-Sn-Phasen, während sich bei Zink vier Phasen ausbilden (siehe Abb.4). Die nachfolgende Abbildung zeigt die Zyklusstabilität der Seed-Layer-Elektrode (Halbzelle).

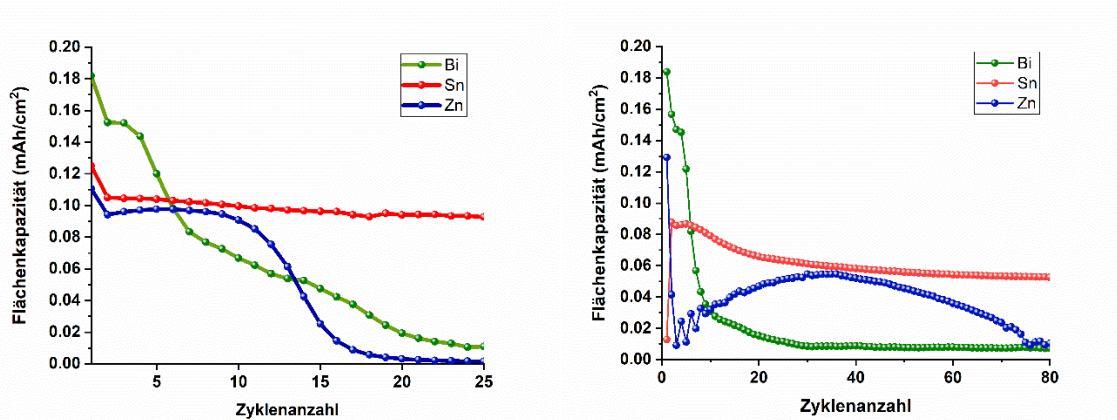


Abbildung 5: Zyklisierung in der Halbzelle bei einer Stromdichte von $0,05 \text{ mA/cm}^2$ (links) und bei einer Stromdichte von $0,2 \text{ mA/cm}^2$ (rechts).

Die Zyklusstabilität der Zinnelektrode hebt sich deutlich von den anderen Legierungsschichten ab. Während des Zyklisierungsprozesses zeigt die Flächenkapazität der Zinnelektrode bis zu 25 Zyklen bei einer Stromdichte von $0,05 \text{ mA/cm}^2$ eine höhere Stabilität und ist entsprechend ausgeprägter als die der anderen Legierungen. Bismut hingegen weist in den ersten Zyklen eine hohe Kapazität auf, die jedoch im Verlauf der Zyklen stark abnimmt, was auf ein mögliches Versagen der Zelle hindeutet. Auch Zink zeigt ein instabiles Zyklusverhalten; ab dem zehnten Zyklus ist ein rascher Rückgang der Kapazität zu beobachten, der gegen Null tendiert. Bei einer erhöhten Stromdichte von 0.2 mA/cm^2 zeigt die Zinnlegierungsschicht erneut eine verbesserte Zyklusstabilität im Vergleich zu den beiden anderen Legierungsschichten. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1: Elektrochemische Testergebnisse.

Seed-layer	Kapazität nach 20	Kapazität nach 20	Initiale Coulombische
	Zyklen bei $0,05 \text{ mA/cm}^2$	Zyklen bei $0,2 \text{ mA/cm}^2$	
	(mAh/cm ²)	(mAh/cm ²)	
Bismut	0,019	0,014	81,3
Zinn	0,093	0,065	81
Zink	0.003	0,048	82,6

Desweiteren wurde für die Analyse der legierungsbildenden Metalle wurde die gemessene Differentielle Kapazität gegen Spannung aufgetragen. Die Ableitung der gemessenen Kapazität nach der Spannung

ermöglicht tieferes Verständnis von elektrochemischen Prozessen innerhalb der Zelle. An den Ladekurven kann man grob mögliche Stufen der Li-Interkalation/Deinterkalation ablesen bzw. im Fall von Metallanoden die Bildung der Legierungsphasen durch die Reaktion von Li mit den Seed-layer Proben beobachten. Nachfolgend sind die dQ/dV Kurven von den Seed-layer Proben Bismut, Zinn, Zink und Silizium während des Lithiierungsvorgangs abgebildet:

