

Charakterisierung siliziumhaltiger Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Tilo Held

aus

Forchheim

Erstgutachterin:	Prof. Dr.-Ing. Christina Roth
Zweitgutachterin:	Prof. Dr. Nella M. Vargas-Barbosa
Tag der mündlichen Prüfung:	08.07.2026

Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik
Universität Bayreuth

2026

„Erfolg ist nicht der Schlüssel zum Glück.

Glück ist der Schlüssel zum Erfolg.

Wenn Sie lieben, was Sie tun, werden Sie erfolgreich sein.“

– Albert Schweitzer

Für meine Familie

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich während meiner Zeit am Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik begleitet haben und ohne deren Hilfe ich es mit Sicherheit nicht bis hierher geschafft hätte.

Dabei geht mein erster Dank an meine Doktormutter, Frau Prof. Christina Roth. Vielen Dank für die Möglichkeit, an deinem Lehrstuhl promovieren zu dürfen. Danke für die vielen Gespräche, Hilfestellungen und die Unterstützung in jeder Lage über die letzten Jahre. Dein freundlicher, unkomplizierter Umgangston und deine offene Art haben mir unwahrscheinlich geholfen, mich weiterzuentwickeln.

Mein mindestens ebenso großer Dank geht an Dr.-Ing. Daniel Leykam. Seit du im Januar 2022 „wieder“ an den Lehrstuhl gekommen bist, haben wir wirklich unzählige Stunden mit Diskussionen, Projekttreffen, Anträgen oder ganz anderen Projekten verbracht. Danke für die vielen, vielen Stunden, die du dir auch manchmal zu unchristlichen Zeiten genommen hast, um mir bei jedem noch so kleinen Problem mit einer Engelsgeduld zu helfen.

Bei meinen beiden ehemaligen Bürokollegen Sebastian Müllner und Wiebke Hagemeyer möchte ich mich ganz besonders herzlich bedanken. Sebi, danke, dass du mich schon seit meiner Masterarbeit hier am Lehrstuhl begleitet hast und mich durch deine Art inspiriert und motiviert hast zu Promovieren. Danke für die konstruktive Zusammenarbeit bei den gemeinsamen Publikationen, die Freundschaft, die auch außerhalb der Arbeitszeit zu lustigen Erinnerungen geführt hat und die wirklich schöne Zeit mit dir. Wiebke, vielen Dank für die wirklich hervorragende Arbeit, die du mit einer Sorgfalt und Ruhe geleistet hast, die ich nur bewundern kann. Danke für deine herzensgute Art und das du meinen grünen Daumen geweckt hast. Ohne Euch beide wäre diese Arbeit mit Sicherheit nicht entstanden.

Ein weiterer sehr großer Dank gilt allen Studenten, die ich im Laufe meiner Promotion betreuen durfte. Katrin Stellmacher, Julius Küffner, Timo Baumann und Lukas Wölfel, vielen Dank für eure vielen Stunden im Labor und eure verfassten Arbeiten.

Ich möchte mich außerdem bei allen meinen ehemaligen und aktuellen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik herzlich für die unvergessliche gemeinsame Zeit bedanken. Mein besonderer Dank gilt Lena Geiling für die zahlreichen Messungen und die vielen gemeinsamen Stunden am REM, Angelika Kreis für ihre stets freundliche und hilfsbereite Art sowie ihre Unterstützung in allen Laborbelangen, Stefan Hofmann für seine Hilfe bei zahlreichen Auf- und Umbauten im Labor und nicht zuletzt für die vielen Rezepttipps sowie Kerstin Söllner für all die wichtige Arbeit im Hintergrund, die oft unbemerkt bleibt, und dafür, dass sie mir selbst die hundertste Reisekostenabrechnung geduldig noch einmal erklärt hat. Besonders hervorheben möchte ich außerdem Philipp Rank, dem ich für den engen fachlichen Austausch, die kollegiale Unterstützung und die vielen gemeinsamen Konferenzbesuche herzlich danke.

Mein Dank gilt ebenso meinen ehemaligen Kollegen Michael Fink, Marius Gernhard, Hendrik Hoffmann, Maximilian Kutter und Tobias Michlik für die gemeinsame Zeit, den Austausch und die vielen schönen Erinnerungen am Lehrstuhl. Ebenso danke ich meinen neuen Kolleginnen und Kollegen Michael Schuster, Alena Neudert, Philipp Hawe, Carl Hartwig, Bruna Barros, Laia Capdevila, Valentina Menne, Jingyu Xie und Jing Guo für die angenehme Zusammenarbeit, den wertvollen fachlichen Austausch und die schöne gemeinsame Zeit.

Ein besonderer Dank gilt zudem Dr. Stefan Haufe und Dr. Johanna Poschenrieder von der Wacker Chemie AG für die finanzielle Unterstützung und die konstruktive Zusammenarbeit im Rahmen des Projekts. Ebenso danke ich Achim Schmidt und Frank Neuner von InVerTec herzlich für die Umsetzung sowie die Betreuung während dem Betrieb der CVD-Anlage.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Mutter Erika und meiner Freundin Aliena bedanken. Danke, dass Ihr immer für mich da wart und seid. Ohne den Rückhalt den Ihr mir gebt und die ständige Unterstützung in den letzten Jahren wäre ich nicht bis hierhergekommen. Danke für alles.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits vorab veröffentlicht. Hierbei ist auf folgende Veröffentlichungen in begutachteten Fachzeitschriften hinzuweisen:

- Müllner, S., Held, T., Schmidt-Rodenkirchen, A., Gerdes, T., Roth, C., "Reactive Spray Drying as a One-Step Synthesis Approach towards Si/rGO Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168, 120545.
- Müllner, S., Michlik, T., Reichel, M., Held, T., Moos, R., Roth, C., "Effect of Water-Soluble CMC/SBR Binder Ratios on Si-rGO Composites using μ m- and nm-sized Silicon as Anode Material for Lithium-Ion Batteries", Batteries, 2023, 9, 248.
- Müllner, S., Held, T., Tichter, T., Rank, P., Leykam, D., Jian, W., Lunkenbein, T., Gerdes, T., Roth, C., "Impact of Functional Groups in Reduced Graphene Oxide Matrices for High Energy Anodes in Lithium-Ion Batteries", Journal of the Electrochemical Society, 2023, 170, 070523.
- Held, T., Hagemeier, W., Leykam, D., Roth, C., "Understanding Degradation Mechanisms in Spray-coated Alternating Silicon-Carbon Thin Films as Anodes for Lithium-Ion Batteries", Electrochimica Acta., 2025, 525, 146123

Des Weiteren wurden Teile der Forschungsergebnisse in Zusammenarbeit mit WACKER Chemie AG im Forschungsvorhaben „Abscheidung alternierender Si/C-Schichten für Batterieanwendungen“ erarbeitet.

Darüber hinaus sind Ergebnisse teilweise bereits in betreuten studentischen Arbeiten beschrieben. Folgende studentische Arbeiten sind im Rahmen der Promotion entstanden:

- Stellmacher K., „Charakterisierung mikro- & nanoskaliger Si/rGO-Komposite als robuste Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien“ (Bachelorarbeit), Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth, 2022.
- Wagemeyer, W., „Abscheidung alternierender Si/C-Dünnschichten als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien“ (Masterarbeit), Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth, 2023.
- Küffner, J., „Mittels Reaktivsprühtrocknung hergestelltes reduziertes Graphitoxid für Natrium-Ionen-Batterien“ (Masterarbeit), Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth, 2024.
- Baumann, T., „Optimierung des Sprühbeschichtungsprozesses zur Herstellung von Si/C-Kompositanoden für Lithium-Ionen-Batterien“ (Masterarbeit), Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth, 2025.

Für die sprachliche Überarbeitung der vorliegenden Dissertation wurde ein KI-gestütztes Assistenzsystem (ChatGPT-5.4) herangezogen. Alle Inhalte wurden eigenständig überprüft und verantwortet. Eine inhaltliche Generierung durch die KI erfolgte nicht. Sie wurde ausschließlich zur Korrektur von Sprache, Grammatik und Stil eingesetzt.

I. Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung von Kompositelektroden aus Silizium (Si) und Kohlenstoff (C). Im Mittelpunkt steht dabei die systematische Aufklärung von zugrundeliegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Si/C-Kompositanoden. Eine daraus abgeleitete Optimierung der Elektrodenstruktur wird durch Anwendung, Adaption und Neuentwicklung verschiedener Syntheseverfahren zur Herstellung von Aktivmaterialien und Elektroden umgesetzt. Hierzu ist die Arbeit in vier aufeinander aufbauende Themenkomplexe unterteilt. Zunächst werden zwei Verfahren zur Herstellung von reduziertem Graphitoxid (rGO) miteinander verglichen. Darauf aufbauend werden Si/rGO-Bulkelektroden unterschiedlicher Si-Partikelgröße untersucht. Anschließend werden mit alternierenden Si/rGO-Dünnschichtelektroden gezielt Mehrschichtsysteme analysiert. Die daraus abgeleiteten Parameter werden abschließend auf binderfreie, mittels Gasphasenabscheidung hergestellte, alternierende Si/C-Dünnschichtelektroden übertragen.

Da die Eigenschaften der Kohlenstoffmatrix die Leistungsfähigkeit der Si/C-Komposite maßgeblich beeinflussen, wird im ersten Kapitel zunächst die gezielte Einstellung der rGO-Struktur untersucht. Im Fokus steht dabei der Einfluss der Reaktionsatmosphäre auf Sauerstoffgehalt, Nah- und Fernordnung, spezifische Oberfläche und Leitfähigkeit der resultierenden rGO-Derivate. Diese werden dabei hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens in Bezug auf irreversible Kapazität und Zyklenstabilität analysiert. Eine wasserhaltige Atmosphäre während der Reaktivsprühtrocknung hemmt die Exfolierung sowie die Reduktion von Heteroatomen. Dies führt im Vergleich zur rein thermischen Syntheseroute zu stärker funktionalisierten und weniger leitfähigen Materialien. Die rein thermisch exfolierten und anschließend bei 700 °C in Ar-Atmosphäre nachbehandelten $\text{rGO}_{\text{TR-Ar700}}$ -Materialien weisen den geringsten Restsauerstoffgehalt, die höchste elektrische Leitfähigkeit und eine für Si/C-Komposite günstige Morphologie mit hoher spezifischer Oberfläche auf. Daraus ergibt sich, dass für den Einsatz als Matrixmaterial nicht allein die reversible Kapazität, sondern insbesondere das Zusammenspiel aus geringem Funktionalisierungsgrad, hoher Leitfähigkeit und geeigneter Mikrostruktur entscheidend ist. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird daher $\text{rGO}_{\text{TR-Ar700}}$ als Matrixmaterial eingesetzt.

Im zweiten Kapitel zeigt der Vergleich von μm -Si/rGO- und nm-Si/rGO-Bulkelektroden, dass der Einfluss der Si-Partikelgröße nicht isoliert bewertet werden kann. Sie muss im Zusammenhang mit Elektrolyt, Ausnutzungsgrad und Grenzflächenstabilität betrachtet werden. Der Einsatz von FEC:DEC-haltigem Elektrolyten verbessert die Langzeitstabilität gegenüber EC:DMC maßgeblich, verhindert jedoch bei vollständiger Lithiierung weder die Pulverisierung von μm -Si, noch den kontinuierlichen Kapazitätsverlust von nm-Si. Eine übergeordnete Rolle spielt dabei der Ausnutzungsgrad der Maximalkapazität. Die Reduktion von 100 % über 50 % auf 33 % erhöht sukzessive die kumulierte reversible Delithiierungskapazität. Für μm -Si/rGO wird durch die eingeführte, kapazitätsabhängige Limitierung über 50 Zyklen hinweg eine konstante reversible Kapazität von 800 mAh g⁻¹ erzielt. Bei nm-Si/rGO kann keine entsprechende Stabilisierung nachgewiesen werden, da hier die Degradation von der dem Elektrolyten ausgesetzten Si-Oberfläche dominiert wird. Unter optimierten Zyklierbedingungen weist μm -Si/rGO das günstigere Verhältnis aus Kapazität, Grenzflächen- und Langzeitstabilität aufweisen auf, allerdings zulasten der nutzbaren gravimetrischen Energiedichte.

Im dritten Kapitel werden die zuvor identifizierten Anforderungen an eine minimierte Grenzfläche bei gleichzeitig hohem Ausnutzungsgrad auf alternierende Si/rGO-Schichtsysteme übertragen. Die μm -dicken Si-Schichten aus nm-Si-Partikeln werden dabei abwechselnd mit rGO-Schichten mittels Sprühbeschichtung

hergestellt. Aufgrund der erstmaligen Umsetzung mit wasserbasierten Bindersystemen wurde zunächst der Binder variiert. Dabei erweist sich LiPAA infolge stärkerer Wechselwirkungen mit Si und rGO sowie einer homogenen Binderverteilung als am besten geeignetes System. Der alternierende Aufbau sowie der hohe Binderanteil von 25 % kompensiert wirksam die Volumenänderung der Si-Schichten. Die Variation von Schichtdicke und Schichtanzahl zeigt, dass die elektrochemische Leistungsfähigkeit alternierender Schichtelektroden maßgeblich durch die Si-Schichtdicke und das Si- zu rGO-Dickenverhältnis bestimmt wird. Si-Zwischenschichten über 7 μm führen zu unzureichender De-/Lithiierung, zyklischen Aktivierungs- und Deaktivierungsprozessen in Teilbereichen der Elektrode und damit zu niedrigen Ausnutzungsgraden und übermäßiger Elektrodendegradation. Si-Schichten unter 7 μm in Kombination mit einem Si- zu rGO-Dickenverhältnis von mindestens 1:1 ermöglichen einen Ausnutzungsgrad der Kapazität von 95 % bei spezifischen Kapazitäten von mehr als 850 mAh g^{-1} . Trotz der Verwendung von nm-Si bleibt die Degradation dabei begrenzt, da die alternierende Schichtstruktur die dem Elektrolyten ausgesetzte Si-Oberfläche wirksam reduziert. Aus dieser Untersuchung können belastbare Strukturparameter für skalierbar herstellbare alternierende Si/rGO-Elektroden abgeleitet werden.

Im abschließenden Kapitel wird das Konzept der alternierenden Si/C-Dünnschichten auf binderfreie, PVD-basierte Elektroden übertragen und auf ein neu entwickeltes CVD-Verfahren ausgeweitet. Die Analyse der PVD-Elektroden zeigt, dass auch in binderfreien Schichten das Si- zu C-Dickenverhältnis und die Anzahl der Schichtwechsel die elektrochemische Leistungsfähigkeit bestimmen. Si-Einzelschichten unter 100 nm zeigen eine frühe elektrochemische Inaktivierung infolge unzureichender Filmbildung, während zu dicke Si-Schichten aufgrund von Transportlimitierungen und mechanischen induzierten Spannungen zu unvollständiger De-/Lithiierung und ab Schichtdicken über 200 nm zu Rissbildung führen können. Das Schichtsystem Si/C-100/100 nm stellt den günstigsten Kompromiss aus Kapazität, Ausnutzungsgrad und Zyklenstabilität dar. Zusätzliche Schichtwechsel verbessern die mechanische Kompensation der Volumenänderung und entkoppeln die Morphologie der oberen Schichten von der Substratoberfläche, wodurch reversible Kapazitäten von etwa 1100 mAh g^{-1} bei 0,1 und 750 mAh g^{-1} bei 1 C erreicht werden. Da die PVD-Abscheidung prozesstechnisch limitiert ist, wird ein CVD-Prozess zur alternierenden Abscheidung von Si und C entwickelt. Aus den Zersetzungskinetiken von Monosilan und Acetylen kann ein Prozessfenster zwischen 350 °C und 450 °C abgeleitet werden. Für die C-Abscheidung wird bei 450 °C mit 19 nm min^{-1} die homogenste Schichtbildung erzielt. Während auf Graphitfolie eine flächige, mikroskopisch jedoch partikuläre Si-Abscheidung gelingt, stellt auf Cu-Substrat die Bildung von Kupfersilizid eine zentrale Herausforderung dar. Durch das Aufbringen einer C-Grundschrift kann diese Reaktion weitgehend unterdrückt werden. Die darauf aufbauende Si-Abscheidung bleibt dabei jedoch partikulär, weshalb Si-Nanopartikel lokal aus der C-Matrix herauswachsen. Dies hat freiliegende Si-Bereiche hoher Oberfläche zur Folge, begünstigt zusätzliche inhomogene SEI-Bildung und führt zu einem rapiden Kapazitätsverlust. Der entwickelte CVD-Reaktor eignet sich somit zur Herstellung elektrochemisch aktiver Si/C-Kompositsysteme, die Prozessparameter für eine homogene und vollständig eingebettete Si-Abscheidung müssen jedoch weiter optimiert werden.

II. Abstract

This PhD thesis focuses on the characterization of composite electrodes made of silicon (Si) and carbon (C). The primary objective is to methodically investigate the structure-property-relationships in Si/C composite anodes. The implementation of an optimized electrode structure is achieved through the application, adaptation and development of various synthesis methods for the production of active materials and electrodes. To this end, the work is divided into four interrelated thematic areas. In the first chapter two methods for the production of reduced graphene oxide (rGO) are compared. Building on this, the investigation focuses on Si/rGO bulk electrodes with varying Si particle sizes. Subsequently, multi-layer systems are specifically analyzed using alternating Si/rGO thin film electrodes. The derived parameters are implemented in the fabrication of binder free, alternating Si/C thin film electrodes through the process of physical and chemical vapor deposition (PVD and CVD).

As the properties of the carbon matrix have a substantial influence on the performance of Si/C composites, the initial chapter begins by investigating the targeted adjustment of the rGO structure. The focus here is on the impact of the reaction atmosphere on the oxygen content, near- and long-range order, specific surface area and electrical conductivity of the resulting rGO derivatives. These are analyzed in terms of their electrochemical behavior with regard to irreversible capacity and cycling stability. The presence of water in the atmosphere during the reactive spray drying process inhibits exfoliation and the reduction of heteroatoms. In comparison with the purely thermal synthesis route, this results in the production of higher functionalized and less conductive materials. The thermally exfoliated material which is subsequently post-treated at 700 °C in argon atmosphere (rGO_{TR-Ar700}) exhibits the lowest residual oxygen content, the highest electrical conductivity and a high specific surface area, which are advantageous properties for Si/C composites. It can be concluded that, in consideration of its application as a C-matrix material, the crucial factors extend beyond the reversible capacity. For this reason, rGO_{TR-Ar700} is utilized as the matrix material in the remaining studies.

In the second chapter, a comparison of $\mu\text{m-Si/rGO}$ and nm-Si/rGO bulk electrodes reveals that the influence of the Si particle size cannot be analyzed separate from other variables. Rather, this must be considered in conjunction with the electrolyte, the degree of utilization, and interfacial stability. The use of a FEC:DEC-containing electrolyte significantly improves the long-term stability compared to an EC:DMC-containing one. It does not prevent however the pulverization of $\mu\text{m-Si}$, nor the continuous capacity loss of nm-Si upon full lithiation. The degree to which the maximum capacity is utilized is of particular relevance in this context. A successive reduction in utilization from 100 % to 50 % and 33 % increases the cumulative reversible delithiation capacity. For $\mu\text{m-Si/rGO}$, a constant reversible capacity of 800 mAh g^{-1} can be achieved over 50 cycles due to the introduced capacity-dependent limitation. However, no corresponding stabilization can be demonstrated for nm-Si/rGO , as degradation in this case is dominated by the Si surface that is exposed to the electrolyte. Under optimized cycling conditions, $\mu\text{m-Si/rGO}$ exhibits a more favorable balance of capacity, interfacial properties, and long-term stability, albeit at the expense of the actual available gravimetric energy density.

In the third chapter, the previously identified requirements for a minimized Si-electrolyte-interface combined with a high utilization rate are transferred to alternating silicon-carbon thin film electrodes. The $\mu\text{m-thick}$ Si layers, composed of nm-sized Si particles, are produced by alternately depositing them with rGO layers via spray-coating. Due to the first-time implementation with water-based binder systems, a preliminary binder

variation is performed first. LiPAA has been demonstrated to be the most suitable system due to its enhanced interactions with Si and rGO as well as its more homogeneous binder distribution. The alternating structure and the high binder content of 25% effectively compensate for the volume change of the Si layers. The electrochemical performance of alternating-layer electrodes is found to be significantly influenced by the thickness of the Si layer and the thickness ratio of Si to rGO. Variations in layer thickness and number of the repetitive layers have been observed to demonstrate this influence. Si interlayers exceeding 7 μm lead to insufficient de-/lithiation as well as repetitive activation and deactivation processes within specific areas of the electrode. This, in turn, leads to a low capacity utilization and an accelerated electrode degradation. Si layers below 7 μm linked to a Si-to-rGO thickness ratio of at least 1:1, has been demonstrated to enable a capacity utilization of 95 % with a specific capacity of 850 mAh g^{-1} . Despite the use of nm-Si, degradation remains limited because the alternating layer structure effectively reduces the Si surface area exposed to the electrolyte. Thus, structural parameters for easy scalable alternating Si/rGO electrodes can be derived.

In the final chapter, the concept of alternating Si/C thin films is applied to binder-free, PVD-based electrodes and extended to a novel CVD process. The analysis of the PVD electrodes reveals that, even in binder-free layers, the Si/C thickness ratio and the number of repetitive layers determine the electrochemical performance. Single layer Si samples below 100 nm exhibit a rapid electrochemical deactivation due to insufficient film formation, while Si layers exceeding the optimal thickness range are affected by incomplete de-/lithiation due to transport limitations and mechanically induced stress. Layers exceeding thicknesses of 200 nm can even undergo cracking. The Si/C-100/100 nm layer system indicates an optimal ratio between capacity, utilization, and long-term stability. The implementation of additional layer alternations has been demonstrated to enhance the mechanical compensation of volume changes. Furthermore, the morphology of the upper layers can be decoupled from the influence of the substrate surface, resulting in a reversible capacity of 1100 mAh g^{-1} at 0.1 C and 750 mAh g^{-1} at 1 C. However, since the PVD process is limited by deposition rate, a CVD process is being developed for the alternating deposition of Si and C. A process window between 350 °C and 450 °C can be derived from the decomposition kinetics of monosilane and acetylene. For C deposition, the most homogeneous layer formation is achieved at 450 °C with a rate of 19 nm min^{-1} . While silicon deposition on graphite foils appears laterally continuous, it remains microscopically particulate. On Cu substrates, in contrast, the formation of copper silicide emerges as a significant challenge. The implementation of a C base layer has been demonstrated to effectively mitigate this reaction. However, the subsequent Si deposition remains particulate, causing Si nanoparticles to grow locally out of the C-matrix. This results in exposed Si areas with high surface area, promoting inhomogeneous SEI formation, and leading to a rapid loss of capacity. The developed CVD reactor is considered suitable to produce electrochemically active Si/C composite systems. However, further optimization of the process parameters is necessary to receive homogeneous and fully embedded Si layers.

III. Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzzusammenfassung	i
II.	Abstract	iii
III.	Inhaltsverzeichnis	v
1.	Motivation	1
2.	Zielsetzung der Arbeit.....	2
3.	Theoretische Grundlagen	3
3.1	Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien	3
3.1.1	Elektrochemische und thermodynamische Grundlagen	3
3.1.2	Batteriesysteme in der Anwendung	8
3.1.3	Die Solid Electrolyte Interphase (SEI)	10
3.2	Anodenmaterialien.....	11
3.2.1	Kohlenstoff.....	11
3.2.2	Silizium	16
3.2.3	Silizium-Kohlenstoff-Kompositelektroden.....	19
3.3	Elektrolyt und Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase.....	22
3.4	Bindersysteme	27
3.5	Beschichtungsverfahren	29
3.5.1	Nassfilmapplikation	29
3.5.2	Trockenfilmapplikation	31
4.	Experimenteller Teil.....	35
4.1	Synthesemethoden und Elektrodenherstellung	35
4.1.1	Herstellung der Si/rGO-Bulkelektroden.....	37
4.1.2	Herstellung alternierender Si/C-Dünnschichtelektroden	38
4.2	Struktur- und Morphologieanalyse	43
4.3	Probenzusammensetzung und Bindungsformen	44
4.4	Elektrochemische Charakterisierung.....	45
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	51
5.1	Synthese von reduziertem Graphitoxid mittels thermischer Exfolierung.....	51
5.1.1	Reduktionsverhalten von Graphitoxid.....	51
5.1.2	Einfluss der Reduktionsatmosphäre auf die Funktionalisierung von rGO	53
5.1.3	Einfluss der Funktionalisierung auf die elektrochemischen Eigenschaften	59

5.2	Si/rGO-Bulkelektroden.....	63
5.2.1	Elektrodenherstellung und Prozessierung	63
5.2.2	Einfluss von Si-Partikelgröße und Elektrolytzusammensetzung auf die Zyklenstabilität	70
5.2.3	Analyse der Degradationsmechanismen und Optimierung des Elektrodennutzungsgrads	76
5.3	Alternierende Si/C-Dünnschichtelektroden.....	84
5.3.1	Elektrodenherstellung und Prozessierung	85
5.3.2	Einfluss der Anzahl an Siliziumschichten	94
5.3.3	Auswirkungen des Si-Gehalts und der Si-Schichtdicke	100
5.4	Gasphasenabscheidung binderfreier alternierender Si/C-Dünnschichten.....	113
5.4.1	Morphologische Charakterisierung der PVD Si/C-Dünnschichtelektroden	113
5.4.2	Elektrochemische Charakterisierung der PVD Si/C-Dünnschichtelektroden.....	120
5.4.3	Elektrodenherstellung und Charakterisierung von CVD Si/C-Dünnschichtelektroden	132
6.	Zusammenfassung	149
7.	Einordnung in den aktuellen Stand der Forschung und Ausblick	153
8.	Literatur	155
IV.	Anhang.....	171
V.	Abkürzungsverzeichnis	177
VI.	Symbolverzeichnis	179
VII.	Verzeichnis eigener Publikationen.....	181

1. Motivation

Die momentane geopolitische Lage sowie die weltweiten klimatischen Veränderungen und deren immer weiter wachsender Einfluss auf die zukünftige Nutzbarkeit fossiler Energieträger zeigen, dass die Erzeugung, Nutzung und Speicherung von erneuerbaren Energien von immensem globalem ökologischem, wirtschaftlichem und sozialpolitischem Interesse sind. Die Dezentralisierung und Dekarbonisierung des Energiesektors stellt sich daher als eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts dar [1]. Vor diesem Hintergrund haben die EU-Mitgliedstaaten in einer außerordentlichen Sitzung des EU-Umweltrates im November 2025 das ambitionierte Klimaziel beschlossen, den EU-weiten CO₂-Ausstoß bis 2040 um 90 % gegenüber dem Jahr 1990 zu reduzieren [2].

Dabei wächst der weltweite Energiebedarf stetig weiter an, besonders in Form von Strombedarf. In allen Szenarien der *International Energy Agency* stellen erneuerbare Energien den am schnellsten wachsenden Sektor innerhalb aller Energiequellen dar. Im STEPS (*Stated Policies Scenario*) steigt der weltweite Anteil emissionsarmer Stromerzeugung von 40 % im Jahr 2024 auf über 60 % bis 2035, wobei Solar- und Windenergie dabei einen Anteil von über 60 % ausmachen [3]. Durch diesen hohen Anteil an Wind- und Solarenergie steigt zugleich der Bedarf an Flexibilität im Stromnetz. Batteriespeicher sind dabei bereits zu einer Schlüsseltechnologie aufgestiegen, da diese kurzfristige Lastverschiebung ermöglichen und die Netzstabilität dezentral unterstützen können [3,4].

Neben den in den 1980er- und 1990er-Jahren kommerzialisierten Nickel-Metallhydrid-, Blei-Gel- oder Blei-Säure-Akkumulatoren konnten sich in den vergangenen Jahrzehnten die Lithium-Ionen-Batterien als etablierte Technologie durchsetzen und den Anwendungsbereich von Batterien revolutionieren [5,6]. Lithium-Ionen-Batterien zeichnen sich insbesondere durch ihre flexibel einstellbare Energiedichte, die daraus resultierenden anwendungsspezifischen Kosten sowie ihre hohe Marktreife und Marktdurchdringung über eine Vielzahl unterschiedlicher Zellchemien hinweg aus. Für stationäre und mobile Anwendungen haben sich daher innerhalb der Lithium-Ionen-Technologie unterschiedliche Materialsysteme etabliert. Im stationären Speicherbereich dominieren vor allem kostenoptimierte Zellchemien auf Basis von Graphit-Anoden und Lithium-Eisenphosphat-(LFP)-Kathoden mit Energiedichten von 150-200 Wh kg⁻¹ [7]. Dagegen kommen in mobilen Anwendungen nicht ausschließlich, aber verstärkt auf dem europäischen Markt Materialien mit höherer spezifischer Energiedichte wie Nickel-Mangan-Kobalt-(NMC)-Kathoden mit Energiedichten von 240-300 Wh kg⁻¹ zum Einsatz [7]. Lithium-Ionen-Systeme sind in hohem Maße anpassungsfähig an unterschiedliche Anforderungsprofile und daher gegenwärtig die technologisch und ökonomisch naheliegendste Wahl, wenn niedrige Investkosten, hohe Energiedichten, kompakte Bauformen und eine bereits etablierte industrielle Lieferkette erforderlich sind [7,8].

Dennoch besteht weiterhin ein erhebliches Optimierungspotenzial im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien, insbesondere hinsichtlich Energiedichte, Schnelladefähigkeit und Materialverfügbarkeit. Einen vielversprechenden Ansatz stellt dabei die partielle oder vollständige Substitution von Graphit durch Silizium in der Anode dar. Silizium besitzt eine 10-fach höhere theoretische spezifische Kapazität und eine global höhere und besser verteilte Verfügbarkeit im Vergleich zu Graphit. Daher stellt die Weiterentwicklung siliziumbasierter Anoden eine zentrale Forschungsfrage zukünftiger, leistungsfähigerer Lithium-Ionen-Batterien der nächsten Generation.[9–11].

2. Zielsetzung der Arbeit

Im Hinblick auf die Auswahl eines Energiespeichers lässt sich die Konfiguration der Komponenten auf zwei wesentliche Anwendungsfelder eingrenzen. Einerseits stehen Anwendungen mit hoher Leistung bei moderater Energiedichte im Fokus [12,13]. Andererseits umfasst dies mobile Speicher, bei denen vor allem Energiedichte und Langlebigkeit entscheidend sind. Im Automobilkontext entsteht daraus ein Anforderungsprofil, in dem Leistung, Energiedichte und Lebensdauer zugleich maximiert werden sollen. Für Lithium-Ionen-Batteriesysteme bedeutet dies unter anderem, das gängige Anodenmaterial Graphit durch Silizium mit höherer Energiedichte zu substituieren, ohne dabei die Leistung, Lebensdauer oder strukturelle Stabilität zu beeinträchtigen [7,14].

Aufgrund einer geringeren Leitfähigkeit und einer Volumenänderung von bis zu 300 % während der Lithiierung kann reines Silizium Graphit bislang nicht als Anodenmaterial ablösen. Der zweistufige Expansionsprozess resultiert in mechanischer Belastung, die potenziell zur elektrochemischen Isolation einzelner Partikel führen kann. Darüber hinaus verursacht die Lithiierung von primär kristallinem Silizium eine Amorphisierung des ursprünglichen Kristallgitters, was eine strukturelle Veränderung der Primärpartikel bedingt und eine weitere Degradation verursacht [11,14,15]. Ein industrieller Einsatz von Silizium erfolgt daher bislang nur als Zusatz von bis zu 10 % in graphitischen Anoden, da auf diese Weise die Energiedichte empfindlich erhöht werden kann ohne die ausdehnungsbedingte Degradation wesentlich zu verstärken [7].

Vor dem Hintergrund hoher Energiedichten stehen Anoden mit einem noch höheren Siliziumgehalt daher zunehmend im Fokus der Forschung. Ihr Einsatz ist bislang aufgrund ausgeprägter Degradation noch nicht industriell etabliert. Zentrale Herausforderungen sind die starke Volumenzunahme auch auf Elektrodenoberfläche sowie die damit verbundene mechanische Schädigung und strukturelle Instabilität. Ein vertieftes Verständnis dieser Prozesse ist Voraussetzung für die gezielte Auslegung und den stabilen Betrieb siliziumreicher Anoden [16–18]. Entscheidend ist dabei die Untersuchung der Degradationsmechanismen nicht nur auf Partikelebene, sondern insbesondere im Zusammenhang mit dem strukturellen Aufbau der Elektrode. Lösungsansätze zur Verbesserung der Langzeitstabilität finden sich sowohl auf Partikelebene als auch in der Gestaltung des Elektrodenaufbaus. Auf Partikelebene werden vor allem Nanostrukturierung und Modifikation des Aktivmaterials untersucht, um Delamination, elektrochemische Isolation und die Passivierung des Aktivmaterials zu begrenzen [19,20]. Aufgrund des hohen technologischen und wirtschaftlichen Aufwands gelten diese Ansätze jedoch als Perspektive für künftige Materialgenerationen. Auf Elektrodenoberfläche stehen dagegen die gezielte Ausgestaltung der Elektrodenarchitektur, der Aufbau leitfähiger Netzwerke sowie die Anpassung von Additiven und Passivkomponenten im Vordergrund [21–23].

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Degradationsmechanismen von Si/rGO-Kompositen beleuchtet, wobei Synthese, Prozessierung, strukturelle, chemische und elektrochemische Untersuchungen miteinander verknüpft werden, um die Struktur-Eigenschaft-Beziehungen der Elektrodensysteme systematisch zu untersuchen. Darauf aufbauend werden in Bulk-Elektroden die Einflüsse von Partikelgröße, Elektrolytzusammensetzung und Elektrodennutzungsgrad auf die Zyklenstabilität betrachtet. Anschließend werden mit alternierenden Si/rGO-Dünnschichtelektroden gezielt Schichtsysteme analysiert, um daraus Erkenntnisse über vorteilhafte Elektrodenstrukturen abzuleiten. Abschließend werden diese Strukturmerkmale in binderfreien Dünnschichten gezielt erzeugt und auf industriell relevante Herstellungsverfahren übertragen, um Ansätze für stabilere und leistungsfähigere Si/C-Elektroden zu entwickeln.

3. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die elektrochemischen, thermodynamischen und prozesstechnischen Grundlagen erläutert, die zum Verständnis der vorliegenden Dissertationsschrift notwendig sind. Zu Beginn werden die grundlegenden Prinzipien von Sekundärspeichern mit Fokus auf die Lithium-Ionen-Batterie erläutert. Hierbei wird auf die verschiedenen Bestandteile sowie deren Einfluss auf die Funktionsweise des Gesamtsystems Batterie eingegangen. Fokus dieser Arbeit ist die Gegenüberstellung und Validierung verschiedener siliziumhaltiger Anodenmaterialien sowie deren Herstellung und Prozessierung. Daher werden die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der verschiedenen Synthesemethoden und die daraus resultierenden Elektroden ebenfalls kurz erläutert.

3.1 Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien

Die Lithium-Ionen-Batterie ist ein Sekundärspeicher, der entweder als Elektrolysezelle oder galvanisches Element betrieben werden kann. Dies unterscheidet den in den 1980er und 1990er Jahren kommerzialisierten Akkumulator von anderen zu dieser Zeit gängigen Primärspeichern wie beispielsweise der Alkali-Mangan-Primärbatterie, die lediglich einmal entladen, also als galvanische Zelle betrieben, jedoch nicht wieder geladen werden können. Weitere Sekundärzellen wie beispielsweise die Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren oder auch der aus dem Automobilbereich als Starterbatterie bekannte Blei-Gel oder Blei-Säure-Akkumulator konnten sich in den vergangenen Jahrzehnten nicht gegen die Lithium-Ionen-Technologie durchsetzen. Gründe hierfür sind zum einen die hohe Energiedichte sowie die geringe Selbstentladung dieses Batterietyps, aber auch die kontinuierliche Weiterentwicklung durch Unternehmen und Forschungseinrichtungen weltweit. Aufgrund des individuellen Bedarfs an Stromspeichertechnologien bezogen auf die gravimetrische und volumetrische Energiedichten und Leistungen konkurriert die Lithium-Ionen-Batterie auch mit anderen Systemen wie der Natrium-Ionen-Technologie oder Redox-Flow-Batterien, abhängig vom jeweiligen Anwendungsbereich [24,25].

3.1.1 Elektrochemische und thermodynamische Grundlagen

Um die Funktionsweise solcher Sekundärspeicher verstehen zu können ist eine umfassende Kenntnis der elektrochemischen, thermodynamischen und elektrischen Grundlagen der ablaufenden Prozesse innerhalb der Zellen fundamental. In Abbildung 3.1 ist zunächst das allgemeine Prinzip einer Lithium-Ionen-Batterie dargestellt, um die Funktionsweise der am häufigsten genutzten Sekundärzellentechnologie zu erläutern.

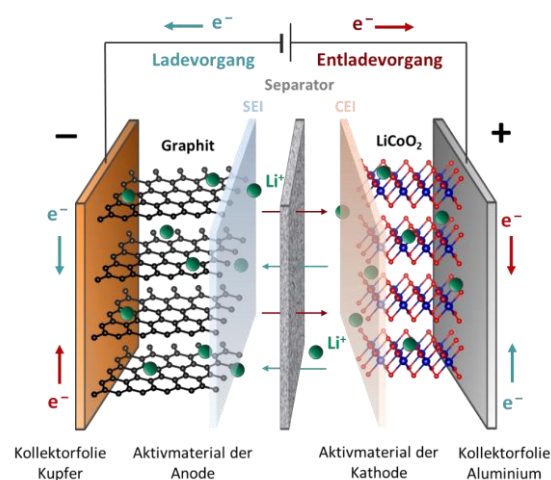
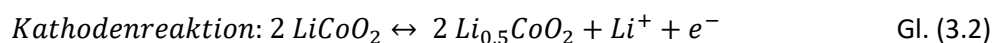
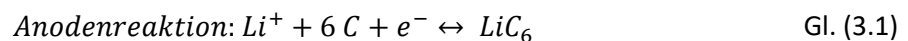


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie während des Lade- sowie Entladevorgangs; eigene Abbildung nach [6].

Primär- wie Sekundärzellen bestehen aus einem Elektrodenmaterial, welches sowohl auf der positiven als auch auf der negativen Seite der Zelle auf der jeweiligen Kollektorfolie aufgebracht wird. Diese beiden Elektroden werden von einem elektrisch isolierenden Separator getrennt und sind mit einem flüssigen Elektrolyten getränkt, der den Ionenaustausch zwischen den beiden Elektroden gewährleistet, sobald der äußere Stromkreis geschlossen wird. In Abbildung 3.1 ist beispielhaft der Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie dargestellt. Hierbei bildet eine Kollektorfolie, die mit einem graphitischen Aktivmaterial beschichtet ist, die Anode. Die Kathode wird durch eine Lithium-Cobaltdioxid-Elektrode mit Aluminium als Kollektormaterial abgebildet. Auf beiden Elektroden bilden sich im Laufe des Betriebs Passivierungsschichten aus, die für einen reibungslosen Betrieb der Zelle notwendig sind. Anodenseitig wird diese Schicht als *Solid Electrolyte Interphase*, kurz SEI, bezeichnet, kathodenseitig *Cathode Electrolyte Interphase* (CEI). Weiterhin wird der Anodenraum durch einen ionenleitfähigen, aber elektrisch isolierenden, porösen Separator vom Kathodenraum getrennt. Dies ist notwendig, um Kurzschlüsse zwischen den Elektroden zu vermeiden und somit die Funktionalität des Akkumulators zu gewährleisten. Einen tieferen Einblick in die einzelnen Bestandteile der Batterie sowie deren Anforderungsprofil erhält der geneigte Leser in den nachfolgenden Kapiteln [26].

Die Polarität der Elektroden ist abhängig vom Elektronenfluss, weshalb sich die Bezeichnung zwischen Anode und Kathode beim Ent- bzw. Beladen der Zelle umkehrt. Um eine kontinuierliche Bezeichnung der Elektroden zu gewährleisten, ist es der wissenschaftliche Konsens, die Nomenklatur immer auf die Polarität während der Entladung zu beziehen. Hierbei wird der Akkumulator als Galvanisches Element betrieben und chemische in elektrische Energie umgewandelt. Demgegenüber steht der Ladevorgang einer Lithium-Ionen-Batterie, bei dem Ionen durch Anlegen einer äußeren Spannung aus der Kathode ausgelagert und in die Anode eingelagert werden. Die Elektronenübergänge an Anode und Kathode, einer wie in der in Abbildung 3.1 dargestellten Zelle, können wie folgt beschrieben werden [27,28]:



Wie in Gleichung 3.1 dargestellt, wird während des Ladevorgangs an der graphitischen Anode ein Lithium-Ion pro C_6 -Ring interkaliert. Zeitgleich wird, wie in Gleichung 3.2 dargestellt, an der Lithium-Cobaltdioxid-Kathode korrespondierend ein Lithium-Ion freigesetzt. Über den äußeren Stromkreis wird das dabei freiwerdende Elektron abgeführt und dient an der Anodenseite wiederum dem Ladungsausgleich bei der Interkalation des Ions. Umgekehrt wird bei der Entladung anodenseitig ein Elektron freigesetzt, das erneut über den äußeren Stromkreis abgeführt wird. Hierbei ist zu beachten, dass die Ladungsreaktion endergonisch, unter Energieaufwand abläuft, wohingegen die Entladungsreaktion exergonisch unter Energiefreisetzung stattfindet. Daher besteht während des Entladevorgangs die Möglichkeit einen Verbraucher in den äußeren Stromkreis zu integrieren, um den so entstehenden Elektronenstrom nutzen zu können.

Als Maß für die Leistungsfähigkeit eines Batteriesystems kann die maximale elektrisch umsetzbare Arbeit w_{el} herangezogen werden. Im Fall eines galvanischen Elements, welches bei konstanter Temperatur und konstantem Druck betrieben wird, kann diese Arbeit auch durch die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ ausgedrückt werden und lässt sich, wie in Gleichung 3.3 dargestellt, definieren [25,29]:

$$w_{el} = \Delta_R G^\theta = \Delta_R H^\theta - T \cdot \Delta_R S^\theta \quad \text{Gl. (3.3)}$$

Die Freie Reaktionsenthalpie kann wiederum durch die Subtraktion des Produkts aus der Temperatur T und Reaktionsentropie $\Delta_R S^\theta$ von der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\theta$ bei Standardbedingungen ausgedrückt werden.

Durch das Schließen des äußeren Stromkreises setzt ein Ionenstrom ein, der das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Elektroden einstellt ($\Delta_R G^\theta = 0$). Dieser Ionenstrom ermöglicht den korrespondierenden Elektronenfluss im Leiterkreis, der während der Entladereaktion als nutzbarer Strom zur Verfügung steht. Der Potentialunterschied zwischen den Elektroden ist die treibende Kraft für den Ionenstrom. Ist die Ladungsverteilung zwischen den Elektroden ausgeglichen, stoppt dieser und es findet keine Umwandlung chemisch gespeicherter Energie in elektrische Energie mehr statt. Je höher der Potentialunterschied und damit die Spannung zwischen den beiden Elektroden, desto höher ist die elektrochemische Leistung des Systems.

Die elektrische Arbeit w_{el} ist ferner als Produkt der elektrischen Ladungsmenge Q und der Spannung U definiert:

$$w_{el} = -Q \cdot U \quad \text{Gl. (3.4)}$$

Die elektrische Ladungsmenge Q ist für einen konstanten Stromfluss als das Produkt aus Strom I und Zeit t definiert. Wird nun die Äquivalenz von elektrischer Ladung und chemischer Masse mit einbezogen, so kann diese mittels des zweiten Faraday'schen Gesetzes in Abhängigkeit einer chemischen Stoffmenge n wie in Gleichung 3.5 dargestellt werden.

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad \text{Gl. (3.5)}$$

Hierbei beschreibt die Faraday-Konstante mit $F = 96\,485 \frac{C}{mol}$ den Zusammenhang der Menge an Ladungsträgern, die einem Mol einfach geladener Ionen entspricht. Sie setzt sich wiederum aus dem Produkt der Elementarladung und der Avogadro-Zahl zusammen. Die Ladungsträgerzahl z gibt die Anzahl an übertragenen Elektronen pro Ladungsträger an und ist im Fall einfach geladener Ionen, wie Lithium, gleich 1. Die elektrische Arbeit kann demnach in Abhängigkeit der aus dem thermodynamischen Gleichgewicht resultierenden Gleichgewichtsspannung U_{00} beschrieben werden.

Dieser Zusammenhang ergibt sich durch Einsetzen der Gleichungen 3.3 und 3.5 in Gleichung 3.4 und stellt sich wie in Gleichung 3.6 beschrieben dar.

$$U_{00} = -\frac{\Delta_R G^\theta}{z \cdot F} = \varphi_K^{00} - \varphi_A^{00} \quad \text{Gl. (3.6)}$$

U_{00} beschreibt die elektrochemische Gleichgewichtsspannung bei Standardbedingungen, die sich ebenfalls durch die Differenz der Standardpotentiale von Kathode φ_K^{00} und Anode φ_A^{00} ausdrücken lässt. Wird der Fall unter nicht Standardbedingungen betrachtet ergibt sich die in Gleichung 3.7 dargestellte Anpassung der Gibb'schen Energieänderung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck.

$$\Delta_R G = -z \cdot F \cdot \Delta E \quad \text{Gl. (3.7)}$$

Die Potentialdifferenz ΔE entspricht hierbei der Leerlaufspannung U_0 bei von Standardbedingungen abweichenden Temperaturen und Drücken. Mit Hilfe der allgemeinen Nernst-Gleichung (Gl. 3.8) lässt sich die tatsächliche Leerlaufspannung in Abhängigkeit des Reaktionskoeffizienten Q_R bestimmen:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln(Q_R) \quad \text{Gl. (3.8)}$$

Durch die Abweichung von Standardbedingungen ist die Nernst-Gleichung temperatur- und druckabhängig, wobei T die Temperatur in Kelvin und R die ideale Gaskonstante repräsentieren. Der Reaktionskoeffizient Q_R kann auf verschiedene Weisen dargestellt werden. In der allgemeinen Nernst-Gleichung wird Q_R als Quotient des Produkts der Aktivitäten der Produkte und der Aktivitäten der Edukte in Abhängigkeit der stöchiometrischen Koeffizienten aus der Reaktionsgleichung beschrieben. Der Reaktionskoeffizient kann jedoch auch als Verhältnis der Partialdrücke oder Konzentrationen der Produkte und Edukte angegeben werden. Da in der Batterietechnik die Zellspannung abhängig von der Konzentration des Elektrolyten ist, wird Q_R daher meist als Verhältnis der Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies dargestellt, woraus sich Gleichung 3.9 ergibt.

$$U_0 = U_{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}\right) \quad \text{Gl. (3.9)}$$

Die Leerlaufspannung U_0 beschreibt die temperatur- und konzentrationsabhängige Gleichgewichtsspannung. Wird ein elektrischer Strom oder ein Verbraucher an die Zelle angelegt, so wird das im Gleichgewicht befindliche System gestört. Die Belastung der Zelle verursacht in beiden Fällen eine Gleichgewichtsverlagerung, die wiederum verschiedene Polarisierungseffekte nach sich zieht [25,29,30]. Die Gesamtheit dieser Effekte wird als Überspannung η_{gesamt} bezeichnet. Sie hat zur Folge, dass ein Teil der theoretisch nutzbaren Energie nicht in elektrische Energie umgewandelt werden kann, sondern in Form von Wärme dissipiert wird. Daraus wiederum folgt ein Absinken der gemessenen Betriebsspannung $U_{Betrieb}$ im Vergleich zur theoretischen Leerlaufspannung U_0 , wie in Gleichung 3.10 beschrieben:

$$U_{Betrieb} = U_0 - \sum \eta_{gesamt} = U_0 - \eta_{\Omega} - \eta_{kin} - \eta_{diff} \quad \text{Gl. (3.10)}$$

Die Überspannung η_{gesamt} kann in die Einzelkomponenten der ohmschen Überspannung η_{Ω} , der kinetischen Überspannung η_{kin} und der Diffusionsüberspannung η_{diff} untergliedert werden. Die Ursachen dieser Überspannungen variieren und können anhand der Zeitkonstanten der einzelnen Prozesse voneinander unterschieden werden.

In Abbildung 3.2 wird schematisch dargestellt, wie sich die Auswirkung der verschiedenen Polarisationsüberspannungen in Form einer Verringerung der Zellspannung im Betrieb verglichen zur im stromlosen Zustand gemessenen Leerlaufspannung U_0 in Abhängigkeit der Zeit verhält.

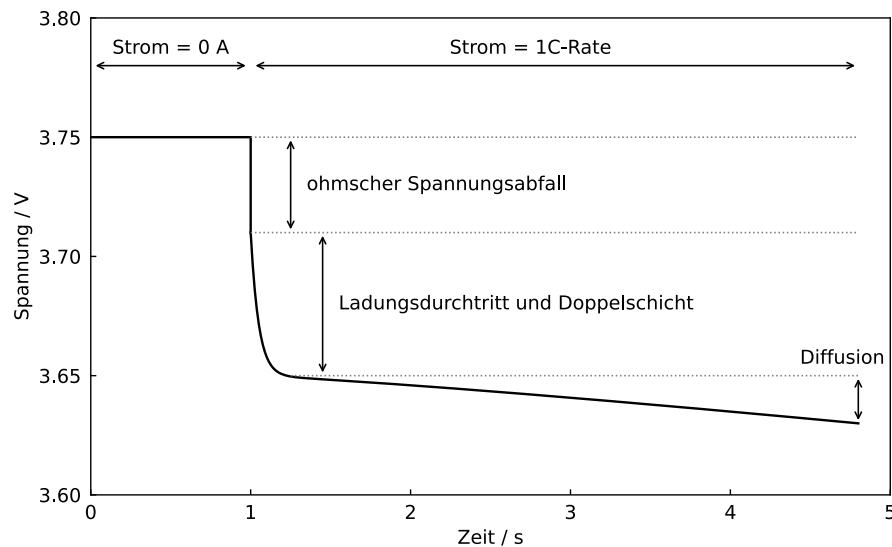


Abbildung 3.2: Spannungsantwort einer LIB auf einen Stromsprung über die Zeit bei der Entladung; eigene Abbildung nach [25].

Die **ohmsche Überspannung** ist als zeitunabhängig definiert und folgt rein dem ohmschen Gesetz, nach dem proportional zum angelegten Strom die Spannung über den Widerstand abfällt (*IR-drop*). Dieser innere Widerstand setzt sich aus den in Reihe geschalteten Widerständen der Kollektorfolien, dem Widerstand des Elektrolyten und dem des Aktivmaterials zusammen. Der Elektrolytwiderstand ist temperaturabhängig und sinkt mit steigender Temperatur. Der ohmsche Aktivmaterialwiderstand hingegen wird vom Ladezustand des Materials, dessen elektrischer Leitfähigkeit und der Alterung der gesamten Zelle beeinflusst, da beispielsweise die Kontaktwiderstände im Aktivmaterial mit der Lebensdauer einer Batterie aufgrund von Degradationseffekten zunehmen.

Die **kinetische Überspannung** setzt sich aus den Anteilen des Ladungsdurchtritts und der Doppelschichtausbildung zusammen. Ihre Zeitkonstanten liegen im Bereich weniger Millisekunden bis hin zu einigen Sekunden. Der Ladungsdurchtritt, also der Übergang von elektrischer zu ionischer Leitung, stellt hierbei den ersten Anteil dar. Für den Ablauf einer Reaktion müssen Ionen mittels einer Aktivierungsenergie in einem Zwischenschritt auf ein höheres Energieniveau gehoben werden, um ihren energetischen Endzustand zu erreichen. Die hierfür notwendige Energie wird durch die Durchtrittsüberspannung aufgebracht. Die Ausbildung der nach Helmholtz benannten elektrochemischen Doppelschicht stellt den zweiten, zeitabhängigen Teil der kinetischen Überspannung dar. Sie verursacht keine direkte Überspannung, beeinflusst jedoch die Durchtrittsreaktion, da sie sich parallel zum Ladungsdurchtritt – also entlang der Elektrodenoberfläche – ausbildet. Das Einschwingverhalten aufgrund der Doppelschichten an beiden Elektroden ist in Abbildung 3.2 exemplarisch dargestellt und hat hier eine Zeitkonstante von einigen Zehntel-Sekunden.

Der dritte und letzte Polarisationsanteil ist die **Diffusionsüberspannung**. Dies ist eine von der Ionen-Konzentration im Elektrolyten abhängige Größe, da am Ort des Ladungsdurchtritts Ionen die Elektrolytlösung verlassen oder in diese eintreten und so ein Gradient hin zur Elektrodenoberfläche entsteht. Die Ionenstromdichte ist proportional zum Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung und ist bei

instationärer Diffusion zusätzlich zeitabhängig (Fick'sche Gesetze). Daraus ergibt sich, dass neben der Betriebstemperatur die Elektrodengeometrie und der Diffusionsweg eine entscheidende Rolle spielen. Die Porosität der Elektrode hat daher einen maßgeblichen Einfluss auf die effektive Reaktionsfläche sowie auf den Elektrolyt- und Ionentransport und durch die Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche in das Aktivmaterial. Wie mittels der Nernst-Gleichung (Gl. 3.9) beschrieben, besteht eine Abhängigkeit des Zellpotentials von der Konzentration der Reaktanden, wobei die lokale Ionenkonzentration dabei stark vom Entladestrom abhängt.

Poröse Elektroden erhöhen zwar die effektive Reaktionsfläche verlängern aber auch den Diffusionsweg aus dem Bulk-Elektrolyten an die Grenzfläche. Weiterhin ist vor allem bei Interkalations-, Konversions- und Legierungsmaterialien, wie sie in gängigen Lithium-Ionen-Batterien verwendet werden, die Feststoffdiffusion im Aktivmaterial ein limitierender Faktor. Sie ist in der Regel um einige Potenzen niedriger als die Diffusion im Elektrolyten. All diese Effekte wirken sich direkt auf die tatsächliche Betriebsspannung aus und stehen somit in Zusammenhang mit der tatsächlich nutzbaren elektrischen Leistung. Daraus folgt die Notwendigkeit, weitere wichtige Kenngrößen zu definieren, anhand derer sich die Leistungsfähigkeit elektrochemischer Systeme zuverlässig bewerten lässt.

3.1.2 Batteriesysteme in der Anwendung

Neben den thermodynamischen und elektrochemischen Grundlagen sind verschiedene Kenngrößen für Batteriesysteme von Bedeutung. Mit Hilfe dieser können Batterien hinsichtlich ihres Einsatzgebietes und möglicher Limitationen untergliedert werden – sie stellen somit eine zentrale Grundlage für die Auslegung und Bewertung von Akkumulatoren im praktischen Einsatz dar. Zunächst ergibt sich die Leistungsdichte P eines Akkumulators aus dem Produkt der Betriebsspannung U_{Betrieb} und dem angelegten Strom I . Diese Leistungsdichte kann wie in Gleichung 3.11 dargestellt spezifisch auf das Volumen V oder die Masse m des Akkumulators bezogen werden, um so verschiedene Systeme miteinander vergleichen zu können.

$$P_V = \frac{U_{\text{Betrieb}} \cdot I}{V} \quad \text{bzw.} \quad P_m = \frac{U_{\text{Betrieb}} \cdot I}{m} \quad \text{Gl. (3.11)}$$

Um die Vergleichbarkeit verschiedener Systeme auf Materialebene gewährleisten zu können, werden Elektrodenmaterialien hinsichtlich ihrer Fähigkeit bewertet, elektrische Ladungsträger Q zu speichern. Diese Eigenschaft wird als die Kapazität C eines Elektrodenmaterials bezeichnet. Die theoretische spezifische Kapazität c_{theo} ist die theoretisch maximal speicherbare Ladungsmenge bezogen auf die Masse an Aktivkomponente m_{AK} , ohne Berücksichtigung von Verlusten oder Ladungsgrenzen.

$$c_{\text{theo}} = \frac{C}{m_{\text{AK}}} = \frac{z \cdot F}{m_{\text{AK}}} = \frac{z \cdot F}{M_{\text{AK}} \cdot n_{\text{AK}}} \quad \text{Gl. (3.12)}$$

Um einen Vergleich der Formelumsätze verschiedener Aktivmaterialien anstellen zu können, wird m_{AK} durch das Produkt der notwendigen Stoffmenge n_{AK} für die Speicherung eines Ladungsträgers z und die molare Masse M_{AK} des Aktivmaterials ersetzt. Exemplarisch ergibt sich für Graphit aus dem in Gleichung 3.1 beschriebenen Interkalationsmechanismus eine theoretische, spezifische Maximalkapazität von 372 mAh g^{-1} , da für die Speicherung eines Lithium-Ions formal ein graphitischer C_6 -Ring notwendig ist. Für die in Gleichung 3.2 dargestellte Kathodenreaktion ergibt sich folglich eine Kapazität von 137 mAh g^{-1} , die tatsächliche Kapazität liegt jedoch um 10 bis 20 mAh g^{-1} höher, da der stöchiometrische Faktor für die Auslagerung von Lithium z nicht exakt 0,5 beträgt [6].

Mit Hilfe der so berechneten Kapazitäten kann nun die in Gleichung 3.3 dargestellte Gesamtkapazität einer Lithium-Ionen-Batterie berechnet werden.

$$c_{theo_ges} = \frac{1}{\frac{1}{372 \text{ mAh g}^{-1}} + \frac{1}{137 \text{ mAh g}^{-1}}} \approx 100 \text{ mAh g}^{-1} \quad \text{Gl. (3.13)}$$

Bei der Angabe spezifischer Kapazitäten ist die korrespondierende C-Rate immer mit anzugeben, da diese aufgrund des in den Gleichungen 3.10 und 3.11 beschriebenen Zusammenhangs die tatsächlich nutzbare Kapazität eines Akkumulators stark beeinflusst. Die C-Rate wird in der Einheit h^{-1} angegeben und beschreibt das reziproke Verhältnis des Lade- bzw. Entladestroms zur Nennkapazität der Zelle. Eine weitere wichtige Kenngröße ist in diesem Zusammenhang die Coulomb-Effizienz.

$$CE = \frac{c_{delit}}{c_{lit}} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. (3.14)}$$

Wie in Gleichung 3.14 beschrieben, dient sie der prozentualen Beurteilung der Reversibilität elektrochemischer Lade- und Entladeprozesse. Sie wird aus dem Quotienten der Delithiierungskapazität und der Lithiierungskapazität gebildet und entspricht so dem Verhältnis von abgegebenen zu aufgenommenen Ladungsträgern.

Hinsichtlich dieser Kriterien sind die verfügbaren Elektrodenmaterialien so auszuwählen, dass sie eine möglichst hohe spezifische Kapazität, elektrische Leitfähigkeit und Coulomb-Effizienz aufweisen. Bei der Auswahl der Anoden- und Kathodenmaterialien ist zusätzlich auf eine maximale Potentialdifferenz zwischen den Elektroden zu achten, um die in Gleichung 3.11 beschriebene maximal nutzbare Leistung zu erzielen. Neben den elektrochemischen Aspekten existieren auch ökologische und ökonomische Herausforderungen wie (lokal limitierte) Verfügbarkeit, Kosten, Umweltverträglichkeit, CO_2 -Bilanz, Recycelbarkeit oder die Verlässlichkeit von Lieferketten. Das Ziel besteht darin, all diese Aspekte bei der Auswahl von Elektrodenmaterialien zu berücksichtigen und dennoch die höchstmögliche elektrochemische Leistung zu erzielen. In Abbildung 3.3 sind die aktuell in der Industrie sowie Forschung gängigsten Elektrodenmaterialien dargestellt.

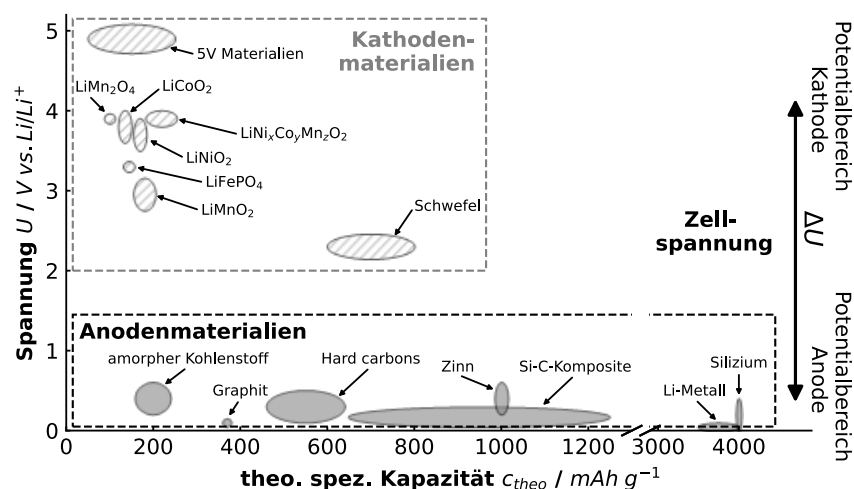


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung aktuell genutzter und beforschter Elektrodenmaterialien, aufgeteilt in Anoden- und Kathodenwerkstoffe. Angeordnet nach ihrer theoretischen spezifischen Kapazität sowie der Spannung gegen Li/Li^+ und dem daraus resultierenden Zellpotential; eigene Abbildung nach [25].

Wie aus Abbildung 3.3 ersichtlich wird, haben die verschiedenen Elektrodenmaterialien unterschiedliche Potentiale, bei denen sie Lithium de-/interkalieren bzw. mit Lithium reagieren können. So ergeben sich für die Kombination verschiedener Anoden und Kathoden verschiedenste Zellspannungen und Kapazitäten. In den vergangenen Jahrzehnten fand die Materialkombination LiCoO_2 als Kathode und Graphit als Anode die größte Anwendung, da hier eine optimale Balance aus Verfügbarkeit, Kosten, elektrochemischer Leistung und Stabilität gegeben ist. In den vergangenen Jahren etablierten sich auf Kathodenseite alternative Materialien, wobei zwei divergierende Trends entstanden sind. Einerseits werden die Batteriesysteme durch den Einsatz von LFP-Kathoden stabilitäts- und kostenoptimiert, zu Lasten der Leistung. Auf der anderen Seite wird unter der Prämisse höherer Kosten der am kritischsten verfügbare Kathodenwerkstoff Cobalt substituiert, was mittels hoher Nickelkonzentrationen eine Kapazitätssteigerung bewirkt. Die dargestellten Kathodenmaterialien weisen, mit Ausnahme von Schwefel, eine spezifische Kapazität von $< 300 \text{ mAh g}^{-1}$ auf. Trotz Weiterentwicklungen, etwa durch 5V-Materialien wie mehrlagige Mangan-Nickel-Oxide, ist das Optimierungspotenzial hier begrenzt. Im Gegensatz dazu zeigen Anodenmaterialien, insbesondere Silizium und Lithium-Metall, mit bis zu 4000 mAh g^{-1} eine um den Faktor 10 höhere theoretische Kapazität bezogen auf das Standardanodenmaterial Graphit. Weiterhin können diese hohen Kapazitäten bei vergleichbaren Elektrodenpotentialen von $< 0,4 \text{ V vs. Li/Li}^+$ genutzt werden. Darin liegt ein erhebliches Potenzial, die Energiedichte von Lithium-Ionen-Zellen weiter zu erhöhen. Da die Kapazitätsgrenze auf der Kathodenseite weitgehend ausgereizt ist, ist die Entwicklung neuer und die Optimierung bestehender Anodenmaterialien zunehmend in den Fokus der Forschung getreten [24,25,29,31,32].

3.1.3 Die Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Eine weitere Herausforderung besteht in der spannungsabhängigen Stabilität des genutzten Elektrolyten. Dieser zersetzt sich außerhalb eines stabilen Spannungsbereichs, was die Ausbildung einer Passivierungsschicht auf den beiden Elektroden zur Folge hat. Diese Schicht wird, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, anodenseitig als „*Solid Electrolyte Interphase*“, kurz SEI, bezeichnet und entsteht während der ersten Ent-/Ladevorgänge [6]. Analog wird eine Passivierungsschicht auf der Kathode gebildet, die als „*Cathode Electrolyte Interphase*“, kurz CEI, bezeichnet wird [33]. In Lithium-Ionen-Batterien verwendete Elektrolyte besitzen ein Oxidationspotential von etwa $4,7 \text{ V vs. Li/Li}^+$ und ein Reduktionspotential von etwa $1,0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ [6,28]. Außerhalb dieses Bereiches wird dieser durch Reduktions- und Oxidationsprozesse elektrochemisch zersetzt. Das Potential für die Lithiierung bzw. Delithiierung von in Abbildung 3.1 gezeigten Anodenmaterialien liegt mit bis zu $0,005 \text{ V vs. Li/Li}^+$ deutlich unterhalb des stabilen Spannungsfensters gängiger Elektrolyte. Aus den Zerfallsprodukten des Leitsalzes, des organischen Lösemittels und möglicher Additive entsteht die sich nun ausbildende SEI. Aufgrund der Ablagerungen erhöht sich bei konstanter Stromstärke der elektrische Widerstand und somit die Spannung an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. Dies hat so lange ein kontinuierliches Wachstum der SEI zufolge, bis die elektrische Spannung an der Grenzfläche den Elektrolyten nicht mehr reduzieren bzw. oxidieren kann. Die SEI ist somit sehr wichtig für die Funktion und Langzeitstabilität von Lithium-Ionen-Batterien. Der Aufbau der SEI ist bisher nicht vollständig aufgeklärt und hängt stark von den Anodenmaterialien sowie den verwendeten Elektrolyten und Additiven ab. Es besteht jedoch ein allgemeiner Konsens darüber, dass die der Elektrode zugewandte Seite überwiegend anorganische Bestandteile enthält, während die dem Elektrolyten zugewandte Schicht überwiegend organische Bestandteile aufweist [34–36].

Die Eigenschaften einer gut ausgebildeten SEI sind ein ausreichend hoher elektrischer Widerstand, um eine weitere Reduktion des Elektrolyten zu verhindern und damit einen weiteren Kapazitätsverlust zu vermeiden. Weiterhin muss sie eine hohe Flexibilität aufweisen, um nicht durch die Volumenänderung während der De-/Lithiierung beschädigt zu werden. Eine hohe Ionenleitfähigkeit sowie hohe Affinität für die Leitung von Lithium-Ionen ist ebenfalls notwendig [37].

3.2 Anodenmaterialien

Alternative Anodenmaterialien wie Silizium oder Si-C-Komposite bieten vielversprechende Ansätze zur signifikanten Steigerung der Zellkapazität, allerdings oft mit Herausforderungen wie geringer Leitfähigkeit, hoher Volumenänderungen oder geringer Zyklenstabilität, die es zu adressieren gilt. Im folgenden Kapitel werden daher verschiedene Anodenmaterialien sowie deren jeweilige Vorteile und Limitationen näher betrachtet.

3.2.1 Kohlenstoff

Kohlenstoffmaterialien setzen sich im Wesentlichen aus Kohlenstoffatomen zusammen, die durch Oxidation oder nasschemische Synthesen mit weiteren Elementen dotiert werden können. Auch reine Kohlenstoffmaterialien weisen sehr unterschiedliche Strukturen und Eigenschaften auf. Diamant zeichnet sich durch eine dreidimensionale Struktur (sp^3 -Hybridisierung) aus, während Graphit eine zweidimensionale Struktur (sp^2 -Hybridisierung) besitzt. Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) hingegen sind ein- und Buckminsterfulleren C_{60} ist nulldimensional. Die verschiedenen Modifikationen von Kohlenstoffmaterialien finden demnach in Lithium-Ionen-Batterien an diversen Stellen als Interkalationsmaterial, Leitfähigkeitsadditiv, Puffer- oder Stützstruktur Anwendung. Ein tiefergehendes Verständnis für die möglichen Einsatzgebiete der Materialien innerhalb der Elektrode wird durch die Analyse ihrer elektrochemischen, morphologischen und strukturellen Eigenschaften gewährleistet [38].

Graphit ist das industriell am weitesten verbreitete Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien und wird bereits seit den 1990er Jahren als kommerzieller Anodenwerkstoff eingesetzt [31,38]. Es besteht aus kovalenten Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen, die sich zweidimensional in hochgeordneten C_6 -Ringen zu sp^2 -hybridisierten Kohlenstofflagen ausbilden. Darüber hinaus weisen die Graphenschichten delokalisierte π -Elektronenpaare auf, die wiederum für Van-der-Waals-Bindungen zwischen den einzelnen Lagen sorgen. So können die Einheitszellen sowohl rhomboedrisch als auch hexagonal angeordnet sein. Da sich die π -Elektronen frei zwischen den Graphenschichten bewegen können, verfügt Graphit über eine gute elektrische Leitfähigkeit, unabhängig von der Einheitszellkonfiguration. Graphit ist aufgrund der kovalenten Bindungen in den Basalebenen und den orthogonal dazu verlaufenden Van-der-Waals-Bindungen in der Kantenebene in Bezug auf die z-Richtung anisotrop.

In Abbildung 3.4 a sind die schematische Stapelung einzelner Graphenlagen mit hexagonaler Einheitszelle sowie die Lithiierung von graphitischem Kohlenstoff dargestellt.

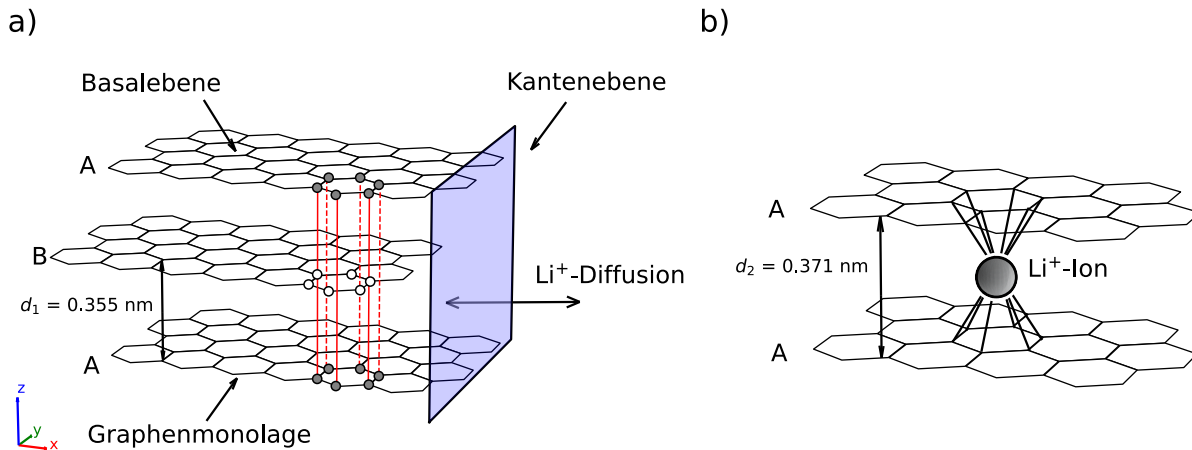


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung einer a) hexagonalen Graphitstruktur im delithiierten, sowie b) einer Vergrößerung im lithiierten Zustand mit den korrespondierenden Schichtabständen; eigene Darstellung nach [38–40].

Aus dieser Strukturierung folgt ein Schichtabstand von 0,355 nm zwischen den verschiedenen Lagen (A und B). Die Interkalation, also Einlagerung und Speicherung von Lithiumionen, erfolgt bei graphitischen Materialien in der Regel über einen Ionendurchtritt durch die Kantenenebene, die eine Ausdehnung in z-Richtung zulässt. Auch eine Einlagerung durch Defektstellen in der Basalebene ist möglich, aufgrund der hohen Homogenität und Integrität ist diese jedoch von geringerer Relevanz für die Gesamtkapazität. In Abbildung 3.4 b ist die vereinfachte Interkalation eines Lithium-Ions zwischen zwei Graphenlagen dargestellt, aus der eine Aufweitung des Kohlenstoffgitters um 10 % bei einer vollständigen Lithiierung hin zu C_6Li folgt. Während die Basalebene also für elektrochemische Reaktionen nahezu inaktiv ist, weist die Kantenenebene eine hohe Aktivität auf. Innerhalb der Lagen diffundieren die Lithium-Ionen entlang der Basalebene. Daher werden die elektrochemischen Eigenschaften wie beispielsweise die Interkalationsgeschwindigkeit durch das Verhältnis der Länge von Basal- zu Kantenenebene bestimmt. Für Graphit ist dieses Verhältnis sehr hoch, was zu geringen spezifischen Oberflächen und somit einem stabilen, repetitiven Interkalationsverhalten führt. Graphit zeigt während des Ent-/Ladeprozesses, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, Spannungsplateaus, die einer stufenweisen Lithiierung entsprechen. Diese beginnt bei Stufe 4 ($>0,2$ V vs. Li/Li^+ , undefinierte Struktur) erstreckt sich über Stufe 3 (0,14 V, LiC_{24}) und Stufe 2 (0,12 V, LiC_{12}) bis zur finalen Stufe 1 (0,09 V, LiC_6) [38]. Die Struktur der Lagen eines hexagonalen Graphits (ABAB) ändert sich bei vollständiger Lithiierung hin zu einer verzerrten AAAA-Struktur, was in Abbildung 3.4 b schematisch dargestellt ist. Dies ist ein entscheidender Vorteil für eine hohe Langzeitstabilität des Elektrodenmaterials. Andere kohlenstoffbasierte Materialien können eine signifikant höhere elektrische und ionische Leitfähigkeit aufweisen. Infolgedessen können auch höhere spezifische Kapazitäten erreicht werden, wobei die Zyklenstabilität im Vergleich zu Graphit vermindert wird. Faktoren für diese Diskrepanzen können durch die unterschiedlichen Schichtabstände, verschiedene Basal- zu Kantenenebenen-Verhältnisse sowie alternative Bindungsmechanismen der Lithium-Ionen erklärt werden.

Der größte Unterschied zwischen den verschiedenen Materialien besteht im Verhältnis von Nah- zu Fernordnung im Gitter der Kohlenstoffderivate [41]. Ein Vergleich relevanter Materialien ist daher in Abbildung 3.5 gegeben.

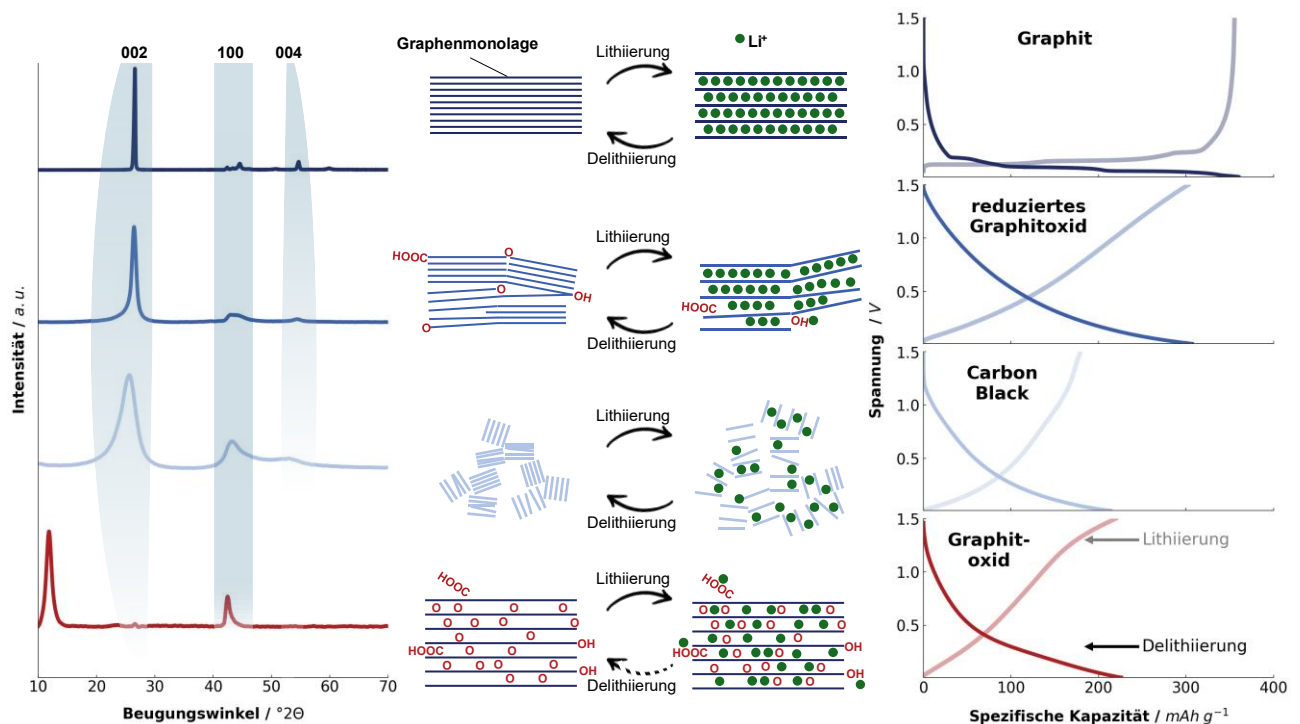


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der De-/Lithiierungsmechanismen verschiedener, kohlenstoffbasierter Anodenmaterialien und die daraus resultierenden De-/Lithiierungsprofile sowie deren unterschiedliche charakteristische Röntgenbeugungsmuster (Cu-K α -Quelle); eigene Darstellung nach [38,42,43].

Wie in Abbildung 3.5 dargestellt, unterscheiden sich die aufgeführten Elektrodenmaterialien hinsichtlich ihrer Nah- und Fernordnung sowie der chemischen Zusammensetzung der Kohlenstoffderivate. Aus der Kombination dieser Faktoren ergibt sich das Einsatzgebiet der verschiedenen Materialien innerhalb der Wertschöpfungskette von Elektroden.

Graphitoxid (GO) ist ein stark oxidiertes Derivat von Graphit, welches meist mittels modifizierter Hummers Methode hergestellt wird. So wird durch Mischung von Graphit und Natriumnitrat NaNO_3 , anschließendes Einrühren in wässrige Schwefelsäure H_2SO_4 und eine abschließende Zugabe von Kaliumpermanganat KMnO_4 in die Lösung eine oxidierte, graphitische Schichtstruktur erzeugt. Diese hat mit 0,75 nm einen etwa doppelt so hohen Schichtabstand verglichen mit herkömmlichem Graphit und besitzt zahlreiche funktionelle Gruppen. An der Oberfläche befinden sich Epoxid- (C-O-C), einfach gebundene Sauerstoff- (C-O) und Hydroxyl- (C-OH) Gruppen, welche die ursprüngliche sp^2 -Hybridisierung teilweise unterbrechen. Darüber hinaus wird davon ausgegangen, dass sich an Defektstellen Carbonylgruppen (C=O) sowie an den Rändern Carboxyl- ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$), Carbonyl- und Hydroxylgruppen bilden [44–46]. Da es sich bei Graphitoxid um eine metastabile und nicht-stöchiometrische Kohlenstoffverbindung handelt, ist deren Struktur bis heute nicht vollständig aufgeklärt [46]. Unter Zugabe von Wasser erfolgt die Delaminierung einzelner Schichten durch die Einlagerung von Wassermolekülen während der Waschvorgänge. Dies führt wiederum zu einem Verlust der Fernordnung und einer daraus resultierenden Aufweitung der Reflexe verglichen mit Graphit, wie in Abbildung 3.5 zu erkennen ist. Die Menge an funktionellen, sauerstoffhaltigen Gruppen sorgt für eine geringere elektrische Leitfähigkeit, weiterhin führt der hohe Sauerstoffanteil zur Gasentwicklung während der Lithiierung sowie zu einer schlecht leitfähigen und instabilen SEI. Obwohl GO eine spezifische Kapazität

von etwa 200 mAh g⁻¹ aufweisen kann, ist es für den direkten Einsatz in Batterien nicht geeignet. GO weist zudem eine höhere Oberfläche sowie eine stärker sphärische Struktur auf. Seine Hauptrolle liegt daher darin als Vorstufe zur Herstellung von reduziertem Graphitoxid zu fungieren.

Die thermisch induzierte Reduktion ist ein Herstellungsverfahren, bei dem GO in einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre erhitzt und so zu **reduziertem Graphitoxid** (rGO) umgesetzt wird. Diese Technik stellt im Vergleich zu chemischen, photochemischen oder biologischen Reduktionsverfahren eine einfache, schnelle, sichere und wirtschaftlichere Alternative dar und wird daher als Standardmethode zur Herstellung von rGO verwendet [47,48]. Die thermische Reduktion von GO stellt dennoch einen komplexen Prozess dar, für dessen Umsetzung unterschiedliche Reaktordesigns und -führungen entwickelt wurden. Der Reaktivsprühtrocknungsprozess, eine mehrstufige Synthese oder der Verzicht auf eine vorherige Zerstäubung verdeutlichen die Vielfalt an steuerbaren Prozessparametern. Unabhängig vom gewählten Verfahren zieht die Zufuhr von Wärme einen mehrstufigen Abbau- oder Zersetzungsprozess nach sich. Dieser lässt sich in vier verschiedene Temperaturbereiche unterteilen [49,50]:

- **Stufe I** **25 – 130 °C** (Diffusion von Kristallwasser),
- **Stufe II** **140 – 180 °C** (Beginnende Exfolierung),
- **Stufe III** **180 – 600 °C** (weitere Exfolierung und beginnende Reduktion) und
- **Stufe IV** **600 – 1000 °C** (weitere Reduktion und Umstrukturierung).

Genauer findet in der ersten Stufe eine anfängliche langsame Diffusion von interkalierten Wassermolekülen (vergleichbar mit einem Trocknungsprozess) statt. Der Schichtabstand der einzelnen GO-Lagen wird so nur geringfügig verringert. In der zweiten Stufe führt das schnelle Entweichen der entstehenden Gase, hauptsächlich H₂O, zur beginnenden Exfolierung einzelner GO-Schichten. In Stufe 3 oberhalb von 180 °C beginnt die Reduktion von sauerstoffhaltigen Verbindungen, vorwiegend Carboxylgruppen [49]. Neben H₂O entstehen hier zusätzlich CO₂ und CO [51]. Aufgrund der Reaktion werden Kohlenstoffatome aus den Graphenlagen entfernt und es entstehen Defekte in Form von nicht sp²-hybridisierten Kohlenstoffverbindungen [52]. Während der Reaktion kann es auch zu einer Umlagerung der sauerstoffhaltigen Gruppen kommen, wobei insbesondere Phenolgruppen gebildet werden [53]. In der vierten Stufe werden oberhalb von 600 °C, Hydroxyl- und Epoxidgruppen sowie die verbliebenen Carboxylgruppen reduziert [49,54]. Ab diesem Temperaturbereich kommt es darüber hinaus zu einer Neubildung der aromatischen Struktur, was eine Wiederherstellung der sp²-hybridisierten Graphenlagen zur Folge hat. Je nach Aufheizgeschwindigkeit kann das resultierende rGO-Material spezifische Oberflächen zwischen 30 und 500 m² g⁻¹ erreichen. Grund hierfür ist die Art und Weise der Gasfreisetzung während der thermischen Reduktion. Werden die entstehenden Produktgase schlagartig freigesetzt, kann dies zu einer abrupten Volumenausdehnung und somit einer Exfolierung der Schichten führen. Erfolgt die Erwärmung hingegen mit sehr niedrigen Heizraten, treten die Gase allmählich aus, wodurch das Material weniger stark exfoliert wird [55]. Für eine vollständige Regraphitisierung sind jedoch Temperaturen über 1000 °C erforderlich [53], was auch aus den Diffraktogrammen aus Abbildung 3.5 ersichtlich wird. Bei Graphitoxid ist ein charakteristischer Reflex bei etwa 11,9° (2θ) zu erkennen, welcher der (001)-Ebene zugeordnet werden kann. Dieser entspricht einem vergrößerten Schichtabstand von 0,743 nm, was auf die Präsenz von funktionellen Sauerstoffgruppen sowie interkaliertem Wasser im Kohlenstoffgitter zurückzuführen ist. Im Verlauf der thermischen Reduktion wird der Reflex durch einen Weiteren bei 26,5° (2θ) ersetzt.

Dieser entspricht, analog zur graphitischen Struktur, der (002)-Ebene sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffschichten [38]. Die thermische Exfolierung führt zunächst zu einer signifikanten Verringerung der Fernordnung innerhalb der Graphitoxidstruktur. Infolgedessen ermöglicht die Reduktion der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen eine teilweise Rekonstruktion der graphitischen Struktur. Die Verschiebung des Hauptreflexmaximums in Richtung größerer Winkel deutet dabei auf eine Verringerung des Schichtabstands hin. Der Gitterabstand wird durch ausreichend lange thermische Nachbehandlung dem theoretischen Wert von Graphit (0,334 nm) angenähert. Materialien, die zu einer thermisch induzierten Reorganisation in eine graphitische Struktur fähig sind, werden in der Literatur als *Soft Carbons* (SC) bezeichnet [38]. Dem entgegen stehen Kohlenstoffe, die einen hohen Grad an Unordnung, einen turbostratischen Aufbau sowie das Vorhandensein von Mikroporen aufweisen. Diese sogenannten *Hard Carbons* (HC) werden aus stark vernetzten oder aromatisch komplexen organischen Vorläufern hergestellt (z. B. Phenolharzen, Lignin, Zucker oder Zellulose). Diese Vorläufer fördern beim Pyrolysieren die Bildung amorpher Kohlenstoffnetzwerke mit geringer Mobilität der Kohlenstoffatome. Trotz ihrer fehlenden Graphitisierbarkeit finden Hard Carbons eine breite Anwendung, insbesondere als Anodenmaterialien in Natrium-Ionen-Batterien [42]. Die Kombination aus hoher spezifischer Oberfläche, akzeptabler Leitfähigkeit und guter Ionenmobilität machen diese teilmamorphen Kohlenstoffe zu potenziell leistungsfähigen Anodenmaterialien mit theoretischen Kapazitäten von bis zu 600 mAh g^{-1} . Diese hohen Kapazitäten lassen sich in Vollzellen jedoch nicht direkt in eine gesteigerte Energiedichte überführen, da das Anodenpotential mit zunehmender Lithiierung im Vergleich zu Graphit deutlich stärker ansteigt und somit die nutzbare elektrische Leistung reduziert. Obwohl rGO im Vergleich zu Graphit höhere spezifische Kapazitäten erzielen kann, ist seine elektrochemische Stabilität limitiert. Dies ist auf semireversible Nebenreaktionen mit den verbliebenen, sauerstoffhaltigen Gruppen während der SEI-Formierung und ein instabileres Zyklierverhalten aufgrund zahlreicher Defektstellen zurückzuführen. Vor diesem Hintergrund wird rGO bevorzugt in Kompositelektroden eingesetzt, in denen seine spezifischen Materialeigenschaften gezielt zur Geltung kommen. Insbesondere in Anwendungen, bei denen die hohe Oberfläche und die chemische Reaktivität der funktionellen Gruppen vorteilhaft sind, bietet rGO großes Potenzial. Ein Beispiel ist die Verwendung als Schwefelträger in Lithium-Schwefel-Batterien, wo es zur Unterdrückung des Polysulfid-Shuttles beitragen kann [56]. Auch in Silizium-Kohlenstoff-Verbundanoden, bei denen eine kontrollierte, partielle Lithiierung des Siliziums erwünscht ist, kann rGO aufgrund seines hohen Flächen-Volumen-Verhältnisses und seiner mechanischen Flexibilität vorteilhaft eingesetzt werden [57]. In solchen Systemen lässt sich durch die gezielte Integration von rGO eine verbesserte strukturelle Stabilität erzielen, die perspektivisch zu einer Erhöhung der volumetrischen Energiedichte beitragen kann [48].

Eine wichtige Unterklasse der unstrukturierten Kohlenstoffe stellen elektrisch leitfähige Additive dar, die üblicherweise unter dem Begriff **Carbon Blacks** (CB) zusammengefasst werden. Die Herstellung dieser erfolgt typischerweise durch thermische Zersetzung kohlenwasserstoffhaltiger, gas- oder flüssigförmiger Edukte, etwa im Rahmen des Shawinigan-Prozesses bei Reaktionstemperaturen um 2000°C . Durch die kontrollierte Zugabe von Sauerstoff kann die Zersetzungstemperatur dabei auf etwa 1000°C abgesenkt werden. Je nach Ausgangsstoff, Herstellungsverfahren und Anbieter variieren die Bezeichnungen der Produkte, gängige Beispiele sind *Acetylene Carbon Black* (ACB), *Furnance Black*, *Super P* oder *Ketjenblack*. Diese Leitruße zeichnen sich alle durch eine hohe spezifische Oberfläche (60 bis $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und damit korrelierend eine hohe elektrische Leitfähigkeit aus. Eine hohe Leitfähigkeit ermöglicht den Einsatz geringerer Additivmengen, was den Anteil des aktiven Materials in der Elektrode entsprechend erhöht.

Gleichzeitig begünstigt eine vergrößerte Oberfläche jedoch auch unerwünschte Nebenreaktionen, etwa mit dem Elektrolyten, was die elektrochemische Stabilität beeinträchtigen kann. Darüber hinaus verfügen Carbon Blacks über eine ausgeprägte Elektrolytaufnahmefähigkeit, wodurch sie innerhalb der Elektrode als Elektrolytreservoir fungieren. Dies kann die ionischen Diffusionswege während der (De-)Lithiierung verkürzen und so die elektrochemische Performance verbessern [38,41]. Trotz seiner hohen spezifischen Oberfläche hat Carbon Black eine begrenzte spezifische Kapazität von etwa 200 mAh g^{-1} , was sich auf die geringe Kristallitgröße der sp^2 -hybridisierten Domänen im Einzelkorn zurückführen lässt. Generell gilt für kohlenstoffhaltige Anodenwerkstoffe, dass eine Zunahme der Kristallitgröße mit einer höheren spezifischen Kapazität korreliert. Dies lässt sich auch durch die in Abbildung 3.5 dargestellten Diffraktogramme sowie De-/Lithiierungsprofile bestätigen.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die beschriebenen Kohlenstoffmaterialien – von hochgeordnetem Graphit über *Soft* und *Hard Carbons* bis hin zu *Carbon Black* – verschiedene spezifische Funktionen in der Elektrodenentwicklung erfüllen. Graphit ist aufgrund seines niedrigen Lithiierungspotentials und der guten Zyklierbarkeit der etablierte Industriestandard. *Soft* und *Hard Carbons* bieten durch ihre strukturelle Flexibilität und variable Funktionalisierbarkeit interessante Alternativen, insbesondere für Systeme wie Kompositelektroden, Schwefel- oder Natrium-Ionen-Batterien. *Carbon Black* ist als Leitfähigkeitsadditiv unverzichtbar für den Aufbau elektrisch gut vernetzter Elektroden. Trotz ihrer differenzierten Funktionen stoßen kohlenstoffbasierte Materialien hinsichtlich ihrer spezifischen Kapazität und ihres elektrochemischen Potentials zunehmend an systembedingte Grenzen [43]. Wie aus Abbildung 3.3 ersichtlich wird, rücken daher alternative Materialien wie Lithium-Metall und Silizium in den Fokus, die sowohl eine deutlich höhere theoretische Kapazität als auch ein geeignetes De-/Lithiierungspotential aufweisen [25].