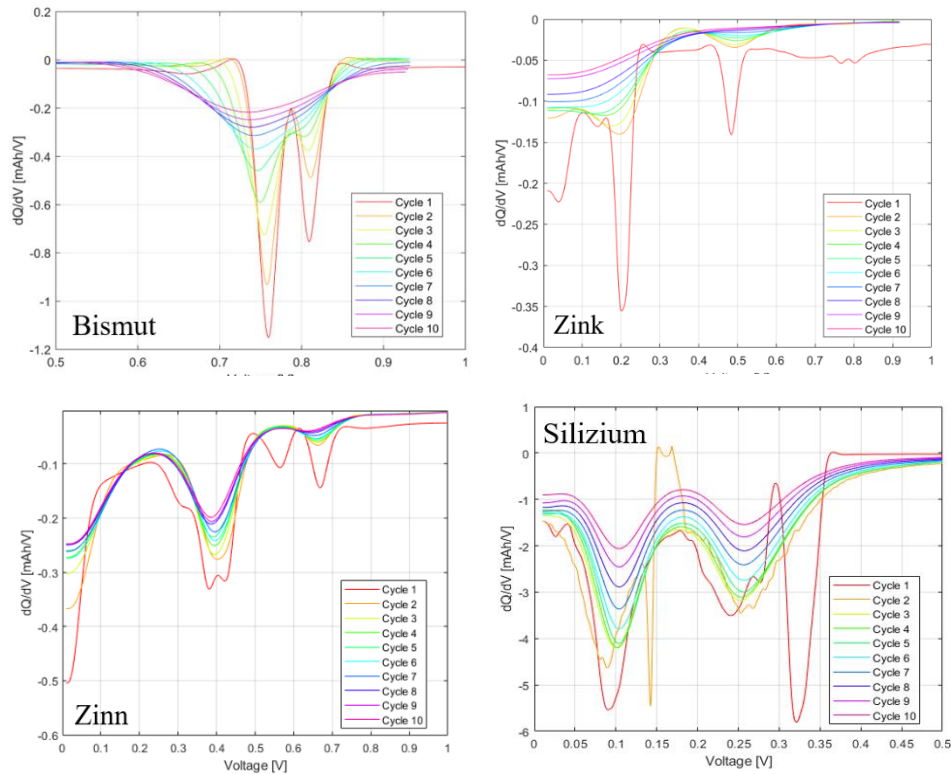


Abbildung 6: dQ/dV -Kurven von Seed-layer Proben während des Lithiierungsvorgangs bis zu 10 Zyklen.

Die Kurvenpeaks repräsentieren dabei die Bildung der Li-Metallphasen, die je nach Probenart in unterschiedlicher Menge sowie an verschiedenen Potentialen auftauchen können. Der erste Lithiierungsvorgang ist als Passivschichtbildung (SEI layer) an der negativen Anodenoberfläche zu betrachten, die sich im Vergleich zu den weiteren Peaks innerhalb der Probe deutlich zu unterscheiden lässt anhand der Peakunterschiede, die im weiteren Zyklusverlauf nicht vorhanden sind. Die dQ/dV Lithiierungskurven von Seed-layer Bismut und Zink zeigen Peakverluste während des Zyklisierungsvorgangs bzw. die Intensität der Peaks nimmt im fortlaufenden Zyklisierungsvorgang erheblich ab. Schon nach 10 Zyklen sind die charakteristischen Peaks von Bismut sowie von Zink nicht mehr vorhanden. Dies deutet daraufhin, dass während der elektrochemischen Vorgänge innerhalb der Zelle hauptsächlich zu Deformationen bzw. schließlich zum Materialverlust kommt. Zinn und Silizium Metallanoden zeigen dagegen keine Peakverluste und damit ein deutlich stabileres Verhalten gegenüber Bismut und Zink während des Zyklisierungsvorgangs. Die charakteristischen Peaks sind auch nach 10 Zyklen vorhanden was beim Bismut und Zink nicht der Fall ist. Für den weiteren Verlauf der Arbeit sollte aufgrund Materialstabilität während des Zyklisierungsvorgangs Zinn oder/und Silizium Seed-layer ausgewählt werden. Im folgenden sind die Lasermikroskop Aufnahmen von gesinterten Cu-Si Anodenschäumen (nicht

zyklisiert) abgebildet, die an HIMS für die elektrochemische Charakterisierung vom IFAM Dresden bereitgestellt wurden:

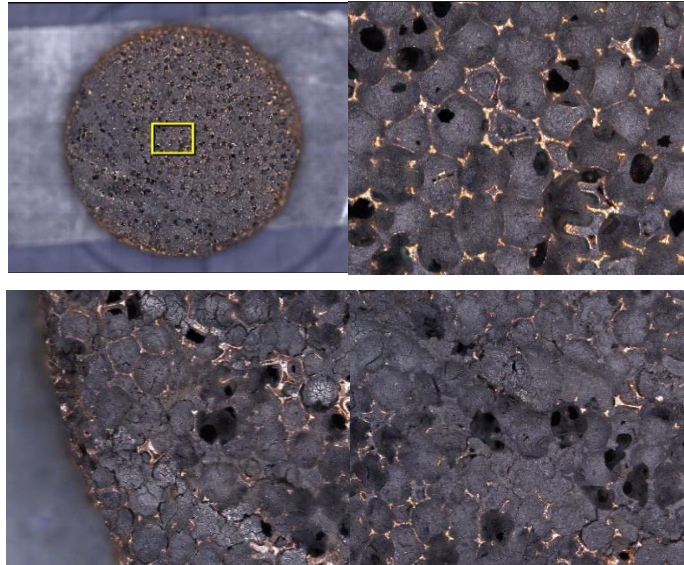


Abbildung 7: Oben: Aufnahmen von der Probe. Lasermikroskop Aufnahmen von nicht zyklisierten Cu-Si Proben (oben: Aufnahmen von der Mitte, unten: Aufnahmen von der Kante).