3.2.2 Silizium

Sowohl in der Forschung als auch in industriellen Anwendungen rückt Silizium als alternatives Anodenmaterial zu Graphit in den Fokus. Der Hauptgrund hierfür ist die hohe theoretische Kapazität von 3579 mAh g^{-1} bei einem ähnlich niedrigen De-/Lithiierungspotential verglichen mit Graphit [16]. Dies hat eine enorme Steigerung der Energiedichte zur Folge. Die deutlich höhere Lithium-Ionen-Speicherkapazität von Silizium im Vergleich zu Graphit ergibt sich aus der unterschiedlichen Art der Bindung von Lithium-Ionen. Während die Li-Ionen bei Graphit durch Interkalation gebunden werden, findet bei der Einlagerung von Lithium in Silizium eine Legierungsbildung statt. Hierbei bildet Silizium durch Phasenübergänge intermetallische Phasen mit Lithium. Infolge dieser Legierungsbildung können nominell bis zu 3,75 Lithium-Ionen pro Siliziumatom eingebunden werden, während es bei Graphit 0,17 Lithiumionen pro Kohlenstoffatom sind [58].

Die spannungsabhängigen Ein- und Auslagerungsreaktionen von Lithium in Silizium sowie eine schematische Darstellung der strukturellen Veränderungen während der Zyklierung sind in Abbildung 3.6 veranschaulicht.

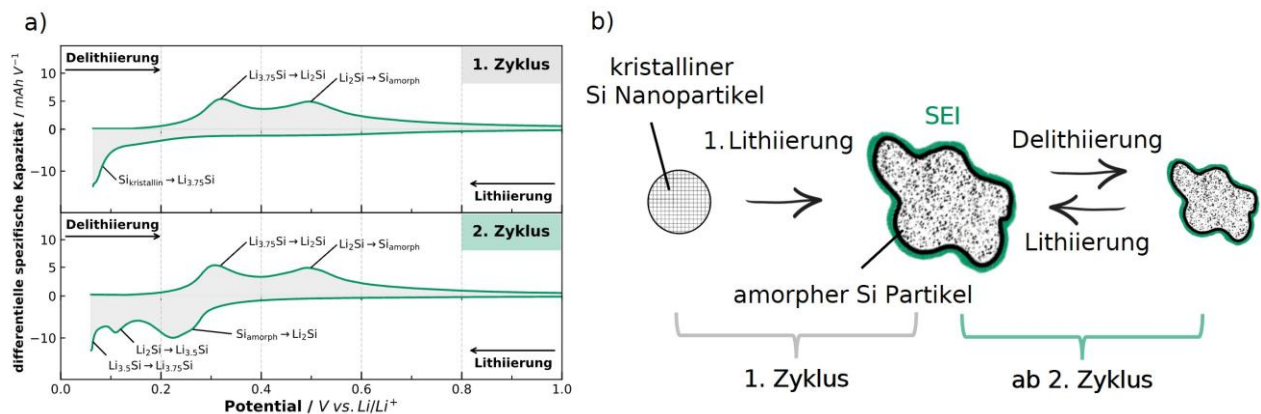
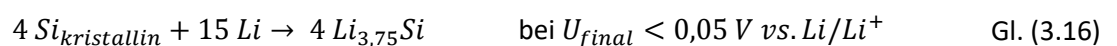
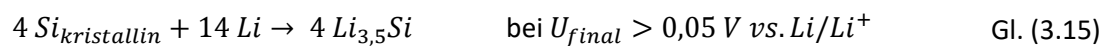


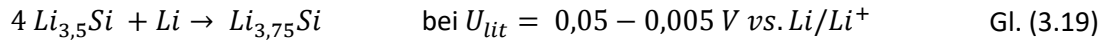
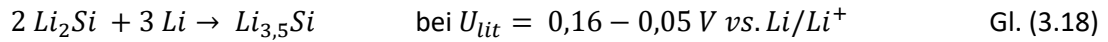
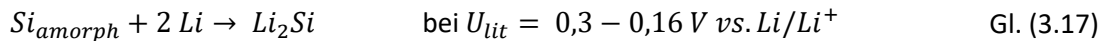
Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der a) differentiellen Kapazitätsanalyse der Lithiierungs- und Delithiierungspotentiale von Silizium vs. Li/Li^+ während des ersten und zweiten Zyklus mit Zuordnung der spannungsaufgelösten Ein- und Auslagerungsreaktionen sowie b) der strukturellen Veränderung der Siliziumpartikel.

Kristallines Silizium durchläuft während des ersten Lithiierungszyklus eine elektrochemisch induzierte Phasenumwandlung, bei der ursprünglich kristallines Silizium über einen Zwei-Phasen-Mechanismus final zu einer Legierung mit Lithium ($\text{Li}_{3,75}\text{Si}$) umgesetzt wird [9,59]. Die Reaktion kann durch eine klare Reaktionszone in den Siliziumpartikeln [60,61], -clustern [62] oder -schichten [59] definiert werden. In dieser finden sich während der ersten Lithiierung sowohl kristalline als auch amorphe Phasen wieder. Dieses Verhalten resultiert aus der Tatsache, dass die notwendige Aktivierungsenergie, um das kristalline Siliziumnetzwerk aufzubrechen, geringer ist als die benötigte Energie für die vollständige Lithiierung [60,62]. Hinsichtlich der Reaktionskinetik ist es energetisch günstiger die Lithiierung innerhalb bereits amorphisierter Siliziumcluster fortzusetzen und somit isolierte Silizium-Ionen oder kleinere Cluster zu erzeugen, statt das intakte kristalline Siliziumgitter aufzubrechen. Daher ist eine hohe Lithiumkonzentration an der Reaktionsfront notwendig um zunächst eine stöchiometrische Lithiierung von $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ zu gewährleisten und anschließend die Si-Si-Bindungen des kristallinen Netzwerks aufbrechen zu können [17]. Die Morphologie der Reaktionsfront erfährt deshalb die stärkste Veränderung. Der Phasenübergang findet dabei in einem sehr schmalen Bereich von 1 nm Breite statt [59]. Schlussendlich führt eine weitere Lithiierung bei einem Potential $< 50 \mu\text{V}$ zu einer Rekristallisation der Phase. In diesem Fall beträgt der Lithiierungsgrad 3,75 Li-Atome pro Siliziumatom, was in Gleichung 3.16 dargestellt wird [16].



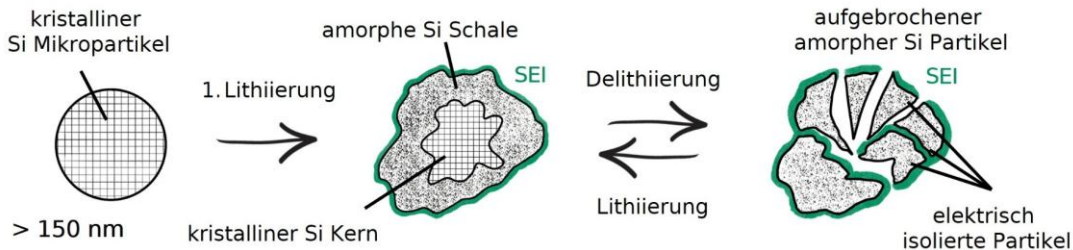
Die daraus resultierende Phasenumwandlung, die beim ersten Lithiierungszyklus erfolgt, kann durch Röntgendiffraktometrie (XRD) [9] sowie hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nachgewiesen werden [59,63]. In der darauffolgenden Delithiierungsreaktion wird zunächst die kristalline $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ -Phase hin zur amorphen Li_2Si -Phase umgewandelt. Anschließend wird, wie in Abbildung 3.6 a dargestellt, die Li_2Si -Phase vollständig delithiiert. Daraus resultiert eine amorphe Siliziumstruktur, die wie in Abbildung 3.6 b dargestellt, wieder einer Lithiierungsreaktion unterzogen werden kann. Hierbei findet keine zusätzliche Phasenumwandlung des nun amorphen Siliziumgitters statt.

In Abhängigkeit der finalen Lithiierungsspannung kann, wie in Gleichung 3.16 dargestellt, auch hier wieder eine kristalline $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ -Phase erzeugt werden, die eine theoretische Maximalkapazität von 3579 mAh g^{-1} aufweist.

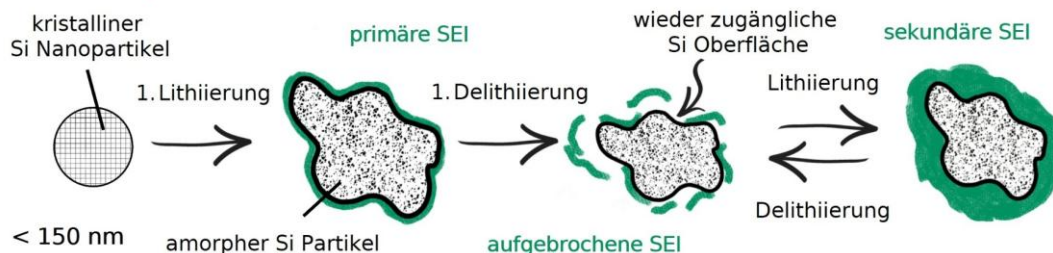


Die Delithiierung erfolgt analog zum ersten Zyklus unverändert von 0,2 bis 0,4 V vs. Li/Li^+ für die Delithiierung zu Li_2Si und von 0,4 bis 0,6 V vs. Li/Li^+ zu amorphem Silizium. Trotz der etwa 10-fach höheren Kapazität im Vergleich zu Graphit wird reines Silizium noch nicht als kommerzielles Anodenmaterial verwendet. Dies lässt sich auf verschiedene Faktoren zurückzuführen [16]. Ein wesentlicher Nachteil ist die deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit von Silizium ($\sigma_{\text{Si}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ [64]) verglichen mit Graphit ($\sigma_{\text{C}} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ S m}^{-1}$ [65]). Dies resultiert in einer erhöhten Impedanz der Zelle, was den effizienten Elektronentransport durch die Elektrode behindert. Da Legierungen durch den Austausch eines Gitteratoms durch ein Fremdatom im Kristallgitter erzeugt werden, hat diese Einlagerungsmethode eine Volumenausdehnung zur Folge, welche bei der Legierungsbildung von Lithium und Silizium bis zu 300 % betragen kann [66]. Diese ausgeprägten, strukturellen Veränderungen, die nicht nur während der Formierung, sondern auch in jedem Ent-/Ladezyklus auftreten, sind mit spezifischen Degradationsmechanismen verbunden. Diese äußern sich für siliziumhaltige Elektroden in den drei, in Abbildung 3.7 dargestellten, systemabhängigen Degradationsmechanismen.

Pulverisierung:



Passivierung:



Delaminierung:

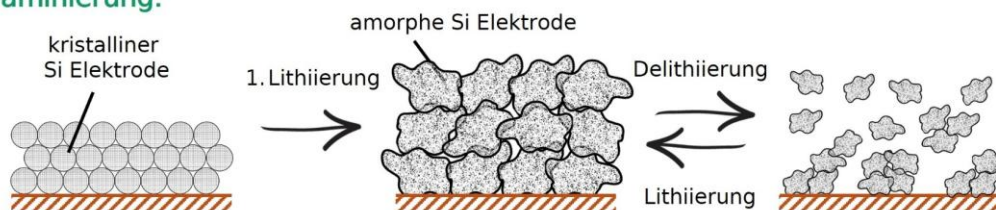


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der für Silizium typischen Degradationsmechanismen: Pulverisierung, Passivierung und Delaminierung; eigene Darstellung nach [11].

Grundlage aller Degradationsmechanismen ist die enorme Volumenänderung während des De-/Lithierungsprozesses, die sich in Abhängigkeit der Partikelgröße unterschiedlich auswirkt. Hierbei wird zwischen Nano- und Mikropartikeln unterschieden. Die kritische Ausgangspartikelgröße für kristalline Partikel liegt bei 150 nm [11,67]. Bei Partikeln, deren Durchmesser oberhalb dieser Größe liegt, kommt es bei vollständiger Lithierung zur, in Abbildung 3.7 schematisch dargestellten, Pulverisierung der Partikel. Durch die Ausdehnung entstehen Eigenspannungen innerhalb der Partikel. Je größer dieser ist, desto größer werden auch die relevanten Spannungen, die durch die Bildung von Rissen wieder abgebaut werden. Sind die entstandenen Risse zu groß, führt dies zum Bruch der Partikel. Dies führt wiederum zur Exposition von nicht passivierter Siliziumoberfläche, die eine erneute SEI-Bildung nach sich zieht. Das Aufbrechen der Partikel wirkt sich insbesondere dann negativ auf die Zyklierfähigkeit aus, wenn dadurch der Kontakt zum Stromkollektor unterbrochen wird. Da die Bruchstücke nicht mehr elektrisch kontaktiert sind, findet keine De-/Lithierungsreaktion mehr statt. Geschieht dies bei entladenen Siliziumpartikeln, so sinkt die spezifische Kapazität der Elektrode aufgrund des Verlustes an Aktivmaterial. Wird das Partikelbruchstück im geladenen Zustand elektrochemisch isoliert, so findet neben dem Verlust von Aktivmaterial auch noch das sogenannte „*Lithium-Trapping*“ statt. Hierbei wird das lithiierte Siliziumfragment isoliert und neben dem Verlust an Aktivmaterial sinkt zusätzlich die Konzentration an zyklierbarem Lithium [68].

Bei kristallinen Partikeln, die unterhalb der kritischen Partikelgröße von 150 nm liegen, ist der mittlere Degradationsmechanismus aus Abbildung 3.7 besonders ausgeprägt. Je kleiner ein Partikel, desto größer ist dessen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis. Nanopartikel haben im Vergleich somit eine höhere spezifische Oberfläche, wodurch entsprechend mehr SEI gebildet werden kann. Besonders kritisch wird dies durch die starke Volumenänderung bei der De-/Lithierung. Wie in Abbildung 3.7 verdeutlicht, bricht die SEI bei unzureichender Flexibilität auf und weiterer Elektrolyt gelangt an die Oberfläche der Partikel. Über mehrere Zyklen hinweg wird die sich so stetig neu ausbildende SEI immer dicker. Dies führt dazu, dass zunehmend mehr Elektrolyt durch die Reaktion verbraucht wird. Des Weiteren führt eine immer stärker ausgeprägte SEI zum einen zur Erhöhung des Innenwiderstands der Zelle, was zu einer erhöhten Hysterese der De-/Lithierungsspannungen (vgl. Abbildung 3.6) führt. Zum anderen kommt es auch in diesem Fall zu *Lithium-Trapping* und dem Verlust an elektrochemisch zugänglichem Silizium [69].

Ein dritter Degradationsmechanismus ist die Delamination von Siliziumpartikeln oder ganzen Clustern. Dieser ist weniger stark abhängig von der Partikelgröße und kann sowohl bei Nano- als auch Mikropartikeln auftreten. Durch die Volumenzunahme lösen sich Partikel von der Elektrode, sodass kein elektrischer Kontakt mehr vorliegt (siehe Abbildung 3.7). Analog zur Pulverisierung sind die Partikel nicht mehr an den elektrochemischen Prozessen beteiligt und die Kapazität nimmt aufgrund von *Lithium-Trapping* und dem Verlust an elektrochemisch zugänglichem Silizium ab [69]. In Anbetracht der beschriebenen Herausforderungen werden Silizium-Kohlenstoff-Komposite gegenwärtig als Schlüsseltechnologie betrachtet, um die hohen Kapazitäten von Silizium in langlebigen Anoden nutzbar zu machen.

3.2.3 Silizium-Kohlenstoff-Kompositelektroden

Silizium-Kohlenstoffkomposite lassen sich in verschiedene Kategorien unterteilen. Die beiden Hauptaspekte sind dabei zum einen das Silizium zu Kohlenstoffverhältnis, was mit einem wachsenden Anteil an Silizium zu einer Kapazitätssteigerung aber auch zu verstärkter Degradation führen kann. Zum anderen können die Komposite hinsichtlich ihres Verarbeitungsgrades unterschieden werden. So wird für kostengünstige Komposite beispielsweise auf Partikel, die in der Siliziumwaferproduktion als Reststoffe anfallen,

zurückgegriffen. Diese werden vermahlen und mit Kohlenstoffen wie Graphit oder auch Leitfähigkeitsadditiven versetzt [70,71]. Diese Methoden bieten eine kostengünstige Alternative zu komplex synthetisierten Kompositen, allerdings meist auf Kosten der Kapazität, Langzeitstabilität und Kapazitätsausnutzung. Der kostenintensivere Ansatz, bei dem Komposite gezielt so strukturiert werden, dass beispielsweise eine Kohlenstoffmatrix die Volumenausdehnung von Silizium kompensieren kann oder auch den Kontakt von Silizium zum Elektrolyten unterbindet dient dazu die Langzeitstabilität der Elektroden zu verbessern [72,73]. Die Vielzahl der verschiedenen Designs von Kompositpartikeln und Kompositelektroden zeigt, dass dieses Themengebiet einen hohen Stellenwert sowohl in der akademischen als auch der industriellen Forschung und Entwicklung einnimmt. Im Folgenden werden daher aktuelle Ansätze diskutiert und verglichen, um so eine Grundlage für die in dieser Arbeit entwickelten Komposite zu schaffen. Zunächst werden daher die unterschiedlichen Konzepte der Nutzung von mikro- und nanoskaligen Siliziumpartikeln erläutert.

Bulk-Systeme

Werden mikro- oder nanoskalige Partikel in Si-reichen Verbundwerkstoffformulierungen verwendet, so kann es nicht nur aufgrund interpartikulärer mechanischer Spannungen zur Pulverisierung der Si-Partikel kommen. Die Delaminierung vom Stromkollektor spielt aufgrund interpartikulärer mechanischer Spannungen ebenfalls eine übergeordnete Rolle [74,75]. Ein vielversprechender Lösungsansatz besteht darin, mikroskalige Si-Partikel nur partiell zu lithiieren [17,76]. So kann die Amorphisierung von Silizium auf die äußeren Partikelbereiche begrenzt und somit eine Kern-Schale-Struktur aus einem amorphen Randbereichen und einem kristallinen Kern erzeugt werden. Dies verringert die mechanischen Spannungen innerhalb der Mikropartikel und sorgt mittels des kristallinen Kerns für eine verbesserte Partikelstabilität [77]. Nachteile dieser Strategie sind die geringere elektrische Leitfähigkeit aufgrund des höheren Siliziumgehalts in der Elektrode und des vergrößerten Partikeldurchmessers verglichen mit nanoskaligen Materialien. Weiterhin führt der hohe Anteil an elektrochemisch inaktivem Kernmaterial zu einer geringeren spezifischen Speicherkapazität. Darüber hinaus unterliegt die amorphe Siliziumschale aufgrund kontinuierlicher SEI-Neubildung fortschreitender Degradation und somit einem Kapazitätsverlust [69,78]. Verringert werden können diese Verluste durch das Aufbringen einer Kohlenstoffschutzschicht, wobei hier mechanische Beschichtung bevorzugt eingesetzt wird, um den Grundgedanken kostengünstiger Si/C-Komposite beizubehalten [79]. Zusätzlich werden die μm -großen Siliziumpartikel gemahlen, um so die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften zu verbessern. Teilweise werden diese Prozesse durch ebenfalls kostengünstige Nachbearbeitungsschritte, wie Ätzen [80] oder Karbonisieren [81] ergänzt, um die Oberflächenstabilität weiter zu verbessern und die elektrochemische Zyklierbarkeit nachhaltig zu erhöhen.

Ein alternativer Ansatz besteht darin, nanoskalige Si-Partikel mit einer kritischen Partikelgröße unter 150 nm einzusetzen, da Partikel dieser Größenordnung noch keiner Pulverisierung aufgrund der mechanischen Belastung durch die hohe Volumenausdehnung unterliegen [67]. Eine vollständige Lithiierung der Partikel ermöglicht darüber hinaus die Nutzung der gesamten Elektrodenkapazität. Das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der amorphisierten Nanopartikel führt wie bereits beschrieben zu einer fortschreitenden Degradation der Siliziumpartikel. Um diesem Problem zu entgegnen, werden verschiedene nasschemische Prozessschritte vorgeschaltet, um einzelne nanoskalige Si-Partikel oder Cluster einzukapseln oder nanostrukturierte Mikropartikel zu bilden [19,51,72,73,82]. Solch komplexen Synthesewegen steht jedoch ein erheblicher Zeit- und Kostenaufwand entgegen, was bei der Skalierung auf industrielles Niveau eine große Herausforderung darstellt.

Alternierende Schichtsysteme

Bei der Minimierung der Kontaktfläche zwischen Silizium und Elektrolyt erweisen sich Dünnschichtstrukturen vorteilhaft gegenüber Bulkmaterialien. Auch die Volumenausdehnung kann mit Hilfe von hierarchischen Schichtstrukturen optimiert werden. Aus diesen Gründen werden im Bereich der Si/C-Kompositmaterialien silizium- und kohlenstoffhaltige Materialien so kombiniert, dass Multilagensysteme entstehen. Die Kohlenstoffschichten dienen dabei zum einen der Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, zum anderen dem Abdämpfen der Volumenausdehnung des Siliziums, wodurch die Zyklenstabilität der Elektrode erhöht wird [83,84]. Um diese dimensional begrenzten, geschichteten Si/C-Kompositelektroden herzustellen, wurden verschiedenste Verfahren entwickelt, die sich sowohl in ihrer Komplexität als auch in den elektrochemischen, mechanischen und morphologischen Eigenschaften der so präparierten Elektroden unterscheiden. Gemeinsam haben diese komplexen Schichtstrukturen den Ansatz, dass durch diese Anordnung eine übermäßige SEI-Bildung auf der Siliziumoberfläche erheblich reduziert werden soll.

Chang et al. wählten die Herstellungsmethode der Tauchbeschichtung zur Erzeugung von Multilagen-Elektroden. Hierzu wird ein poröser Nickelschaum in eine Suspension, bestehend aus Ethanol und darin dispergiertem reduziertem Graphitoxid, getaucht. Nach der Trocknung wurde dieses Vorgehen mit einer Si-Nanopartikel Dispersion wiederholt. Auf diese Weise werden die Schichten abwechselnd aufgebracht und mit einer rGO-Lage abgeschlossen, um das Ablösen der Si Nanopartikel zu unterbinden. Aufgrund des porösen Nickelschaums ist dabei kein Binder notwendig. Die so hergestellten Elektroden weisen eine Gesamtdicke von 1,1 μm bei einer rGO-Schichtdicke von ca. 10 nm und einer Si-Schichtdicke von 100 nm auf [84]. Einen alternativen Ansatz stellen die von *Ji et al.* hergestellten Graphen/Si Multilagenelektroden dar. Hierbei werden die Graphenschichten mittels eines Vakuumfiltrationsverfahrens auf das Substrat aufgetragen. Die resultierenden Schichtdicken betragen etwa 500 nm. Die Siliziumschicht wurde über eine plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) aufgebracht, wobei 10 % Silan (SiH_4) in Argon als Präkursor verwendet wurde. Auch hier betragen die Schichtdicken etwa 500 nm. Anschließend wurden beide Verfahren wiederholt, um ein alternierendes Schichtsystem aufzubauen und so eine Gesamtdicke von bis zu 5 μm zu erzielen [83]. Ein weiteres gängiges Verfahren zur Abscheidung dünner, alternierender Schichten stellt die physikalische Gasphasenabscheidung dar. Dabei erfolgt die Abscheidung von Dünnschichten mittels Hochfrequenz- oder Gleichstrom-Magnetronspattern unter Argonatmosphäre bei Drücken von weniger als 1 mbar. Mittels dieses hochpräzisen Verfahrens können Silizium- sowie Kohlenstoffdünnschichten hergestellt werden, deren Schichtdicke zwischen einem einstelligen Nanometerbereich bis hin zu einigen hundert Nanometern variiert. *Tong, Sayed und Jeminez et al.* konnten so Gesamtschichtdicken zwischen 100 nm und 200 nm abscheiden [85–87].

Die präsentierten Verfahren weisen Abscheideraten von wenigen Nanometern pro Minute auf was sich nachteilig auf die Herstellungsdauer dickerer Schichtsysteme auswirkt. Aus diesem Grund rücken alternative Methoden wie die Sprühbeschichtung in den Fokus. Bei diesem Verfahren erfolgt die Abscheidung von Silizium- und Kohlenstoffschichten in abwechselnder Reihenfolge aus lösungsmittelbasierten Suspensionen. Dies resultiert in einer signifikant höheren Abscheiderate und somit einer beschleunigten Realisierung höherer Gesamtschichtdicken. Die gesteigerte Abscheiderate verbessert die Skalierbarkeit für die industrielle Fertigung. Ansätze zur Fertigung von alternierenden Schichtsystemen mittels Sprühbeschichtung wurden unter anderem von *Azeemi* sowie *Huang et al.* verfolgt. Dabei kamen PVDF-basierte Bindersysteme zum Einsatz, deren Verwendung aufgrund ihrer Toxizität vermieden werden sollte [21,88]. Ein Vergleich verschiedener Syntheserouten zur Herstellung von vollständig durchmischten, alternierenden

Si/C-Kompositelektroden sowie die Beurteilung ihrer elektrochemischen Performance ist daher der Hauptbestandteil dieser Arbeit.

3.3 Elektrolyt und Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase

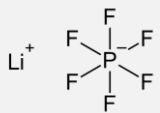
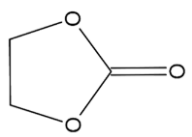
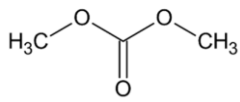
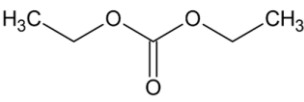
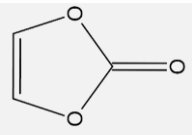
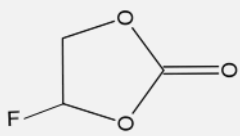
Neben den beiden Elektroden ist die wichtigste Komponente einer Lithium-Ionen-Batterie der Elektrolyt, der einen stabilen Ionentransport über das gesamte Spannungsfenster der Batteriezyklisierung gewährleisten muss. Primäre Anforderungen an diesen sind daher chemische Stabilität in einem Spannungsbereich zwischen 0 und 5 V vs Li/Li⁺, hohe Reinheit, um Kontaminationen und daraus resultierende unerwünschte Parasitärreaktionen zu vermeiden sowie hohe ionische Leitfähigkeit [25]. Des Weiteren sind eine hohe Dielektrizität und die damit verbundene Leitsalzdissoziation sowie eine geringe Viskosität, die eine angemessene Benetzung der Elektrodenoberfläche zur Folge hat, von Vorteil. Zudem sind Lösemittel so zu wählen, dass deren Schmelz- und Siedepunkte außerhalb der Betriebsbedingungen des Akkumulators liegen, um so einen störungsfreien Betrieb gewährleisten zu können [89].

Eine geeignete Elektrolytwahl ist aufgrund der Vielzahl an Anforderungen daher stark vom Anwendungszweck (z.B. *High Power*-, *High Durability*- oder *Extreme Condition-Systems*) sowie der daraus resultierenden Elektrodenauswahl abhängig und nicht pauschal zu beantworten. Generell besteht eine Elektrolytmischung aus einem Leitsatz, welches dissoziiert in Lösung vorliegt und so den Ionentransport ermöglicht, und einem oder mehreren Lösemitteln, in dem sich die Ionen bewegen können. In Lithium-Ionen-Batterien können nur organische Lösemittel eingesetzt werden, da bereits geringe Mengen an Wasser im Elektrolyten (> 10 ppm) zu unerwünschten Nebenreaktionen, wie Gasbildung (H₂) oder Korrosion, zu massiven Sicherheitsrisiken führen können [25]. Beispiele gängiger, organischer Lösemittel sind hierbei Diethylcarbonat (DEC), Dimethylcarbonat (DMC), Ethylencarbonat (EC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Propylencarbonat (PC). Bei den hier gezeigten Beispielen handelt es sich um zyklische und nicht zyklische Kohlenwasserstoffe, deren Schmelzpunkte unter 5 °C und deren Siedepunkte über 90 °C liegen. Eine Ausnahme bildet EC, dessen Schmelzpunkt mit 36,4 °C oberhalb der Standardbetriebstemperatur von 25 °C liegt [89]. Da keines der angegebenen Lösemittel alle geforderten Anforderungen vollständig erfüllen kann, werden in kommerziellen Zellsystemen immer auf den Anwendungszweck optimierte Mischungen dieser Lösemittel verwendet [25]. Das gängigste, verwendete Leitsalz in Lithium-Ionen-Batterie Anwendungen ist Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆) in einer 1 molaren Konzentration. Die Entwicklung anderer Leitsalze für den Einsatz in LiBs bei gängigen Betriebsbedingungen wie Lithiumtetrafluoroborat (LiBF₄) oder Lithiumbisoxalatoborat (LiBOB), ist entweder aufgrund von geringerer Performance oder aus Kostengründen in den letzten Jahren kommerziell nur wenig verfolgt worden [90].

Die Zusammensetzung des Elektrolyten ist dabei jedoch nicht ausschließlich auf die Auswahl eines Leitsalzes und der korrespondierenden Mischung organischer Lösemittel beschränkt. Wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, bildet sich die *Solid Electrolyte Interphase* bei Spannungen außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten aus dessen Bestandteilen. Additive, die gezielt auf die Oberflächenfunktionalitäten der Elektrodenmaterialien abgestimmt sind, können dabei die Bildung einer stabileren SEI-Schicht fördern und so die fortschreitende Reduktion und den damit verbundenen Lithiumverlust hemmen [90]. Die Fähigkeit von Additiven, eine stabile SEI zu bilden, hängt dabei maßgeblich von ihrer Zersetzungsspannung ab. Diese sollte oberhalb der des Elektrolyten liegen, um eine gezielte Reduktion zu ermöglichen.

Zur fundierten Bewertung der in Si/C-Kompositelektroden eingesetzten Elektrolyte ist in Tabelle 1 eine Übersicht gängiger Elektrolytkomponenten einschließlich ihrer spezifischen Funktionen, molekularen Strukturen sowie typischen Reduktionsspannungen dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass die Reduktionsspannung immer im Kontext der eingesetzten Elektrodenmaterialien sowie der übrigen Bestandteile des Elektrolyten zu beurteilen ist.

Tabelle 1: Auswahl relevanter Elektrolytbestandteile sowie deren Funktion, Molekülstruktur und Reduktionsspannungen vs. Li/Li⁺ nach [91,92] .

Typ	Name	Molekülstruktur	Reduktionsspannung* in V vs. Li/Li ⁺	
Salz	LiPF₆ – Lithiumhexafluorophosphat	Li ⁺ 	0,5 - 1,8	[91–94]
Organische Lösemittel	EC – Ethylencarbonat		0,5 - 0,9	[91,92]
	DMC – Dimethylcarbonat		0,2 - 0,7	[95,96]
	DEC – Diethylcarbonat		0,8	[90,93,97]
	VC – Vinylencarbonat		1,2 - 1,4	[93,96]
Additive	FEC – Fluorethylencarbonat		0,9 - 1,4 [91,92,95,96]	

* Es wurden ausschließlich exp. Werte, die in Halbzellen mit C- oder Si/C-Kompositen vs. Li-Metall bei 1 mol LiPF₆ gemessen wurden, berücksichtigt.

Da sich die vorliegende Arbeit mit der Entwicklung von Anoden für Lithium-Ionen-Batterien beschäftigt, werden die Oxidationspotentiale der verschiedenen Elektrolytbestandteile nicht aufgeführt. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, werden die Elektrolytadditive bei höheren Reduktionspotentialen verglichen mit denen der organischen Lösemitteln zersetzt. Die so bereits bei höheren Zellspannungen entstehende Passivierungsschicht erhöht das Potential an der Elektrodenoberfläche. Infolgedessen werden die Lösemittel weniger stark reduziert und die Dissoziation der Ionen ist weiterhin gegeben. Bei der Synthese von Fluorethylencarbonat (FEC) wird ein Wasserstoff von Ethylencarbonat (EC) durch ein Fluoratom substituiert. So kann der Wert des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) [6] herabgesenkt werden. Eine elektrochemische Reduktion des Additivs setzt daher bei höheren Spannungen ein, verglichen mit den gängigen Lösemitteln wie EC. Die Verwendung unterschiedlicher Lösemittel und Additive sowie die unterschiedlichen Zersetzungsspannungen resultieren in einer veränderten Zusammensetzung der SEI, was die Langlebigkeit der Elektroden stark beeinflusst. Eine vollständige Analyse sowie ein umfassendes Verständnis des Aufbaus der *Solid Electrolyte Interphase* in Abhängigkeit von den eingesetzten Elektroden- und Elektrolytmaterialien stehen bis heute aus. Die hohe Komplexität und Variabilität des elektrochemischen

Systems Lithium-Ionen-Batterie erschweren eine einheitliche und umfassende Beschreibung des SEI-Aufbaus, bedingt ist dies durch die Vielzahl an möglichen Einsatzmaterialien und daraus resultierenden Reaktionen und Betriebsbedingungen. Trotz dieser Vielfalt lassen sich bestimmte Schlüsselkomponenten der SEI identifizieren, die unabhängig von den eingesetzten Elektroden- und Elektrolytmaterialien systemübergreifend wiederkehrend auftreten. Aufgrund einer relativen Permittivität von $\epsilon_r = 95.3$ und der damit verbundenen hohen Dissoziationsfähigkeit von LiPF_6 führt der Einsatz von EC zu hohen ionischen Leitfähigkeiten des Elektrolyten. Daher ist EC eine häufig eingesetzte Komponente in Elektrolytmischungen, deren Zersetzung die SEI-Formierung, wie in Abbildung 3.8 dargestellt, stark beeinflusst [98–100].

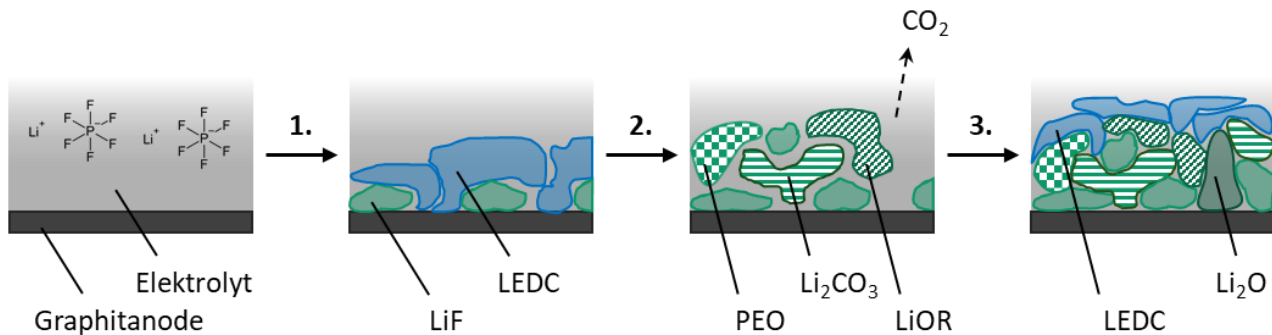


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der SEI-Formierung auf einer Graphitanode in LiPF_6 und EC-haltigem Elektrolyten unterteilt in 1. Beginn der Elektrolytzersetzung und Bildung einer initialen, organisch dominierten LEDC-reichen SEI (blau) mit und ersten organischen LiF-reichen Komponenten (grün), 2. Zersetzung der metastabilen LEDC Anteile zu anorganischen SEI Bestandteilen unter Gasentwicklung und 3. Ausbildung einer stabilisierten, mehrschichtigen SEI mit verdichteter anodenseitigen, anorganischer und elektrolytseitigen organischen Anteilen; eigene Darstellung nach [99,100].

Die Reduktion von Carbonat-basierten Lösungsmitteln erfolgt entweder durch einen Ein-Elektronen- (z.B. EMC) oder einen Zwei-Elektronen-Reduktionsprozess (z.B. DMC). Im Fall der Reduktion von EC gibt es hierzu keine einheitliche Meinung. Einerseits wird davon ausgegangen, dass EC aufgrund seiner hohen Dielektrizitätskonstante und Polarität in einem Ein-Elektronen-Transferprozess an der Graphitoberfläche reduziert wird [101]. So wird ein intermediäres Radikal-Anion erzeugt, das einer weiteren Zersetzung unterliegt, und Lithiummethylenecarbonat ($\text{LEDC} - \text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$), eine reaktive Spezies, die mit Wasser im Elektrolyten reagiert und Li_2CO_3 bildet [102]. Andererseits wird vermutet, dass EC einem Zwei-Elektronen-Reduktionsmechanismus unterliegt, um direkt Li_2CO_3 und C_2H_4 zu bilden [103,104]. Weitere Zersetzungsreaktionen beinhalten den Angriff des PF_6^- -Anions auf das EC-Molekül [105], was die direkte Zersetzung von LiPF_6 mit Li_2CO_3 unter Bildung von LiF , POF_3 und CO_2 zur Folge hat. Die Reaktion von Spurenverunreinigungen im Elektrolyten wie H_2O und CO_2 , die in Lösung mit Li^+ zu Li_2CO_3 , LiOH und Li_2O reagieren, ausfallen und Teil der SEI werden, bildet einen weiteren SEI-Bestandteil [106]. Auch HF kann als Produkt der Reaktion von Spurenverunreinigungen mit dem Leitsatz entstehen. Dies tritt verstärkt beim Einsatz linearer organischer Carbonate, wie DEC, auf [107,108]

Wie in Abbildung 3.8 dargestellt, werden die anfänglichen SEI-Komponenten durch die Reduktionsprodukte von EC und LiPF_6 bestimmt. LEDC ist neben LiF ein Hauptbestandteil der pristin gebildeten, metastabilen SEI. Unter Gasentwicklung (CO_2 und C_2H_4) und weiterem LiPF_6 -Verbrauch wird LEDC zu einer komplexen Mischung von Produkten zersetzt (u.a. LiF , Li_2CO_3 , Li_2O), was zu einem Anstieg der Konzentration anorganischer Verbindungen und zu einem Rückgang der Konzentration organischer Verbindungen, wie Lithiumalkylcarbonat, führt [100]. Aufgrund der Zersetzung organischer SEI-Bestandteile wird diese zunehmend poröser und Elektrolyt gelangt erneut an die Oberfläche der Graphitelektrode, woraus eine erneute Reduktion des Elektrolyten unter Bildung von LEDC und LiF resultiert. Eine anhaltende

EC-Reduktions- und Zersetzungsreaktion führt schließlich zu einer Verdickung der Passivierungsschicht. Es stellt sich ein Konzentrationsgradient innerhalb der SEI ein, da sich die elektrochemisch stabileren, anorganischen Spezies an der Elektrodenoberfläche anlagern. Folglich besteht der der Elektrode zugewandte SEI-Anteil hauptsächlich aus anorganischen Spezies, während der dem Elektrolyten zugewandte Anteil hauptsächlich aus Reduktionsprodukten des Lösungsmittels besteht.

Bei siliziumhaltigen Elektroden beginnt die Elektrolysezersetzung von LiPF_6 -basierten Elektrolyten während der ersten Lithiierung bei einer Spannung von 1,8 V vs. Li/Li^+ . Zwischen 1,8 V vs. Li/Li^+ und 0,6 V vs. Li/Li^+ beginnen die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten, Filme auf der Siliziumoberfläche zu bilden. Es findet jedoch noch keine Wechselwirkung der Li- und F-Ionen mit der darunterliegenden Si-Elektrode statt. Erst bei einer Spannung von weniger als 0,4 V vs. Li/Li^+ beginnt die Lithiierung von Silizium und geht mit der Bildung neuer SEI-Verbindungen und neuer Si-Verbindungen, wie SiLi , SiF , FSiLi , einher [94]. In primär kristallinen Siliziumelektroden kommt es während des ersten Lithiierungszyklus zu einer Spaltung der Si-Si-Bindungen durch Li, was zur Bildung hoher Konzentrationen von Li_xSi führt. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, erhöht dies die Elektrodenoberfläche aufgrund der Amorphisierung und bietet so erneut pristine Si- oder SiLi -Oberfläche, die eine weitere Elektrolytzersetzung nach sich zieht. Nach der ersten Lithiierung besteht die pristine SEI-Schicht hauptsächlich aus LiF und LEC als Hauptkomponenten sowie geringeren Konzentrationen von Li_xPF_y und PF_y . Silizium reagiert hierbei mit den Elektrolytnebenprodukten sowohl in Reinform als auch aus der hochkapazitiven Li-Si Legierung heraus [109]. Durch die volumetrische Kontraktion der Siliziumpartikel während des Delithiierungsprozesses, bricht die SEI auf und vergrößert so auch die Oberfläche der LEC-Partikel. Durch eine intensivere Elektrolytwechselwirkung wird die Reaktivität der sauren Zersetzungsprodukte PF_5 , POF_3 und HF mit dem bei vorliegender Spannung metastabilen LEC erhöht. Dies hat, analog zu Abbildung 3.8, eine noch schnellere Umwandlung von LEC und LiPF_6 zu LiF , CO_2 , Fluorophosphate, Lithiumalkoxide und Polyethern zur Folge [110]. Da Siliziumpartikel, sobald sie an oxidierende Atmosphäre gelangen, eine SiO_2 Passivierungsschicht bilden, stellt sich die tatsächliche SEI-Bildung auf oxidierten Siliziumpartikeln noch komplexer dar [34]. Wie mittels Abbildung 3.9 dargestellt, katalysiert eine SiO_x -Schicht die Zersetzungsreaktionen von LEC weiter, was zu einer verstärkten Bildung von Li_2CO_3 , Li_2O , CO_2 , Ethylen und Lithiumcarboxylaten führt [34,111].

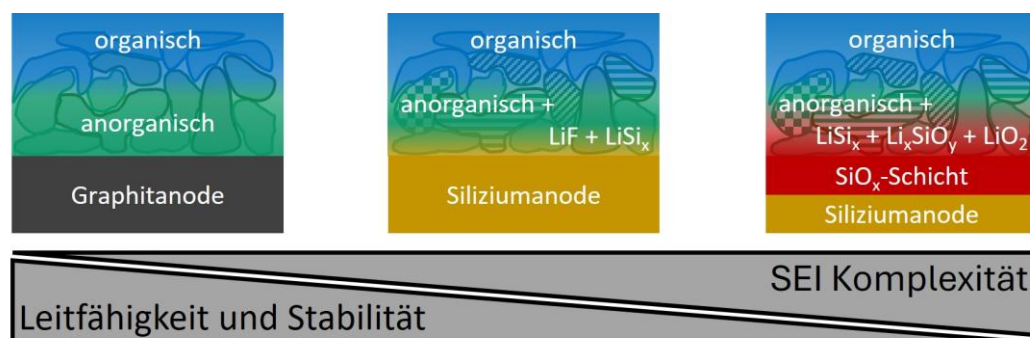


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der SEI-Formierung auf einer Graphitanode, einer Silizumanode und einer Silizumanode mit Oxidschicht so wie den gängigen SEI Bestandteilen bei der Nutzung von LiPF_6 und EC-haltigem Elektrolyten; eigene Darstellung nach [99,112,113].

Zudem werden aufgrund des höheren Oxidanteils an der Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt vermehrt Lithium- und Silizidoxide gebildet. Die Oxidschicht kann sich als kontraproduktiv erweisen, wenn eine schnelle Ionenleitung durch die SEI gewünscht wird, da Li_xSiO_y eine geringe Ionenleitfähigkeit aufweist [112]. Eine Kombination dieser beiden Effekte könnte die erhöhte Zersetzungsrate von LEC auf

Silizium erklären. Die Zersetzungsreaktionen der Anfangskomponenten führen zu einer zunehmenden Komplexität der SEI, wobei die Zusammensetzung unter anderem abhängig von Elektrolytzusammensetzung und -menge bleibt. Die Bestandteile der SEI an der Kontaktfläche zum Elektrolyten unterscheiden sich hierbei nur unwesentlich. Diese besteht weiterhin aus LiF und LEDC, da die Hauptbestandteile aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und nicht der Elektrode bestehen [34,112,114].

In realen Batteriesystemen werden Si-Anodenpartikel nicht unter Schutzgasatmosphäre verarbeitet oder in wässrigen Systemen dispergiert und sind somit unweigerlich mit einer nativen Oxidschicht bedeckt. Da dies nicht zu verhindern ist, gibt es Ansätze diese Oxidschicht aktiv zu nutzen. Durch gezielte Modifikation der nativen Oxidschicht, beispielsweise durch chemische Funktionalisierung oder kontrollierte Reduktion, kann deren Zusammensetzung und Reaktivität so beeinflusst werden, dass sie als kontrollierbare Grundlage für die initiale SEI-Formierung dient [112,115]. Dies wird in der Regel mit dem Einbringen von Elektrolytadditiven kombiniert, um so das elektrochemische Verhalten sowie die Zyklenstabilität der Siliziumanode zu verbessern [34,96]. Die größte Herausforderung bei der Entwicklung einer stabilen Passivierungsschicht liegt in der Kompensation der Volumenänderungen von Silizium. Diese führen zu erheblichen mechanischen Spannungen, welche aufgrund einer begrenzten Duktilität konventioneller SEI-Komponenten, die in den Abbildung 3.8 und Abbildung 3.9 beschrieben werden, zu Rissbildung und wiederholter, ungewollter Neubildung von SEI führen. Im Vergleich zu Graphitanoden erfordert eine effektive SEI auf Silizium(oxid) daher nicht nur eine hohe ionische Leitfähigkeit, sondern auch eine ausgeprägte mechanische Flexibilität, um eine strukturelle Integrität der Schutzschicht gewährleisten zu können.