Die Probe zeigt eine sehr poröse Struktur mit einer Porengröße von 450 Mikrometer, eine Dichte von 600 g/m^2 und einer Probendicke von 1,6 mm (laut Hersteller IFAM Dresden). Das Silizium ist als Pulver eingebettet in das strukturierte Kupfer-Anodenschaum welches nicht homogen auf der Probenoberfläche verteilt ist. Die Aufnahmen von der Probekante zeigen deutlich, dass das Siliziummaterial nicht gleichmäßig aufgetragen worden ist, da hier von der Menge her deutlich mehr Si vorhanden ist im Vergleich von der Probemitte. Die Cu-Si Probe wurde wie bei den Seed-layern in der Knopfzelle gegen Li-Metall elektrochemisch untersucht. Zyklisiert wurde die Probe bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2 zwischen 0.01 bis 0.9 V mit 90 Mikroliter EC:EMC (3:7) + 1 M LiPF₆ + 10% FEC als Elektrolyt. Die folgende Abbildung zeigt die dQ/dV Kurve während des Lithierungsvorgangs:

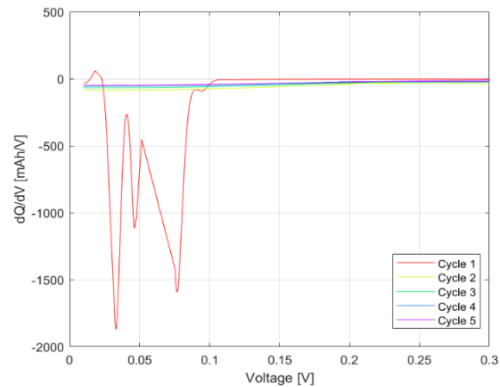


Abbildung 8: Dq/Dv Analyse von Cu-Si Probe bei 1 mA/cm² zwischen 0.01 bis 0.9 V

Interessanterweise zeigen die Messergebnisse nur während des ersten Lithierungsprozesses (Passivschichtbildung) charakteristische Li-Interkalationspeaks. Nach diesem initialen Lithierungsvorgang treten keine weiteren Peaks auf, was auf einen Materialverlust oder eine Zerstörung der Zelle hindeutet.

Die Post-Mortem-Analyse ermöglicht eine detaillierte Untersuchung der Alterung der Elektroden. In Abbildung 9 sind Aufnahmen von zyklisierten Seed-layer (Bismut, Zinn und Zink, 25mal zyklisiert) dargestellt:

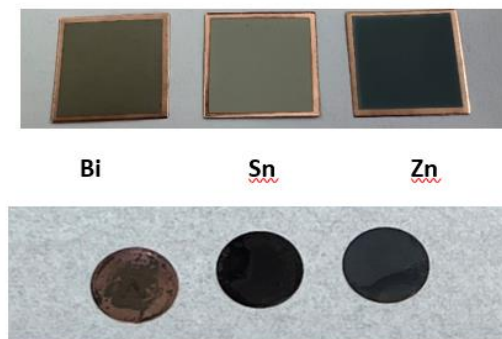


Abbildung 9: Elektroden vor (oben) und nach der Zyklisierung (unten).

Kurz vor der Öffnung der Zelle für die Alterungsanalyse betrug das Potential etwa zwischen 0,5 bis 0,8 V. Es ist klar und deutlich zu erkennen, dass die Bismutschicht sich weitestgehend während des Zyklisierungsvorgangs vom Ableiter abgelöst hat. Dies erklärt auch die Kapazität nach dem 25. Zyklus, die etwa gegen Null verläuft. Die gleiche Aussage kann jedoch nicht für Zink getroffen werden, da optisch hier kein Unterschied zwischen der Elektrode vor und nach der Zyklisierung beobachtet werden konnte. Aus den elektrochemischen Messungen geht jedoch hervor, dass hier Zink ebenfalls nach dem 25. Zyklisierungsvorgang nicht mehr aktiv ist. Um die zugrunde liegenden Prozesse innerhalb der Zelle der zyklisierten 3 D Anodenschäume besser zu verstehen, wurde die zyklisierte Probe in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre geöffnet. Anschließend wurden unter den gleichen Bedingungen

Lasermikroskop-Aufnahmen angefertigt. Die folgende Abbildung zeigt die Höhenunterschiede sowie die Oberflächenaufnahme der Cu-Si Probe vor und nach der Zyklisierung:

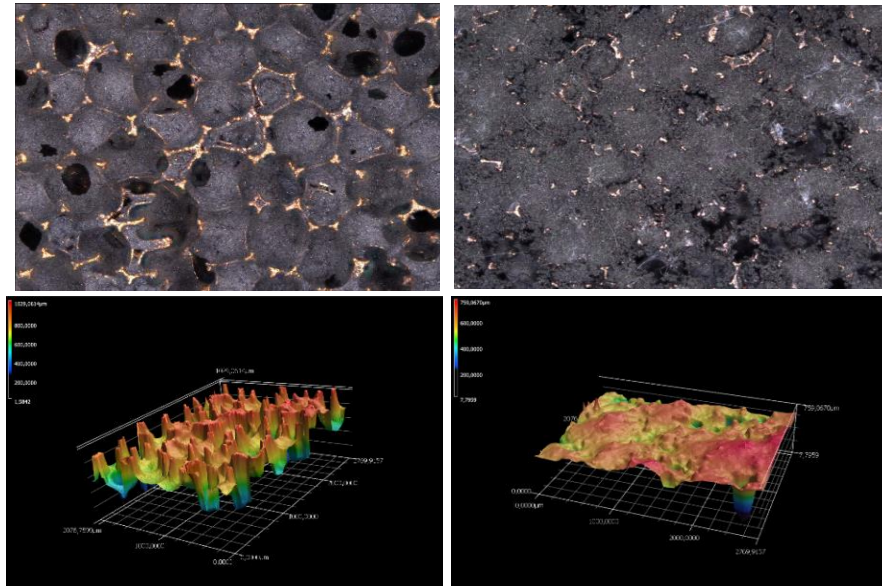


Abbildung 10: Lasermikroskop Aufnahmen von Cu-Si Probe (500um) sowie Höhenunterschiede an der Probe vor und nach der Zyklisierung.

Die Cu Struktur ist nach der Zyklisierung überdeckt von Siliziumpartikeln und die poröse Struktur ist nicht mehr vorhanden. Das Silizium Material hat sich während des Zyklusvorgangs von der Cu Schaum abgelöst und befindet sich hauptsächlich an der Oberfläche der Anode. Vermutlich war ein rasanter Anstieg der Innenwiderstand der Zelle vorhanden und schließlich führte der Materialverlust zum Erliegen der Zelle.

2. TP2.2. Zellausbauelemente/-test und Prozessimplementierung/Anlagenplanung

AP3.1. Elektrochemische Lithiierung und Zellbau

Die mit Lithium angereicherte Anode reduziert den Lithiumverbrauch während des Zyklisierungsprozesses und stellt sicher, dass in der Vollzelle ausreichend Lithium zur Verfügung steht. Dieser Lithiumüberschuss verbessert sowohl die Leistungsfähigkeit als auch die Lebensdauer der Batterie. Zudem ermöglicht der Prälithierungsvorgang die Vorbildung von SEI, wodurch der Elektrolytverbrauch und der Lithiumverlust in der Vollzelle minimiert werden. Dies verhindert die Ausbildung einer dicken SEI-Schicht, die den Innenwiderstand der Zelle erhöhen könnte. Gleichzeitig fördert die stabile SEI-Bildung eine erhöhte Zyklusstabilität der Batterie. Es existieren verschiedene Ansätze und Verfahren für den Prälithierungsprozess. Zu den verbreiteten Methoden zählen chemische sowie elektrochemische Verfahren. Bei den chemischen Verfahren wird beispielsweise die Anode in eine mit Lithium-Ionen

angereicherte Lösung eingetaucht. Durch chemische Reaktionen erfolgt die Integration von Lithium in die Anode. Um den Prälithierungsprozess zu steuern und eine gleichmäßige Verteilung des Lithiums im Anodenmaterial zu gewährleisten, ist jedoch die elektrochemische Prälithierung vorteilhaft. In dieser Untersuchung wurden die Proben daher elektrochemisch in einer CR2032-Zelle mit Lithium als Gegenmetall prälithiert. Abbildung 11 illustriert den schematischen Aufbau des in dieser Arbeit angewandten Prälithierungsprozesses.

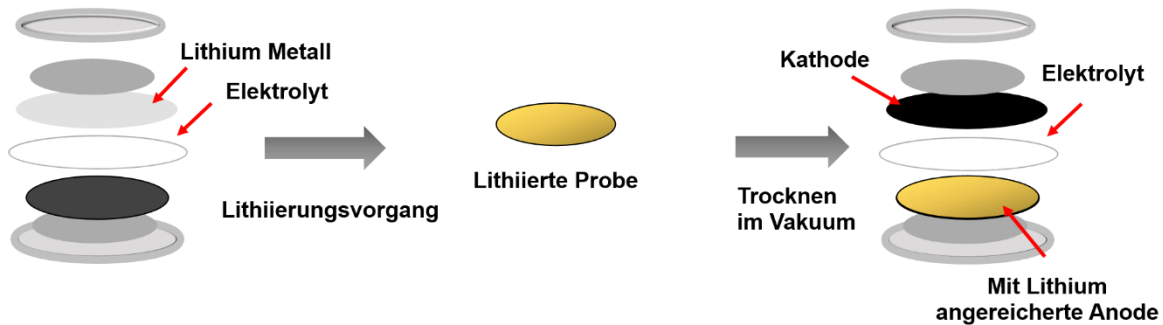


Abbildung 11: Elektrochemische Prälithierung in der Knopfzelle.