Die in Tabelle 1 beschriebenen Additive Vinylencarbonat (VC) oder Fluorethylencarbonat (FEC) werden bevorzugt als Elektrolytadditiv in graphitischen und siliziumhaltigen Elektroden eingesetzt, um die Zusammensetzung der SEI zu beeinflussen und die Zyklenstabilität zu erhöhen [94,96]. Hierbei haben sich die FEC-basierten Elektrolyte als überlegen bei der Formierung langzeitstabiler SEI-Schichten herauskristallisiert, was auf eine veränderte Zusammensetzung der SEI zurückzuführen ist, die mittels *Hard X-ray photoelectron spectroscopy* (HAXPES) nachgewiesen werden konnte [114]. Einerseits werden bei der elektrochemischen Zersetzung von FEC Polyene [116], wie Polyalkene [117] oder Polycarbonate, [34] gebildet, die eine Schlüsselkomponente für die hohe Duktilität der SEI darstellen. Andererseits werden die in FEC-basierten Elektrolytlösungen vorhandenen Karbonat(zwischen)produkte, wie LEDC, aufgrund von Radikalbildung bei der FEC-Zersetzung [117] schneller reduziert und zu thermisch und elektrochemisch stabilerem Li_2CO_3 umgesetzt [34]. Schlussendlich erhöht die Anwesenheit von LiF-Nanopartikeln in der SEI die Transportkinetik von Li^+ -Ionen und verhindert die kontinuierliche Zersetzung der Elektrolytkomponenten [118]. Die Kombination dieser Effekte führt zur Formierung einer dünneren, mechanisch flexibleren, ionenleitfähigeren Passivierungsschicht. Auch der Einsatz von Additiven sowie das tiefgreifende Verständnis der SEI-Ausbildung und Zusammensetzung können eine vollständig degradationsfreie Zyklierung nicht gewährleisten. Vor allem in siliziumreichen Anoden, in denen die Pufferwirkung der Kohlenstoffmatrix nur eine untergeordnete Rolle spielt, treten über mehrere 100 Zyklen hinweg Kapazitätsverluste auf. Diese lassen sich auf die kontinuierliche Volumenänderung sowie die Amorphisierung der Silizium-Grenzfläche und die daraus resultierenden inter- und intrapartikulären Spannungen zurückführen, welche schlussendlich zur Ausbildung elektrochemisch isolierter Bereiche innerhalb der Elektrode führen [69]. Ein weiterer Ansatzpunkt, diese Isolation zu unterdrücken, besteht in der Optimierung des für die Elektrodenfertigung gewählten Bindersystems.

3.4 Bindersysteme

Die grundlegende Aufgabe eines Bindemittels besteht darin, die interpartikuläre Kohäsion zwischen den einzelnen Aktivmaterialpartikeln und Leitfähigkeitsadditiven zu gewährleisten sowie die Adhäsion der Elektrodenschicht am Stromkollektor sicher zu stellen. Bei hohen mechanischen Belastungen, die insbesondere durch inhomogene, starke Volumenausdehnungen verursacht werden, spielt das Bindersystem eine entscheidende Rolle für die mechanische und elektrochemische Integrität der Elektrode [11,119]. Dies kommt vor allem bei Si/C-Kompositen zum Tragen, da sich die Volumenausdehnung der Aktivmaterialkomponenten um einen Faktor von bis zu 3 unterscheidet [11]. Gegenstand der aktuellen Forschung ist es, das bislang etablierte Bindemittel Polyvinylidenfluorid (PVDF) vollständig zu substituieren. Diese Bestrebung wird einerseits durch EU-Regularien motiviert, die den Einsatz fluorhaltiger Substanzen einschränken sollen [120], und andererseits durch die Toxizität des üblicherweise verwendeten Lösungsmittels N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), welches als fortpflanzungsgefährdend eingestuft ist. Die Substitution auf der Kathodenseite stellt eine große Herausforderung dar, da gängige Kathodenmaterialien wie NMC in wässrigen Systemen einer Oxidation unterliegen, die das Aktivmaterial irreversibel passiviert [121]. Anodenseitig konnte die Substitution in den vergangenen Jahren, vor allem auf dem europäischen Markt, deutlich vorangetrieben werden und es wurden wasserbasierte, nachhaltige und kostengünstige Herstellungsprozesse etabliert [122]. Zunächst lag der Schwerpunkt der Bindemittelforschung bei Elektrodenmaterialien, die keinen großen Volumenveränderungen unterliegen (z.B. Graphit), auf der Erhaltung der Elektrodenmorphologie bei gleichzeitiger Leitfähigkeitsmaximierung. Dies hat gezeigt, dass polymere Bindemittel dazu beitragen können die Pulverisierung und Delamination von Siliziumpartikeln zu unterdrücken und damit die Elektrode stabilisieren [123].

Styrol-Butadien-Kautschuk und Natrium-Carboxymethylcellulose

Ein gängiges, wasserbasiertes Bindersystem für Graphitanoden stellt eine Mischung aus Styrol-Butadien-Kautschuk und Natrium-Carboxymethylcellulose (SBR/Na-CMC) dar. Na-CMC (auch CMC) ist ein lineares Polysaccharid, das aus β -D-Glucopyranosen mit einer substituierten Carboxymethylgruppe besteht. Die hydrophobe Grundstruktur von CMC interagiert mit den graphitischen Oberflächen an der Basalebene durch Van-der-Waals-Kräfte [124]. So kann die interpartikuläre Kohäsion zwischen den einzelnen Aktivmaterialpartikeln sowie die Adhäsion an den Kupferableiter ausgebildet werden. Da CMC ein steifes und sprödes Polymer [125] darstellt, bildet SBR, ein Copolymer aus Styrol und 1,3-Butadien, die zweite Komponente des Bindersystems. Sein Zweck besteht ebenfalls darin, die interpartikuläre Haftung zu verbessern und darüber hinaus die Flexibilität des Films zu erhöhen [123]. Das Verhältnis der beiden Bindemittelkomponenten hat einen erheblichen Einfluss auf die mechanische Stabilität der Elektrode und stellt sicher, dass die Elektrode während der Zyklierung intakt bleibt. Bei funktionalisierten oder nicht graphitischen Kohlenstoffen wie *Hard Carbons* oder rGO können die geladenen Carbonsäuregruppen von CMC zudem starke Wechselwirkungen zwischen ihren Hydroxylgruppen und den polaren Oberflächengruppen der Kohlenstoffe eingehen [125,126]. Auch in Si/C-Kompositelektroden findet das SBR/CMC-Gemisch häufig Anwendung. Neben den beschriebenen Wechselwirkungen mit den eingesetzten Kohlenstoffen können die Carbonsäuregruppen mit den OH-Oberflächengruppen von Silizium reagieren und eine starke chemische Bindung eingehen, die dazu beiträgt, die Struktur der Elektrode während der Volumenänderung aufrechtzuerhalten [127]. Darüber hinaus erhöht die Zugabe von SBR auch hier die Haftung [128]. Zudem konnte gezeigt werden, dass CMC/SBR-Mischungen im Vergleich zu herkömmlichen PVDF-Bindemittelsystemen zu einer erhöhten Zyklenstabilität von Si-haltigen Anoden führen [129]. Durch

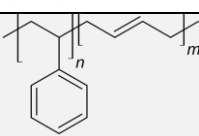
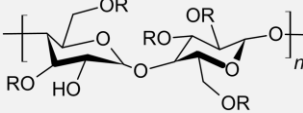
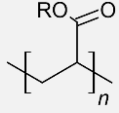
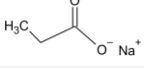
Variation des Mischungsverhältnisses beider Binderkomponenten lassen sich die Eigenschaften des Binders hinsichtlich Kohäsion, Adhäsion, Porosität und Leitfähigkeit einstellen [130].

Polyacrylsäure

Silizium-Nanopartikel weisen einen hohen Anteil an Oberflächenoxiden auf, die mit polaren Strukturen verwendeter Bindemittel interagieren können [131]. Da Polyacrylsäure (PAA) einen höheren Anteil an Carboxygruppen enthält, hat sie sich als bevorzugtes Bindemittel für siliziumhaltige Elektroden herauskristallisiert [132]. Der Anteil an -COOH in Acrylsäure ist höher als in CMC. Dies führt zu einer stärkeren Haftung und damit zu einer geringeren Neigung zur SEI-Bildung [23,133]. Umgekehrt ist der Anteil an unpolaren Gruppen deutlich geringer, was zu weniger Wechselwirkung mit graphitischen Oberflächen führt. Funktionalisierte Kohlenstoffe wie rGO weisen einen hohen Anteil an verbleibenden oxidhaltigen Oberflächenfunktionalisierungen auf. Auch hier wirkt sich der höhere Carboxylgruppenanteil positiv auf die Haftung aus. Bei Si-reichen Si/C-Kompositelektroden wird ebenfalls eine verbesserte Zyklenstabilität mit Bindersystemen beobachtet, die Polyacrylsäure (PAA) oder prälithiierte Polyacrylsäure (LiPAA) beinhalten [134,135]. Dennoch lässt sich der allmähliche Abbau des aktiven Materials aufgrund der großen Kontaktfläche zwischen Si-Nanopartikeln und Elektrolyt nicht vollständig vermeiden [21,86].

Durch Prälithiierung der Polyacrylsäure mittels LiOH wird der Wasserstoff der Carboxygruppe partiell durch Li⁺-Ionen substituiert. Dies führt zu einer verbesserten Li⁺-Leitfähigkeit des Binders, was eine verbesserte Schnellladefähigkeit und einen geringeren Lithiumverbrauch während der SEI-Bildung nach sich zieht [136]. Darüber hinaus führt die Verwendung von vollständig lithiiertem PAA aufgrund der geringeren Viskosität der Tinte zu einer homogenen Benetzung der Partikel und damit zur Bildung einer stabileren und gleichmäßigeren SEI. *Porcher et al.* und *Xiong et al.* konnten nachweisen, dass Siliziumpartikel bei Verwendung von LiPAA gleichmäßig mit einer dünnen Schicht des Bindemittels beschichtet werden [23,132]. Im Gegensatz dazu ist PAA heterogen verteilt und bildet Binderinseln, die sich auf der Oberfläche der Siliziumpartikel ablagern. *Komaba et al.* kamen zu einem vergleichbaren Ergebnis in Bezug auf graphitische Materialien [137]. Bei sauren pH-Werten ist eine stärker gewundene Konformation zu erwarten, da die Ketten in Lösung intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Die unterschiedliche Anordnung des Binders auf der Oberfläche von Silizium- und Graphitpartikeln kann die mechanische Festigkeit des Binders an den Partikelübergängen und damit die Kohäsion der Elektrode beeinflussen [34]. In Tabelle 2 sind die verwendeten Bindemittel samt Strukturformeln und Vorteilen zusammenfassend gegenübergestellt.

Tabelle 2: In der Arbeit verwendete Polymerbindemittel, ihre Strukturformeln und Vorteile nach [124].

Binder	Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)	Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC oder CMC)	Lithiierte Polyacrylsäure (LiPAA oder PAA)
Strukturformel			
Rest		R = H oder 	R = H oder Li
Vorteile	– Hohe Flexibilität	– Gute Adhäsion	– Gute Adhäsion – Hohe Flexibilität

3.5 Beschichtungsverfahren

Im industriellen Maßstab werden Elektroden mittels Schlitzdüsen- oder Walzverfahren hergestellt und besitzen üblicherweise Schichtdicken zwischen 20 μm und 1 mm [138]. Da sich die hier vorliegende Arbeit sowohl mit der Applikation von vollständig gemischten als auch hieratisch getrennten Kompositelektroden beschäftigt, werden die Verfahren hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für die Herstellung der geforderten Elektroden beurteilt. In Abbildung 3.10 sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von (Komposit-)Elektroden dargestellt. Sie sind hierbei hinsichtlich ihrer Prozesstemperatur sowie der minimal und maximal applizierbaren Schichtdicke aufgeteilt.

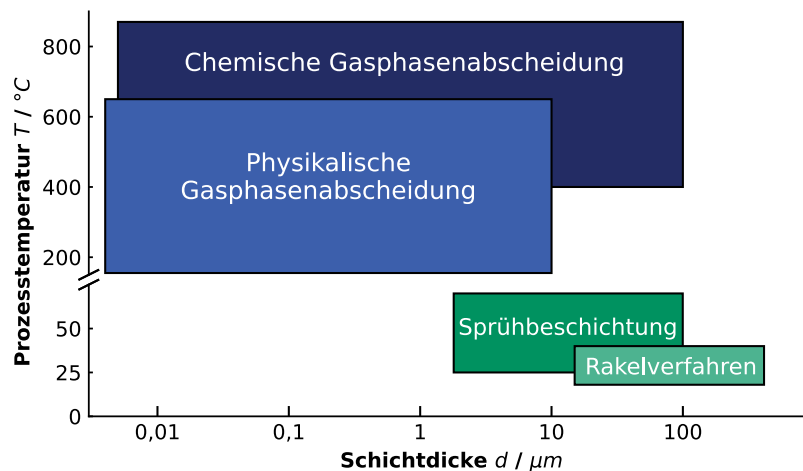


Abbildung 3.10: Vergleich gängiger Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien hinsichtlich realisierbarer minimaler und maximaler Prozesstemperaturen sowie Schichtdicken; eigene Darstellung nach [139].

Ein weiterer Unterschied besteht in der Applikationsmethode der aufgezeigten Abscheideverfahren. Während beim Rakelverfahren und der Sprühbeschichtung eine Nassfilmapplikation und anschließende Trocknung erfolgt, werden bei der physikalischen und chemischen Gasphasenabscheidung Feststoffe, Pulver, flüssige oder gasförmige Einsatzstoffe verwendet, die verdampft, durch die Gasphase transportiert und anschließend auf einem Substrat abgeschieden werden. Neben Temperatur und Schichtdicke unterscheidet sich also auch die Komplexität der in Abbildung 3.10 dargestellten Verfahren [140,141].

3.5.1 Nassfilmapplikation

Im Folgenden werden die Verfahren der Nassfilmapplikation sowie deren Vor- und Nachteile in Bezug auf die Herstellung verschiedener Elektrodentypen sowie die Skalierbarkeit der Prozesse näher erläutert.

Rakelverfahren

Im Labormaßstab wird meist die Filmapplikation mittels Rakel genutzt, wobei zunächst eine Paste, auch Tinte, hergestellt und anschließend mit einer Rakel auf den Stromkollektor appliziert wird. Die zu applizierende Elektrodenpaste wird zunächst in ausreichender Menge auf dem Stromkollektor vor einer Rakel positioniert, der in vertikaler Richtung verstellbar ist. Anschließend wird die Rakel mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit zwischen 5 und 50 mm s^{-1} über den Stromkollektor bewegt. Durch die zuvor eingestellte, definierte Spaltbreite der Rakel kann so eine homogene Nassfilmschichtdicke zwischen 20 und 500 μm realisiert werden. Bei Rakelversuchen im Labormaßstab handelt es sich in der Regel um einen diskontinuierlichen Prozess, bei dem nacheinander einzelne Kollektorföhen beschichtet werden. Die so erzeugten Schichtdicken und Vorschubgeschwindigkeiten sind hierbei vergleichbar mit industriellen

Fabrikationsverfahren, wie dem Rolle-zu-Rolle oder Rakel-zu-Rolle-Verfahren, jedoch werden deutlich geringere Probenmengen benötigt [142,143]. Das Verfahren bietet sich somit für die Herstellung von Kompositelektroden an, bei denen die verschiedenen Feststoffkomponenten bereits in der Tinte vermischt sind. Zur Herstellung alternierender Dünnschichtelektroden ist das Verfahren jedoch nur bedingt geeignet. Sollen Einzelschichten einer Dicke von 10 µm oder weniger realisiert werden, ist die Abweichung von 5-10 µm bei der Applikation von Schichten mittels Rakel zu hoch. Aus diesem Grund werden im Folgenden weitere Verfahren zur Herstellung von Dünnschichten erläutert.

Sprühbeschichtung

Bei der Sprühbeschichtung wird Tinte in einem Gasstrom zerstäubt und auf diese Weise gleichmäßig auf ein Substrat aufgetragen. Dieses Verfahren kann zum Auftragen von Tinten mit unterschiedlichen Viskositäten auf beliebige Oberflächen verwendet werden. Die Bildung des Aerosols und die Anlagerung der Tinte auf dem Substrat stellen einen komplexen Prozess dar, der von einer Vielzahl an Faktoren wie Partikelgeometrie, Lösemitteleigenschaften, Viskosität und Oberflächenspannung der Tinte, Zusammensetzung und Druck des Trägergases, Geometrie der Düse, Zerstäubungsverhalten des Aerosols, Flussraten von Gas und Flüssigkeit, Abstand und Winkel zwischen Düse und Substrat sowie Temperatur und Feuchtigkeit der Umgebung abhängig ist. Die genannten Parameter wirken sich alle auf das Schichtwachstum, die Schichtmorphologie und die Schichteigenschaften aus und sind somit für vergleichbare Analysen konstant zu halten. Bei Tinten mit Lösungsmitteln niedrigen Dampfdrucks wird das Substrat während des Sprühbeschichtungsprozesses erwärmt, um den Trocknungsprozess zu verbessern und ein ungleichmäßiges Trocknen der Tinte zu verhindern. Es wird kein standardisiertes Equipment zur Beschichtung benötigt, woraus eine hohe Flexibilität aber auch eine geringere Vergleichbarkeit der mit verschiedenen Aufbauten hergestellten Elektroden folgen. Durch eine standardisierte Wiederholung der einzelnen Sprühvorgänge kann die Dicke der Schicht in Abhängigkeit der Partikelgröße variabel eingestellt werden. Aufgrund der hohen Parameterflexibilität des Verfahrens kann es auf eine Vielzahl von Materialklassen angepasst werden, sodass Elektroden mit gewünschter Schichtdicke, Porosität und den daraus resultierenden elektrochemischen Eigenschaften hergestellt werden können. Der Trocknungsschritt der Tinte ist hierbei zeitlich limitierend. Es besteht daher Potenzial für die industrielle Fertigung von Elektroden mittels Sprühbeschichtungen [144,145]. Um einen reproduzierbaren Sprühvorgang gewährleisten zu können, muss während der Tintenpräparation auf eine homogene, stabile Dispersion mit geeigneter Viskosität und adäquatem Benetzungsverhalten geachtet werden. Eine homogene, stabile Dispersion ist ein Gemisch aus mindestens zwei Phasen (z. B. Feststoffpartikel in einer Flüssigkeit), in dem die dispergierte Phase mindestens über die gesamte Dauer des Sprühvorgangs ohne Sedimentation, Agglomeration oder Phasentrennung in der kontinuierlichen Phase verteilt bleibt. Dies gilt auch für Tinten, die mittels Rakelverfahren appliziert werden, da in beiden Verfahren die Rheologie der Tinten einen entscheidenden Einfluss auf die Mikrostruktur des Beschichtungsfilms und damit auf dessen elektrochemische Eigenschaften hat [146]. Je nach Sprühapparatur können diese Parameter unterschiedlich gut variiert bzw. konstant gehalten werden, was sich stark auf die Reproduzierbarkeit der Schichten auswirkt [140]. Das Verfahren eignet sich besonders für den sequenziellen Beschichtungsprozess mit mehreren, verschiedenen Tinten, die ein gemeinsames Lösungsmittel haben und übereinander aufgetragen werden. Aufgrund der schnellen Trocknung der aufgesprühten Tinten können mehrschichtige Elektroden gesprüht werden, ohne dass die vorherige Schicht aufgelöst wird [142]. Zur Herstellung homogen vermischter Elektroden mit Partikeln von stark variierender Partikelgröße ist das

Verfahren jedoch nur bedingt geeignet, da sich die Realisierung einer homogenen, stabilen Tinte als sehr komplex darstellt.

3.5.2 Trockenfilmapplikation

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Funktionsprinzipien der verschiedenen Gasphasenabscheidungsprozesse erläutert sowie deren Einsatz zur Herstellung von Anoden für Lithium-Ionen-Batterien näher beleuchtet. Neben den hier beschriebenen Gasphasenabscheidungen existieren weitere Trockenfilmapplikationsmethoden, wie beispielsweise die Aerosol Deposition oder die Abscheidung einzelner Atomlagen (ALD), die in dieser Arbeit jedoch nicht näher betrachtet werden [147,148]. Bei der Gasphasenabscheidung wird grundlegend in zwei Prozesse unterschieden. Dies sind die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD), Verdampfung oder Sputtern, und die chemische Gasphasenabscheidung (CVD), die sich im Mechanismus der Überführung des Ausgangsstoffes in die Gasphase unterscheiden. In Abbildung 3.11 ist schematisch veranschaulicht, wie bei den verschiedenen Prozessen die Gasphase erzeugt und auf einem Substrat abgeschieden wird.

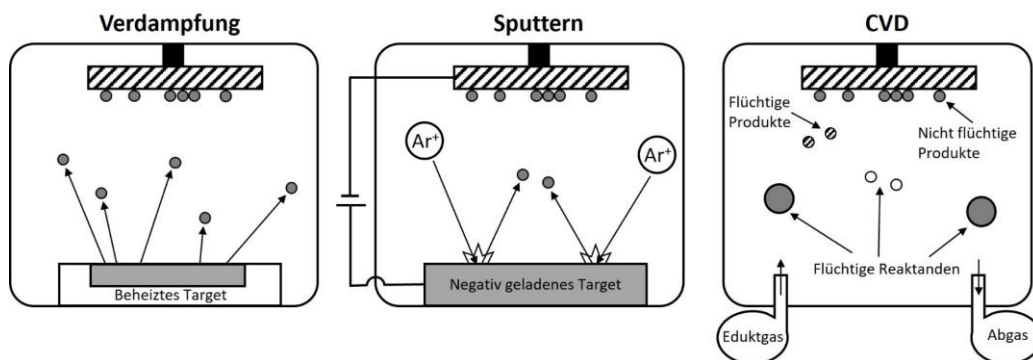


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der drei am häufigsten eingesetzten Gasphasenabscheidungen sowie deren Abscheidemechanismen, eigene Darstellung nach [141].

Bei der Verdampfung wird das Ausgangsmaterial durch Erhitzen in die Gasphase überführt. Im Gegensatz dazu werden beim Sputterprozess hochenergetische Ionen eingesetzt, die Atome aus einem negativ geladenen „Sputtertarget“ heraus schlagen, welche wiederum auf einem Substrat abgeschieden werden. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung hingegen werden Pulver oder andere chemische Präkursoren verdampft oder zur Reaktion gebracht, um Gase zu bilden, die anschließend abgeschieden werden. Nach *Francis et al.* laufen alle dargestellten Gasphasenabscheidungen nach denselben vier Prozessschritten ab:

- (i) Auswahl und Vorbereitung der Ausgangsmaterialien und des Substrats,
- (ii) Überführung der Ausgangsmaterialien in die Dampfphase,
- (iii) Transport der verdampften Materialien und/oder Vorläufer zum Substrat und
- (iv) Abscheidung auf dem Substrat [141].

Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)

Für die physikalische Gasphasenabscheidung haben sich zahlreiche Methoden etabliert, die je nach Anwendungsfall sowie Substrat- und Targetmaterial genutzt werden können. Die Unterschiede ergeben sich zumeist aus der eingesetzten Energie, die zur Überführung des Stoffes in die Gasphase genutzt wird. Dies kann durch Verdampfen erfolgen, wobei die Energie hierfür thermisch (thermisches Verdampfen) [149], durch Elektronenstrahlen (Elektronenstrahlverdampfen) [150], Laserstrahlen (Laserstrahlverdampfen) oder einen Lichtbogen (Lichtbogenverdampfen) [151,152] eingebracht werden kann. Dies ist mit einem sehr

hohen Energieeintrag verbunden, dem nicht alle Materialklassen zerstörungsfrei standhalten. Ein anderer Ansatz wird beim Sputtern verfolgt. Dieser beruht auf dem Beschuss eines Targets mit hochenergetischen Ionen. Die Ionen treffen mit einer Energie von 500 – 1000 eV auf und infolgedessen werden Atome des Targets herausgeschlagen. Zur Erzeugung der Ionen wird Argon als Prozessgas in eine Vakuumkammer eingespeist, bis sich ein Prozessdruck von 10^{-6} bis 10^{-4} bar eingestellt hat. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird das Prozessgas ionisiert und die positiv geladenen Argon-Ionen werden in Richtung des Targets beschleunigt. Beim Aufprall wird der Impuls des auftreffenden Ions auf ein Targetatom übertragen. Übersteigt die Energie des Impulses die Bindungsenergie, so wird das Atom aus der Oberfläche herausgeschlagen. Um eine effizientere Ionisation des Argonplasmas und daraus resultierend höhere Sputterraten zu erreichen, werden Magnete hinter dem äußeren Bereich des Targets mit einem Magneten entgegengesetzter Polarität hinter der Mitte des Targets kombiniert, was als Magnetron-Sputtern bezeichnet wird. Dieses Gleichstrom-Sputterverfahren eignet sich um leitfähige Targets, wie Kohlenstoff, zu verdampfen. Um die Abscheidung dielektrischer Materialien, wie Silizium, zu ermöglichen, muss ein hochfrequenter Wechselstrom angelegt werden. Beide Verfahren lassen sich in einer Abscheidungskammer kombinieren, um so mit mehreren Targets auch simultan abscheiden zu können. Das Verfahren eignet sich insbesondere für die Abscheidung hochpräziser Dünnschichten mit einer minimalen Schichtdicke von bereits wenigen Nanometern. Bei entsprechender Dauer des Prozesses können auch Schichten von bis zu 10 μm gefertigt werden. Die Substrattemperaturen auch ohne äußere Beheizung bis zu 600 °C erreichen. Allerdings ist das Beschichtungsverfahren aufgrund des instrumentellen Zubehörs und der Notwendigkeit eines Vakuums kostenintensiv [140,141].

Zur Herstellung von Silizium-Dünnschicht-Elektroden wurden bereits verschiedene Varianten des PVD-Verfahrens getestet, wobei vor allem im Bezug auf Kompositelektroden das Magnetron-Sputtern angewendet wird [85–87]. Wie *Evshichik et al.* zeigen, können hierbei Elektroden mit einer Massenbeladung von 0,29 mg cm^{-2} , was etwa einer Schichtdicke von 1,2 μm entspricht, hergestellt werden. Diese wiesen reversible Kapazitäten von etwa 1200 mAh g^{-1} nach 50 Zyklen auf [135].

Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Die chemische Gasphasenabscheidung ist ein etabliertes Verfahren zur Synthese von Nanopartikeln aus gasförmigen Präkursoren, wie beispielsweise die Synthese von hochreinen Siliziumnanopartikeln aus Silan. Weiterhin dient sie der gleichmäßigen Beschichtung hochporöser Partikel, um so die Oberfläche zu funktionalisieren. Darüber hinaus wird sie zur Herstellung dünner Schichten mit hoher Homogenität und definierter Zusammensetzung eingesetzt. Wie in Abbildung 3.12 dargestellt, werden hierzu gas- oder pulverförmige Präkursoren mittels eines inerten Trärgases in eine Reaktionskammer eingeleitet, dort mittels Diffusion an die Substratoberfläche transportiert und durch Adsorption und chemische Reaktion in eine feste Phase überführt. Flüchtige Nebenprodukte werden desorbiert und durch den Gasstrom aus dem Reaktor ausgetragen.

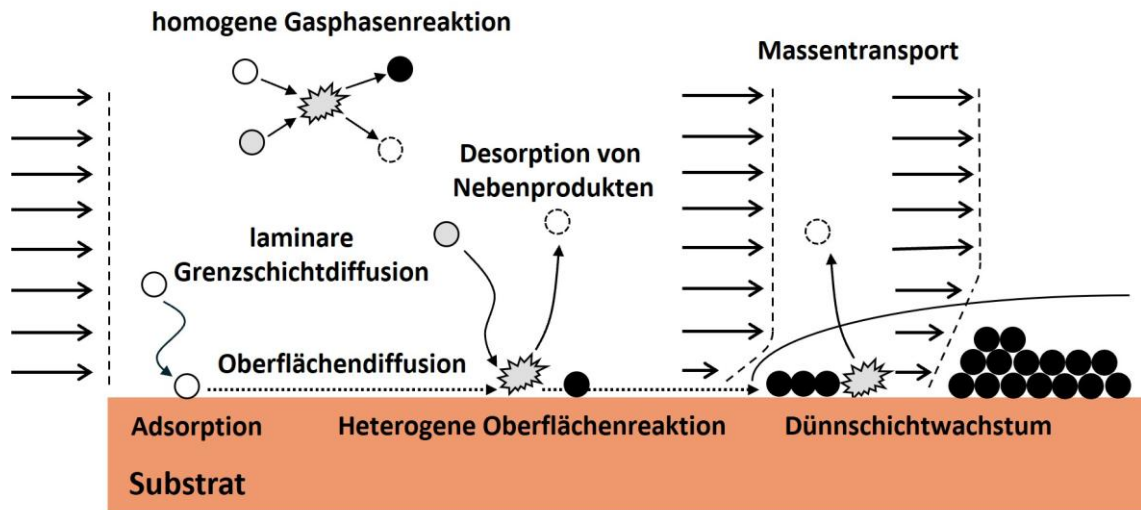


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Abläufe während der chemischen Gasphasenabscheidung sowie das daraus resultierende Dünnschichtwachstum und Strömungsprofil; eigene Darstellung nach [141,153,154].

An der Oberfläche bilden sich Kristallisationskeime, die ein Wachstum der Schichten ermöglichen. Gängige Dünnschichtwachstumsmodelle wie Volmer–Weber (Inselwachstum), Frank–Van der Merwe (*layer-by-layer*) und Stranski–Krastanov Wachstum unterscheiden sich zwar in der Art der Abscheidung aufgrund unterschiedlicher Wachstumsmechanismen, haben jedoch alle die Gemeinsamkeit, dass die entstehende Schicht zunächst in Keimclustern entsteht und anschließend zusammenwächst [155]. Zusätzlich findet eine homogene Gasphasenreaktion statt. Vor allem bei der Synthese von Dünnschichten ist dies in der Regel ein unerwünschter Prozess, da dieser entweder in der Sedimentation der Partikel auf der Substrat- oder Dünnschichtoberfläche oder in der Austragung der gewünschten, nicht gebundenen Produktpartikel resultiert. In beiden Fällen führt die Reaktion zu einer ungewollten Abnahme der Eduktkonzentration im Feedgasstrom. Eine weitere Besonderheit bei der Synthese von Dünnschichten stellt die Änderung des Volumenstromprofils während der Abscheidung dar, was in Abbildung 3.12 verdeutlicht wird [140,141,154].

Im Gegensatz zu Verdampfungs- oder Sputterprozessen ist die Beheizung des Substrats bei der CVD nicht optional, da jede Reaktion eine präzise Temperaturkontrolle voraussetzt. Der notwendige Energieeintrag zur Zersetzung der Präkursoren kann in Form von Strahlung, Plasma oder Wärme eingebracht werden. Aus diesem Grund werden die verschiedenen Verfahren des CVD-Prozesses unter anderem aufgrund der Art des Energieeintrags unterteilt. So beispielsweise das plasmaunterstützte CVD-Verfahren (PECVD), welches Plasma nutzt, um die nötige Aktivierungsenergie aufzubringen. Dies ermöglicht die Abscheidung bei niedrigeren Temperaturen sowie hohe Reaktionsraten. Beim thermischen CVD-Verfahren werden das Substrat, der Reaktor oder beides beheizt [156]. Im Fall von besonders reaktiven Präkursoren hat sich die reine Beheizung des Substrats etabliert. Dabei wird mittels resistiver oder strahlungsbasierter Beheizung nur das Substrat temperiert, um so eine möglichst kleine Reaktionszone zu generieren, in der die Abscheidung stattfindet. Die Wände der Reaktionskammer werden somit unterhalb der Reaktionstemperatur gehalten, sodass sie unbeschichtet bleiben. Ein Beispiel hierfür sind Lampenheizer, die mittels IR-Strahlung durch ein Fenster die Rückseite des Substrats beheizen und so ausschließlich für eine lokale Erwärmung sorgen [141].

Zur Abscheidung von Silizium können verschiedene Präkursoren, wie SiCl_4 oder Si_2H_6 oder auch SiH_4 , verwendet werden. Im Falle von Silan entsteht primär Wasserstoff als Nebenprodukt. Die Schichten besitzen daher eine hohe Reinheit. Zu beachten ist jedoch, dass bei der Verwendung von Silan aufgrund der leichten Entzündlichkeit und der starken Reaktivität mit Sauerstoff hohe Sicherheitsvorkehrungen notwendig sind.

Arie et al. nutzen das PECVD-Verfahren zur Abscheidung von dünnen Siliziumschichten auf Kupferfolie. Hierbei konnte nach 50 Zyklen und einer 0,3 C-Rate eine reversible Kapazität von 1250 mAh g^{-1} erzielt werden [157]. Zur Abscheidung von Kohlenstoffen eignen sich Kohlenwasserstoffe wie Methan oder Acetylen. Diese bilden bei der Abscheidung amorphe Kohlenstoffschichten. Wird Acetylen aus der Gasphase in Form von Partikeln abgeschieden, entsteht das als *Acetylene Carbon Black* bekannte Leitfähigkeitsadditiv [156]. Für die Herstellung von Graphit-Dünnschichten werden Methan-Wasserstoff Gemische als Ausgangsgase genutzt. *Obratzsov et al.* zeigen, dass sich die Abscheidedauer auf die Struktur des abgeschiedenen Materials auswirkt. Unterhalb von 5 min bilden sich nanometerdünne Graphenlagen aus, während bei längerer Prozessdauer Graphitflocken entstehen. Bei einer Beschichtungsdauer von mehr als 45 min formierten sich die Flocken zu selbstorganisierten mesoporösen Strukturen [158]. Die Abscheidung von Kohlenstoff wurde von *Natarajan et al.* zur Beschichtung von Graphitpartikeln genutzt, um die irreversible Kapazität zu senken [159]. Durch den Einsatz alternierender Gasströme von Silan (SiH_4) und Acetylen (C_2H_2) kann eine alternierende Schichtstruktur erzielt werden. Eine gut getaktete Reaktorführung ermöglicht die präzise Kontrolle über Schichtdicke, Morphologie und Zusammensetzung der Schichten. Daher kann sich die alternierende, chemische Gasphasenabscheidung (CVD) zur Herstellung von Si/C-Mehrschichtsysteme eignen. Die in diesem Kapitel vorgestellten Fertigungsverfahren dienen als Grundlage zur Synthese der in dieser Arbeit analysierten Anoden und Anodenwerkstoffe.

4. Experimenteller Teil

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Materialien und Methoden zur Synthese der Aktivkomponenten und der Herstellung der Elektroden beschrieben. Für partikuläre Systeme wird zunächst die Synthese des reduzierten Graphitoxids behandelt und danach auf die Prozessierung des Si/rGO-Kompositmaterials sowie die Fertigung der Elektroden eingegangen. Des Weiteren werden die Prozessparameter sowie die Prozessführung der physikalischen und chemischen Gasphasenabscheidung beschrieben, die der Synthese der binderfreien, alternierenden Dünnschichtelektroden dienen. Abschließend werden die verwendeten Methoden vorgestellt, die der morphologischen, chemischen und elektrochemischen Analyse der Edukt- und Produktmaterialien sowie den daraus synthetisierten Bulk- und Schichtelektroden dienen.

4.1 Synthesemethoden und Elektrodenherstellung

Zunächst wird in diesem Kapitel die Herstellung der für die partikulären Elektrodensysteme relevanten rGO-Materialien erläutert. In einem weiteren Schritt werden die Herstellungsprozesse der partikulären Bulk- und Schichtelektrodensysteme beschrieben. Abschließend wird auf die Synthese der gasphasenbasierten Abscheidungen der alternierenden Si/C-Dünnschichtelektroden eingegangen.

Synthese von reduziertem Graphitoxid mittels Reaktivsprühtrocknung und thermischer Reduktion

Als Ausgangsmaterial für beide Reduktionsverfahren dient Graphitoxid (GO) (Charge: EXG U98 300 – 125 μm , *Graphit Kropfmühl*). Um das gewünschte rGO zu erhalten, wird das Edukt thermisch reduziert. Sowohl der Synthese von rein thermisch reduziertem Graphitoxid (rGO_{TR}) als auch dem mittels Reaktivsprühtrocknung hergestellten, reduzierten Graphitoxid (rGO_{RST}) ist eine Auslagerung in Argon bei 700 °C nachgeschaltet.

Zur Herstellung von rGO_{TR} werden pro Charge 2,5 g GO in einem 5 l Vierhalsrundkolben aus Borosilikatglas (*DURAN Schott*) für 15 min mit Argon (99,999 %, *Rießner-Gase*) inertisiert. Unter Argonatmosphäre wird der Rundkolben über einen Heizpilz (*PILZ G2/5L, Heraeus*) mit einer Heizrate von 27,5 K min^{-1} bis zu einer Reaktionstemperatur von 350 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wird für weitere 15 min gehalten, bis die erste Stufe der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Reduktionsreaktion abgeschlossen ist. Aus der thermischen Reduktion von GO resultiert eine erhebliche Volumenexpansion, die mittels Ausgleichsgefäßen an den Öffnungen des Vierhalsrundkolbens kompensiert wird. Nach Abschluss der Reduktionsreaktion wird der Reaktionskolben unter Argonatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Das so hergestellte rGO_{TR} wird anschließend in einem nachgeschalteten Schritt weiter thermisch reduziert oder direkt als Aktivmaterial zur Herstellung von Elektroden verwendet.

In Abbildung 4.1 ist ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild des Reaktors dargestellt, in dem die alternative Reduktionsreaktion in Form der Reaktivsprühtrocknung durchgeführt wird. Zusätzlich sind weitere relevante Komponenten zur verfahrenstechnischen Umsetzung der Anlage dargestellt.

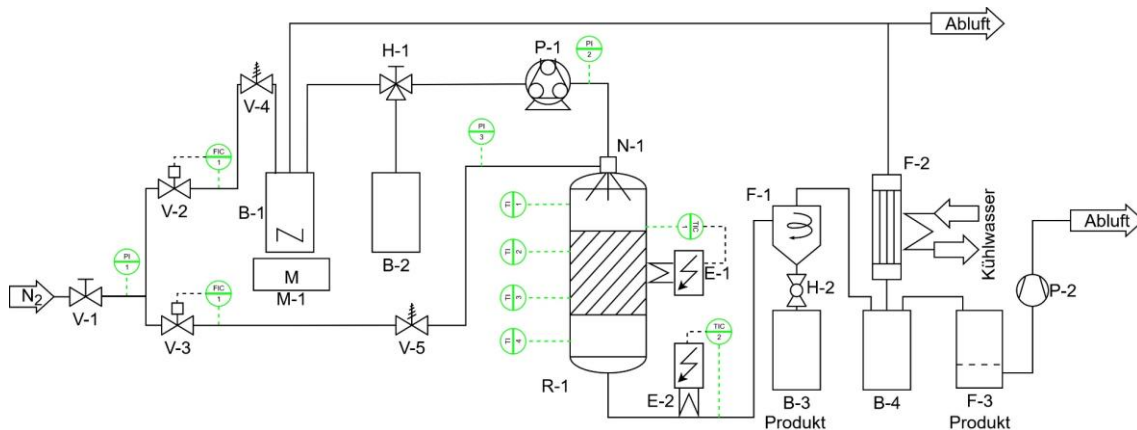


Abbildung 4.1: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Reaktivsprühtrocknungsanlage.

Zur Reduktion mittels Reaktivsprühtrocknung wird GO zunächst zu einem Massenanteil von 5 % mit Milli-Q-Wasser (Barnstead GenPure Pro, Thermo Scientific) vermischt. Die Dispersion wird anschließend unter Verwendung einer Sonotrode (Branson, W-450 D) weiter dispergiert. Hierbei wird die Dispersion einem Puls mit einer Frequenz von 20 kHz ausgesetzt. Über einen Gesamtzeitraum von 60 Minuten beträgt die Pulsdauer dabei je 30 Sekunden und die Pausendauer 10 Sekunden. Um eine Überhitzung zu vermeiden, wird die Temperatur der Lösung durch ein Wasserbad sowie die Aufteilung des Prozesses in drei Teilschritte kontrolliert, sodass die Temperatur der Dispersion 60 °C nicht überschreitet. Bevor die Dispersion als Edukt in die Reaktivsprühtrocknungsanlage gegeben wird, wird sie auf eine Massenkonzentration von 1 % verdünnt. So wird einerseits die relative thermische Belastung des Feststoffs während der Reduktionsreaktion erhöht und andererseits das Risiko einer Verstopfung der Zerstäuberdüse verringert.

Als Trägergas der in Abbildung 4.1 dargestellten RSD-Anlage dient Stickstoff (99,999 %, Rießner Gase). Dieser wird durch die zwei digitalen Massendurchflussregler FIC 1 und FIC 2 (EL-FLOW Select, Bronkhorst) jeweils auf einen Volumenstrom von 400 NI h^{-1} geregelt und in den Dispersionsvorlagenbehälter (B-1) sowie den Reaktor (R-1) geleitet. Das Gas inertisiert so die in B-1 befindliche Edukt dispersion, die permanent von einem Magnetrührer (big squid ikamäleon, IKA) bei 1000 min^{-1} gerührt wird. Mittels einer Peristaltik-Pumpe (P-1) (BT300-J2, LongerPump) wird das Edukt zusammen mit dem Trägergas durch eine Zweistoffdüse (N-1) in den beheizten Vertikalrohrföfen (TIC-1) (VST 12/400, CARBOLITE) mit einer Soll-Temperatur von 720 °C eingeleitet. Über die Reaktorlänge hinweg sind vier Thermoelemente (TI-1, TI-2, TI-3, TI-4) angebracht und mit einem digitalen 4-Kanal-Thermometer (K204, VOLTcraft) verbunden. So wird der Temperaturverlauf entlang der Reaktorlänge (600 mm) festgehalten. Durch ein anschließendes Reduzierstück schrumpft der Reaktorinnendurchmesser von 60 mm auf 12 mm. Das Rohrelement wird weiterhin durch ein Regelthermoelement (TIC-2) (HT30, HORST) bis zum Tangentialabscheider (F-1) resistiv mit einer Soll-Temperatur von 350 °C beheizt. In der Laborgewindeflasche (B-3) (500ml, Schott) wird ein Teil des Produkts rGO_{RST} abgeschieden. Der Produktgasstrom wird weiter durch einen Polyamidschlauch (DIN 73378) mit dem Innendurchmesser von 4 mm in einen Dreihalskolben (B-4) geführt. Um möglichst wenig Produkt über die Abluft zu verlieren, wird das im Produktgas befindliche Wasser in der Kühlkolonne (F-2) kondensiert. Das Kondensat, welches sich vorerst in B-4 sammelt, wird nachfolgend mit der Wasserstrahlpumpe (P-2) (BRAND) durch einen Filter bestehend aus einem Rundfilterpapier (MN 640 d, MACHERY-NAGEL) und einer Nutsche

(Haldenwanger) in Fest- und Flüssigphase getrennt. Das Produktpulver kann abschließend aus B-3 und F-3 entnommen werden. Die über die beiden vorgestellten Routen synthetisierten rGO-Derivate rGO_{TR} und rGO_{RST} werden in einem weiteren Schritt in einem Rohrofen (EHA 12/450B, CARBOLITE) nachreduziert. Dabei wird das rGO in einem Keramikschiffchen mit einer Temperaturrampe von 10 K min⁻¹ auf 700 °C erhitzt und für 2 Stunden in Argonatmosphäre (99,999 %, *Rießner Gase*) bei einem Volumenstrom von 12 Nl h⁻¹ ausgelagert.

Die vorgestellten Syntheserouten entsprechen modifizierten Varianten der in den Publikationen *“Effect of Water-Soluble CMC/SBR Binder Ratios on Si-rGO Composites using μ m- and nm-sized Silicon as Anode Material for Lithium-Ion Batteries”* und *“Impact of Functional Groups in Reduced Graphene Oxide Matrices for High Energy Anodes in Lithium-Ion Batteries”* vorgestellten Reduktionsverfahren.

4.1.1 Herstellung der Si/rGO-Bulkelektroden

Im Folgenden wird die Herstellung der in dieser Arbeit eingesetzten Si/rGO-Bulkelektroden beschrieben. Dabei wird zunächst die Synthese der unterschiedlichen Si/rGO-Komposite erläutert und anschließend auf die Herstellung der Elektroden mittels Rakelverfahren eingegangen.

Synthese der nm-Si/rGO und μ m-Si/rGO-Komposite

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Si/rGO-Bulkkomposite werden mittels Kugelmahlverfahren synthetisiert. Hierbei wird das zuvor beschriebene rGO_{TR} entweder mit Siliziumnanopartikeln (100nm, *Alfa Aesar*) oder mit Siliziummikropartikeln (CLM00001, *Wacker Chemie AG*) in einer Rührwerkskugelmühle (Simoloyer® CM01, *Zoz*) für 60 min bei einer Rotordrehzahl von 1500 min⁻¹ vermahlen. Für die Herstellung des μ m-Si/rGO-Komposits werden 7 g Si und 3 g rGO in einen PEEK-Mahlbehälter gegeben. Bei der Herstellung des nm-Si/rGO-Komposites werden aus Kostengründen nur 3,5 g Si und 1,5 g rGO verwendet. Daraus ergeben sich Massenverhältnisse (Kugeln zu Komposit) von 13:1 für μ m-Si/rGO und 25:1 für nm-Si/rGO. Die erhaltenen Komposite werden im Anschluss 30 min durch Vibrationssiebung (AS 200 digit cA, *Retsch*) in Partikelgrößenklassen kleiner und größer als 45 μ m fraktioniert. Als Aktivmaterial zur Herstellung der Si/rGO-Bulkelektroden wird nur die Fraktion einer Partikelgröße von kleiner 45 μ m verwendet.

Herstellung der Si/rGO-Bulkelektroden mittels Rakelverfahren

Die Herstellung der Bulkelektroden erfolgt unabhängig von der Zusammensetzung des Aktivmaterials für alle mittels Rakelverfahren applizierten Elektroden nach demselben Verfahrensablauf. Das Aktivmaterial wird gemeinsam mit einem Binder, deionisiertem Wasser und dem Leitfähigkeitsadditiv Acetylene Carbon Black (ACB) (B3591015, *Strem Chemicals*) zu einer Suspension verarbeitet. Als Bindermaterial wird Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC) (Substitutionsgrad = 0,7, MW 90.000, *Sigma-Aldrich*) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) (BM-400B, *ZEON*) im Verhältnis 1:1 verwendet. Die Elektrodentinte besteht somit aus dem Aktivmaterial, ACB, und dem Na-CMC/SBR-Binder in einem Verhältnis von 85:10:5 und wird unter Zugabe eines Massenanteils von 80 % Wasser in einem Planetenzentrifugalmischer (ARE-250 CE, *Thinky*) für 10 min bei 1600 min⁻¹ vermischt (je 5 min Misch- und Entschäumungsmodus). Die Tinte wird mittels Rakel (ZUA 2000, *Zehntner*) und Filmauftragsgerät (COATMASTER 509/MC-I, *Ericksen*) bei einer Nassfilmschichtdicke von 400 μ m und einer Rakelgeschwindigkeit von 5 mm s⁻¹ auf einer Kupferfolie (20 μ m, *Schlenk*) appliziert. Anschließend werden die Elektroden in einem Trockenschrank bei Raumtemperatur und an Luft für 24 h getrocknet.

4.1.2 Herstellung alternierender Si/C-Dünnschichtelektroden

Im Folgenden werden die verschiedenen Herstellungsverfahren zur Synthese von alternierenden Dünnschichtsystemen sowie deren Prozessführung und die daraus resultierenden Spezifikationen der Elektroden beschrieben. Hierbei dient die Sprühbeschichtung der Herstellung von partikulären, porösen, binderbasierten Schichten, wohingegen die Gasphasenabscheidung der Synthese von kontinuierlichen, dichten, binderfreien Schichten dient. In Abbildung 4.2 sind daher die maßgeblichen Unterschiede der in dieser Arbeit verglichenen Abscheideverfahren dargestellt.

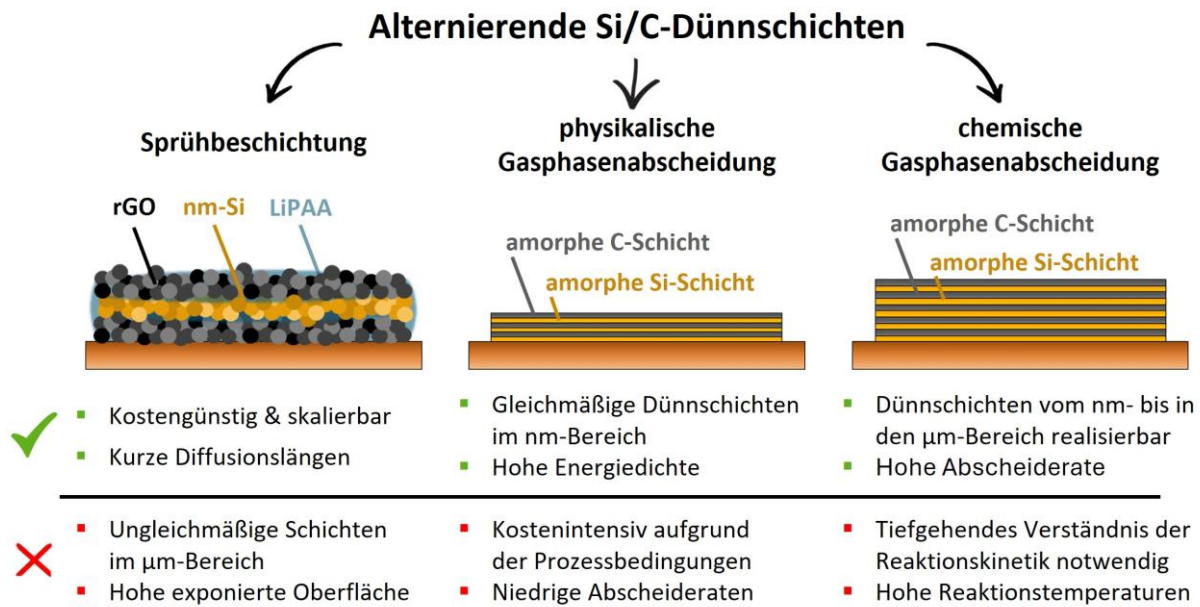


Abbildung 4.2: Vergleich der Herstellungsrouten für alternierende Silizium/Kohlenstoff-Dünnschichten mittels Sprühbeschichtung, PVD und CVD sowie deren schematisch dargestellter Einfluss auf Schichtmorphologie und Schichtdicke, inklusive der prozess- und produktspezifischen Vor- und Nachteile.

Wie aus Abbildung 4.2 hervorgeht, werden bei der Sprühbeschichtung nanoskalige Siliziumpartikel im Wechsel mit mikroskaligen rGO-Partikel auf das Kupfersubstrat aufgebracht. Dieses dient im hier vorliegenden Fall als Pufferschicht für die volumetrische Ausdehnung der Siliziumschichten. Die Nutzung partikulärer Systeme ist jedoch nur unter Verwendung von polymerhaltigen Bindersystemen wie LiPAA möglich. Im Vergleich zu den Gasphasenabscheidungen senkt dies sowohl die Leitfähigkeit der Elektrode als auch die gravimetrische Energiedichte. Die Sprühbeschichtung zeichnet sich darüber hinaus durch geringe Prozesskosten, eine einfache Skalierbarkeit und ein breites Materialspektrum aus. Weiterhin ermöglicht diese Prozessierung kurze Diffusionslängen innerhalb der porösen, binderhaltigen Schichtstruktur. Demgegenüber stehen eine begrenzte Kontrolle der Schichtdicke im niedrigen Mikrometerbereich und eine daraus resultierende erhöhte Inhomogenität der abgeschiedenen Schichten [160].

Die physikalische Gasphasenabscheidung erlaubt die Herstellung klar definierter, alternierender amorpher Kohlenstoff- und Siliziumschichten mit hoher Genauigkeit im Nanometerbereich [85–87]. Durch die hohe strukturelle Kontrolle können dichte und gleichmäßige Dünnschichten realisiert werden. Aus diesen Schichtparametern resultieren Elektroden mit gesteigerter gravimetrischer Energiedichte, zudem können aufgrund der kontinuierlichen zweidimensionalen Schichtarchitektur mechanisch induzierte Ausdehnungs- und Spannungsmechanismen gezielt beeinflusst werden. Einschränkend wirken sich jedoch die hohen Prozesskosten sowie die niedrigen Abscheideraten aus, die zu langen Herstellungszeiten führen. Daher eignen sich PVD-Elektroden vornehmlich zur Herstellung von Modellelektroden anhand derer systematisch

Struktur-Eigenschafts-Beziehung in Bezug auf elektrochemisch induzierte Degradationsmechanismen analysiert werden können. Ein weiteres Einsatzgebiet stellen in diesem Bereich Mikrobatterien mit geringer Schichtdicke, aber hoher Energiedichte dar [161]. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung werden ebenfalls alternierende, amorphe Si- und C-Schichten geringer Porosität abgeschieden, jedoch mittels gasförmiger Präkursoren wie Silan oder Acetylen. Mittels dieser Methode kann ein deutlich größerer Schichtdickenbereich bis hin zu einigen Mikrometern abgedeckt werden. Zudem ermöglicht das Verfahren hohe Abscheideraten und ist auf einen industriellen Maßstab skalierbar. Nachteile ergeben sich jedoch aus den erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen sowie dem Bedarf an einem detaillierten Verständnis der Reaktionskinetiken der einzelnen Abscheidereaktionen zur gezielten Schichtabscheidung. Eine deutlich komplexere Prozesssteuerung ist erforderlich.

Nassfilmapplikation der Si/rGO-Dünnschichten mittels Sprühbeschichtung

Für die Herstellung der Tinten werden zwei verschiedene Bindersysteme genutzt. Zum einen ist dies die analog zu den Bulkelektroden genutzte Kombination aus Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC) (Substitutionsgrad = 0,7, MW 90.000, *Sigma-Aldrich*) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) (BM-400B, *ZEON*) im Verhältnis 1:1. Zum anderen wird ein Bindersystem auf der Basis von präliithierter Polyacrylsäure (LiPAA) verwendet. Zur Herstellung des LiPAA-Binders wird eine wässrige Polyacrylsäurelösung mit einem Feststoffmassenanteil von 35 % (*Sigma Aldrich*) auf eine Lösung mit 10 % verdünnt. Anschließend wird diese mit Lithiumhydroxid (*Thermo Scientific*) substituiert, bis ein neutraler pH-Wert von 7 erreicht ist. Die Messung des pH-Werts erfolgt mittels der pH-Sonde SevenEasy (*Mettler-Toledo GmbH*).

Die rGO- und Si-haltigen Tinten werden aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößen und des daraus resultierenden unterschiedlichen Dispersionsverhaltens auf zwei verschiedene Arten hergestellt. Das Leitfähigkeitsadditiv ACB (B3591015, *Strem Chemicals*) wird der rGO-Tinte zugesetzt. Der Feststoffgehalt der unverarbeiteten Tinte hat bei rGO einen Massenanteil von 10 %. In der getrockneten Schicht stellt sich daraus resultierend ein Verhältnis zwischen rGO, ACB und Binder von 75:10:15 ein. Die Siliziumnanopartikel (100 nm, *Thermo Scientific*) werden in einer Lösung aus deionisiertem Wasser und Isopropanol (*VWR Chemicals*) in einem Verhältnis von 3:2 unter Verwendung einer Sonotrode (Sonifier W-450 D, *Branson Digital*) deagglomert. Die unterschiedlichen Bindersysteme werden nach der Deagglomeration der Dispersion hinzugefügt. Die Lösung wird anschließend für 10 Minuten in einem Ultraschallbad (P60 H, *Elma*) homogenisiert. Der Feststoffmassenanteil in der Siliziumtinte beträgt dabei 4 %. In der getrockneten Schicht stellt sich daraus resultierend ein Verhältnis zwischen Silizium und Binder von 75:25 ein.

Die auf diese Weise hergestellten Tinten werden anschließend abwechselnd auf einen Kupferstromkollektor (20 µm, H+S Präzisionsfolien GmbH) aufgetragen. Nach jedem Sprühvorgang wird der Kollektor gewogen, um eine gleichmäßige Elektrodenbeladung sicherzustellen. Der Sprühbeschichtungsprozess wird manuell mit einer Airbrush-Pistole (Airbrush 206430, *Conrad Electronic*) durchgeführt. Als Trägergas für die Aerosolbildung wird dabei Stickstoff verwendet.

Wie aus Abbildung 4.3 ersichtlich wird, strömt das Gas senkrecht zum Kupfersubstrat aus der Gasdüse über den Materialauslass und erzeugt einen Unterdruck, der die Tinte zur Düse zieht.

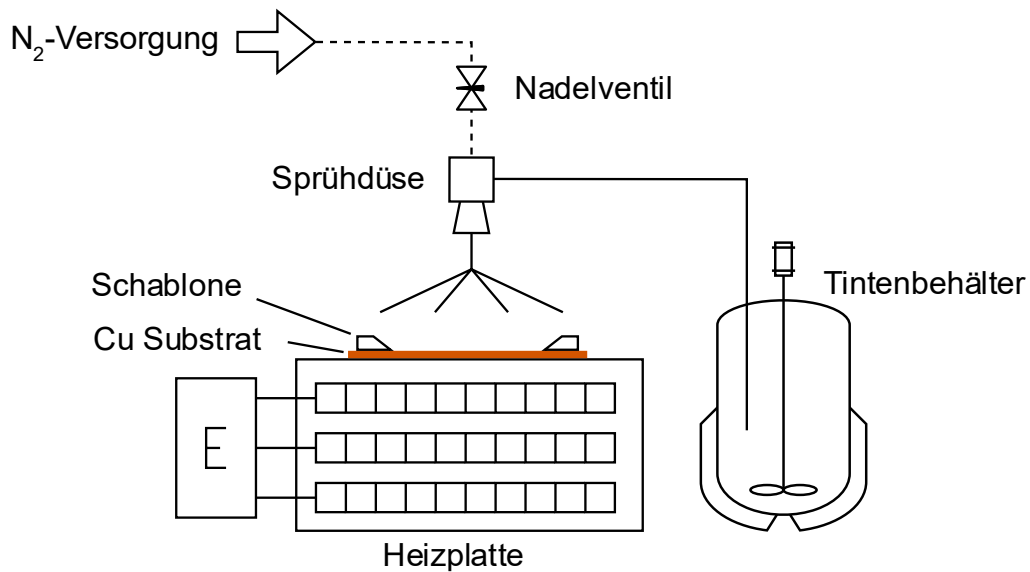


Abbildung 4.3: Vereinfachtes Fließschema des Sprühbeschichtungsprozesses.

In Abbildung 4.3 ist schematisch dargestellt, wie die Tinte durch den Gasstrom fein zerstäubt und als Aerosol auf das Substrat aufgebracht wird. Mit Hilfe einer Schablone aus Polytetrafluorethylen (PTFE) kann sichergestellt werden, dass ein definierter Bereich von 30 x 60 mm² besprüht wird. Die Airbrush-Pistole wird dabei mit einer Geschwindigkeit von 5 cm s⁻¹ über das Substrat bewegt, wodurch eine Abscheiderate von etwa 1 mg s⁻¹ für Silizium und 2 mg s⁻¹ für rGO erreicht werden. Die unterschiedlichen Abscheideraten der beiden Tinten lassen sich auf die unterschiedlichen Feststoffgehalte zurückführen. Um eine vollständige und schnelle Verdampfung des Lösungsmittels nach jedem Sprühvorgang und somit eine optimierte Prozessiergeschwindigkeit zu ermöglichen, wird Kupfersubstrat mittels einer Heizplatte (REC Heating Plate, VELP Scientifica) auf 70 °C erhitzt. Dennoch ist die Temperatur niedrig genug, um eine plötzliche Verdampfung zu vermeiden, die zu Rissen in der Elektrode führen würde. Die minimale Schichtdicke ist aufgrund des Versuchsaufbaus, der Partikelgröße der einzelnen Partikel und der Tatsache, dass für eine durchgehende Schicht mindestens 2 bis 3 Sprühschritte erforderlich sind, auf mindestens 1 µm begrenzt.

Filmapplikation der Si/C-Dünnschichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidung

Die Abscheidung der PVD-basierten Schichtsysteme erfolgt in einer industriellen Beschichtungsanlage (TT 300 K4, Firma H-O-T Härte- und Oberflächentechnik GmbH) am Lehrstuhl für Konstruktionstechnik der Friedrich-Alexander-Universität. Als Targetmaterialien werden ein siliziumdotiertes, polykristallines Target (99,999 %, Bond auf OFHC Cu-Trägerplatte, Avaluxe Internation), sowie ein Graphittarget (99,998 %, Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH) verwendet. Die eingesetzten Targets besitzen eine Abmessung von 170 mm Länge und 267,5 mm Breite. Die verwendeten Kupferfolien (20 µm, H+S Präzisionsfolien GmbH) werden vor der Beschichtung mit Isopropanol (VWR Chemicals) gereinigt und anschließend unter Stickstoff (99,999 %, Rießner Gase) getrocknet.

Nach dem Einbau in die Beschichtungsanlage wird die Prozesskammer auf einen Druck von mindestens 5,0 x 10⁻⁴ Pa evakuiert. Während des anschließenden, mehrstufigen Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozesses wird Argon (99,999 %, Rießner Gase) als Prozessgas verwendet. Vor der tatsächlichen Beschichtung der Substratoberfläche wird diese plasmagestützt vorbehandelt, um

Verunreinigungen zu entfernen und die Haftung der nachfolgenden Schichten zu verbessern. Diese Vorbehandlung besteht aus einem Ar⁺-Ionenätzschritt in einem Argonplasma über 900 s bei Raumtemperatur, einem Argonfluss von 500 cm³ min⁻¹ und einer Biasspannung von - 500 V (gepulst, bei 40 kHz 5 µs RRT). Anhand von Schichtdickenmessungen an abgeschiedenen Referenzproben wird die Abscheiderate angepasst und die Prozessführung entsprechend kalibriert, um die gewünschte Schichtdicke reproduzierbar einstellen zu können.

Die genauen Abscheideparameter der in dieser Arbeit diskutierten Elektroden sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Übersicht der mittels PVD hergestellten Si-, C- und Si/C-Schichtsysteme sowie der jeweils verwendeten Abscheideparameter.

Bezeichnung	Schichtparameter			Kathodenleistung		Abscheidedauer		
	Si nm	C nm	Abfolge -	C ₂ -Si kW	C ₄ -Graphit kW	t ₂ -Si s	t ₄ -Graphit s	Gesamtdauer min
1x C - 100 nm	0	100	C x1	0	1	0	4800	80
1x Si - 100 nm	100	0	Si x1	1	0	1200	0	20
1x Si - 1 µm	1000	0	Si x1	1	0	12000	0	200
1x Si/C - 50/100 nm	50	100	Si/C x1	1	1	600	4800	90
1x Si/C - 100/100 nm	100	100	Si/C x1	1	1	1200	4800	100
1x Si/C - 200/100 nm	200	100	Si/C x1	1	1	2400	4800	120
1x Si/C - 500/100 nm	500	100	Si/C x1	1	1	6000	4800	180
3x Si/C - 100/100 nm	100	100	Si/C x3	1	1	1200	4800	300
5x Si/C - 100/100 nm	100	100	Si/C x5	1	1	1200	4800	500

Dargestellt sind die nominalen Schichtdicken der Silizium- und Kohlenstofflagen, die Abfolge der Einzelabscheidungen, die eingestellten Kathodenleistungen für das Si- und Graphittarget, die jeweiligen Abscheidezeiten der Einzelschichten sowie die resultierende Gesamtdauer des Beschichtungsprozesses. Neben Einzelschichten aus Silizium oder Kohlenstoff sind auch mehrlagige Si/C-Schichtsysteme mit unterschiedlicher Siliziumschichtdicke und wiederholter Abscheideabfolge aufgeführt. Die in Tabelle 3 dargestellten Bezeichnungen der PVD-Schichten werden im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit zugleich als Bezeichnungen der daraus hergestellten Elektroden verwendet.

Filmapplikation der Si/C-Dünnschichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung

Zur zeitoptimierten Prozessierung alternierender Si/C-Dünnschichtsystemen auf Kupfersubstraten mittels chemischer Gasphasenabscheidung wird ein eigens konzipierter CVD-Reaktor verwendet. Ausgangspunkt ist die Realisierung einer Abscheidung unter alternierenden Gasströmen in inerter bzw. reduzierender Atmosphäre bei Abscheidetemperaturen von bis zu 600 °C. Aufgrund der gegebenen Prozessbedingungen ist der Reaktor aus hochlegiertem, temperaturbeständigem Stahl (Alloy 800 H) gefertigt. Die kompakte Bauweise des Reaktorsystems ermöglicht darüber hinaus die Überführung der Prozesskammer in eine mit Argon (99,999 %, *Rießner Gase*) gefüllte Glovebox (PBOXT2, JACOMEX), um so die Si/C-Dünnschichtsysteme unter inerten Bedingungen (O₂- und H₂O-Gehalt < 5 ppm) einschleusen und zu Elektroden weiterverarbeiten zu können.

Das in Abbildung 4.4 dargestellte Reaktorkonzept besitzt einen herausnehmbaren Probestisch aus Quarzglas, auf dem das jeweilige Substrat platziert wird, um einen einfachen und reproduzierbaren Probenwechsel zu gewährleisten.

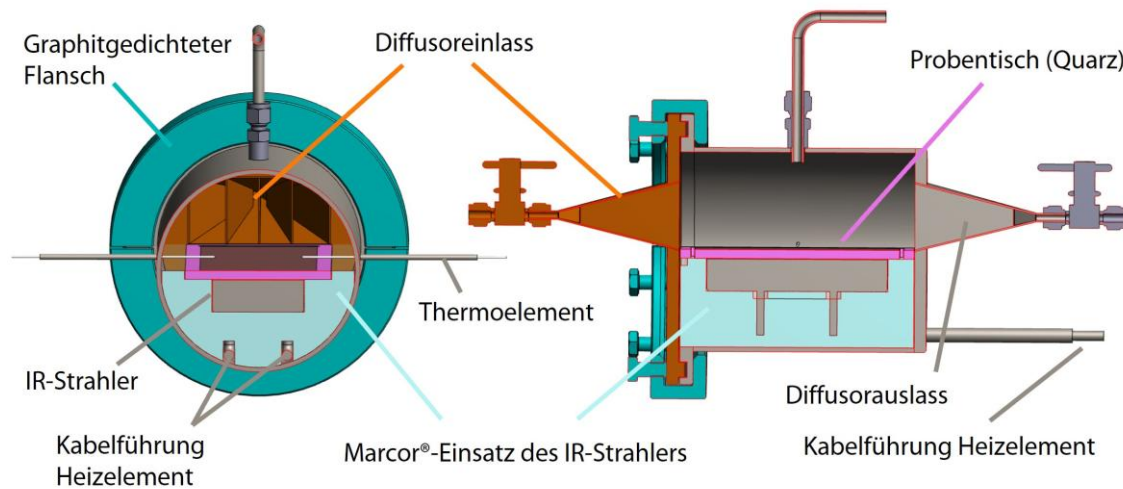


Abbildung 4.4: Drei-dimensionale Schnittdarstellung des CVD-Reaktors mit Beschriftung aller prozessrelevanten Bestandteile.

Um eine Unterströmung des Substrats zu vermeiden, werden die Substratfolien aus Kupfer (20 μm , *Wacker Chemie AG*) oder Graphit (160 μm , *RS PRO*) an allen Seiten um den Quarzprobestisch (Quarzglas, beidseitig poliert, *QSIL GmbH*) herumgefaltet. Durch eine Fräskante im Reaktoreinsatz (*Marcor®*) wird sichergestellt, dass der Probestisch mittig über dem IR-Heizelement (Heizelement Quarz 500 W, *RS PRO*) ausgerichtet ist. Zusätzlich wird die Folie beidseitig eingeschnitten, sodass die Positionierung der Thermoelemente (Typ K - 0,5 mm, *TC Mess- und Regeltechnik GmbH*) unterhalb der Folie möglich ist. Die Temperaturmessung erfolgt bewusst auf der Unterseite des Substrats, um das Strömungsprofil an der Oberseite der Folie nicht zu beeinflussen und damit eine möglichst homogene Anströmung während der Abscheidung sicherzustellen. Eine Graphitdichtung (*novaphit®, telle*) am zweigeteilten Anpressflansch (Alloy 800 H) dichtet dabei den Reaktor nach DIN EN 1514-1 ab. Um eine homogene Temperaturverteilung im Reaktor zu gewährleisten, wird dieser nach der Montage in einen zweiteiligen Isoliermantel eingesetzt und mit der zugehörigen Reaktorperipherie verbunden.

Diese umfasst die Gasversorgung, die Temperatur- sowie die Druckregelung des Systems und wird über eine hausintern programmierte Software (*WA-01, InVerTec*) gesteuert. Als Träger- und Spülgas wird zur Prozessierung Stickstoff verwendet. Die prozessrelevanten Präkursorgase zur Abscheidung von Kohlenstoff und Silizium sind Acetylen und Monosilan. Die Prozessführung erfolgt unter leichtem Überdruck. Abhängig vom eingestellten Gasstrom stellt sich im Reaktor ein Überdruck von etwa 2 bis 15 mbar ein. Um außerhalb explosiver Betriebsbereiche zu arbeiten und einen sicheren Anlagenbetrieb zu gewährleisten, wird eine Verdünnung des jeweiligen Prozessgases mit Trägergas im Verhältnis von 1:10 gewählt. Daraus ergeben sich ein Acetyलगasstrom von 0,015 NI min^{-1} sowie ein Silangasstrom von 0,15 NI min^{-1} . Durch diese Verdünnung wird nicht nur die Betriebssicherheit erhöht, sondern auch eine besser kontrollierbare Schichtbildung unterstützt. Die Prozessführung beginnt mit einer mehrfachen Gegendruckspülung, um Luftsauerstoff und Restfeuchte aus dem Reaktorsystem zu entfernen und eine definierte inerte Atmosphäre einzustellen. Daran schließt sich die Aufheizphase an, in der das Substrat auf die gewünschte Abscheidetemperatur (zwischen 300 °C und 600 °C) erhitzt wird, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat. Die Herstellung der alternierenden Schichtsysteme erfolgt anschließend durch sequenzielle Beaufschlagung des erhitzten Substrats mit den jeweiligen Reaktivgasen. Zunächst erfolgt eine Acetylenabscheidung, bei der eine

Kohlenstoffschicht auf dem Kupfersubstrat gebildet wird. Im Anschluss wird der Reaktor erneut mit Stickstoff gespült, bevor Silan eingeleitet wird und die Siliziumabscheidung beginnt. Durch die wiederholte Abfolge aus Zwischenspülung, Acetylenabscheidung, Zwischenspülung und Silanabscheidung können gezielt alternierende Si/C-Schichtsysteme aufgebaut werden.

4.2 Struktur- und Morphologieanalyse

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Partikelgrößenverteilungen der GO und rGO-Derivate sowie der nm- und μm -Si/rGO-Komposite werden mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) an einem Mastersizer 2000 (*Malvern Panalytical*) bestimmt. Zur Deagglomeration werden Tenside als Deagglomerationsmittel verwendet und die in einer Wasser/Ethanol-Mischung dispergierten Partikel vor der Messung mittels Ultraschall homogenisiert.

Lichtmikroskopie

Zur Untersuchung der Elektrodenoberflächen sowie der Elektrodenquerschnitte wird das Lichtmikroskop BX60M (*Olympus*) verwendet. Zur Herstellung der mittels Lichtmikroskopie analysierten Querschliffe werden die Proben zuvor in Epoxidharz unter Verwendung des Härters Triethyleneteramin (*Struers*) eingebettet. Hierzu wird ein Harz-Härter-Gemisch im Massenverhältnis 25:3 angerührt, in eine Vorrichtung mit der zu untersuchenden Probe darin eingegossen und über Nacht bei Raumtemperatur ausgehärtet. Die eingebetteten Proben werden anschließend am Schleif- und Poliergerät Sct RotoPol-31 (*Struers*) geschliffen und poliert. Das Schleifen erfolgt mit SiC-Schleifpapier (*Struers*) der Körnungen 180, 320, 500, 1000 und 2000. Das Polieren erfolgt mit einer Polierscheibe und einer 1 μm Diamantsuspension (*Struers*).

N₂-Physisorption (BET)

Zur Charakterisierung der spezifischen Oberflächen kohlenstoff- und siliziumhaltiger Edukt- sowie Produktpartikel und Composite werden Stickstoff-Physisorptionsmessungen bei $T = 77\text{ K}$ vorgenommen. Im Rahmen dieser Arbeit werden dabei die Messgeräte ASAP 2010 (*Micromeritics*) und Belsorp Mini X (*Microtrac*) verwendet. Alle Proben werden vor der Messung bei 80 °C unter Vakuum ($p < 10^{-5}\text{ bar}$) für mindestens zwölf Stunden ausgeheizt. Die Auswertung der Adsorptions- und Desorptionsisothermen hinsichtlich der spezifischen Oberflächen findet nach der Theorie von Brunauer, Emmet und Teller (BET) statt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) & Fokussierter Ionenstrahl – Rasterelektronenmikroskopie (FIB-REM)

Zur Untersuchung der Morphologie der Edukte, Composite, Filmelektroden sowie der Elektrodenoberflächen und der Elektrodenquerschnitte wurden die Rasterelektronenmikroskope Zeiss ULTRA-Plus (*Carl Zeiss AG*) des Bayerischen Polymerinstituts (BPI), Zeiss Ultra 55 (*Carl Zeiss AG*) der Firma Wacker Chemie AG verwendet. Um die Leitfähigkeit von Proben mit geringer Elektronenleitfähigkeit zu verbessern, werden diese mit Kohlenstoff im Sputtergerät SCD 004 (*Balzers Union*) beschichtet. Die bei der Analyse verwendete Beschleunigungsspannung sowie Vergrößerung sind in den jeweiligen Bildunterschriften angegeben. Zur Betrachtung der Querschliffe werden die eingebetteten Elektroden verwendet, die analog zu den Querschliffen der lichtmikroskopischen Analysen präpariert werden. Zur Charakterisierung der Silizium- und Kohlenstoffschichten werden die Elektroden mittels REM und fokussiertem Ionenstrahl (*Focused Ion Beam*, FIB) an einem Zeiss Crossbeam 340 Gallium-FIB/REM (*Carl Zeiss AG*) und einem Helios NanoLab600i-FIB/REM, (*Thermo Fisher*) analysiert. Die der Schichtdicken Auswertung von mittels CVD hergestellter Dünnschichten werden mit Fiji (ImageJ 1.52p) durchgeführt [162].

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Untersuchung der kristallinen Fernordnung sowie der vorliegenden Kristallstrukturen der Pulverproben und Elektroden werden diese mit den Geräten X'Pert-MPD Typ PW3040/00 (*Philips Analytical*) und D8 DISCOVER (Bruker) untersucht. Die Diffraktogramme werden bei Raumtemperatur mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) im Winkelbereich zwischen 10 ° und 90 ° (2 θ) aufgezeichnet (X'Pert-MPD Typ PW3040/00: Schrittweite: 0,02 °, Geschwindigkeit: 10s; D8 DISCOVER: Schrittweite: 0,02 °, Geschwindigkeit: 0,5 s). Die Auswertung erfolgt mittels der Software X'Pert HighScore Plus 4.8 (*PANalytical*). Die Zuordnung der detektierten Beugungsreflexe zu den kristallinen Phasen erfolgt anhand eines Abgleichs mit der Datenbank PDF5+ (2024) sowie mit referenzierter Fachliteratur.

4.3 Probenzusammensetzung und Bindungsformen

Organische Elementaranalyse (CHNS-O)

Zur Ermittlung der Elementgehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in den verwendeten Kohlenstoffmatrizen GO, rGO und ACB wird der Elementanalysator EA 3000 (*HEKAtech*) verwendet. Das Messprinzip nutzt die katalytische Totaloxidation mittels Wolframtrioxid-Katalysator in einem Sauerstoffstrom bei > 900°C. Hierbei werden die Probenbestandteile zu CO₂, H₂O, SO₂ und NO_x umgesetzt, die Stickoxide werden weiter zu N₂ reduziert. Der Produktgasstrom kann mittels Gaschromatographie aufgetrennt und via Wärmeleitfähigkeitsdetektor bis zu einer Detektionsgrenze von 500 ppm quantitativ analysiert werden. Beim Einsatz organischer Proben kann der Sauerstoffgehalt zudem aus der Differenz zwischen der Summe der bestimmten Elementgehalte und der Gesamtmasse ermittelt werden. Zur Probenpräparation werden die Pulverproben vor der Messung für zwölf Stunden bei 80 °C ausgeheizt.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur Ermittlung der Elementverteilung in den Querschnitten der Si/rGO- und Si/C-Dünnschichtelektroden sowie zur qualitativen Bewertung der Partikelverteilung in den Si/rGO-Bulkkompositen wird die Energiedispersive Röntgenspektroskopie genutzt. Hierbei wird in Kombination mit dem Rasterelektronenmikroskop *Zeiss ULTRA-Plus* (*Carl Zeiss AG*) des BPI der UltraDry-EDX-Detektor NS7 (*Thermo Fisher Scientific*) verwendet. Die bei der Analyse verwendete Beschleunigungsspannung sowie Vergrößerung sind hierzu in den jeweiligen Abbildungsbeschriftungen angegeben.

Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Zur qualitativen und quantitativen Analyse der asymmetrischen Schwingungen von Molekülbindungen wird das Spektrometer Tensor 27 (*Bruker*) verwendet. Diese Schwingung entspricht dabei der Nettoveränderung der Dipolmomente in den zu untersuchenden Materialien. Dabei wird für die Messung der kohlenstoffhaltigen Aktivmaterialien und Elektroden eine Platinum-ATR-Messbrücke (*Bruker*) verwendet, um die abgeschwächte Totalreflexion zu ermitteln. Dadurch kann die Abnahme der sauerstoffhaltigen Molekülbindungen quantifiziert und deren Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Aktivmaterialien analysiert werden. Vor der ATR-FT-IR-Analyse werden die Proben für mindestens zwölf Stunden bei 80 °C getrocknet.

Thermisch-Gravimetrische Analyse (TGA)

Mittels der thermogravimetrischen Analyse kann die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur und der Reaktionsatmosphäre bestimmt werden. Unter Verwendung einer STA 449F5 (*Netzsch*)

werden thermogravimetrische Untersuchungen in Argonatmosphäre (99,999 %, *Rießner Gase*), synthetischer Luft (99,999 %, *Rießner Gase*), Stickstoff (99,999 %, *Rießner Gase*) und mit 10 % gasförmigem Wasser beaufschlagtem Stickstoff (99,999 %, *Rießner Gase*), bei Heizraten von 2 K min^{-1} und 5 K min^{-1} durchgeführt. Während die Proben einem zuvor definierten Temperaturprofil ausgesetzt werden, wird die Masse kontinuierlich aufgezeichnet. Der Heizprozess gliedert sich in drei Segmente, bei dem die Proben zunächst auf 80 °C aufgeheizt und anschließend über eine Dauer von zwei Stunden getrocknet werden. So kann sichergestellt werden, dass die Probe zu Beginn der eigentlichen Analyse vollständig wasserfrei vorliegt und der Gewichtsverlust der nachfolgenden Messung so nicht verzerrt wird. Die tatsächliche Analyse beginnt mit dem dritten Segment, indem die Probe mit einer Rate von 2 K min^{-1} bzw. 5 K min^{-1} auf 1100 °C aufgeheizt wird. Der so entstehende Stoffstrom wird in einem Äolos QMS 403 C-Massenspektrometer (*Netzsch*) analysiert. Ziel ist es, die Prozesse während der thermischen Reduktion zu identifizieren und diesen spezifische Temperaturbereiche zuzuordnen.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Analyse der Pulverproben und Elektroden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie werden zwei verschiedene Spektrometer verwendet. Um die rGO-Materialien zu untersuchen, wird das Gerät SPECS PHOIBOS 100 (*SPECS Surface Nano Analysis*) verwendet. Die Proben im Zusammenhang mit den Si/rGO-Dünnschichtelektroden werden hingegen mit dem Gerät PHI VersaProbe III (*Physical Electronic*) des Bayerischen Polymerinstituts analysiert. Beide Spektrometer sind mit einer Al-K_α -Quelle ($1486,6 \text{ eV}$) ausgestattet. Die Proben werden zur Messung bei Ultrahochvakuum ($p \approx 10^{-9}$) in die (UHV)-XPS-Kammer geschleust. Diese werden mit einer Schrittweite von $0,05 \text{ eV}$, einer Verweilzeit von $0,1 \text{ s}$ und einer Durchlassenergie von 10 eV bei 90 kV bzw. 2200 kV Vorspannung und Detektorspannung aufgenommen. Die Oberflächenstruktur wird anhand der C 1s-, O 1s- und Si 2p-Kanten untersucht, wobei die Ergebnisse von der Anwesenheit des jeweiligen Elements abhängen. Die XPS-Untersuchungen wurden mit der neuesten Version der Auswertungssoftware fityk (v1.3.1) durchgeführt [163]. Vor der Anpassung wurde das C 1s-Signal zur Ladungskorrektur der Rohdaten auf $284,8 \text{ eV}$ festgelegt.

4.4 Elektrochemische Charakterisierung

In diesem Abschnitt werden die im Rahmen der Arbeit verwendeten elektrochemischen Methoden zur Charakterisierung der Elektrodenaktivmaterialien im Einzelnen erläutert. Das wichtigste und zentrale Charakterisierungsverfahren stellt dabei die galvanostatische Zyklisierung (engl. *galvanostatic cycling*, GSC) dar. Aus dieser können sowohl die spezifischen Kapazitäten als auch die differentielle spezifische Kapazitätsanalyse abgeleitet werden. Weiterhin werden die Elektroden mittels galvanostatischer, elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) und galvanostatischer intermittierender Titrationstechnik (GITT) untersucht. Vor der elektrochemischen Analyse wird die mechanische Stabilität der Elektroden gegenüber Abzug und Biegung bestimmt. Die zur elektrochemischen Charakterisierung eingesetzten Potentiostaten sind CTS Lab (*BaSyTec*), VMP 3 (*Biologic*), Reference 600 und Reference 3000 (*Gamry*).

Haftfestigkeit

Zur Bestimmung der Haftabzugsfestigkeit wird das Haftzugprüfgerät PosiTest AT-A (*mtv messtechnik oHG*) verwendet. Die Elektroden werden zunächst mit einem Zweikomponentenkleber (Epoxid-Klebstoff EA9466, *Loctite*) flächig auf einem Aluminiumsubstrat verklebt, da die dünne Kupferfolie unter der mechanischen Belastung verbiegen würde. Anschließend werden auf der Elektrode die Testdollys aufgeklebt. Zur

vollständigen Aushärtung des Klebers werden die Elektroden für eine Stunde bei 115 °C in einem Trockenschrank ausgelagert. Danach wird der Dolly mit einem Durchmesser von 10 mm, bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 1 MPa s^{-1} abgezogen und die dabei benötigte Spannung gemessen. Auf diese Weise können die Materialien hinsichtlich ihrer Haftfestigkeit auf dem Substrat ermittelt werden. Neben der quantitativen Bestimmung der maximalen Zuglast kann zudem bestimmt werden, ob es sich um ein Kohäsionsversagen innerhalb der Schicht, ein Adhäsionsversagen zwischen den Schichten bzw. am Kollektor oder ein Mischversagen beider Phänomene handelt.

Zylindrische Dornbiegeprüfung

Zur Untersuchung der Flexibilität der Filmelektroden hinsichtlich Rissbildung und Delamination der Beschichtung vom Kupferableiter bei einer Biegebelastung dient die zylindrische Dornbiegeprüfung. Hierzu werden die Elektroden in einen zylindrischen Dornbiegeprüfer (ZCY 2400, *Zehntner*) eingespannt und über Dorne mit abnehmendem Durchmesser zwischen 32 mm und 2 mm gebogen. Der Biegeradius beträgt dabei immer 180°. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Biegestelle werden dabei herangezogen, um das Auftreten von Rissbildung zu analysieren.

Zellaufbau und Zellchemie

Alle in dieser Arbeit verwendeten Elektrodentypen werden unabhängig vom Herstellungsverfahren oder dem angewendeten elektrochemischen Testplan auf dieselbe Art und Weise für die Analyse vorbereitet. Vor dem Aufbau der Batteriezelle werden aus den Elektrodensheets mit dem Präzisionselektrodenschneider *El-Cut (El Cell)* die Testelektroden mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt, gewogen und bei 80 °C für mindestens zwölf Stunden in Argonatmosphäre (99,999 %, *Rießner Gase*) im Rohrofen getrocknet. Anschließend werden die Testelektroden in eine mit Argon (99,999 %, *Rießner Gase*) gefüllte Glovebox (*PBOXT2, JACOMEX*) eingeschleust (O_2 - und H_2O -Gehalt < 5 ppm) und im Halbzellenaufbau vom Typ Knopfzelle zu Testbatterien zusammengebaut. In Abbildung 4.5 ist der Aufbau der Testzelle in Form einer Explosionszeichnung dargestellt.

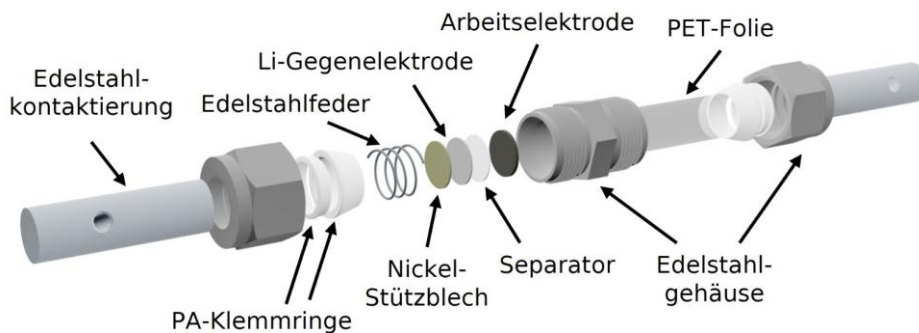


Abbildung 4.5: Aufbau der Knopfzelle aus Swagelok®-Elementen sowie Beschriftung aller relevanten Bauteile.

Wie aus der Explosionszeichnung in Abbildung 4.5 ersichtlich wird, handelt es sich beim verwendeten Zelltyp um eine selbstentwickelte Testzelle, die in Anlehnung an das Knopfzellformat aus wiederverwendbaren Verschraubern der Firma *Swagelok®* besteht und daher ihren Namen hat. Der tatsächliche Batteriestapel besteht dabei aus einer Testelektrode, einem Separator aus Glasmikrofaser (Whatman GF/C, $d = 12,5 \text{ mm}$, $h = 125 \text{ }\mu\text{m}$, *Sigma Aldrich*) und einer Gegenelektrode aus Lithiummetall ($d = 12 \text{ mm}$, $h = 600 \text{ }\mu\text{m}$, *Alfa Aesar* oder *Goodfellow GmbH*). Der Stapel wird gegen das Gehäuse mit Hilfe einer PET-Folie (45 mm x 20 mm, *Goodfellow GmbH*) an der Innenwand des Gehäuses isoliert. Auf Seiten der Gegenelektrode aus Lithium wird

ein Nickelblech ($d = 12 \text{ mm}$, $h = 500 \text{ }\mu\text{m}$, *HMW Hauner*) und eine Edelstahl-Feder (1.4310, *Gutekunst Federn*) eingebracht, um einen konstanten Anpressdruck auf den Zellstapel von etwa $0,05 \text{ MPa}$ zu gewährleisten. Im Rahmen der Arbeit werden zwei verschiedene Elektrolyte ($150 \text{ }\mu\text{l}$) verwendet, wobei das Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) immer in 1 molarer Konzentration vorliegt. Zum einen wird eine Mischung aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) im Volumenverhältnis $1:1$ (SelectityleTM LP 30, *BASF*), zum anderen eine Mischung aus Fluorethylcarbonat (FEC) und Diethylcarbonat (DEC) im Volumenverhältnis $1:4$ (*E-Lyte Innovations*) verwendet. Die Zelle wird mit PA-Klemmringsen (*Swagelok*®) abgedichtet und kann über die Edelstahlstößel (1.4310, $d = 12 \text{ mm}$) kontaktiert werden.

Galvanostatische Zyklierung

Alle Batteriezellen werden erst nach einer Ruhezeit von 24 h zyklert, um eine gleichmäßige Verteilung des Elektrolyten zu gewährleisten. Da es sich bei allen im Rahmen der Arbeit vorgestellten Ergebnissen um Messungen von Anodenmaterialien gegen metallisches Lithium handelt, wird von einer Halbzellmessung gesprochen. Dabei entspricht der Lithiierungsschritt des Anodenaktivmaterials dem Entladen und die Delithiierung der Ladung. Die Testprotokolle variieren je nach eingesetztem Aktivmaterial bzw. Elektrodentyp. Grundsätzlich werden alle Zellen zunächst für ein bis zehn Zyklen formiert, anschließend für 40 bis 50 Zyklen bei einer C-Rate von $0,1 \text{ C}$ zyklert und dann einer C-Raten Variation für jeweils fünf Zyklen bei einer C-Rate von $0,2 \text{ C}$, $0,5 \text{ C}$, 1 C und abschließend wieder $0,1 \text{ C}$ unterzogen. Einige Zellen werden anschließend für weitere 50 Zyklen zyklert, um die Degradationsentwicklung über einen verlängerten Zeitraum weiter zu analysieren. Die Abbruchspannung der Entladereaktion liegt bei $0,01 \text{ V vs. Li/Li}^+$ und die Abbruchspannung der Ladereaktion liegt bei $1,5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ für alle Versuche, die eine vollständige Ausnutzung des Aktivmaterials vorsehen. Soll nur ein Teil des Aktivmaterials genutzt werden, so wird die Ent-/Ladeabbruchspannung nicht über das Spannungsabbruchkriterium definiert, sondern über die Menge an Ladungsträgern, die ge- oder entladen werden.

Um die vollständige Lithiierung des Aktivmaterials zu gewährleisten, wird in einigen Protokollen im ersten Entladezyklus ein CC-CV-Schritt (*constant current – constant voltage*) eingefügt. Dies ist in der Bildunterschrift vermerkt. Wird hierbei die Abbruchspannung von $0,01 \text{ V vs. Li/Li}^+$ erreicht, so wechselt der Potentiostat auf eine konstante Spannung von $0,01 \text{ V vs. Li/Li}^+$ und der Strom sinkt mit zunehmender Ladung des Aktivmaterials immer weiter ab, bis er ein Abbruchkriterium von weniger als 5% des ursprünglichen CC-Stroms unterschreitet. Anschließend wird wieder in den galvanostatischen Modus gewechselt. Mit Hilfe der galvanostatischen Charakterisierung kann so die massenspezifische De-/Lithiierungskapazität der Aktivmaterialien nach Gleichung 3.12 in Abhängigkeit der jeweiligen Ent-/Laderate bestimmt werden.