Die Anoden, die untersucht werden sollen, wurden in der Halbzelle gegen Lithiummetall (16 mm Probe gegen 16 mm Li-Metall) eingebaut und als Elektrolyt wurde 90 Mikroliter EC:EMC (3:7) + 1 M LiPF₆ verwendet. Die Seed-Layer-Proben wurden mit einer niedrigen Stromdichte von 0,005 mA/cm² im CCCV-Entlademodus bis 0,01 V lithiiert, um stabile Li-Legierungen zu bilden. Im Gegensatz dazu wurde der Anodenschaum (Cu-Si) mit 0,75 mA/cm² bis 0,01 V lithiiert (die Ergebnisse früherer Experimente zeigten, dass eine Stromdichte von < 0,1 mA/cm² während des Lithiierungsvorgangs zum Stillstand der Zelle führte). Nach dem Lithiierungs-/Prälithierungsvorgang wurden die mit Lithium angereicherten Anoden aus der Zelle entfernt. Die lithiierten Anoden wurden unter Vakuum getrocknet und in die Vollzelle eingebaut, gegen die NMC622-Kathode von Univercell (4,5 mAh/cm²). Um den Einfluss des Prälithierungsvorgangs zu untersuchen, wurden entsprechend Vollzellen ohne lithiierte Proben hergestellt. Die Zellen mit prälithierten Proben sowie den nicht prälithierten Proben wurden zweimal bei C/20 (cc charge / cc discharge) formatiert und anschließend bei C/5 zwischen 2,8 - 4,2 V zyklisiert. Im folgenden Abschnitt werden die Prälithierungsergebnisse sowie die REM-EDX Aufnahmen zu den Seed-layer Proben vorgestellt. Gemäß stabile Zyklisierungsergebnisse in Abbildung X, X wurden Zinn und Silizium für die Prälithierung ausgewählt. Die Abbildung 3 zeigt die Spannungskurven von Zinn sowie Silizium Seed-layer während des Prälithierungsvorgangs.

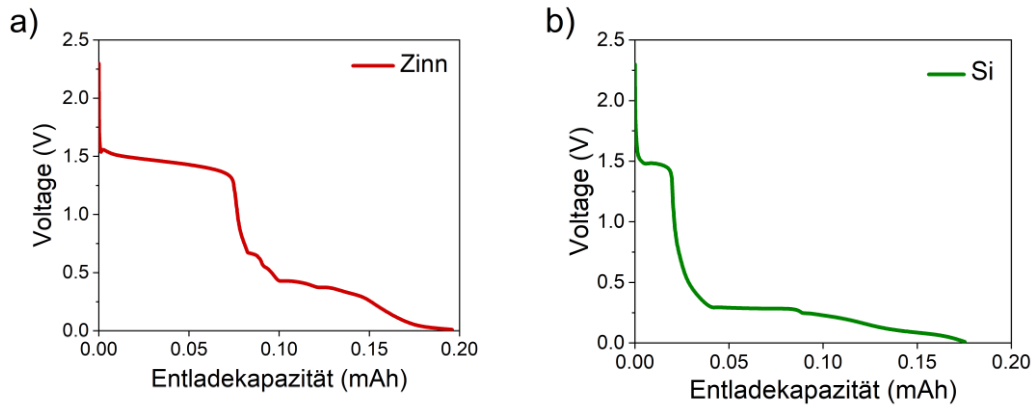


Abbildung 12: Lithiierungsvorgang in der Halbzelle a) Zinn und b) Silizium Seed-layer.

Auffälligerweise zeigen beide Proben ein Plateau bei 1.5 V, welches beim Zinn stärker ausgeprägt ist als beim Silizium. Dieses Plateau ist möglicherweise auf die Bildung der SEI-Schicht zurückzuführen. Im fortlaufenden Lithiierungsprozess kommen beim Zinn verschiedene kleine Plateaus zum Vorschein z.B. bei 0.5 V – 0.4 V, die auf die Bildung von insgesamt 7 verschiedenen Li-Sn Phasen zurückzuführen sind (Li_2Sn_5 , LiSn , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$). Besonders in der Literatur bekannte Phase ist dabei die $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ Phase bei 0.4 V.⁵ Das Silizium weist dagegen ein weiteres Plateau bei 0.3 V auf, welches auf die Lithiierung ins Silizium zurückzuführen ist.⁶ Die Bildung der Legierungsphasen sind auch optisch an den lithiierten Proben zu erkennen. Die Abbildung 13 zeigt Aufnahmen von den Seed-layer Proben in lithiiertem sowie im Referenz (nicht lithiiertem Zustand).

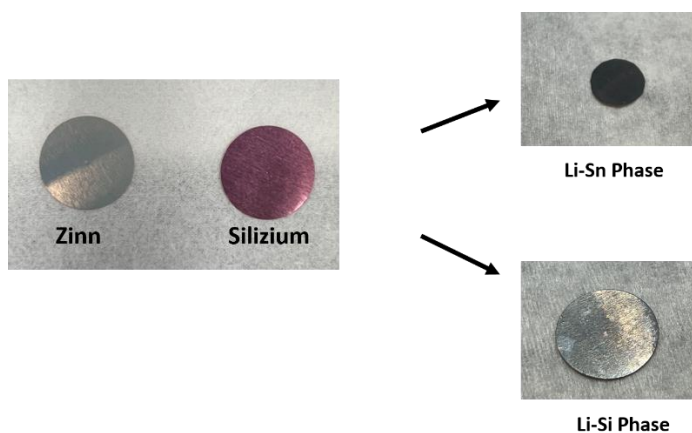


Abbildung 13: Aufnahmen von Seed-layern vor und nach dem Lithiierungsvorgang in der Halbzelle.