Differentielle Kapazitätsanalyse (dq/dU)

Auf Basis der mittels galvanostatischer Zyklierung ermittelten Daten kann mit Hilfe der differentiellen Betrachtung der Kapazitätsänderung pro Spannungsschritt (dq/dU) eine Aussage über das spannungsabhängige De-/Lithiierungsverhalten der Elektroden getroffen werden. Die Aussagekraft dieser Auswertemethode entspricht der einer Cyclovoltammetrie, mit dem entscheidenden Unterschied, dass die hier verwendeten Daten aus Experimenten mit konstantem Ent-/Ladestrom abgeleitet werden können. Die auf diese Weise gewonnenen Daten entstehen somit unter Zyklierbedingungen, die den realen Betriebsbedingungen von Batterien entsprechen. Sie werden nicht wie bei CV-Messungen durch eine aufgeprägte Spannung beeinflusst. Darüber hinaus lassen sich diese Daten unmittelbar aus den Ergebnissen

der galvanostatischen Zyklierung ableiten, sodass keine zusätzlichen elektrochemischen Untersuchungen erforderlich sind.

Die Auswertung der differentiellen Kapazitätsanalyse ist jedoch anspruchsvoll, da die numerische Differentiation der Messdaten aufgrund nichtlinearer Spannungsinkremente und kleiner Spannungsschwankungen zu einer deutlichen Verstärkung des Messrauschens führen kann. Zur Reduktion dieser Artefakte werden die Daten mithilfe einer selbst entwickelten Auswerteroutine geglättet, die auf einem Glättungsansatz auf Basis der semi-impliziten Crank-Nicolson-Methode beruht [48].

Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (GITT)

Zur Ermittlung der Festphasendiffusion der Lithium-Ionen im Aktivmaterial wird die galvanostatisch intermittierende Titrationstechnik angewendet. Dabei wird eine zuvor im Ruhezustand befindliche Halbzelle einem kurzen Strompuls ausgesetzt. Eine Darstellung des aufgeprägten Stroms und der resultierenden Spannung während dieses Messverfahrens ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

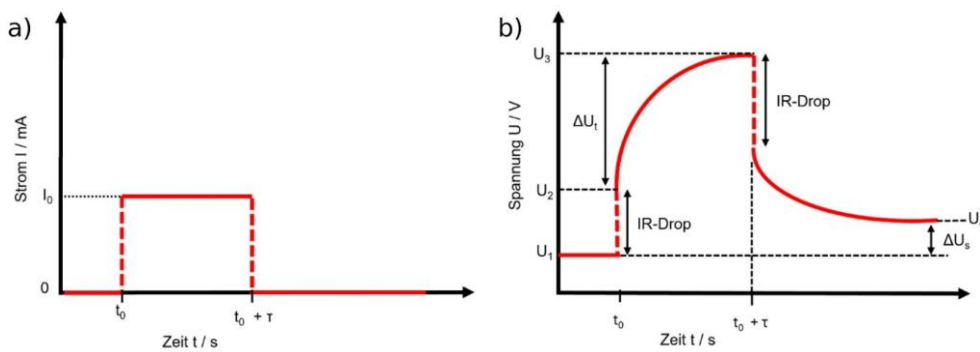


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung eines a) konstanten Strompulses I_0 , der für die Zeit τ zum Zeitpunkt t_0 angelegt wird, wodurch die b) resultierende Spannungsänderung auftritt, die einen einzelnen galvanostatischen Titrationschritt während der GITT beschreibt, eigene Darstellung nach [164].

Die auftretende Spannungsänderung setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, dem IR-Drop, der als konstant betrachtet wird, sowie einem zusätzlichen Beitrag, der durch die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten im Aktivmaterial hervorgerufen wird. Dabei sind U_1 und U_4 die Gleichgewichtsspannungen, die sich vor und nach dem Strompuls und der jeweiligen Relaxationszeit einstellen. Die Spannung nach dem IR-Drop wird als U_2 bezeichnet und U_3 ist die Spannung, die durch die Ionendiffusion hervorgerufen wird.

Auf Basis des zweiten Fick'schen Gesetzes unter der Annahme einer eindimensionalen Fick'schen Diffusion und unter Vernachlässigung der Reaktionskinetik kann der Diffusionskoeffizient aus dem zeitlichen Verlauf der Spannung U sowie der Materiallithiierung δ bestimmt werden.

$$D_{GITT} = \frac{4}{\pi} \cdot \left(\frac{V_m}{A \cdot F \cdot z} \right)^2 \cdot \left(\frac{I_0 \cdot \frac{dU}{d\delta}}{\frac{dU}{d\sqrt{t}}} \right)^2 \quad \text{Gl. (4.1)}$$

Hierbei beschreibt V_m das molare Volumen des Elektrodenmaterials, A die aktive Elektrodenoberfläche, I_0 beschreibt den Impulsstrom, während $dU d\delta^{-1}$ die lokale Steigung der OCV-Kurve und $dU d\delta^{-0,5}$ die Ableitung der gemessenen Spannung nach der Wurzel der Zeit darstellt. Unter Einbezug weiterer

Vereinfachungen kann die elektrochemische Diffusionskinetik anhand der folgenden, von Weppner und Huggins veröffentlichten vereinfachten Gleichung dargestellt werden [165]:

$$D_{GITT} = \frac{4 \cdot l^2}{\pi \cdot \tau} \cdot \left(\frac{\Delta U_s}{\Delta U_t} \right)^2 \quad \text{Gl. (4.2)}$$

In diesem Zusammenhang wird l als charakteristische Diffusionslänge definiert, während τ die Dauer des konstanten Strompulses angibt. Der Term ΔU_s dient der Quantifizierung der Differenz zwischen den Gleichgewichtspotentialen vor und nach dem Puls und ΔU_t steht für die Potentialänderung, die beim Anlegen des Prüfstroms auftritt und durch den ohmschen Potentialabfall korrigiert ist. Die Gleichung gilt innerhalb sehr kleiner Zeitbereiche, in denen die Diffusionszeitkonstante τ sehr viel kleiner ist als der Quotient aus der quadrierten Diffusionslänge l und dem Diffusionskoeffizienten D [164–166].

In der praktischen Anwendung beeinflusst die Wahl der Pulsdauer und der Relaxationszeit die Genauigkeit der GITT-Analyse. Wenn die Pulsdauer zu lang ist, können Konzentrationspolarisationen entstehen, die die Diffusionsanalyse verfälschen. Bei einer zu kurzen Pulsdauer können sich Ionen nur bis zur Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Anode bewegen, aber nicht ins Anodenmaterial diffundieren. Dadurch ist der Spannungsanstieg auf die Ladung an der Grenzfläche und die Doppelschichtkapazität an dieser zurückzuführen. Bei einer zu lang gewählten Relaxationszeit können Nebenreaktionen und Selbstentladung ablaufen, was ebenfalls zur Verzerrung des Ergebnisses führen kann. Ist diese zu kurz gewählt wird, sind Überpotentiale noch nicht vollständig abgebaut und der Spannungsanstieg wird überschätzt. Der Diffusionskoeffizient kann auch mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie bestimmt werden. Dabei wird die Warburg-Impedanz im niederfrequenten Bereich analysiert. Aus dem Zusammenhang zwischen der Impedanz und der Wurzel der Frequenz lässt sich aus dem Warburg-Koeffizienten der Diffusionskoeffizient ableiten.

Galvanostatische Elektrochemische Impedanzspektroskopie (GEIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie stellt eine nicht-destruktive Messmethode dar, mit Hilfe derer Aussagen über die frequenzabhängigen Transportprozesse in elektrochemischen Zellen wie beispielsweise Zellinnenwiderstände, Ladungstransferwiderstände oder Diffusionslimitierungen getroffen werden können.

Bei der galvanostatischen Variante dieser Messung ist das aufgegebene Signal ein sinusförmiger Strom i . Die daraus resultierende Spannungsantwort u ist dabei um den Phasenwinkel Φ verschoben. Die beiden Kenngrößen können dabei wie folgt definiert werden:

$$i = I_0 \cdot \sin \omega t \quad \text{Gl. (4.3)}$$

$$u = U_0 \cdot \sin(\omega t + \Phi) \quad \text{Gl. (4.4)}$$

Hierbei stellen I_0 und U_0 die Amplituden der jeweiligen von der Frequenz ω abhängigen Sinusschwingung dar. Über die verallgemeinerte Form des ohmschen Gesetzes kann der Zusammenhang zwischen Wechselstrom und -spannung über die Impedanz definiert werden, die aus einem realen und einem imaginären Anteil besteht, wie in Gleichung 4.5 beschrieben wird.

$$Z(\omega) = \frac{U_0 \cdot \sin(\omega t + \Phi)}{I_0 \cdot \sin \omega t} = \frac{U_0(\omega)}{I_0(\omega)} \cdot e^{j \cdot \Phi} = Z_{Re} - j \cdot Z_{Im} \quad \text{Gl. (4.5)}$$

Hierbei beschreibt Z_{Re} den resistiven, realen Anteil der Impedanz, der im einfachsten Fall durch einen reinen Widerstand dargestellt werden kann, und Z_{Im} den kapazitiven, komplexen Anteil der Impedanz, der durch einen Kondensator dargestellt wird. Die beiden Anteile der Impedanz werden in einem Nyquist-Plot gegeneinander aufgetragen, um Aussagen über frequenzabhängige, elektrochemische Prozesse in der Zelle zu treffen. Ein für diese Messmethode idealer Nyquist-Plot ist in Zusammenhang mit dem zugehörigen Ersatzschaltbild einer Halbzellmessung einer Lithium-Ionen-Batterie in Abbildung 4.7 dargestellt.

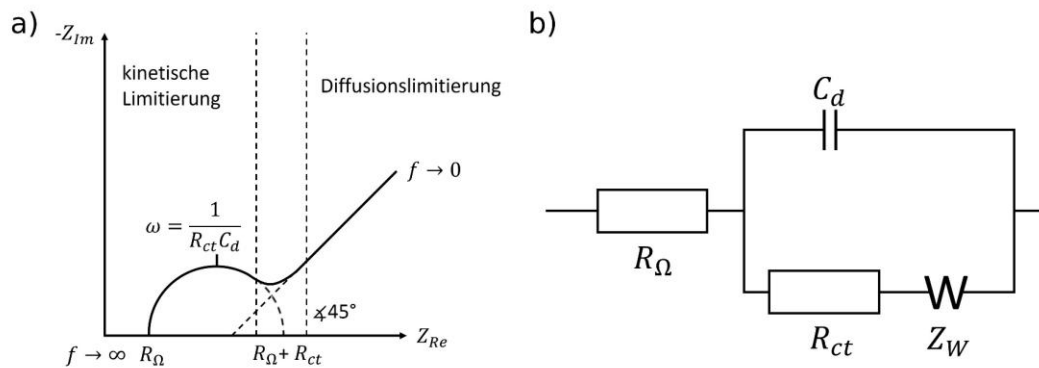


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung eines a) idealen Nyquist-Plots und des dazugehörigen b) Ersatzschaltbildes einer Lithium-Ionen-Halbzelle, eigene Darstellung nach [167,168].

Um quantitative Aussagen über die in Abbildung 4.7 a dargestellten Kenngrößen treffen zu können, ist die Modellierung dieser Messung mit einem wie in Abbildung 4.7 b dargestellten elektrischen Ersatzschaltbild notwendig. Für hohe Frequenzen, wie in Abbildung 4.7 a mit $f \rightarrow \infty$ angedeutet, sind Diffusionslimitierungen vernachlässigbar. Daher kann der Schnittpunkt mit der x-Achse als realer Innenwiderstand der Zelle R_{Ω} interpretiert werden. Die Doppelschichtaufladung an der Elektrodengrenzfläche, entspricht hingegen einer Kapazität C_d , die sich im Nyquist-Plot als eine Gerade parallel zur y-Achse darstellen lässt und einen negativen Imaginärteil besitzt. In Parallelschaltung mit dem kapazitiven Ladungstransferwiderstand R_{ct} ergibt sich der in Abbildung 4.7 a dargestellte Halbkreis, der im Ersatzschaltbild als RC-Glied dargestellt werden kann. Für nicht perfekte Kondensatoren, also Elemente die sich nicht in einem RC-Glied als perfekte Halbkreise darstellen lassen, werden für die Modellierung RCPE-Glieder verwendet. CPE beschreibt ein *Constant Phase Element*, das einen imperfekten Kondensator darstellt. Diese Abweichung kann durch eine Potenz in Form des Phasenwinkels modelliert werden. Aufgrund der bei niedrigeren Frequenzen eintretenden Diffusionslimitierung bildet sich eine Mischform im Übergangsbereich zwischen kinetischer und Diffusionslimitierung aus. Bei einem Phasenwinkel von $\Phi = 45^\circ$ ist das passende Element im Ersatzschaltbild eine Reihenschaltung von frequenzabhängigem Kondensator und einem kapazitiven Widerstand, die sogenannte Warburg-Impedanz (eine Spezialform des RCPE), über die auch der Diffusionskoeffizient ermittelt werden kann [167–169].

Die GEIS-Spektren der hier vorliegenden Arbeit werden mit einem Reference 600/3000 (*Gamry Instruments*) in einem Frequenzbereich zwischen 0,1 und 10^6 Hz bei einer Stromstärke von 0,1 mA aufgezeichnet. Darüber hinaus kann mittels EIS auch die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Pulverschüttungen oder Elektroden ermittelt werden. Hierbei kann in der Nyquist-Darstellung ein (theoretisch) frequenzunabhängiger realer Innenwiderstand abgelesen werden, der auf Querschnittsfläche und (Schütt-) Höhe bezogen wird.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse sowie deren Diskussion sind in vier Unterkapitel unterteilt. Diese werden hinsichtlich der Herstellungsmethoden, Morphologie und Zusammensetzung der Elektroden unterschieden. Im ersten Kapitel stehen die Synthese der Kohlenstoffmatrix mittels verschiedener Reduktionsmethoden und die Charakterisierung der entstandenen Produkte im Vordergrund. Weiterhin werden im zweiten Kapitel die vollständig durchmischten, mittels Rakelverfahren prozessierten Si/C-Bulkelektroden diskutiert. Im dritten Kapitel werden die mittels Sprühbeschichtung hergestellten alternierenden Si/C-Kompositelektroden behandelt. Abschließend werden die mittels PVD und CVD-Verfahren synthetisierten Schichtelektroden miteinander verglichen und bewertet.

5.1 Synthese von reduziertem Graphitoxid mittels thermischer Exfolierung

Wie in Kapitel 3.2.1 erläutert, existieren verschiedene Syntheserouten, um reduziertes Graphitoxid mit unterschiedlichen morphologischen, physiko- und elektrochemischen Eigenschaften herzustellen. Daher werden im Folgenden Teile der in der Publikation „*Impact of Functional Groups in Reduced Graphene Oxide Matrices for High Energy Anodes in Lithium-Ion Batteries*“ [48] beschriebenen rGO-Materialien, die mittels der in Kapitel 4.1 dargelegten Reaktivsprühtrocknung (RST) hergestellt wurden, diskutiert. Dieses Verfahren ist Teil der Publikation „*Reactive Spray Drying as a One-Step Synthesis Approach towards Si/rGO Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*“ [51]. Diese Materialien werden mit rein thermisch exfolierten rGO-Materialien verglichen. Im Zentrum dieser Untersuchung steht der Einfluss der Reaktionsatmosphäre auf die Bildung oder den Abbau funktioneller Gruppen und somit deren Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften des Elektrodenmaterials.

5.1.1 Reduktionsverhalten von Graphitoxid

Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, kann Graphitoxid in mehreren Stufen thermisch reduziert werden. Hierbei haben die Parameter Reduktionstemperatur, -dauer und Heizrate einen maßgeblichen Einfluss auf den Reduktionsgrad. Die Atmosphäre, in der die Reduktion stattfindet, nimmt darüber hinaus einen entscheidenden Einfluss auf den Reduktionsgrad sowie die Ausbildung und Aufrechterhaltung funktioneller Gruppen im resultierenden reduzierten Graphitoxid. In Abbildung 5.1 sind daher thermogravimetrische Analysen von GO und rGO dargestellt. Sie zeigen, wie sich verschiedene Reduktionsumgebungen auf die Materialzersetzung und letztlich auf die Verringerung des Sauerstoffgehalts im Material auswirken.

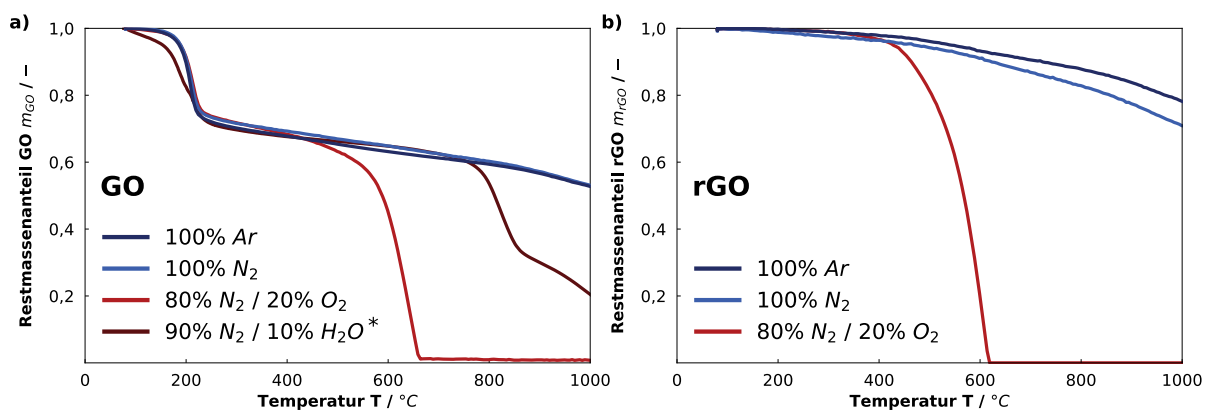


Abbildung 5.1: Thermogravimetrische Analyse von a) Graphitoxid und b) reduziertem Graphitoxid (hergestellt mittels Reaktivsprühtrocknung aus GO) reduziert unter verschiedenen Atmosphären. 90 % N₂ / 10 % H₂O wurde bei einer Heizrate von 2 K min⁻¹ gemessen, alle weiteren Messungen wurden mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ durchgeführt. Der Restmassenanteil ist normiert auf die Einwaage nach 2 h Trocknung bei 80 °C.

Abbildung 5.1 a zeigt das Reduktionsverhalten von Graphitoxid unter Inertatmosphäre bei 100 % Ar (dunkelblau) und 100 % N₂ (hellblau). Darüber hinaus ist eine Messung in synthetischer Luft mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 80 % N₂ zu 20 % O₂ in hellrot aufgetragen. Diese drei Messungen wurden unter zuvor getrockneten Gasströmen durchgeführt. Vergleichend ist das Ergebnis einer weiteren Messung dargestellt, die unter einem stöchiometrischen Verhältnis von 90 % N₂ zu 10 % H₂O (dunkelrot) durchgeführt wurde. Das zugegebene Wasser liegt bei Prozessbedingungen gasförmig vor. Alle anderen Proben wurden für 2 h bei 80 °C ausgeheizt, um adsorbiertes Wasser zu verdampfen. Zunächst ist für alle Messungen eine Massenabnahme zwischen 180 °C und 200 °C zu erkennen, die sich wie in Kapitel 113.2.1 beschrieben auf die thermische Reduktion und Exfolierung von GO zurückführen lässt. Da die Massenabnahme in gleichem Maße unter inerten (Stickstoff- und Argonatmosphäre) und oxidierenden (O₂ und H₂O) Bedingungen stattfindet, lässt sich schlussfolgern, dass die erste Stufe der Massenänderung rein temperaturabhängig ist und die Atmosphäre keinen Einfluss auf den Reduktionsgrad des Materials hat. Die für die Massenabnahme verantwortliche Bildung von CO und CO₂ wird also durch die in der GO-Matrix befindlichen Oxide gespeist. Nach der beschriebenen rapiden Massenabnahme bei 200 °C folgt eine kontinuierliche, gemäßigte jedoch weiterhin thermisch induzierte Massenabnahme, die eine weitere Reduktion der oxidischen Gruppen in der Kohlenstoffmatrix nach sich zieht. Bei Temperaturen über 600 °C ist eine Veränderung im Verlauf der Massenabnahmen zu erkennen. Hier nimmt die Massenänderung der Probe in synthetischer Luft schlagartig zu, wohingegen die Massenänderungen in den anderen Atmosphären weiterhin konstant bleiben. Bei einer Atmosphäre mit 20 % O₂-Gehalt wird das teilreduzierte GO mittels des Sauerstoffs in der Reaktionsatmosphäre vollständig in die gasförmigen Reaktionsprodukte CO, H₂O und CO₂ überführt. Somit zeigt sich, dass ab einer Temperatur über 600 °C die Umgebungsatmosphäre einen erheblichen Einfluss auf die Zusammensetzung des reduzierten Graphitoxids hat. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Probe, die in einer Atmosphäre mit 10 % H₂O erhitzt wurde. Auch hierbei ist eine weitere, rapide Massenabnahme zu erkennen. Diese ist im Vergleich zur Probe mit 20 % O₂-Gehalt leicht verzögert bei Temperaturen über 800 °C und führt in diesem Fall nicht zu einer vollständigen Zersetzung der rGO-Matrix. Ein Vergleich mit den Proben, die unter inerten Bedingungen erhitzt wurden, zeigt, dass eine vollständige Zersetzung des Ausgangsmaterials nicht allein durch die thermische Reduktion der in der GO-Matrix enthaltenen funktionellen Gruppen verursacht werden kann.

In Abbildung 5.1 b sind die normierten Massenänderungen von reduziertem Graphitoxid aufgetragen, welches mittels der in Kapitel 4.1 vorgestellten Reaktivsprühtrocknung (RST) hergestellt wurde. Dieses bereits teilreduzierte Graphitoxid wurde anschließend getrocknet und äquivalent zu den Proben aus Abbildung 5.1 a in den Inertatmosphären 100 % Ar (dunkelblau), 100 % N₂ (hellblau) und in synthetischer Luft mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 80 % N₂ zu 20 % O₂ (hellrot) untersucht. Für alle Messungen entfällt hierbei der erste Reduktionsschritt zwischen 180 °C und 200 °C. Während der RST, die in den zu Beginn des Kapitels genannten Veröffentlichungen entwickelt und beschrieben wurde, kann das eingesetzte GO so stark reduziert werden, dass eine thermische Nachbehandlung bei Temperaturen unter 400 °C keinen Einfluss mehr auf die Materialzusammensetzung bzw. den Reduktionsgrad hat. Die in der GO-Matrix enthaltenen Oxide, die bei 200 °C reduzierbar sind, werden mittels RST vollständig umgesetzt. Die Betrachtung der Massenabnahme von rGO bei Inertatmosphäre zeigt, dass immer noch Restanteile funktioneller Gruppen in der rGO-Matrix zurückbleiben. Diese werden bei Temperaturen unter 400 °C reduziert, was die Massenabnahme auch unter inerten Bedingungen erklärt. Dies steht ebenfalls im Einklang mit den in Abbildung 5.1 a beschriebenen Masseverlusten. Ein zu GO vergleichbares Verhalten zeigt auch rGO, das bei 80 % N₂ und 20 % O₂ erhitzt wurde. Auch hier findet bei einer Temperatur von über 600 °C eine

Seite | 52

vollständige Überführung der rGO-Matrix in die gasförmigen Reduktionsprodukte CO, H₂O und CO₂ statt. Somit kann bestätigt werden, dass auch bei vorgeschalteter Reduktion von GO zu rGO die Reduktionsatmosphäre einen erheblichen Einfluss auf die fortlaufende Reduktion von rGO und somit auf dessen Zusammensetzung und Morphologie hat.

Zusammenfassend deuten die in Abbildung 5.1 dargestellten Ergebnisse darauf hin, dass sich die reduzierten Graphitoxide je nach Syntheseroute in ihrer elementaren Zusammensetzung und den daraus resultierenden elektrochemischen Eigenschaften unterscheiden. Daher werden in den folgenden Kapiteln das aus einer GO-Wasser-Suspension mittels RST hergestellte rGO (im Folgenden rGO_{RST}, kurz für Reaktivsprühtrocknung) und das in Abwesenheit von Wasser unter reiner Argonatmosphäre exfoliierte rGO (im Folgenden rGO_{TR}, kurz für thermisch reduziert) verglichen. Die Reaktorführung der beiden Prozesse ist in Kapitel 4.1 näher erläutert. Weiterhin wird betrachtet, ob die Reduktionsatmosphäre während der Exfolierung auch noch bei einer thermischen Nachbehandlung von 2 h bei 700 °C in Argonatmosphäre einen Einfluss auf die Zusammensetzung, Morphologie und die elektrochemischen Eigenschaften hat.

5.1.2 Einfluss der Reduktionsatmosphäre auf die Funktionalisierung von rGO

Mit zunehmender Reduktion der funktionellen Gruppen von Graphitoxid verändern sich dessen Eigenschaften, wie beispielsweise die elementare Zusammensetzung oder der Schichtabstand der Graphenlagen und die daraus resultierende spezifische Oberfläche. Dies hat wiederum einen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften wie Leitfähigkeit oder spezifische Kapazität. In Abbildung 5.2 sind daher REM-Aufnahmen in Kombination mit den Ergebnissen der CHNS-Elementaranalyse für die verschiedenen (reduzierten) Graphitoxidmaterialien in Abhängigkeit der Syntheseroute dargestellt.

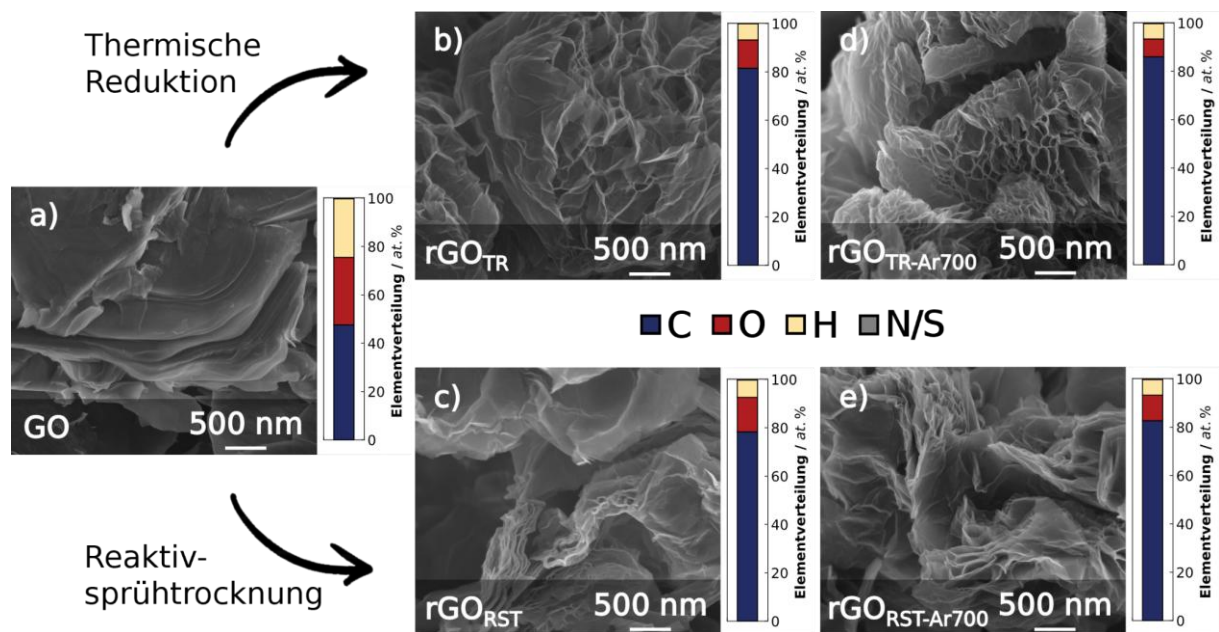


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen bei 25.000-facher Vergrößerung und eine schematische Darstellung der CHNS-Analyseergebnisse von a) GO, b) rGO_{TR}, c) rGO_{RST}, d) rGO_{TR-Ar700} und e) rGO_{RST-Ar700} aufgeteilt nach den beiden unterschiedlichen Syntheserouten. Die Elementzusammensetzungen finden sich in Tabelle 4.

Hierbei ist anzumerken, dass in Abbildung 5.2 a unbehandeltes GO dargestellt ist. Für die Synthese via RST wie in Kapitel 4.1 beschrieben, muss dieses zunächst mittels Ultraschall dispergiert werden, damit es stabil in einer wässrigen Dispersion vorliegt. Die getrocknete Dispersion wird hierzu auf einen REM-Probenhalter

aufgebracht und für die weitere Analyse getrocknet. Eine Exfolierung mit einer daraus resultierenden Strukturänderung kann nach der Ultraschallbehandlung nicht beobachtet werden.

Aus der CHNS-Analyse ergibt sich mit 27,9 at.% (Abbildung 5.2 a) für GO der höchste Sauerstoffanteil aller analysierten Materialien. Die Behandlung von GO im RST vermindert den Sauerstoffgehalt durch thermische Reduktion auf 14,3 at.% (Abbildung 5.2 c, rGO_{RST}). Während der rapiden Freisetzung von gasförmigem H_2O , CO_2 und CO findet die in Kapitel 3.2.1 beschriebene Exfolierung einzelner Graphenlagen bzw. Multilagen statt [170,171]. Da sich die Einzelschichten oder Multilagen nicht vollständig voneinander lösen, führt die partielle thermische Exfolierung zur Ausbildung von Poren zwischen den Schichten. Darüber hinaus wird mittels RST die Menge an Wasserstoff auf 7,2 at.% reduziert. Analog zeigt sich dieser Prozess auch bei rein thermisch exfoliertem rGO_{TR} (Abbildung 5.2 b). Der Sauerstoffgehalt sinkt hierbei auf 11,7 at.% , der Wasserstoffanteil auf 6,7 at.%. Aufgrund der hohen Reinheit des Ausgangsmaterials GO konnten in allen Proben nur geringfügige Schwefel- oder Stickstoffverunreinigungen nachgewiesen werden. Auch während der Reduktion bleibt der Anteil an Verunreinigungen unter 0,2 at.% und ist somit vernachlässigbar.

Die aus den in Abbildung 5.1 dargestellten TGA-Messungen hergeleitete Annahme, dass die Reduktionsatmosphäre einen erheblichen Einfluss auf die elementare Zusammensetzung der Reduktionsprodukte hat, kann mittels CHNS bestätigt werden. Mögliche Begründungen für die unterschiedlich starke Reduktion sind:

- i) Die längere thermische Belastung von rGO_{RT} : Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wird das exfolierte rGO_{RT} für 15 min bei 350 °C temperiert, wohingegen rGO_{RST} nach wenigen Sekunden den Reaktor verlässt und auf unter 200°C abgekühlt wird.
- ii) GO wird in der RST mittels Einspritzung einer GO-Wasser-Dispersion in den Reaktor injiziert. Folglich muss zunächst das Wasser verdampfen. Anders als bei der trockenen, rein thermischen Reduktion wird daher nicht die vollständige zur Verfügung stehende thermische Energie in die Reduktion von GO eingebracht, sondern ein Teil wird zum Verdampfen des Wassers benötigt. Dies verkleinert die Reaktionszone und verringert somit die Zeit, in der GO während des RST-Prozesses reduzierenden Bedingungen ausgesetzt ist.
- iii) Gasförmiges H_2O , das während der Trocknung der GO-Wasser-Dispersion im RST-Prozess freigesetzt wird, kann an den entstehenden Defektstellen des Graphengitters rekombinieren und so bereits reduzierte Bereiche erneut hydroxylieren bzw. oxidieren.

Beim Vergleich der Porenstruktur von rGO_{TR} und rGO_{RST} fällt auf, dass der höhere Reduktionsgrad bei rGO_{RT} eine stärkere Exfolierung nach sich zieht. Während in Abbildung 5.2 b ein sehr gleichmäßiges Porensystem zu erkennen ist, sind bei rGO_{RST} (Abbildung 5.2 c) Bereiche verschieden starker Exfolierung zu sehen. Dies äußert sich in lamellenartigen Strukturen geringerer Porosität, die neben Bereichen stärkerer Exfolierung vergleichbar mit Abbildung 5.2 b auftreten. Bestätigt werden diese qualitativen Erkenntnisse durch die BET-Analyse der spezifischen Oberfläche aus Tabelle 4. Eine anschließende thermische Auslagerung der beiden rGO -Materialien (2 h in Argonatmosphäre, bei 700 °C) führt in beiden Fällen zu einer weiteren Verringerung des Sauerstoff- und Wasserstoffanteils in der Kohlenstoffmatrix. Bei $rGO_{TR-Ar700}$ wird der Sauerstoffanteil von 11,7 at.% auf 7,4 at.% verringert und der Wasserstoffanteil geringfügig von 6,7 at.% auf 6,4 at.%. Bei $rGO_{RST-Ar700}$ wird der Sauerstoffanteil von 14,3 at.% auf 10,6 at.% verringert und der Wasserstoffanteil von 7,2 at.% auf 6,4 at.%. Somit zeigt sich, dass auch nach zweistündiger Auslagerung unter thermisch reduzierenden Bedingungen in beiden Materialien weitere funktionelle Gruppen abgebaut

werden. Rein thermisch reduziertes rGO_{TR} zeigt weiterhin einen geringeren Anteil an funktionellen Gruppen sowie eine stärkere Reduktion während der thermischen Nachbehandlung. Dies lässt sich auf die höhere spezifische Oberfläche und somit bessere Zugänglichkeit bzw. kürzere Diffusionswege zurückführen. Bei einem Vergleich der REM-Aufnahmen beider Materialien nach der thermischen Auslagerung (Abbildung 5.2 d und e) zeigt sich, dass in beiden Fällen eine weitere Exfolierung stattgefunden hat. Dies lässt sich auch durch die in Tabelle 4 dargestellten BET-Analysen bestätigen. Eine detaillierte Übersicht des Einflusses der Atmosphäre während der Reduktion auf die Zusammensetzung und Morphologie der einzelnen (nachbehandelten) Materialien ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Zusammenfassung der physikochemischen Eigenschaften von GO, rGO_{RST} , $\text{rGO}_{\text{RST-Ar700}}$, rGO_{TR} und $\text{rGO}_{\text{TR-Ar700}}$ basierend auf CHNS-, BET-, XRD-, DLS-, XPS- und EIS-Analysen.

Methode	Eigenschaften	Einheit	GO	rGO_{RST}	$\text{rGO}_{\text{RST-Ar700}}$	rGO_{TR}	$\text{rGO}_{\text{TR-Ar700}}$
CHNS	C-Anteil		47,6	78,3	82,7	81,5	86
	O-Anteil		27,9	14,3	10,6	11,7	7,4
	H-Anteil	at. %	24,3	7,2	6,4	6,7	6,4
	N-Anteil		0	0,1	0,2	0	0,1
	S-Anteil		0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
BET	spez. Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	37,3	90	132,7	471,5	396,6
XRD	Schichtabstand	Å	7,47	3,71	3,37	3,73	3,42
	Halbwertsbreite	$^{\circ}2\theta$	1,06	5,64	0,8	4,22	3,01
DLS	d_{50}	µm	4,4	5,8	6,9	5,2	5,2
XPS	C=C		37,8	34,7	36,2	39,8	37,9
	Pi-Pi		-	3,9	7,3	13,3	15,7
	C-C & C-H	at. %	28,8	39,8	41,5	32,4	32,4
	C-OH & C-O-C		15,4	10,8	6,8	5,9	5,9
	C=O		12,8	5,5	3,9	4,9	4,3
	O-C=O		5,3	5,3	4,3	3,7	3,8
EIS	El. Leitfähigkeit	S m^{-1}	-	13,5	50,6	15	60

Die Auswertung der spezifischen Oberfläche mittels BET legt in Kombination mit den morphologischen Analysen mittels REM nahe, dass rein thermisch reduziertes rGO eine deutlich stärkere Ähnlichkeit mit Multilagengraphen aufweist als das mittels RST reduzierte Graphitoxid. Bestärkt wird diese These auch durch die gesteigerten elektrischen Leitfähigkeiten von rGO_{TR} und $\text{rGO}_{\text{TR-Ar700}}$. Dies ist wiederum auf eine Verringerung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen bei gleichzeitiger Erhöhung der Oberfläche zurückzuführen. In Tabelle 4 sind zusätzlich die Anteile der XPS-Analyse der C1s -Spektren aufgetragen. Die korrespondierenden C1s -Spektren sowie die den funktionellen Gruppen entsprechenden Fits sind im Anhang Abbildung A 1 dargestellt. Aus Tabelle 4 wird dabei ersichtlich, dass der Anteil an nicht oxidisch gebundenem Kohlenstoff bei GO zunächst etwa 66 at. % beträgt. Eine Abweichung dieses Anteils von den CHNS-Ergebnissen lässt sich zum einen mit der Tatsache begründen, dass C-C- und C-H-Bindungen bei der Auswertung des C1s -Spektrums nicht unterschieden werden können. Zum anderen ist die XPS-Analyse eine oberflächensensitive Methode mit einer Eindringtiefe von wenigen Nanometern. Die CHNS-Analyse hingegen erlaubt durch die vollständige Oxidation einer Probe im µg-Bereich eine Aussage über die Bulkzusammensetzung. Liegt also ein Konzentrationsgradient im Material hinsichtlich einzelner

Bindungstypen vor, beispielsweise durch Oberflächenfunktionalisierung, führt dies zu einem Unterschied in der prozentualen Verteilung der Einzelkomponenten oder Bindungen.

Nach der RST sinkt der Anteil oberflächennaher, sauerstoffhaltiger Bindungen bei rGO_{RST} deutlich von 33,5 at.% auf 21,6 at.%. Im Vergleich dazu sinkt dieser Anteil bei der rein thermischen Reduktion auf einen Wert von 11,5 at.%. Eine thermische Auslagerung bei 700 °C in Argonatmosphäre hat in beiden Fällen eine weitere Reduktion dieser funktionellen Gruppen zur Folge. Im Verlauf der Reduktion bleibt das Verhältnis der C=C-Doppelbindungen konstant und das C-C-Bindungssystem sowie das π - π^* -System werden verstärkt ausgebildet, was auf eine Regraphitisierung während der Reduktion hindeutet. Alle sauerstoffhaltigen Bindungen (C-OH, C-O-C, C=O und O=C=O) nehmen mit zunehmendem Reduktionsgrad wie folgt ab: $GO > rGO_{RST} > rGO_{RST-Ar700} > rGO_{TR} > rGO_{TR-Ar700}$. Aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit der XPS-Analyse, die auf etwa 50 nm begrenzt ist, kann davon ausgegangen werden, dass die ermittelten Bindungsarten auf die Oberfläche der untersuchten Aktivmaterialien zurückzuführen sind. Wird dieser Trend mit den in Abbildung 5.3 a dargestellten Ergebnissen der FTIR-Analyse – mit einer Eindringtiefe von 0,1 bis 5 μ m – verglichen, so ergibt sich ein korrespondierender Trend [172,173]. Diese wurden mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) aufgenommen.

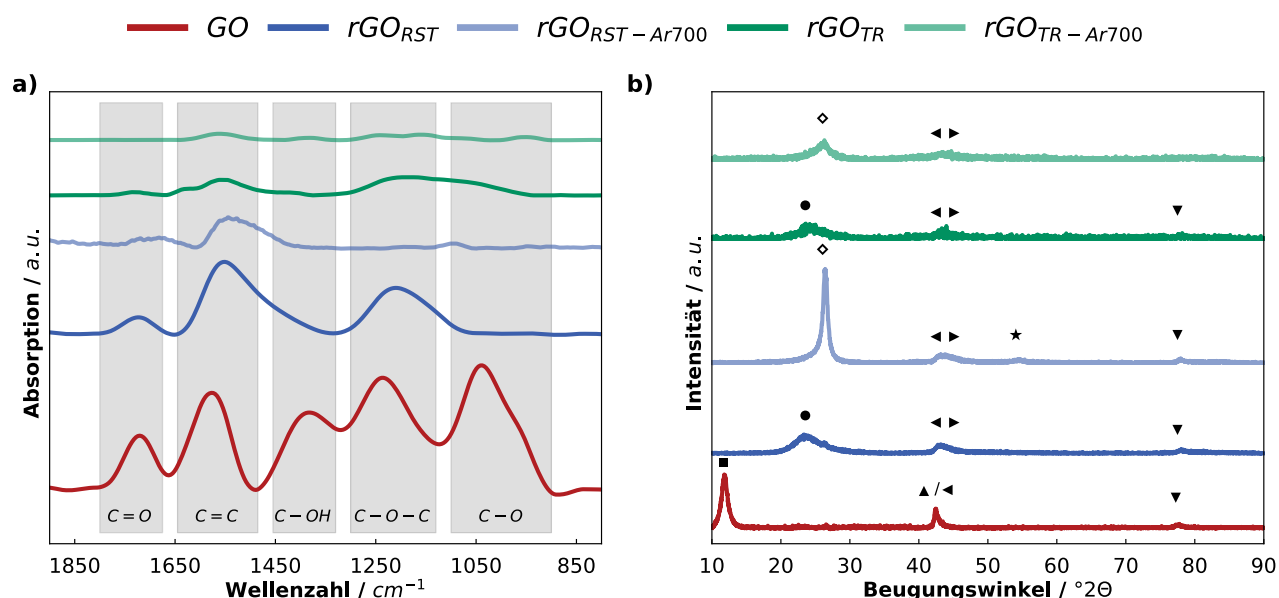


Abbildung 5.3: Ergebnisse der a) ATR-FTIR- und b) XRD-Analysen von GO, rGO_{RST} , $rGO_{RST-Ar700}$, rGO_{TR} und $rGO_{TR-Ar700}$. Die in b) dargestellten Ergebnisse sind mittels Cu-K α_1 -Strahlung aufgenommen. Die Symbole entsprechen den folgenden Gitterebenen bei 2θ : $\blacksquare$ = (001) nicht-reduziertes GO [174,175] bei $11,9^{\circ}$, $\blacktriangle$ = (111) GO / diamantähnliche sp^3 -Hybridisierung [176,177] bei $42,5^{\circ}$, $\bullet$ = (002) teilweise reduziertes GO [174] bei $23,5^{\circ}$, $\diamond$ = (002) stark reduziertes GO/Graphit [175,178] bei $26,5^{\circ}$, $\blacktriangleleft$ = (100) rGO/Graphit [178] bei $43,0^{\circ}$, $\blacktriangleright$ = (101) rGO/Graphit [178] bei $45,3^{\circ}$, $\star$ = (004) rGO/Graphit [175,178] bei $54,6^{\circ}$, $\blacktriangledown$ = (110) rGO/Graphit [178] bei $77,7^{\circ}$.

Die ATR-FTIR-Analyse von GO und den beschriebenen rGO-Derivaten aus Abbildung 5.3 a dient der Veranschaulichung der Abnahme der funktionellen Gruppen während des Reduktionsprozesses. Die IR-Spektroskopie eignet sich im Allgemeinen zur Erfassung von Nettoänderungen der Dipolmomente molekularer Bindungen [173]. Im Fall von (reduziertem) Graphitoxid betrifft dies vor allem die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. Mit zunehmendem Reduktionsgrad nimmt daher sowohl die Anzahl als auch die Intensität der IR-Signale ab. Wird zunächst das Absorptionsspektrum von Graphitoxid betrachtet, so kann die Absorption um 1730 cm^{-1} dabei der asymmetrischen C=O-Schwingung von Carbonyl- oder Carboxylgruppen zugeordnet werden [179,180]. Das Signal bei etwa 1615 cm^{-1} wird mit der Schwingung der C=C-Bindung nicht oxidierten Domänen assoziiert [179–181]. Das Maximum bei 1400 cm^{-1} weist auf

Deformationsschwingungen tertiärer C-OH-Gruppen hin [179–181]. Darüber hinaus kann die Absorption bei etwa 1250 cm^{-1} der C-O-C-Streckschwingung zugeschrieben werden. [179]. Die Anwesenheit von C-O-Bindungen resultiert in einer Absorption bei etwa 1050 cm^{-1} [182].

Im Vergleich zu GO weisen die rGO-Spektren bereits ohne nachträgliche Auslagerung nur noch eine sehr geringe Intensität der tertiären C-OH-Schwingungen bei 1400 cm^{-1} auf. Die Bande, die den C-O-Streckungsschwingungen bei $< 1050\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet ist, wird bei rGO_{RST} vollständig abgebaut und ist bei rGO_{TR} nur noch in stark abgeschwächter Form nachzuweisen. Die Absorption im Zusammenhang mit C=O-Schwingungen bei 1730 cm^{-1} nimmt ebenfalls deutlich ab. Folglich ist das rGO-Spektrum hauptsächlich durch die beiden Banden bei 1560 cm^{-1} und $< 1250\text{ cm}^{-1}$ gekennzeichnet. Das Signal um 1560 cm^{-1} kann den C=C-Schwingungen des Graphen-Gerüsts zugeordnet werden. Eine Peakverbreiterung von 1615 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen ist eine häufig beschriebene Beobachtung nach der Reduktion [182]. Die Bande bei etwa 1215 cm^{-1} wird den verbliebenen C-O-C-Streckungsschwingungen innerhalb des rGO-Gitters zugeordnet [179]. Hierbei sind die Absorptionsintensitäten des mittels RST hergestellten rGOs deutlich stärker ausgeprägt. Dieser Effekt bestätigt die aus den CHNS- und XPS-Analysen abgeleitete Annahme einer schwächeren Reduktion. Sowohl für rGO_{RST-Ar700} als auch für rGO_{TR-Ar700} ist eine weitere Abnahme der Intensitäten der C=C- und C=O-Banden zu erkennen, wobei diese für rGO_{TR-Ar700} kaum noch signifikante IR-Aktivität zeigen. Auch in der oberflächennahen Region von bis zu $5\text{ }\mu\text{m}$ werden also mehr funktionelle Gruppen durch die thermische Reduktion in Abwesenheit von Wasserdampf abgebaut. Es wird daher angenommen, dass das Vorhandensein von Wasserdampf in der Gasphase den Abbau asymmetrischer C=C- und C-O-C-Bindungen behindert. Hervorzuheben ist hierbei, dass auch eine nachträgliche Auslagerung für 2 h in Argonatmosphäre bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ diesen Trend nicht umkehrt.