Die Proben, die mit Lithium behandelt wurden, zeigen interessanterweise eine Verfärbung. Durch die Reaktion mit Lithium wurde aus dem grau-silbernen Zinn eine dunkelgraue Zinnprobe und aus dem rosa schimmernden Silizium eine silberschimmernde Probe. Zur Untersuchung der Morphologie der lithiierten Proben auf mikroskopischer Ebene wurden REM-Aufnahmen durchgeführt. In Abbildung 14 sind beispielhaft die REM-Aufnahmen von lithiierten und nicht lithiierten Zinnproben in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

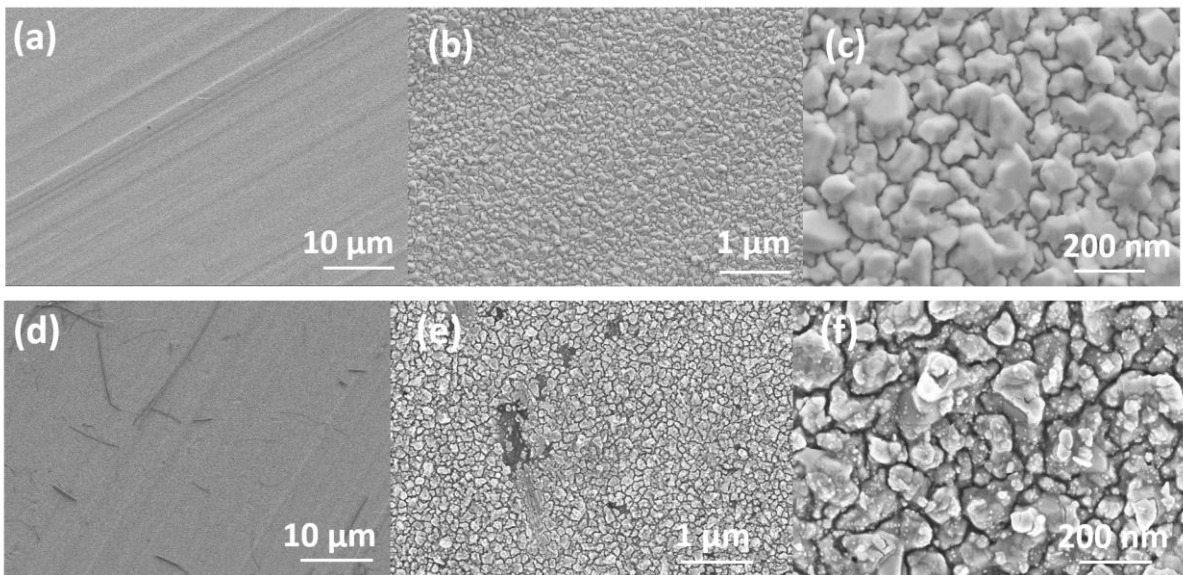


Abbildung 14: REM Aufnahmen von Zinn Seed-layer (a,b,c) ohne Lithiierung (e, f, c) mit Lithiierung.

Bei einem Vergleich der REM-Aufnahmen von lithiierten und nicht lithiierten Zinn-Proben lassen sich deutliche Unterschiede in der Morphologie feststellen, die auf die erfolgreiche Reaktion von Zinn mit Lithium zurückzuführen sind. Interessanterweise führt der Verlauf der Lithiierung jedoch zu Deformationen an der Oberfläche der Seed-Layer von Zinn (Abbildung 14 e). Möglicherweise führt die Prälithiierung dazu, dass sich die Seed-Layer-Komponenten von der Cu-Oberfläche ablösen, was möglicherweise aufgrund der Volumenexpansion der lithiierten Li-Sn-Phasen geschieht.

Zusätzlich wurden EDX-Elementaranalysen an nicht lithiierten und lithiierten Seed-Layern durchgeführt, um die Elementarzusammensetzung der lithiierten und nicht lithiierten Proben zu untersuchen. In Abbildung 6 werden die EDX-Ergebnisse für die Seed-Layer Zinn und Silizium vergleichend dargestellt.

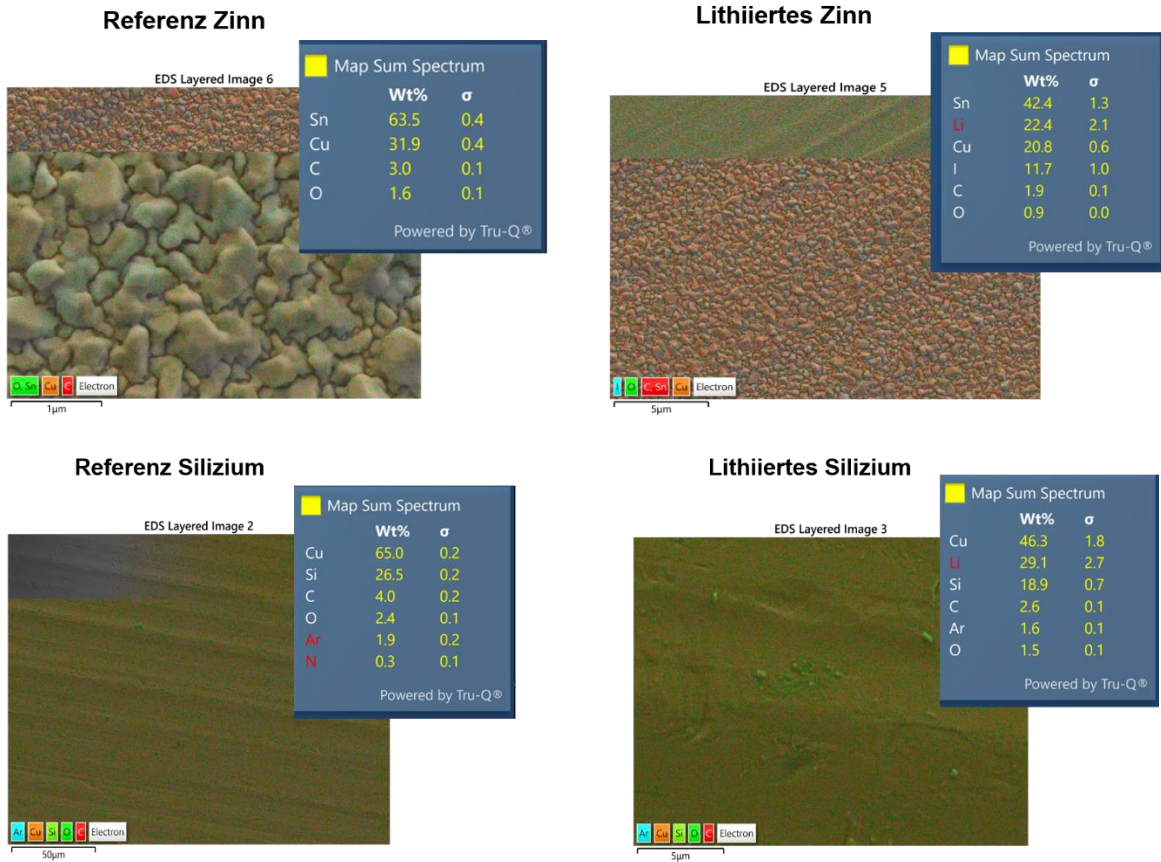


Abbildung 15: SEM-EDX Aufnahmen und Elementarzusammensetzung der lithiierten und nicht lithiierten Seed-layer Proben.

Die Ergebnisse der Prälithierung der Seed-Layer sind in der Abbildung 16 dargestellt. Die Proben wurden zwischen 2,8 und 4,2 V bei C/5 im CC-Lade- und Entlademodus zyklisiert. Die Flächenkapazität gegen die Anzahl der Zyklen wird für a) prälithiierte und nicht prälithiierte Zinnproben sowie für b) prälithiierte und nicht prälithiierte Siliziumproben gezeigt. Die zugehörigen elektrochemischen Daten sind in der Tabelle 2 aufgelistet.

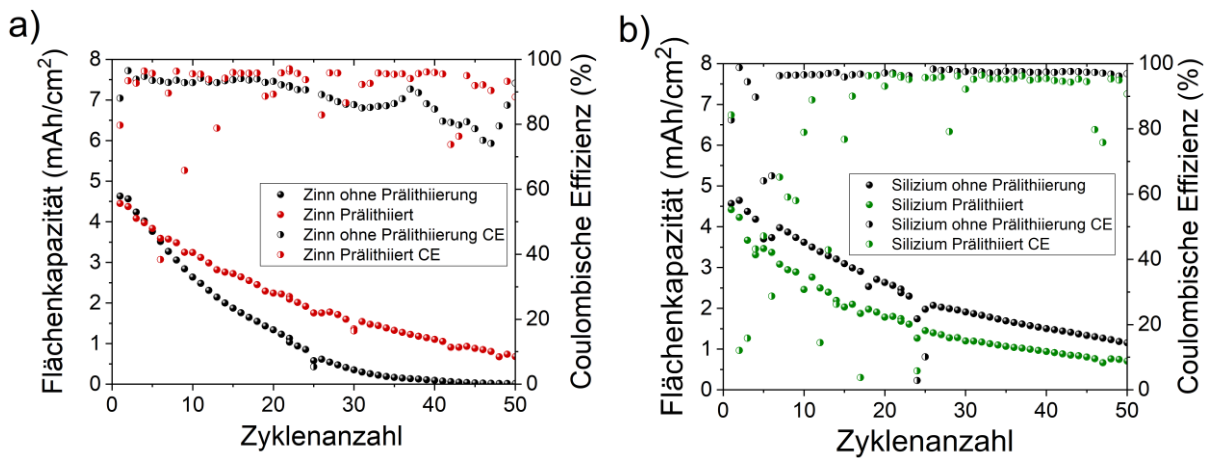


Abbildung 16: Zyklisierungsergebnisse von Seed-layers in der Vollzelle mit und ohne Prälithierung für a) Zinn Seed-layer und b) Silizium Seed-layer.