Um ein tieferes Verständnis des Einflusses der verschiedenen Reduktionsbedingungen auf die Kristallinität der Proben zu gewinnen, sind in Abbildung 5.3 b die Diffraktogramme von GO und den analysierten rGO-Derivaten dargestellt. Das Ausgangsmaterial GO weist überwiegend kristalline Bestandteile mit einem Hauptreflex bei $11,6^{\circ}$ sowie weiteren Reflexen bei $42,5^{\circ}$ und $77,7^{\circ}$ auf. Der Hauptreflex ist auf die (001)-Gitterebene zurückzuführen und deutet auf die erfolgreiche Einlagerung von Sauerstoffgruppen in die Graphitstruktur hin [174,175]. Die Reflexe bei $43,0^{\circ}$ und $77,7^{\circ}$ sind den (100)- und (110)-Ebenen von Graphit zuzuordnen und lassen sich auf graphitische Reste in der GO-Matrix zurückführen. Der graphitische Reflex bei $43,0^{\circ}$ wird zusätzlich von dem bei $42,5^{\circ}$ befindlichen Reflex der (111)-Gitterebene des GOs überlagert [176,177].

Die erste Reduktionsreaktion führt zu einer signifikanten Verringerung des Gitterabstands der einzelnen Graphenschichten, was zu einer deutlichen Verschiebung der Hauptreflexe von rGO_{RST} sowie rGO_{TR} in Richtung höherer Winkel führt. Der nun bei $23,5^{\circ}$ befindliche Hauptreflex beider Proben entspricht der (002)-Ebene von reduziertem GO [174]. Die partielle Reduktion der Oxidzwischenschicht geht mit einer Annäherung der Graphenebenen einher, sodass ein Gitterabstand von ca. $0,37\text{ nm}$ resultiert. Der Wärmeeintrag führt zu einer rapiden Exfolierung während des Prozesses. Dies führt zur Entstehung kleiner Teilbereiche mit verringertem Gitterabstand, die als Graphen-Multilagen interpretiert werden können. Dabei nimmt die Fernordnung und somit das Verhältnis der Basal- zu Kantenebenen rapide ab. Dies lässt sich als Indikator für eine zunehmende strukturelle Anisotropie und einen Verlust an Stapelordnung interpretieren. Dies wird durch die in Abbildung 5.2 dargestellten REM-Aufnahmen qualitativ bestätigt. Auch die Analysen der BET-Oberflächen aus Tabelle 4 bestätigen diesen Trend.

Diese Schlussfolgerung steht im Einklang mit den Beobachtungen von *Loeh et al.* [183], die einen ähnlichen Effekt für nicht graphitisierbare Kohlenstoffe im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 1000 °C nachweisen konnten. Infolgedessen erhöht sich die Halbwertsbreite (FWHM) von 1 ° für GO sowohl für rGO_{RST} als auch rGO_{TR} auf 5,64 ° respektive 4,22 °. Eine Regraphitisierung und die daraus resultierende Wiederherstellung der Fernordnung ist in weiten Bereichen des Materials aufgrund der kurzen Reduktionsdauer beider Prozesse nicht möglich [51]. Die geringere Halbwertsbreite von rGO_{TR} ist möglicherweise auf die 15-minütige Haltezeit nach der Reduktion zurückzuführen. Während des Reduktionsprozesses findet darüber hinaus eine Umwandlung von sp^3 - zu sp^2 -Hybridisierung, unabhängig von der Reduktionsatmosphäre, statt. Infolgedessen nimmt der (111)-Reflex bei 42,5 ° von GO ab und das verbleibende Signal bei 43,0 ° kann auf die (100)-Ebene von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff zurückgeführt werden [178].

Eine thermische Nachbehandlung für 2 h bei 700 °C unter Argonatmosphäre führt sowohl bei $rGO_{RST-Ar700}$ als auch bei $rGO_{TR-Ar700}$ zu einer Erhöhung der Kristallinität. Unabhängig von der Reduktionsatmosphäre während der Exfolierung von GO zu rGO, wird der Primärreflex weiter in Richtung größerer Winkel verschoben. Diese Beobachtung lässt sich erneut als verringerter Gitterabstand interpretieren. Die mittels Bragg-Gleichung ermittelten (002)-Gitterabstände (vgl. Tabelle 4) betragen für die beiden nachbehandelten rGO-Materialien 0,337 nm bzw. 0,342 nm und liegen damit sehr nah am theoretischen Wert von Graphit (0,334 nm) [184]. Auch die Fernordnung nimmt in beiden Materialien am beschriebenen Reflex zu. Für $rGO_{RST-Ar700}$ resultiert daraus ein FWHM-Wert, der mit 0,8° niedriger liegt als beim Ausgangsmaterial GO. Für $rGO_{TR-Ar700}$ liegt dieser mit 3,01° um ein Dreifaches höher (vgl. Tabelle 4). Daraus lässt sich folgern, dass die Materialien eine unterschiedlich ausgeprägte Regraphitisierung durchlaufen. *Rozada et al.* und *Müllner & Held et al.* zeigen, dass weder die Atmosphäre noch die Temperaturrampe, sondern die maximale Temperatur während der thermischen Nachbehandlung ein entscheidender Parameter für die resultierende Kristallinität von Soft Carbons bei der Regraphitisierung ist [48,185]. Ein weiterer Einflussparameter ist der Grad der strukturellen Unordnung des Ausgangsmaterials (hier rGO_{RST} bzw. rGO_{TR}). Ein unterschiedlich stark gestörtes Basal- zu Kantenlängenverhältnis beeinflusst den Regraphitisierungsgrad bereits unterhalb der Regraphitisierungstemperatur ab 1000 °C. So ist es möglich, dass die turbostratische Unordnung im Falle von $rGO_{RST-Ar700}$ bereits abnimmt und sich weitere graphitische Reflexe wie der der (101)-Ebene bei 45,3° ausbilden [178], während $rGO_{TR-Ar700}$ aufgrund einer höheren strukturellen Anisotropie noch nicht regraphitisiert werden kann.

Es kann somit geschlussfolgert werden, dass durch die thermische Nachbehandlung bei 700 °C mit $rGO_{RST-Ar700}$ eine graphitähnliche, stärker funktionalisierte Struktur mit reduzierter spezifischer Oberfläche und Leitfähigkeit entsteht. Im Gegensatz dazu weist $rGO_{TR-Ar700}$ eine graphenähnliche, weniger stark funktionalisierte Struktur mit erhöhter Oberfläche und verbesserter Leitfähigkeit auf. Welchen Einfluss die unterschiedlichen Elementarzusammensetzungen, Funktionalisierungen und Morphologien auf die elektrochemischen Eigenschaften haben, wird im folgenden Kapitel erläutert.

5.1.3 Einfluss der Funktionalisierung auf die elektrochemischen Eigenschaften

Im Folgenden werden die elektrochemischen Eigenschaften der verschiedenen rGO-Derivate im Vergleich zum Ausgangsmaterial GO diskutiert. Weiterhin wird der Einfluss der Morphologie sowie der elementaren Zusammensetzung auf das Zyklierverhalten und die Reversibilität der De-/Lithiierungsprozesse näher erläutert. Zunächst wurden die verschiedenen Materialien, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, zu Elektrodentinten verarbeitet und mittels Rakelverfahren auf Kupferkollektoren appliziert. Diese wurden dann in Halbzellen vs. Lithiummetall bei einer C/10-Rate zyklisiert. In Abbildung 5.4 sind die daraus resultierenden spezifischen Kapazitäten der Delithiierungsprozesses über 50 Zyklen dargestellt.

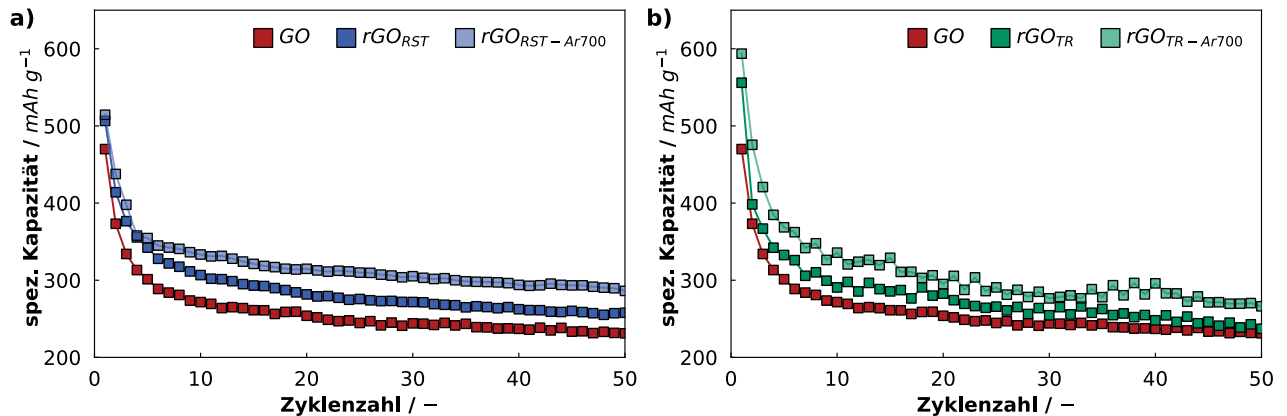


Abbildung 5.4: Spezifische Delithiierungskapazitäten (vs. Li/Li^+) bei einer C/10 Rate über 50 Zyklen für a) die mittels Reaktivsprühtrocknung reduzierten Graphitoxide rGO_{RST} und $\text{rGO}_{\text{RST-Ar700}}$ sowie b) die mittels thermischer Reduktion hergestellten reduzierten Graphitoxide rGO_{TR} und $\text{rGO}_{\text{TR-Ar700}}$, jeweils im Vergleich mit Graphitoxid (Elektrolyt 1 mol LiPF_6 in EC/DMC 1:1).

In Abbildung 5.4 sind die spezifischen Delithiierungskapazitäten der mittels RST reduzierten Graphitoxide rGO_{RST} und $\text{rGO}_{\text{RST-Ar700}}$ sowie die mittels thermischer Reduktion hergestellten reduzierten Graphitoxide rGO_{TR} und $\text{rGO}_{\text{TR-Ar700}}$, jeweils im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial Graphitoxid dargestellt. Für alle synthetisierten Materialien ist eine steigende Kapazität mit zunehmendem Reduktionsgrad zu erkennen, die sich wie folgt gliedert: $\text{GO} < \text{rGO}_{\text{TR}} < \text{rGO}_{\text{RST}} < \text{rGO}_{\text{TR-Ar700}} < \text{rGO}_{\text{RST-Ar700}}$.

Die in Abbildung 5.4 a dargestellten, mittels RST hergestellten Aktivmaterialien zeigen während der ersten 5 Zyklen einen signifikanten Kapazitätsabfall von etwa 200 mAh g^{-1} . Im weiteren Verlauf stellt sich ein stabiles Zyklierverhalten auf verschiedenen hohen Niveaus der spezifischen Kapazität ein. Es kann angenommen werden, dass die semi-reversible Kapazität zu Beginn der Zyklierung auf die Lithiierung der zugänglichen funktionellen Gruppen zurückzuführen ist [48]. Zusätzlich treten bei Kohlenstoffen mit einer hohen Anzahl an Defektstellen und einer damit verbundenen höheren spezifischen Oberfläche in den Formierungszyklen vermehrt semi-reversible, kapazitive Ladungseffekte auf [186]. Diese sind jedoch nicht langzeitstabil und ihr Anteil an der spezifischen De-/Lithiierungskapazität nimmt bereits nach wenigen Zyklen stark ab, da diese Defektstellen passivieren. Das nach 50 Zyklen erreichte Kapazitätsplateau hängt dann hauptsächlich vom Kohlenstoffgerüst und der Einlagerung von Lithium zwischen den Graphitschichten zur Bildung von LiC_6 ab, da diese Lithiierungsreaktion im Vergleich zur Lithiierung semi-reversibler, sauerstoffhaltiger Funktionalitäten in hohem Maße reversibel ist [187,188]. Mit zunehmendem Reduktionsgrad steigt, wie im vorherigen Kapitel gezeigt nicht nur der Kohlenstoffanteil, sondern auch der Anteil graphitischer Bestandteile in der Matrix. Durch diese beiden sich ergänzenden Effekte kann die Kapazität mit steigendem Reduktionsgrad erhöht werden.

Die in Abbildung 5.4 b dargestellten, mittels thermischer Reduktion hergestellten Aktivmaterialien zeigen während der ersten 5 Zyklen einen noch stärkeren Kapazitätsabfall von etwa 250 – 300 mAh g⁻¹. Im weiteren Verlauf stabilisiert sich auch hier das Zyklierverhalten. Allerdings kommt es zu stärkeren Kapazitätsschwankungen zwischen den einzelnen Zyklen verglichen mit den RST-Elektroden. Da in den thermisch reduzierten Elektroden ein geringerer Anteil an sauerstoffhaltigen Funktionalitäten ermittelt wurde, kann in diesem Fall angenommen werden, dass die semi-reversible Kapazität zu Beginn der Zyklierung nicht im selben Maße auf die Lithiierung der funktionellen Gruppen zurückzuführen ist. Aufgrund der um den Faktor 3-4 höheren Oberfläche ist davon auszugehen, dass die TR-Elektroden eine höhere Anzahl an Defektstellen aufweisen und somit in den ersten Zyklen ein noch höherer Anteil kapazitiver Ladungseffekte auftritt [186]. Für einen quantitativen Vergleich sind in Tabelle 5 die elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Elektrodenmaterialien zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammenfassung der elektrochemischen Eigenschaften der Zyklierung von GO, rGO_{RST}, rGO_{RST-Ar700}, rGO_{TR} und rGO_{TR-Ar700}.

Eigenschaft	Einheit	GO	rGO _{RST}	rGO _{RST-Ar700}	rGO _{TR}	rGO _{TR-Ar700}
spez. C _{delit} 1-50	Ah g ⁻¹	13	14	16	14	16
spez. C _{irrev} Z1	mAh g ⁻¹	1710	1225	764	937	994
spez. C _ø irrev Z2-5		53	54	40	34	35
CE _{Z1}	%	21,6	29,3	40,2	37,2	37,4
CE _ø Z2-50		95,1	93,5	97,9	98,0	98,7
spez. C _{delit} ø Z2-50	mAh g ⁻¹	256	286	315	276	306

Werden zunächst die summierten spezifischen Kapazitäten der ersten 50 Zyklen spez. C_{delit} 1-50 miteinander verglichen, so wird ersichtlich, dass eine Reduktion der Graphitoxidmatrix eine erhebliche Kapazitätssteigerung nach sich zieht. Zudem ist ein deutlicher Rückgang der irreversiblen Kapazität sowohl während der Formierung als auch über den gesamten Zeitraum der Zyklierung hinweg zu erkennen. Die durchschnittliche spezifische Kapazität konnte bei allen reduzierten Materialien im Vergleich zum Ausgangsmaterial um etwa 10 bis 25 % verbessert werden. Zudem übersteigen die im Rahmen dieser Arbeit präsentierten reduzierten Graphitoxide die durchschnittliche spezifische Kapazität von Soft Carbons, die zwischen 200 und 250 mAh g⁻¹ liegt [186,189]. Dies ist auf eine Kombination aus verbesserter Strukturzugänglichkeit, (teil-)reversibler Bindung an funktionelle Gruppen und (pseudo-)kapazitive Effekte an der Aktivmaterialoberfläche während des De-/Lithiierungsprozesses zurückzuführen. Hierbei haben die mittels RST hergestellten Materialien eine leicht höhere durchschnittliche Kapazität. Dies kann auf die vergrößerten graphitischen Domänen und die damit verbesserte Interkalationsfähigkeit zurückgeführt werden. Aufgrund der geringeren Funktionalisierung der rein thermisch reduzierten GOs besitzen diese sowohl eine höhere durchschnittliche Coulomb-Effizienz als auch eine geringere irreversible Kapazität bezogen auf die Zyklen nach der Formierung. Diese Unterschiede gehen auf die in Kapitel 3.3 beschriebene SEI-Formierung zurück. Die Sauerstofffunktionalisierungen reagieren semi- bis irreversibel mit Lithium-Ionen unter Bildung von LiO₂ oder Li₂CO₃ unter kontinuierlicher SEI-Neubildung [48,187,188]. Zudem führt ein höherer Anteil an Sauerstoff in der Passivierungsschicht zu einer Erhöhung des Potentials an der Elektrodenoberfläche und somit zu einem verkleinerten effektiven Zellpotential.

In Abbildung 5.5 ist der zunächst kontraintuitiv erscheinende Verlauf der irreversiblen Kapazität aus Tabelle 5 über den Sauerstoffanteil im Aktivmaterial sowie bezogen auf die spezifische Oberfläche dargestellt.

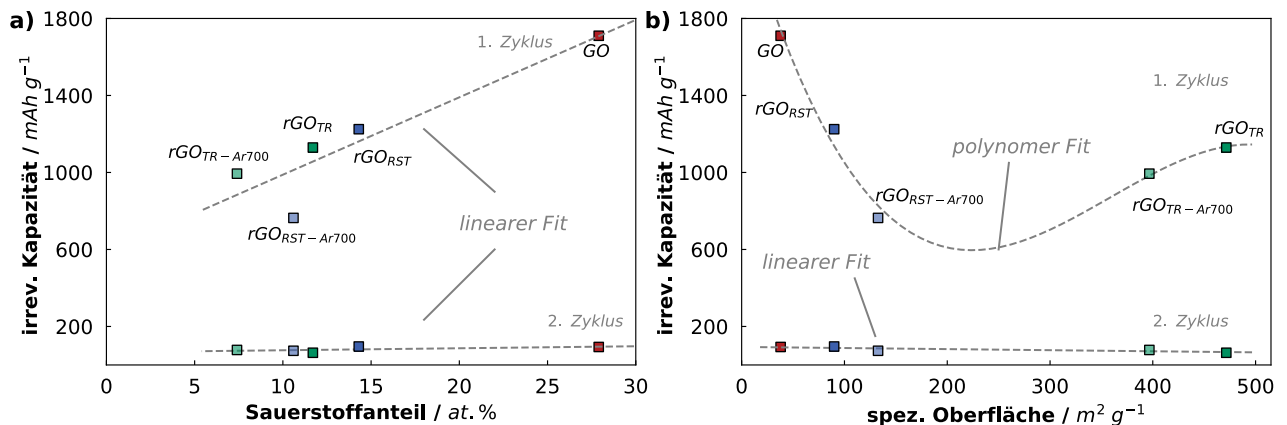


Abbildung 5.5: Irreversible, spezifische Kapazitäten von GO, rGO_{RST} , $rGO_{RST-Ar700}$, rGO_{TR} und $rGO_{TR-Ar700}$ während der ersten beiden Zyklen in Abhängigkeit a) des Sauerstoffgehalts und b) der spezifischen Oberfläche, (Elektrolyt: 1 M LiPF_6 in EC/DMC).

In Abbildung 5.5 a sind die irreversiblen Kapazitäten der Elektrodenmaterialien ($C_{irr} = C_{lit} - C_{delith}$) in Zyklus 1 und 2 als Funktion des Sauerstoffanteils (ermittelt via CHNS vgl. Tabelle 4) dargestellt. In beiden Zyklen ist ein linearer Trend zu beobachten, wonach die irreversible Kapazität mit steigendem Sauerstoffgehalt zunimmt. Die hohe irreversible Kapazität im ersten Zyklus ist auf die Bildung der SEI zurückzuführen, bei der die Elektrolytkomponenten mit der Elektrodenoberfläche reagieren. Die funktionellen Gruppen auf (reduziertem) Graphitoxid haben somit nachweislich einen großen Einfluss auf das Ausmaß der SEI-Bildung, was zu einer massiven irreversiblen Kapazität von 1710 mAh g^{-1} für GO führt. Dies zeigt, dass ein Großteil der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen eine nicht reversible Kapazität aufweist. Diese ist auf die Bildung von COOLi und OLi zurückzuführen, die wiederum aus der Reaktion von $-\text{COOH}$ - und $-\text{OH}$ -Gruppen mit Li^+ -Ionen resultiert. Interessanterweise stagniert der Anteil irreversibler Kapazität für die rein thermisch reduzierten Elektroden entgegen dem Trend des Sauerstoffgehalts ($\text{GO} > rGO_{RST} > rGO_{TR} > rGO_{RST-Ar700} > rGO_{TR-Ar700}$). So zeigt sich, dass nicht ausschließlich die Funktionalisierung, sondern auch die Fernordnung der Kohlenstofflagen und somit die Kristallinität mit einem nicht zu vernachlässigenden Anteil zur irreversiblen Kapazität beitragen. Im zweiten Zyklus ist ein vergleichbarer Trend mit geringerer Steigung auf einem niedrigeren Niveau zu beobachten, was weiterhin auf die hohen spezifischen Oberflächen der Aktivmaterialien zurückzuführen ist.

In Abbildung 5.5 b sind die irreversiblen Kapazitäten der ersten beiden Formierungszyklen daher als Funktion der spezifischen Oberfläche dargestellt. Die gestrichelte Linie repräsentiert einen Fit der irreversiblen Kapazitäten im ersten Zyklus mittels eines Polynoms dritten Grades. Obwohl der Sauerstoffgehalt von links nach rechts abnimmt, weist der Fit ein Minimum im dargestellten Trend zwischen $200 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ und $300 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ auf. Daraus lässt sich schließen, dass die funktionellen Gruppen einen dominanteren Einfluss auf den Kapazitätsverlust während der Formierung ausüben. Jedoch scheint die steigende spezifische Oberfläche, die den Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt begünstigt, den Kapazitätsverlust ab einem Wert über $200 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ wieder stärker zu beeinflussen. Im zweiten Zyklus ist dieser Trend nicht mehr zu erkennen, was darauf hindeutet, dass die exponierte spezifische Oberfläche bereits während des ersten Formierungszyklus vollständig passiviert wurde.

Bei der Reduktion von Graphitoxid treten folglich zwei sich überlagernde Effekte auf, die sich durch den Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten Reduktionsmethoden genauer differenzieren lassen. Die höchste elektrochemische Leistungsfähigkeit ergibt sich aus einem ausgewogenen Verhältnis zwischen einem diffusiven, graphitähnlichen Interkalationsverhalten von rGO-Partikeln mit geringer Oberfläche und einem möglichst niedrigen Sauerstoffgehalt. Der verringerte Anteil an Heteroatomen im Kohlenstoffgitter erhöht die sp^2 -Hybridisierung und führt damit zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit. Gleichzeitig begrenzt die geringe Anzahl sauerstoffhaltiger Bindungen irreversible Nebenreaktionen und verhindert die Ausbildung zusätzlicher sauerstoffreicher SEI-Bestandteile, die sich negativ auf die elektrische Leitfähigkeit und Stabilität auswirken [100,112,113]. Dies erleichtert die Materialauswahl für die Nutzung von rGO als Komponente in Silizium/Kohlenstoff-Kompositelektroden [190,191]. Bei weiterer Reduktion der funktionellen Gruppen kollabiert das Kohlenstoffgerüst vollständig. Dies hat zur Folge, dass sowohl die Kristallinität als auch die spezifische Kapazität dem charakteristischen Zyklieverhalten von Soft Carbons entsprechen [48]. Für den Einsatz in Si/C-Kompositelektroden bestehen die Herausforderungen an rGO in der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und der Kompensation der Volumenausdehnung der Siliziumpartikel. Daraus ergibt sich, dass $rGO_{TR-Air700}$ das insgesamt geeignetste Eigenschaftsprofil aufweist. Im Folgenden wird daher ausschließlich dieses Material verwendet, da es die relevanten Anforderungen an Leitfähigkeit, Funktionalisierungsgrad und Morphologie in geeigneter Weise vereint und zusätzlich mittels der kostengünstigen und zeiteffizienten rein thermischen Reduktion synthetisiert werden kann.

5.2 Si/rGO-Bulkelektroden

Die Untersuchung der verschiedenen rGO-Materialien erfolgt im Hinblick auf deren Eignung als Matrixmaterial in Silizium/Kohlenstoff-Kompositen, da rGO als vielversprechende Alternative zu anderen Kohlenstoffen wie Graphit oder konventionellen Soft Carbons dient [48]. Daher werden in diesem Kapitel Si-rGO-Bulkkomposite diskutiert, die sich hinsichtlich ihrer Siliziumpartikelgröße unterscheiden. Das in Kapitel 4.1 beschriebene Verfahren zur Herstellung der Elektroden ist Teil der Publikation „*Effect of Water-Soluble CMC/SBR Binder Ratios on Si-rGO Composites Using μ m- and nm-Sized Silicon as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*“ [130]. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen (O/V-Verhältnis) von Silizium hat einen direkten Einfluss auf die Degradation der Elektroden und somit auf deren nutzbare Kapazität und Langzeitstabilität. Inhalte dieses Kapitels wurden auf dem „244. ECS Meeting“ 2023 in Göteborg vorgestellt [192]. Zu Beginn des Kapitels werden daher zunächst die morphologischen Unterschiede der Einzelkomponenten beleuchtet. Um die zugrunde liegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der verschiedenen Elektrodentypen nachvollziehen zu können, werden die Degradationsmechanismen unter Variation der Elektrolytzusammensetzung und in Abhängigkeit vom Nutzungsgrad des Siliziums untersucht. Der Fokus liegt dabei auf dem Einfluss der untersuchten Parameter auf die elektrochemische Performance der Elektroden, die mittels galvanostatischer Zyklisierung und differentieller Kapazitätsanalyse bestimmt werden.

5.2.1 Elektrodenherstellung und Prozessierung

Wie in Kapitel 3.2 erläutert, haben die spezifische Oberfläche, die Partikelgröße, der Funktionalisierungsgrad und die elektrische Leitfähigkeit einen großen Einfluss auf die Zyklenstabilität und die verfügbare spezifische Kapazität der Elektrodenmaterialien. All diese Parameter werden nicht nur durch die Synthese der Ausgangsmaterialien, sondern auch durch die Prozessierung der Kompositmaterialien beeinflusst. Daher stehen im folgenden Unterkapitel die Analyse der Elektrodenmaterialien vor und nach der Kompositsynthese sowie deren Prozessierung im Mittelpunkt.

Die hohen spezifischen Oberflächen von rGO und rGO_{Ar700} stellen eine Herausforderung für die Umsetzung hoher initialer Coulomb-Effizienzen (ICE) dar. Dies ist auf die verstärkte Ausbildung der Passivierungsschicht aufgrund der hohen Kontaktfläche zwischen Elektrodenmaterial und Elektrolyt zurückzuführen. Aus der Nutzung nm-skalierten Siliziumpartikel folgt ebenfalls der in Kapitel 3.2.2 beschriebene Effekt der kontinuierlichen SEI-Formierung. Um diesen Effekten vorzubeugen, werden die Aktivmaterialbestandteile μ m-Silizium, nm-Silizium und rGO mittels der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Prozessierung miteinander vermahlen und weiterverarbeitet.

In Tabelle 6 sind die partikelspezifischen Parameter der eingesetzten Grundmaterialien sowie der Komposite dargestellt.

Tabelle 6: Zusammenfassung der physikochemischen Eigenschaften ermittelt aus DLS-, N₂-Physisorptions- und EIS-Analysen der Ausgangsmaterialien GO, rGO, rGO_{Ar700Ar}, rGO_{Ar700g}, nm-Si und μ m-Si sowie der Kompositmaterialien nm-Si/rGO und μ m-Si/rGO,

Methode	Eigenschaft	Einheit	Probenbezeichnung							
			GO	rGO	rGO _{Ar700}	rGO _{Ar700g}	nm-Si	μ m-Si	nm-Si/rGO	μ m-Si/rGO
DLS	d ₁₀	μ m	1,7	2,4	2,3	1,8	0,1	1,1	0,6	0,8
	d ₅₀		4,4	5,2	5,5	4,4	0,7	4,6	3,7	2,7
N ₂ Physisorp.	BET-Oberfläche	m ² g ⁻¹	37,3	471	396	174	48	3	94	50
	Porenvolumen*	cm ³ g ⁻¹	0,05	2,32	2,11	0,37	0,13	0,01	0,31	0,10
	Ø Porengröße*	nm	9,9	18,0	19,3	10,3	14,7	15,4	14,1	9,5
EIS	el. Leitfähigkeit	S m ⁻¹	-	15	60	25	-	-	1,6	5,4

*Zur Auswertung wurde das kumulative BJH-Adsorptionsvolumen für Poren zwischen 1,7 nm und 300 nm genutzt.

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich wird, kann die spezifische Oberfläche von rGO_{Ar700} mittels des in Kapitel 4.1.1 erläuterten Mahlschrittes von 396 m² g⁻¹ um fast 50 % auf 179 m² g⁻¹ reduziert werden, was zusätzlich die Partikelgröße in den beiden Klassierungsstufen reduziert. Hieraus lässt sich folgern, dass das rGO-Material verdichtet und die Materialstruktur graphitähnlicher wird. Auch die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit ist dabei ein Anzeichen für den Verlust der Graphen-Multilagenstruktur, da diese eine höhere elektrische Leitfähigkeit besitzt. Dieser Mahlschritt wurde hierbei exemplarisch für rGO_{Ar700g} durchgeführt, um die physikochemischen Eigenschaften von rGO_{Ar700g} mit denen nicht gemahlener rGO-Derivate zu vergleichen. Somit steigen das Mikroporenvolumen, die Partikelgröße, die spezifische Oberfläche und die elektrische Leitfähigkeit der rGO-Materialien durch die Reduktion zunächst an. Durch die Exfolierung von GO stellt sich zunächst eine mittlere Porengröße von d₅₀ = 5,2 μ m ein, die durch eine zweistündige Auslagerung in Ar bei 700 °C leicht auf d₅₀ = 5,5 μ m ansteigt. Zeitgleich nehmen das adsorbierte Porenvolumen und die spezifische Oberfläche ab. Dies spricht für eine Vergrößerung des Porensystems von Meso- hin zu Makroporen, die mittels der BJH-Analyse nicht mehr erfasst werden können. Auch die in Abbildung 5.2 b und d dargestellten REM-Aufnahmen bestätigen diesen Trend. Die Erhöhung der Leitfähigkeit ist dabei auf die Reduktion des Sauerstoffanteils zurückzuführen (vgl. Kapitel 5.1.2). Die mittlere Partikelgröße von rGO_{Ar700g} beträgt nach dem Mahlvorgang d₅₀ = 4,4 μ m und wurde somit um 20 % reduziert. Zusätzlich sinken die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die mittlere Porengröße deutlich. Nach dem Mahlschritt weisen die behandelten rGO-Partikel graphitähnlichere Struktureigenschaften auf. Dies ist erwünscht, um höhere Coulomb-Effizienzen zu erreichen.

Bei der Herstellung der in diesem Kapitel untersuchten Si/rGO-Komposite (vgl. Kapitel 4.1.1) werden die Komponenten Silizium und rGO_{TR-Ar700} simultan miteinander vermahlen. Da ausschließlich rGO_{TR-Ar700} als Ausgangsmaterial verwendet wird, wird nachfolgend zur Vereinfachung eine verkürzte Bezeichnung rGO in Si/rGO-Komposite genutzt. Die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der eingesetzten Komponenten haben einen erheblichen Einfluss auf das entstehende Komposit.

Daher sind in Abbildung 5.6 zunächst die REM-Aufnahmen der verwendeten Siliziumkomponenten dargestellt.

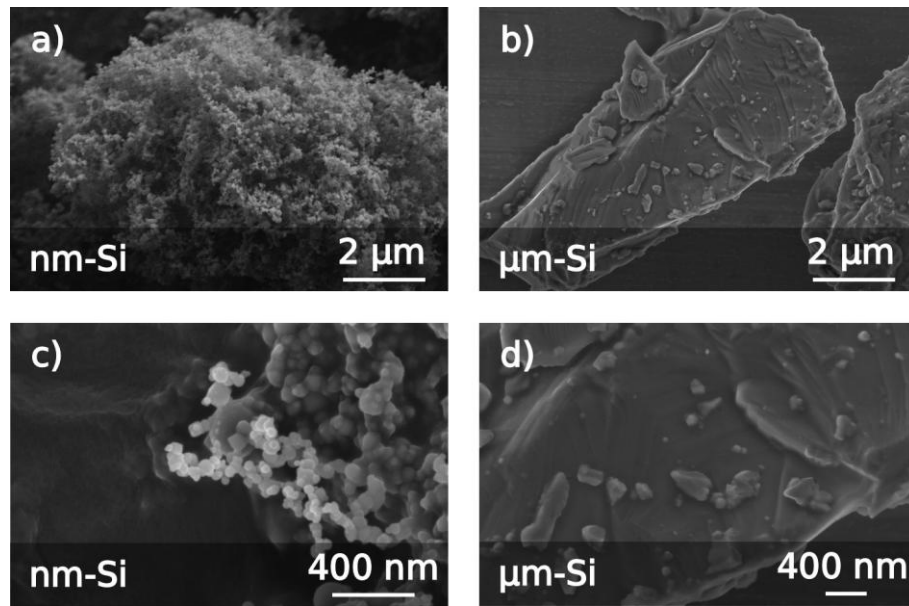


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen der Siliziumedukte von a) nm-Si und b) µm-Si bei 10.000-facher Vergrößerung sowie, c) nm-Si bei 50.000-facher Vergrößerung und d) µm-Si bei 25.000-facher, alle Aufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV durchgeführt.

Der zentrale Unterschied zwischen den beiden Siliziumedukten liegt in der Partikelgröße der Primärpartikel, die wiederum einen Einfluss auf weitere Eigenschaften wie die Sekundärpartikelstruktur, die elementare Zusammensetzung oder das Verhalten im Mahlprozess haben. Wie aus Abbildung 5.6 a und b hervorgeht bestehen die beiden siliziumhaltigen Primärmaterialien aus nanometer-skaligen (nm-Si) und mikrometer-skaligen (µm-Si) Primärpartikeln. In Abbildung 5.6 c ist eine REM-Aufnahme der nm-Si-Partikel bei 50.000-facher Vergrößerung dargestellt. Hieraus wird ersichtlich, dass die sphärischen Primärpartikel von nm-Si eine Partikelgröße unter 150 nm aufweisen und eng vernetzte, kettenartige Strukturen bilden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der in Kapitel 3.2.2 beschriebene Degradationsmechanismus der Partikelpulverisierung vermieden werden kann. Werden die in Tabelle 6 dargestellten DLS-Messungen der nm-Si-Partikel betrachtet, zeigt sich, dass die Siliziumprimärpartikel aggregieren und so Partikelgrößen von $d_{50} = 700\text{ nm}$ erreichen. Diese Aggregate bilden Agglomerate im µm-Bereich mit einer spezifischen Oberfläche von $48\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Im Gegensatz dazu zeigen die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.6 b und d, dass die untersuchten µm-Siliziumpartikel eine dichte Struktur mit scharfkantigen Bruchflächen aufweisen, was auf eine mechanische Zerkleinerung und Fragmentierung größerer Primärpartikel hinweist. Vereinzelt liegen kleinere Fragmente auf den Oberflächen der Partikel vor, was auf Sekundärbruch oder Abrasion im Herstellungsprozess schließen lässt. Die Analyse der Partikelgrößen zeigt eine mittlere Verteilung von $d_{50} = 4,6\text{ µm}$. Damit liegt ein Großteil der Partikel über der für Partikelpulverisierung kritischen Korngröße von 150 nm [11]. Andererseits weisen die µm-Si-Partikel mit $3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ eine 16-fach kleinere spezifische Oberfläche als die nm-Si-Partikel auf, was eine geringere Kontaktoberfläche zum Elektrolyten nach sich zieht. Beide Materialien haben mit 14,7 nm für nm-Si und 15,4 nm für µm-Si eine vergleichbare Mesoporenstruktur, wobei sich das adsorbierte Gasvolumen mit $0,13\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ für nm-Si und $0,01\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ für µm-Si aufgrund der unterschiedlichen Sekundär- und Tertiärstruktur deutlich unterscheidet.

Da diese Strukturunterschiede zudem auch einen Einfluss auf den Mahlvorgang haben, sind in Abbildung 5.7 die vermahlenden Si/rGO-Komposite dargestellt.

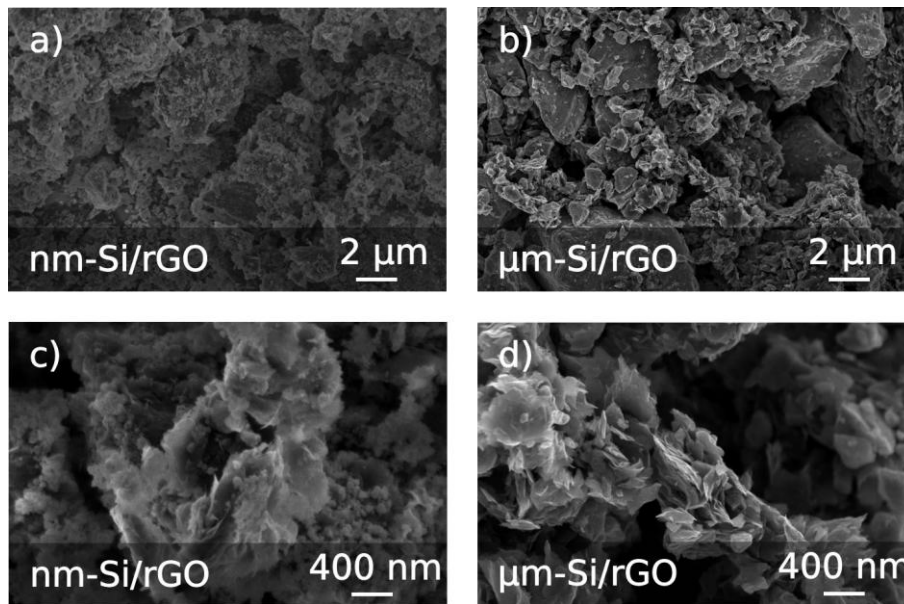


Abbildung 5.7: REM-Aufnahmen der vermahlenden Si/rGO-Komposite von a) nm-Si/rGO und b) µm-Si/rGO mit 5.000-facher Vergrößerung sowie, c) nm-Si/rGO und d) µm-Si/rGO bei 25.000-facher Vergrößerung, alle Aufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV durchgeführt.

Die Aufnahmen aus Abbildung 5.7 zeigen, dass sich unterschiedliche Morphologien für die beiden Komposite ausbilden. Dies ist auf den Einfluss der Siliziumpartikelgröße während des Mahlvorgangs zurückzuführen. Die physikochemischen Eigenschaften der Komposite, auf die sich im Folgenden bezogen wird, sind in Tabelle 6 dargestellt. Bei der Materialkombination aus nm-Si und rGO, die in Abbildung 5.7 a und c dargestellt ist, lagern sich die Siliziumpartikel auf der Oberfläche der rGO-Strukturen ab. So bildet sich eine inhomogene Schicht aus Siliziumnanopartikeln um die rGO-Matrix, die, wie in Abbildung 5.7 c dargestellt, die rGO-Partikel nicht vollständig einschließt. Infolgedessen stellt sich eine spezifische Oberfläche von $94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ein. Bei einer dem Mischungsverhältnis (70 % Si und 30 % rGO) entsprechenden Gewichtung der Oberflächen der Einzelmaterialien ist eine theoretische Gesamtoberfläche von $86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ zu erwarten, die leicht überstiegen wird. Mögliche Erklärungen hierfür sind zum einen die weitere Vereinzelung der nm-Si-Agglomerate sowie das Einbringen einzelner nm-Si-Primärpartikel zwischen die Lagen der rGO-Matrix. Das adsorbierte Porenvolumen von nm-Si/rGO liegt mit $0,31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ebenfalls zwischen den Werten von gemahlenem rGO und nm-Si. Es setzt sich aus den weiterhin zugänglichen Poren der rGO-Matrix und den an der rGO-Oberfläche befindlichen nm-Si-Aggregaten zusammen. Die mittlere Porengröße liegt mit $14,1 \text{ nm}$ leicht unterhalb der von nm-Si. Diese setzt sich wiederum aus dem Porenmischungsverhältnis der eingesetzten Ausgangsstoffe zusammen, wobei die Porosität des nm-Si hierbei zu größeren Anteilen beiträgt. Dies kann mit der besseren Zugänglichkeit der Si-Partikel an der Kompositoberfläche begründet werden. Auch die elektrische Leitfähigkeit von $1,6 \text{ S m}^{-1}$ bestätigt die aus den REM-Aufnahmen gezogenen Schlüsse, dass die nm-Si-Partikel die rGO-Matrix unvollständig umhüllen und so die Leitfähigkeit maßgeblich von den Si-Partikeln bestimmt wird.

Ein anderes Bild ergibt sich bei der Materialkombination aus µm-Si und rGO, die in Abbildung 5.7 b und d dargestellt ist. Hier umhüllen die großflächigen rGO-Strukturen die kompakten, mikrometer-großen Siliziumpartikel und lagern sich eng an deren Oberfläche an. Aus Abbildung 5.7 d wird ersichtlich, dass vereinzelt kleinere Si-Fragmente an der rGO-Matrix adsorbiert bzw. in diese eingebettet sind. Im Vergleich

zum nm-Si/rGO-Komposit tritt dieser Effekt jedoch deutlich seltener auf. In Abbildung 5.7 b vermittelt die Morphologie vielmehr den Eindruck, dass die $\mu\text{m-Si}$ -Partikel überwiegend von den rGO-Schichten umschlossen werden, ohne eine gleichmäßige Feinverteilung der Si-Partikel innerhalb der porösen rGO-Matrix. Mit einer mittleren Partikelgröße von $d_{50} = 2,7 \mu\text{m}$ sind $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Partikel deutlich kleiner als die Partikel der beiden Einzelkomponenten. Erklären lässt sich dieser Effekt durch die Zerkleinerung von $\mu\text{m-Si}$ während des Mahlprozesses. Aufgrund seiner im Vergleich zu rGO höheren mechanischen Härte wirkt es als zusätzliches Mahlmedium. Es stellt sich eine spezifische Oberfläche von $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ein, die durch den hohen Anteil an $\mu\text{m-Si}$ sowie die weitere Kompaktierung von rGO begründet werden kann. Das adsorbierte Porenvolumen sinkt auf $0,10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, während die mittlere Porengröße unterhalb des gemessenen Wertes von gemahlenem rGO liegt. Auch hierbei kann davon ausgegangen werden, dass der hohe $\mu\text{m-Si}$ -Anteil und die daraus resultierende höhere mechanische Belastung auf rGO ursächlich sind. Die elektrische Leitfähigkeit des $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Komposits liegt mit $5,4 \text{ S m}^{-1}$ um 35 % höher als beim nm-Si/rGO-Komposit. Wie aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.7 b und d ersichtlich wird, bilden sich zusammenhängende rGO-Strukturen zwischen den Siliziumpartikeln aus, die im Vergleich eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit begünstigen. Si-Einlagerungen in die rGO-Matrix ziehen hierbei eine weitere Verringerung auch innerhalb der Leitfähigkeitsmatrix nach sich. Eine makroskopisch homogene Verteilung von rGO und Si kann in beiden Kompositen durch die EDX-Analysen in Anhang Abbildung A 2 und Abbildung A 3 bestätigt werden.

Zur weiteren morphologischen und strukturellen Charakterisierung sind in Abbildung 5.8 die ATR-FTIR-Analysen sowie die Diffraktogramme der Einzelkomponenten und Komposite aufgetragen.