Die Testresultate für die Seed-layer Probe zeigt eindeutig, dass die Prälithierung einen positiven Einfluss auf das Zinn hat. Die Flächenkapazität wurde durch den Prälithierungsvorgang von 1,3 mAh/cm² auf 2,3 mAh/cm² erhöht, während die Zykluseffizienz im 20. Zyklus von 29,3% auf 52,3% verbessert wurde. Interessanterweise ist der gleiche positive Effekt beim Silizium Seed-layer nicht zu beobachten: Die Prälithierung führt hier stattdessen zu Kapazitätsverlusten in der Zelle (Abbildung 16 b, Tabelle 2). Dies kann verschiedene Gründe haben: Zum einen spielt der hohe Cu-Anteil eine entscheidende Rolle (nicht genügend Silizium auf der Probe und damit geringe Reaktivität, Li-Plating auf Cu kann zu irreversiblen Verlusten führen). Zum anderen könnte eine schlechte SEI-Schicht entstanden sein, was den effektiven Ionen- und Elektronendurchfluss innerhalb der Zelle verringert und den Innenwiderstand in der Zelle erhöht.

Tabelle 2: Elektrochemische Daten.

Probe	Kapazität 20. Zyklus (mAh/cm ²)	Zyklisierungseffizienz 20. Zyklus (%)
Referenz Zinn (ohne Prälithierung)	1.3	29.3
Prälithiertes Zinn	2.3	51.3
Referenz Silizium (ohne Prälithierung)	2.6	56.6
Prälithiertes Silizium	1.8	42.2

Die Abbildung 17 zeigt die Zyklisierungsergebnisse von prälithierten und nicht prälithierten Cu-Si Anodenschäumen in einer Vollzelle. Die Prälithierung erfolgte hier wie in Abbildung 11 dargestellt in der Knopfzelle mit Lithium Metall als Gegenelektrode.

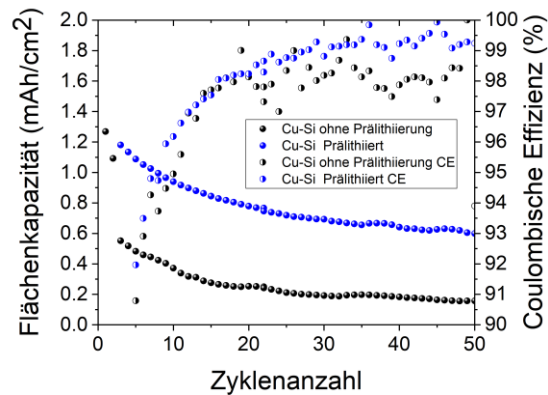


Abbildung 17: Zyklisierungsergebnis für prälithierte und nicht prälithierte Cu-Si Anodenschaum.

Interessanterweise zeigt sich auch beim Prälithierungsvorgang, ähnlich wie beim Zinn Seed-layer, ein positiver Effekt. Die Flächenkapazität stieg durch die Prälithierung von 0,3 auf 0,8 mAh/cm² (im 20. Zyklus) an, während die Zyklisierungseffizienz von 23,1% auf 37,7% zunahm. Zudem ist ab dem 20. Zyklus an der prälithierten Anode auch eine Steigerung der Coulombischen Effizienz zu beobachten. Trotzdem sind die erzielten Kapazitätswerte äußerst gering, obwohl die Prälithierung einen positiven Beitrag geleistet hat.

Tabelle 3: Elektrochemische Daten für prälithierte sowie nicht prälithierte Cu-Si Anodenschaum

Probe	Flächenkapazität (mAh/cm ²)	Zyklisierungseffizienz (%)
	20. Zyklus	20. Zyklus
Cu-Si Referenz	0.3	23.1
Cu-Si Prälithiert	0.8	37.7

3. der während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Es sind keine relevanten Ergebnisse bei Dritten bekannt geworden.

4. die erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses

- L. Ünal, V. Maccio-Figgemeier, L. Haneke, G. G. Eshetu, J. Kasnatscheew, M. Winter, E. Figgemeier, Prelithiated Carbon Nanotube-Embedded Silicon-based Negative Electrodes for High-Energy

Density Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater. Interfaces* 2024, 11, 2400024.
<https://doi.org/10.1002/admi.202400024>

- L. Ünal, V. Maccio-Figgemeier, G. G. Eshetu, E. Figgemeier, *ChemElectroChem* 2024, 11, e202400146. <https://doi.org/10.1002/celec.202400146>

Literaturquellen

1. Z. Xiao, C. Wang, L. Song, Y. Zheng and T. Long, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2022, **26**, 1125-1136.
2. C. Shi, X. Liu, H. Fu, J. Wang and S. Yao, *Journal of Materials Science*, 2023, **58**, 13373-13386.
3. J. Duan, J. Dong, R. Cao, H. Yang, K. Fang, Y. Liu, Z. Shen, F. Li, R. Liu and H. Li, *Advanced Science*, 2023, **10**, 2303343.
4. L. Ünal, V. Maccio-Figgemeier, L. Haneke, G. G. Eshetu, J. Kasnatscheew, M. Winter and E. Figgemeier, *Advanced Materials Interfaces*, 2024, 2400024.
5. C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim and H.-J. Sohn, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 3115-3141.
6. Z. Wang, M. Yao, H. Luo, C. Xu, H. Tian, Q. Wang, H. Wu, Q. Zhang and Y. Wu, *Small*, 2024, **20**, 2306428.