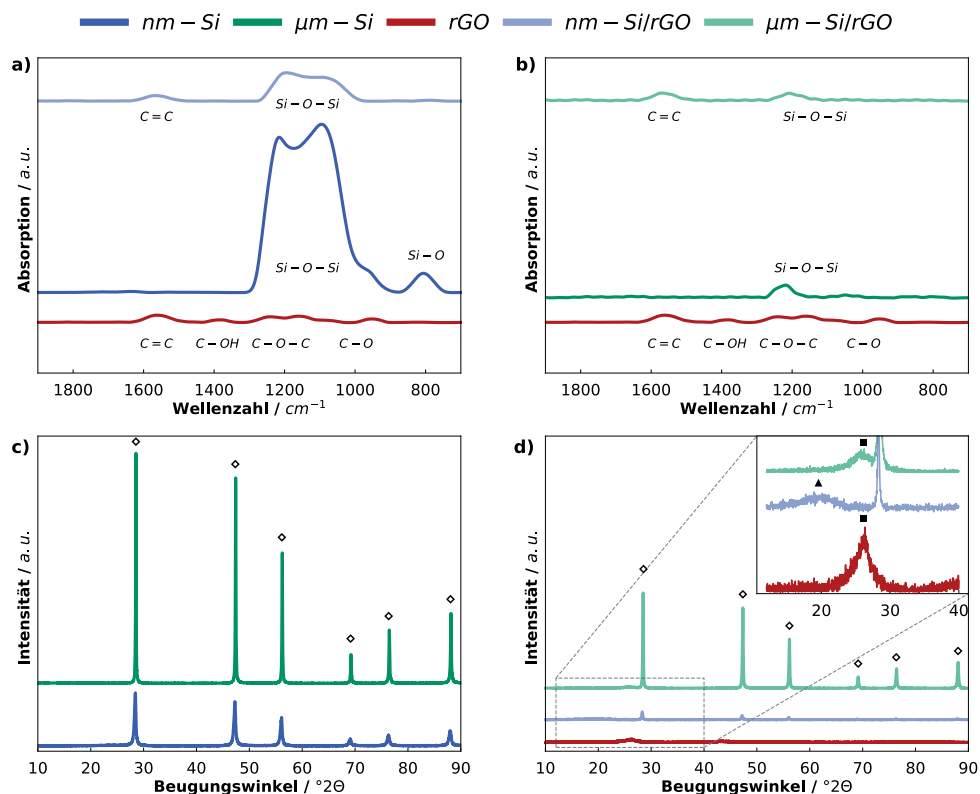


Abbildung 5.8: Ergebnisse der ATR-FTIR-Analysen von a) rGO, nm-Si und nm-Si/rGO sowie b) rGO, $\mu\text{m-Si}$ und $\mu\text{m-Si/rGO}$. Die in c) und d) dargestellten Diffraktogramme sind mittels $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen. Die mit $\diamond$ gekennzeichneten Reflexe von nm- und $\mu\text{m-Si}$ sowie in den zugehörigen Kompositen entsprechen von links nach rechts den folgenden Ebenen bei 2θ : $28,6^\circ = (111)$, $47,4^\circ = (220)$ [193], $56,2^\circ = (311)$, $69,2^\circ = (400)$, $76,5^\circ = (331)$ und $88,1^\circ = (422)$ [194]. Die in dem vergrößerten Ausschnitt in d) mittels $\blacksquare$ gekennzeichneten Reflexe bei $26,5^\circ$ entsprechen der (100)-Ebene von rGO/Graphit [178]Kotsyubynsky,. Der mit $\blacktriangle$ gekennzeichnete, breite Reflex über $20^\circ 2\theta$ entspricht der Überlagerung von amorphem SiO_2 [174,195] und amorphem C [196].

In Abbildung 5.8 a und b sind die ATR-FTIR-Analysen der Ausgangsmaterialien sowie der mittels Mahlen hergestellten Si/rGO-Komposite im Bereich zwischen 700 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} dargestellt. In Abbildung 5.8 a sind für nm-Si bei 800 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} ausgeprägte Banden zu erkennen. Die charakteristische Doppelbande zwischen 1050 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} entspricht den symmetrischen sowie asymmetrischen Streckschwingungen von Si-O, bzw. Si-O-Si. Die Bande um 880 cm^{-1} ist der Si-O bzw. $\text{O}_\gamma\text{-Si-H}_x$ Verformungsschwingung zuzuordnen [115,197–200]. Dies zeigt, dass die Siliziumnanopartikel bereits vor der Kompositsynthese partiell oxidiert vorliegen. Wird das μm -Silizium in Abbildung 5.8 b betrachtet, so ist auch hier eine Oxidation der Siliziumoberfläche zu beobachten. Der Unterschied in der Intensität lässt sich mit der um Faktor 16 höheren spezifischen Oberfläche von nm-Silizium erklären. Bei Betrachtung der vermahlenden Komposite ergibt sich für beide Materialpaarungen ein kombiniertes ATR-FTIR-Signal aus deren Einzelbestandteilen. Dabei werden die oxidischen Schwingungen von rGO im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} vollständig überlagert. Einzig das Signal um 1560 cm^{-1} , welches den C=C-Schwingungen des Graphen-Gerüsts zugeordnet werden kann, ist im Kompositmaterial weiterhin präsent. Auch in den Kompositen ist in der nm-Si-Variante eine im Vergleich höhere Bande, die der Si-O-Si Streckschwingungen zuzuordnen ist, zu beobachten.

In Abbildung 5.8 c sind die Diffraktogramme der Siliziumkomponenten im Vergleich dargestellt. Die für μm -Silizium gekennzeichneten Reflexe bei $28,6^\circ$, $47,4^\circ$, $56,2^\circ$, $69,2^\circ$, $76,5^\circ$ und $88,1^\circ$ resultieren aus den für kristallines Silizium charakteristischen Gitterebenen. Der Hauptreflex bei $28,6^\circ$ ist dabei auf die (111)-Gitterebene zurückzuführen, der Reflex bei $47,4^\circ$ kann mit der (220)-Gitterebene assoziiert werden. Die Reflexe bei $56,2^\circ$, $69,2^\circ$, $76,5^\circ$ und $88,1^\circ$ sind darüber hinaus den Gitterebenen (400), (311), (331) und (422) zuzuordnen [51,194]. So kann für μm -Silizium auf eine dominierende kristalline Phase ohne erkennbare sekundäre Reflexe geschlossen werden. Die ausgeprägten Intensitäten sowie die geringe Halbwertsbreite deuten auf eine hohe Fernordnung innerhalb der Partikel hin. Sowohl die Reflexposition als auch das Reflexverhältnis von nm-Silizium entsprechen denen des μm -Siliziums, was sich auf eine vergleichbare Kristallstruktur zurückführen lässt. Die Intensitäten der Reflexe fallen für nm-Silizium (blau) geringer aus, zudem sind die Halbwertsbreiten der Einzelreflexe größer. Diese Beobachtungen sind typisch für kristalline nm-skalierte Partikel geringerer Fernordnung und decken sich mit den REM-Aufnahmen aus Abbildung 5.7 sowie den in Tabelle 6 aufgeführten Partikeleigenschaften. Weiterhin werden keine Anzeichen für kristallines SiO_x beobachtet, sodass von einer amorphen SiO_x -Schicht an der Partikeloberfläche ausgegangen werden kann.

In Abbildung 5.8 d sind die Diffraktogramme der Komposite sowie der rGO-Matrix dargestellt. Hierbei ist eine Abnahme der Reflexintensitäten in den Diffraktogrammen der gemahlenden Komposite zu beobachten. Die Abnahme in der Gesamtintensität lässt sich auf die Verringerung der Partikelgröße der μm -Si-Partikel bzw. die Verringerung der Aggregatgrößen der nm-Si-Partikel durch den Energieeintrag begründen. Weiterhin findet für beide Komposite eine Einlagerung kleiner Si-Partikel in die rGO-Matrix statt, wie in Abbildung 5.7 c und d zu erkennen ist. In der Vergrößerung des Diffraktogramms in Abbildung 5.8 d ist zu erkennen, dass das Vermahlen der μm -Si-Partikel mit rGO hierbei zu einer Verringerung der Intensität des rGO-Hauptreflexes bei $26,5^\circ$ führt. Dieser entspricht der (002)-Gitterebene. Dies kann mit einer Deformierung der graphitischen Schichtstruktur der rGO-Matrix aufgrund ihrer geringeren Festigkeit im Mahlprozess begründet werden [175,177]. Das Vermahlen der rGO-Matrix mit nm-Si-Partikeln führt hierbei zu einem anderen Ergebnis. Der gering ausgeprägte rGO-Reflex bei $26,5^\circ$ verschiebt sich hin zu geringeren Winkeln, verliert dabei an Intensität und die Halbwertsbreite nimmt dabei deutlich zu. In diesem Fall kann

nicht mehr von einem graphitischen Reflex, der der (002)-Gitterebene entspricht, ausgegangen werden. Vielmehr entsprechen das Aussehen und die Lage des Reflexes einer Kombination der Signale von amorphem Kohlenstoff [174,196] und amorphem Siliziumdioxid [195] im Bereich zwischen 10° und $20^\circ 2\theta$. Weiterhin beschreiben *Lee et al.* einen Effekt der direkten Reduktion von Graphitoxid mittels Silizium, der die Bildung von srGO und einen daraus resultierenden Reflex bei $20^\circ 2\theta$ nach sich zieht [201]. Eine Vergrößerung der Silizium- bzw. Siliziumoxid-Oberfläche aufgrund des hohen Energieeintrags sowie des Aufbrechens der Aggregate und Agglomerate führt zu einer Einlagerung der nm-Si-Partikel in die rGO-Matrix und auf deren Oberfläche [202]. Die damit verbundene Zerstörung der Graphitlagenfernordnung unterstützt die Annahme der Neubildung des Reflexes bei $20^\circ 2\theta$.

Die Analyse der Ausgangs- und Kompositmaterialien zeigt zusammenfassend, dass eine Kompositbildung sowohl für $\mu\text{m-Si/rGO}$ als auch für nm-Si/rGO gelungen ist und mittels des Mahlprozesses eine makroskopisch homogen verteilte Partikelmischung hergestellt werden konnte. Aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößen der Siliziumkomponenten stellen sich unterschiedliche physikochemische Eigenschaften wie Partikelgrößenverteilung, spezifische Oberfläche und Partikelmorphologie ein. Daraus resultieren unterschiedliche elektrische Perkulationspfade und Leitfähigkeiten. Diese ausgedehnte physikochemische und morphologische Untersuchung bildet somit die Grundlage für die im nächsten Kapitel folgende Betrachtung des Einflusses der Partikelgröße der Siliziumkomponente auf die Zyklenstabilität. Ebenso wird das Zyklierverhalten der Komposite bei Verwendung unterschiedlicher Elektrolyte untersucht.

5.2.2 Einfluss von Si-Partikelgröße und Elektrolytzusammensetzung auf die Zyklenstabilität

Die elektrochemische Stabilität und Lebensdauer von Elektroden wird maßgeblich durch die Wechselwirkungen zwischen Elektrolytbestandteilen und Elektrodenmaterial bestimmt. Die Verwendung unterschiedlicher Lösemittel und Additive sowie deren unterschiedliche Zersetzungsspannungen haben daher einen starken Einfluss auf die Langlebigkeit des Elektrodenmaterials. Im Umkehrschluss hat auch die Morphologie sowie die chemische Zusammensetzung des Elektrodenmaterials einen Effekt auf die Zersetzung der Elektrolytbestandteile. Die eingesetzten Elektroden- und Elektrolytmaterialien sowie deren Interaktion während des De-/Lithierungsprozesses resultieren daher in einer veränderten Zusammensetzung der SEI. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, ist daher die Auswahl der Elektrolyt- in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung ein grundlegender Schritt, um die Langzeitstabilität von Batteriesystemen zu gewährleisten. Im Folgenden werden die in Kapitel 5.2.1 analysierten Si/rGO-Komposite hinsichtlich ihrer elektrochemischen Aktivität gegenüber zwei verschiedenen Elektrolyten untersucht.

Um Rückschlüsse auf die Degradation der Aktivmaterialien zu ziehen und ein umfassendes Verständnis des Aufbaus der Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase in Abhängigkeit von der Elektrodenmorphologie, der Elektroden- und Elektrolytkomposition sowie dem Einfluss der Betriebsparameter auf die Langzeitstabilität der Zelle zu erlangen, ist daher der Vergleich unterschiedlicher Elektrolytsysteme erforderlich. Daher steht deshalb der Vergleich des kommerziell etablierten Elektrolyten LP30 (1 mol LiPF_6 in EC/DMC 1:1 vol.%) mit dem Elektrolyt 1 mol LiPF_6 in FEC/DEC 1:4 (vol.%), dessen technische Relevanz und Verbreitung über den Zeitraum dieser Arbeit deutlich zugenommen hat, im Fokus. Die elektrochemische Reduktion von FEC setzt, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, bei höheren Spannungen ein und bildet zudem eine SEI anderer Zusammensetzung aufgrund der Fluorierung. Um den Einfluss dieser Effekte zu quantifizieren, wird das Zyklierverhalten der Si/rGO-Komposite untersucht.

Da die Degradationsmechanismen von Silizium maßgeblich von der Partikelgröße beeinflusst werden, wurden die Partikelgrößen der eingesetzten Siliziumpartikel so gewählt, dass für jedes Komposit ein charakteristischer, potenziell dominanter Degradationsmechanismus erwartet werden kann. Wie in Kapitel 3.2.2 näher erläutert, neigen Siliziumpartikel im μm -Bereich zur Pulverisierung, wohingegen Partikel einer Primärpartikelgröße im Bereich kleiner als 150 nm ein unkontrolliertes, parasitäres SEI-Wachstum fördern [11]. Darüber hinaus hat auch der Anteil sauerstoffhaltiger Verbindungen in der SEI einen Einfluss auf deren Ionenleitfähigkeit [99,112]. Wie aus der ATR-FTIR-Analyse im vorherigen Kapitel hervorgeht, ist der Sauerstoffanteil proportional zur exponierten Siliziumoberfläche. Folglich ist der Anteil oxidischer Oberflächengruppen bei den Nanopartikeln mit einer 14-fach größeren spezifischen Oberfläche deutlich erhöht. Somit kann dieser Aspekt im Rahmen der Elektrolytvariation berücksichtigt werden. Weiterhin wurde die Siliziumfraktion mit einem Massenanteil von 70 % im Komposit bzw. 60 % in der gesamten Elektrode gewählt. Die hohen Siliziumanteile wurden gewählt, um die beiden beschriebenen Degradationsmechanismen gezielt auszulösen und deren Einfluss auf die Abnahme der spezifischen Kapazität zu untersuchen. Aufgrund der starken Volumenausdehnung kann bei solch hohen Siliziumanteilen zudem eine Delamination des Aktivmaterials von der Kollektorfolie auftreten, unabhängig von der Primärpartikelgröße [11]. Dieser Effekt soll im Rahmen der Untersuchungen durch den Einsatz der rGO-Matrix in Kombination mit den gewählten Elektrolyten ebenfalls betrachtet werden.

Neben der Erhöhung der Siliziumfraktion kann auch der Ausnutzungsgrad der zur Verfügung stehenden spezifischen Kapazität der Elektrode variiert werden [17]. Dieser Ausnutzungsgrad ζ_c ist als Verhältnis von tatsächlicher zu theoretischer spezifischer Delithierungskapazität definiert ($\zeta_c = c_{delit} / c_{delit\ theo.}$) und beeinflusst sowohl die primäre Ausbildung der Elektrodenmorphologie während der Formierung der Elektrode als auch die zyklisch auftretenden Veränderungen aufgrund unterschiedlicher Volumenausdehnungen [160]. Somit hat ζ_c einen Einfluss auf die mechanische und elektrochemische Integrität der Elektrode und muss daher ebenfalls berücksichtigt werden.

In Abbildung 5.9 a und b sind die spezifischen Kapazitäten der $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Komposite in grün und der nm-Si/rGO -Komposite in blau über 50 Zyklen aufgetragen, wobei ein Ausschnitt der ersten 30 Zyklen vergrößert dargestellt ist. Die mittels der in Kapitel 4.4 beschriebenen Methode ermittelte differentielle spezifische Kapazität ist in Abbildung 5.9 c und d über die Zellspannung aufgetragen, wobei die Farbintensität mit zunehmender Zyklenzahl abnimmt.

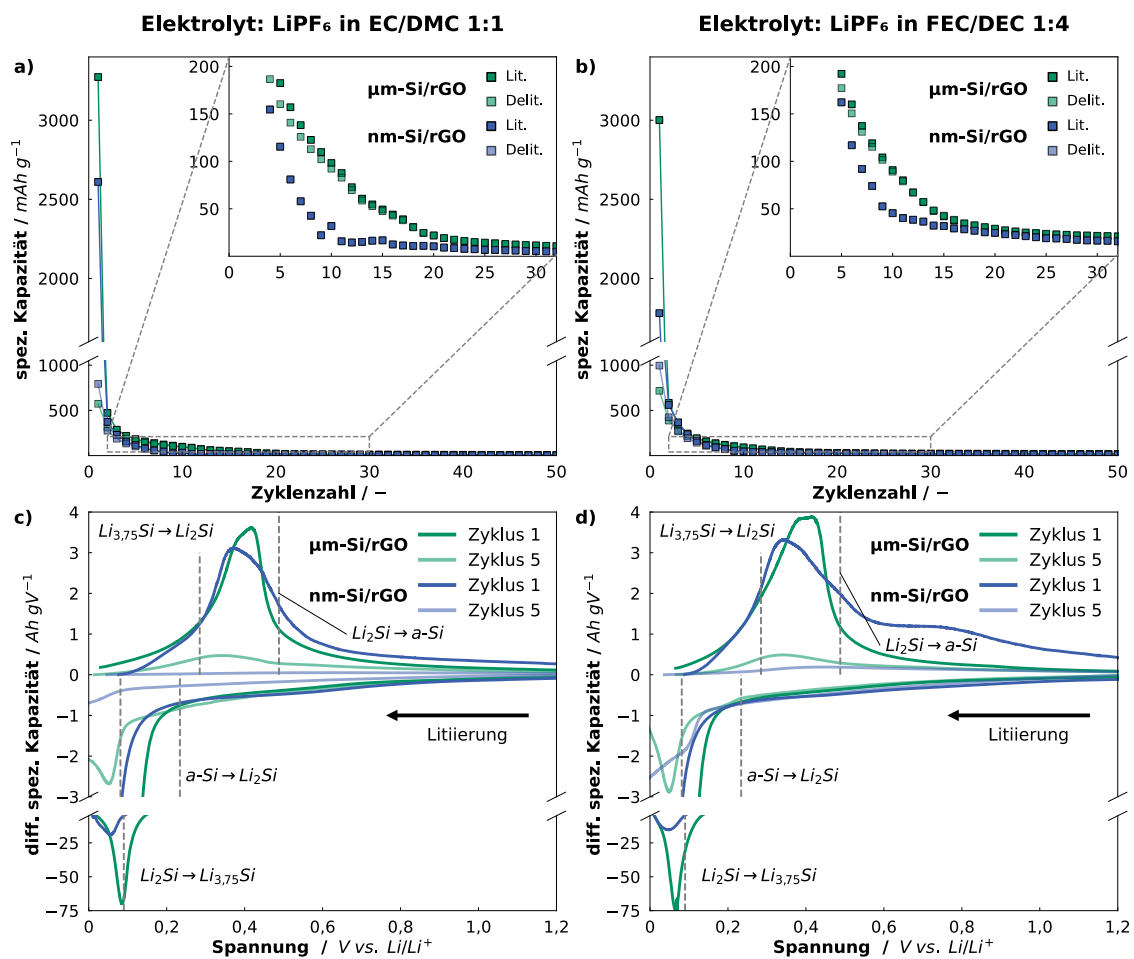


Abbildung 5.9: Spezifische De-/Lithierungskapazitäten bei einer C/10 Rate über 50 Zyklen a) und b) für $\mu\text{m-Si/rGO}$ (grün) und nm-Si/rGO (blau) mit vergrößertem Ausschnitt der ersten 30 Zyklen bei geringeren spezifischen Kapazitäten sowie c) und d) differentielle spezifische Kapazität über die Zellspannung vs. Li/Li⁺ für $\mu\text{m-Si/rGO}$ (grün) und nm-Si/rGO (blau) von Zyklus 1 und 5 mit 1 mol LiPF₆ in EC/DMC 1:1 für a) und c) sowie 1 mol LiPF₆ in FEC/DEC 1:4 für b) und d).

Die in Abbildung 5.9 dargestellten Ergebnisse zeigen die beiden Komposite in den Elektrolytkombinationen 1 mol LiPF₆ in EC/DMC 1:1 (links) und 1 mol LiPF₆ in FEC/DEC 1:4 (rechts) bei einem Nutzungsgrad von 100 %. In den Abbildung 5.9 a und b sind dabei die Lithierungskapazitäten im dunkleren und die Delithierungskapazitäten im helleren Farbton dargestellt. Für alle getesteten Elektroden ist unabhängig vom Elektrolyten bereits in den ersten Zyklen eine massive Abnahme der spezifischen Kapazität zu beobachten.

Die initialen Coulomb-Effizienzen liegen für die in Abbildung 5.9 a und b dargestellten Elektroden bei 44 %, 32 %, 24 % und 21 % für $\text{nm-Si/rGO}_{\text{FEC/DEC}} > \text{nm-Si/rGO}_{\text{EC/DMC}} > \mu\text{m-Si/rGO}_{\text{FEC/DEC}} > \mu\text{m-Si/rGO}_{\text{EC/DMC}}$. Zunächst zeigt sich für die ICE der kontraintuitive Trend, dass die nm-Si/rGO -Elektroden trotz höherer spezifischer Oberfläche eine höhere ICE aufweisen. Dies ist jedoch auf die bereits stattfindende Pulverisierung der $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektroden zurückzuführen. Ausgehend von einer theoretischen spezifischen Maximalkapazität von 2595 mAh g^{-1} , die sich aus der Summe der Kapazitätsanteile (70 % Si mit 3579 mAh g^{-1} und 30 % rGO mit 300 mAh g^{-1}) zusammensetzt wird diese für beide Composite erreicht. Für $\mu\text{m-Si/rGO}$ liegt die initiale Lithiierungskapazität mit über 3000 mAh g^{-1} , weit über der theoretisch möglichen Maximalkapazität, weshalb hierbei von einer starken Elektrolytdegradation ausgegangen werden kann. Die zeitgleich ablaufende Pulverisierung und Amorphisierung der kristallinen μm -Partikel im ersten Zyklus führt zu einer Erhöhung der Kontaktoberfläche von Silizium und Elektrolyt, was zu vermehrter SEI-Bildung und elektrochemischer Isolation von Teilbereichen der Elektrode führt. Diese isolierten Elektrodenbereiche können einmalig lithiiert, aber nicht mehr delithiiert werden und tragen so zur Ausbildung einer hohen irreversiblen Kapazität bei.

In Abbildung 5.10 sind die Diffraktogramme der nicht zyklerten und für 70 Zyklen zyklerten Si/rGO-Elektroden dargestellt. Diese Ergebnisse untermauern die gezogene Schlussfolgerung der Elektrodendegradation (vgl. Abbildung 5.9). Es können daher direkte Korrelationen zwischen der Morphologieänderung, der Elektrodendegradation und dem resultierenden Verlauf der spezifischen Kapazität gezogen werden.

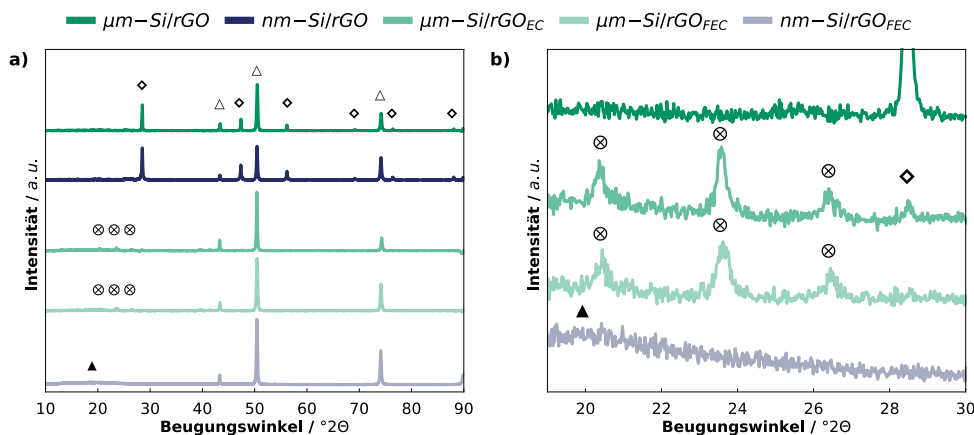


Abbildung 5.10: Diffraktogramme der nicht zyklerten und zyklerten Si/rGO-Elektroden zwischen a) $10^\circ 2\theta$ und $90^\circ 2\theta$ und b) $19^\circ 2\theta$ und $30^\circ 2\theta$. Ergebnisse sind mittels $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen. Die mittels $\diamond$ gekennzeichneten Reflexe der $\mu\text{m-Si/rGO}$ - und nm-Si/rGO -Elektroden entsprechen von links nach rechts den folgenden Silizium-Gitterebenen bei 2θ : $28,6^\circ = (111)$, $47,4^\circ = (220)$, $56,2^\circ = (311)$, $69,2^\circ = (400)$, $76,5^\circ = (331)$ und $88,1^\circ = (422)$ [194]. Die mittels $\triangle$ gekennzeichneten Reflexe entsprechen von links nach rechts den folgenden Kupfer-Gitterebenen bei 2θ : $43,3^\circ = (111)$, $50,4^\circ = (200)$, $74,1^\circ = (220)$ [203]. Die mittels $\otimes$ gekennzeichneten Reflexe bei $20,4^\circ 2\theta$, $23,5^\circ 2\theta$ und $26,4^\circ 2\theta$ entsprechen den kristallinen $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ - [9,204] und $\text{Li}_{4,25}\text{Si}$ -Phasen [204–206]. Der mit $\blacktriangle$ gekennzeichnete, breite Reflex über $20^\circ 2\theta$ entspricht der Überlagerung von amorphem SiO_2 [195] und amorphem Kohlenstoff [174,196].

In Abbildung 5.10 a sind von oben nach unten die Diffraktogramme der unzyklerten und zyklerten Elektroden dargestellt. Die genaue Zuordnung der Einzelreflexe kann der Bildunterschrift entnommen werden. Während die den Kupfergitterebenen zugeordneten Reflexe der Kollektorfolie bei $43,3^\circ$, $50,4^\circ$ und $74,1^\circ$ über alle Messungen hinweg konstant bleiben, sind die Reflexe der kristallinen Siliziumphasen nach der Zyklierung nicht mehr erkennbar. Die Reflexe der Silizium-Gitterebenen bei $28,6^\circ$, $47,4^\circ$, $56,2^\circ$, $69,2^\circ$, $76,5^\circ$ und $88,1^\circ$ entsprechen den Ergebnissen aus Abbildung 5.8 der Si/rGO-Composite. Es kann daher gefolgert werden, dass die Elektrodenfabrikation keinen Einfluss auf die Kristallstruktur der Aktivmaterialien hat. Im Unterschied zu den nicht zyklerten Elektroden zeigen die $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektroden Reflexe bei $20,4^\circ$,

23,5 ° und 26,4 °. Die zyklisierte nm-Si/rGO-Elektrode hingegen weist einen amorphen Reflex zwischen 15 ° und 25 ° auf.

In Abbildung 5.10 b sind die Diffraktogramme im Bereich zwischen 19 ° und 30 ° 2θ vergrößert dargestellt, um die Veränderungen der Kristallstruktur vor und nach der Zyklisierung deutlicher hervorzuheben. Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist im vergrößert dargestellten Bereich für die nicht zyklisierte, dunkelgrüne $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektrode lediglich der der (111)-Gitterebene zugeordnete Siliziumhauptreflex bei 28,6 ° vorhanden. Die Diffraktogramme der beiden zyklisierten $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektroden in hellgrün (oben: in EC:DMC unten: in FEC:DEC) weisen unabhängig vom verwendeten Elektrolyten Reflexe bei 20,4 °, 23,5 ° und 26,4 ° auf. Diese Reflexe sind einer kristallinen LiSi-Phase zwischen $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ [9,204] und $\text{Li}_{4,25}\text{Si}$ zuzuordnen [204–206], die bei vollständiger Lithiierung der Siliziumphase entsteht. Auch die von Li und Dahn beschriebenen Reflexe bei 40 ° und 46 ° [9] konnten in den in Abbildung 5.10 b dargestellten Proben nachgewiesen werden, sind jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit aufgetragen. Dies bestätigt die These, dass die Siliziummikropartikel bereits während der Lithiierung elektrochemisch isoliert werden und so über die gesamte Dauer der Zyklisierung vollständig lithiiert vorliegen [17,207]. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den in Abbildung 5.9 c dargestellten differentiellen Kapazitäten des Formierungszyklus.

Darüber hinaus ist im Diffraktogramm der in EC:DMC zyklisierte $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektrode der Siliziumhauptreflexes bei 28,6 ° noch mit geringer Restintensität zu erkennen. Daraus kann gefolgert werden, dass bei der vollständigen Lithiierung der $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektrode Fragmente der Partikel bereits elektrochemisch isoliert wurden, bevor sie erstmalig lithiiert werden konnten. Die in EC:DMC gebildete SEI hält der mechanischen Belastung aufgrund vollständiger Amorphisierung der μm -Partikel folglich nicht stand. Eine Pulverisierung der Partikel tritt bereits vor der vollständigen Formierung ein. Die Kombination dieser beiden Effekte führt bereits im ersten Zyklus zu einem massiven Kapazitätsverlust. Aufgrund der geringen Intensität der verbleibenden Reflexe kann davon ausgegangen werden, dass ein Großteil der Siliziumfraktion im partiell (de-)lithiierten, amorphem Zustand elektrochemisch isoliert vorliegt. Wie aus der Vergrößerung in Abbildung 5.9 a hervorgeht, sinkt die Differenz zwischen Lithiierungs- und Delithiierungskapazität bereits nach 10 Zyklen auf ein Minimum ab. Dies lässt die Vermutung zu, dass auch nach der Pulverisierung noch kontaktierte Bereiche der Elektrode sukzessive elektrochemisch isoliert werden. Im Vergleich dazu weist das in Abbildung 5.10 b dargestellte Diffraktogramm von nm-Si/rGO keine Reflexe auf, die auf kristalline Restbestandteile nach der Zyklisierung hindeuten würden. Es ist lediglich der für amorphes Silizium, SiO_2 und amorphes Kohlenstoff typische Reflex zwischen 15 ° und 25 ° zu erkennen [195,196,208]. Der Kapazitätsverlust dieser Elektroden kann also auf eine kontinuierliche SEI-Formierung und die daraus resultierende elektrochemische Deaktivierung zurückgeführt werden. In beiden Fällen weisen die in Abbildung 5.9 c dargestellten differentiellen Kapazitäten des ersten Delithiierungszyklus eine starke Abweichung im Vergleich zu den idealisierten Verläufen in Abbildung 3.6 auf. Es sind keine voneinander getrennten Delithiierungsspeaks bei 0,3 V bzw. 0,5 V vs. Li/Li^+ (diese Delithiierungsspannungen sind in grau dargestellt) zu erkennen, die den Delithiierungsprozessen von $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ zu $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ bzw. von $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ zu a-Si zuzuordnen sind. Aufgrund des erhöhten Ladungsdurchtrittswiderstandes, der sich über die Zyklisierung hinweg aufbaut (vgl. Abbildung 5.11 a und c), stellt sich eine Spannungshysterese der Delithiierungspotentiale ein. Das für beide Komposite bei 0,4 V auftretende Maximum lässt sich also auf die Delithiierung der vollständig lithiierten $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ -Phase hin zu $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ zurückführen. Eine vollständige Delithiierung zu amorphem Silizium bleibt jedoch aus. So lässt sich der kontinuierliche Kapazitätsverlust aufgrund von unvollständiger Delithiierung der $\mu\text{m-Si}$ -Partikel erklären. Bestärkt wird diese Annahme durch

das Ausbleiben eines Lithiierungspeaks in den nachfolgenden Zyklen bei etwa 0,25 V. Die nm-Si-Partikel können im ersten Zyklus ebenfalls nicht vollständig delithiiert werden. Im weiteren Verlauf der Zyklierung kann aufgrund der Intensitätsabnahme keine Aussage mehr über das De-/Lithiierungsverhalten getroffen werden.

Wird FEC:DEC als Elektrolytlösemittel verwendet, zeigt sich, wie in Abbildung 5.9 b dargestellt, ebenfalls eine rapide Kapazitätsabnahme. Jedoch fällt die Kapazität nach 50 Zyklen nicht vollständig ab. Vielmehr stellt sich eine konstante Delithiierungskapazität von 20-30 mAh g⁻¹ ein. Darüber hinaus steigt die ICE um 10 % für $\mu\text{m-Si/rGO}$ und um 20 % für nm-Si/rGO. Die geringere ICE der $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektroden kann wiederum auf die in Abbildung 5.10 b dargestellte Isolierung vollständig lithiiertes Siliziumpartikel zurückgeführt werden. Auch hier bietet die aus den Degradationsprodukten von FEC und DEC bestehende SEI nicht die notwendige Flexibilität, um die Integrität der gesamten Elektrode zu gewährleisten. Es ist jedoch kein Reflex mehr erkennbar, der den Restbestandteilen von kristallinem Silizium zugeordnet werden kann. Daraus folgt, dass zumindest eine vollständige Lithiierung des Elektrodenmaterials über 50 Zyklen stattgefunden hat. Werden die in Abbildung 5.9 d dargestellten Delithiierungsverläufe der beiden Komposite mit denen aus Abbildung 5.9 c verglichen, zeigt sich eine ähnliche Spannungshysterese der Delithiierungspotentiale. Das Maximum der Delithiierungsreaktion von $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ bzw. $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ liegt für nm-Si/rGO bei 0,35 V und damit 0,07 V niedriger als das Maximum bei $\mu\text{m-Si/rGO}$. Zudem zeigt nm-Si/rGO eine Schulter bei etwa 0,8 V, die der Delithiierung von $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ zugeordnet werden kann. Im ersten Delithiierungszyklus hat das nm-Si/rGO folglich eine bessere elektrochemische Zugänglichkeit, aus der eine höhere spezifische Delithiierungskapazität resultiert. Wird der Verlauf der spezifischen Kapazität über die Zyklenzahl (vgl. Abbildung 5.9 b) betrachtet, zeigt sich jedoch eine zunehmende Passivierung und ein damit einhergehender höherer Kapazitätsverlust als bei $\mu\text{m-Si/rGO}$. Ein Vergleich der Delithiierungspotentiale in Zyklus 5 zeigt für nm-Si/rGO eine starke Abnahme der Intensität sowie eine Verschiebung hin zu höheren Spannungen. Für $\mu\text{m-Si/rGO}$ ist eine starke Abnahme der Intensität und eine Verschiebung zu niedrigeren Spannungen zu beobachten. Die verbleibenden elektrochemisch aktiven Bestandteile der $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektrode sind somit besser zugänglich. Dies kann mit dem höheren Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und der daraus resultierenden verstärkten Bildung der Passivierungsschicht begründet werden.

Zusammenfassend sind in Abbildung 5.11 die Impedanzspektren der untersuchten Elektroden vor (pristin) und nach (zykliert) der Zyklisierung dargestellt.

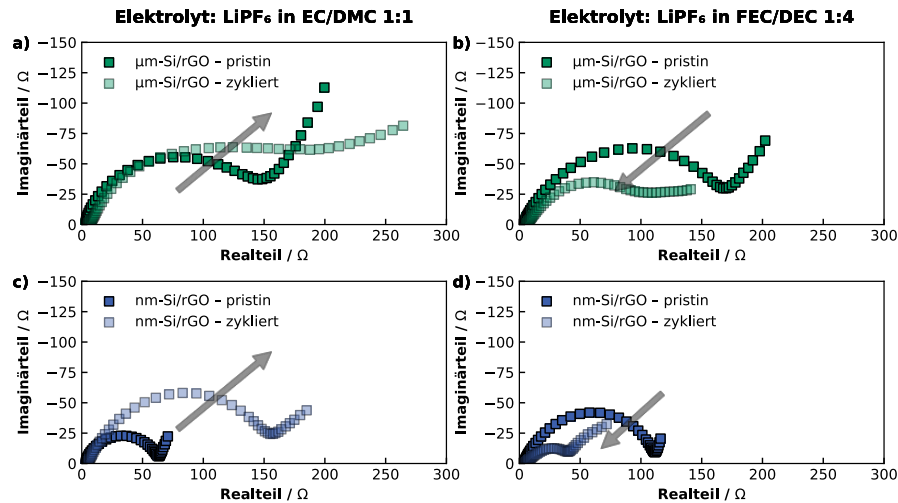


Abbildung 5.11: Analyse der Galvanostatischen Impedanzspektroskopie von $\mu\text{m-Si/rGO}$ in a) und b) vor (dunkelgrün) und nach (hellgrün) der Zyklisierung sowie von nm-Si/rGO in c) und d) vor (dunkelblau) und nach (hellblau) der Zyklisierung in 1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1) links und in 1 M LiPF_6 in FEC/DEC (1:4) rechts.

Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie bestätigen die Interpretation der differentiellen Kapazitätsanalysen aus Abbildung 5.9 für beide Komposite. In den Abbildung 5.11 a und c sind für die in EC:DMC zyklisierten Elektroden Zunahmen des Ladungsdurchtrittswiderstandes nach der Zyklisierung zu erkennen. Im Vergleich dazu weisen die in den Abbildung 5.11 b und d dargestellten Spektren der in FEC:DEC zyklisierten Elektroden zum einen niedrigere Impedanzen und zum anderen einen Rückgang des Ladungsdurchtrittswiderstandes nach der Zyklisierung auf. FEC:DEC bildet demnach nicht nur eine flexiblere, sondern auch eine leitfähigere Passivierungsschicht aufgrund der erhöhten LiF Konzentration in der SEI [116,117]. Kontraintuitiv ist zunächst die geringere Gesamtimpedanz der nm-Si/rGO -Elektroden, da das Komposit eine schlechtere Leitfähigkeit aufweist, was durch die bessere Zugänglichkeit aufgrund der geringeren Partikelgröße begründet werden kann [209].

Die Stabilität siliziumhaltiger Anoden wird maßgeblich durch das Zusammenspiel von Elektrodenmorphologie, Elektrolytkomposition und den daraus resultierenden SEI-Bildungsmechanismen bestimmt. Die präsentierten Ergebnisse zeigen jedoch, dass die hergestellten Elektroden trotz Variation der Elektrodenmorphologie und der Elektrolytformulierung weiterhin einen ausgeprägten Kapazitätsverlust aufweisen. Dieser ist auf eine übermäßige mechanische Belastung der Elektroden bereits während der Formierung zurückzuführen. Die Wahl des Elektrolyten allein reicht nicht aus, um den vorliegenden Degradationsmechanismen in ausreichendem Maß entgegenzuwirken. Erste Tendenzen, wie eine verbesserte elektrochemische Zugänglichkeit bei der Verwendung von FEC:DEC als Elektrolytlösemittel, sind jedoch bereits erkennbar. Der Vergleich der Partikelgrößen zeigt, dass $\mu\text{m-Silizium}$ bei vollständiger Lithiierung pulverisiert und daher bereits im ersten Zyklus einen ausgeprägten Kapazitätsverlust aufweist. Während dieser Mechanismus bei nm-Silizium nicht nachgewiesen werden kann und der initiale Kapazitätsverlust geringer ausfällt, ist dieses Kompositmaterial aufgrund des hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses von einem kontinuierlicheren Kapazitätsverlust betroffen. Dies führt zu einer sukzessiv abnehmenden elektrochemischen Zugänglichkeit und resultiert letztlich in einer geringeren Gesamtkapazität.

5.2.3 Analyse der Degradationsmechanismen und Optimierung des Elektrodennutzungsgrads

Die Schlussfolgerungen aus Kapitel 5.2.2 unterstreichen den Einfluss initialer mechanischer Belastungen auf die strukturelle Integrität der Kompositelektroden. Um diese Effekte gezielter zu untersuchen, wird im folgenden Abschnitt die partielle Lithiierung der beiden Kompositsysteme betrachtet. Durch die Reduzierung der initialen mechanischen Belastung soll die strukturelle und elektrochemische Stabilität der Elektroden erhöht werden, um kontinuierliche Degradationsprozesse besser analysieren zu können. Dadurch lassen sich die zugrunde liegenden Alterungsmechanismen präziser voneinander isoliert bewerten. In Abbildung 5.12 sind daher die Si/rGO-Komposite bei einem Ausnutzungsgrad $\zeta_c = 50\%$, bezogen auf die theoretische Maximalkapazität des Komposits von 2595 mAh g^{-1} , dargestellt.

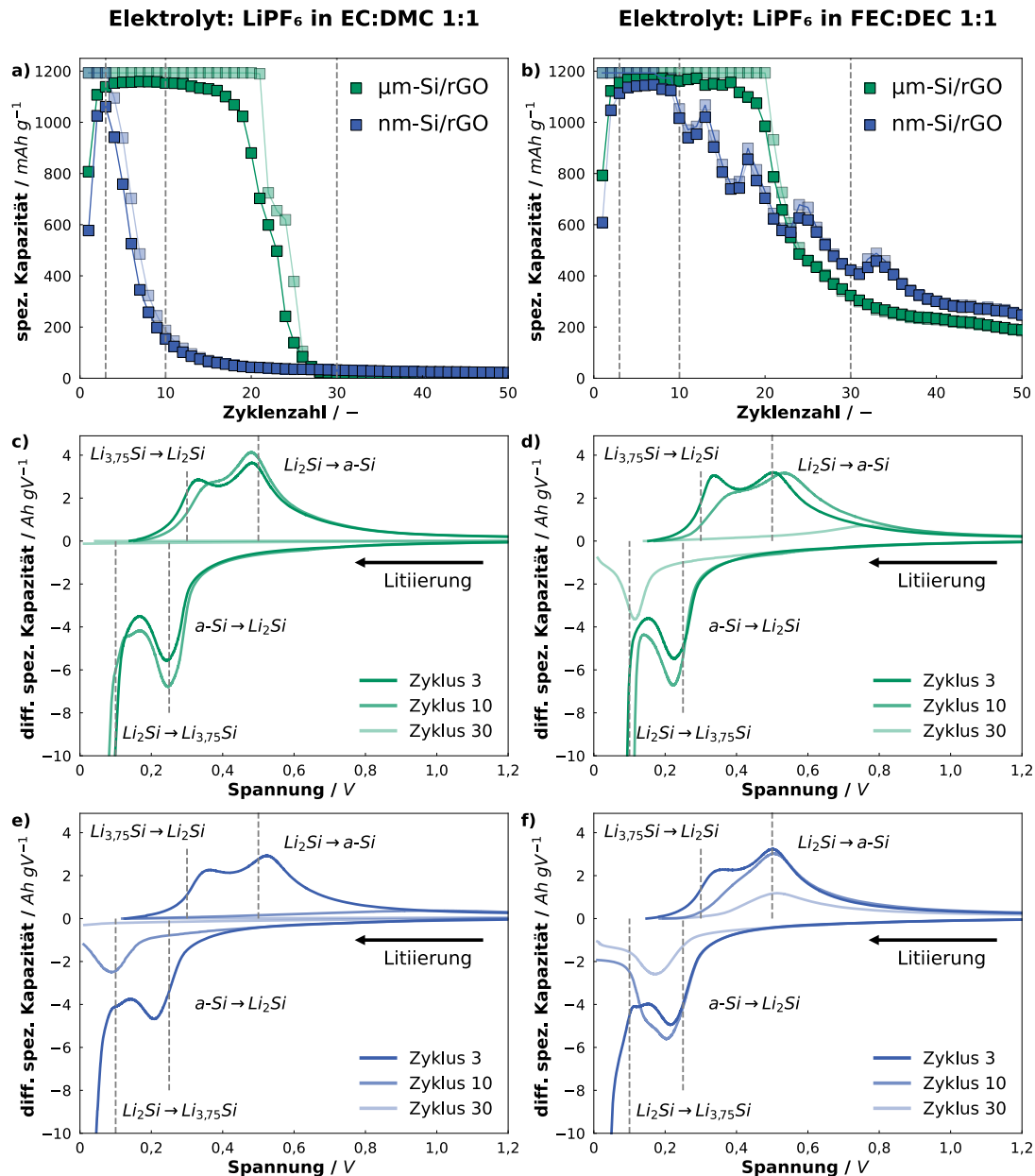


Abbildung 5.12: Spezifische De-/Lithiierungskapazitäten bei einer C/10-Rate über 50 Zyklen in a) und b) für $\mu\text{m-Si/rGO}$ (grün) und nm-Si/rGO (blau) sowie die differentiellen spezifischen Kapazitäten über die Zellspannung vs. Li/Li^+ für c) und d) $\mu\text{m-Si/rGO}$ (grün) und e) und f) nm-Si/rGO (blau) der Zyklen 3, 10 und 30 mit 1 mol LiPF_6 in EC/DMC 1:1 für links sowie 1 mol LiPF_6 in FEC/DEC 1:4 rechts.

In Abbildung 5.12 a und b sind die spezifischen De-/Lithiierungskapazitäten der Komposite aufgetragen, die mit EC:DMC sowie mit FEC:DEC als organischem Lösemittel zyklisiert wurden. In beiden Elektrolytlösungen ist

die ICE auf 50 % für nm-Si/rGO bzw. 66 % für $\mu\text{m-Si/rGO}$ gestiegen. Ein Unterschied zwischen den verschiedenen Elektrolyten ist dabei nicht zu erkennen. Zudem hat sich das Formierungsverhalten aufgrund des gewählten Zyklierungsprotokolls geändert (vgl. Kapitel 4.4). Aufgrund der vorgegebenen maximalen Lithiierungskapazität findet die Formierung nicht nur im ersten Zyklus, sondern im Mittel über die ersten drei Zyklen statt. Grund hierfür ist der Anteil an irreversibler Kapazität, der während der Lithiierung für die Zersetzung der Elektrolyte und die Bildung der SEI aufgewendet wird. Daher ist bei allen in Abbildung 5.12 c bis f dargestellten differentiellen Kapazitätsverläufen der für die Lithiierung kristallinen Siliziums typische Anstieg bei $< 0,05\text{ V}$ zu erkennen. Die Peaks, die der Lithiierung von $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ zu $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ bzw. $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ zugeordnet werden, werden von diesem „Formierungspeak“ teilweise überlagert. Weiterhin wird ersichtlich, dass ein geringerer Nutzungsgrad und eine damit verbundene geringere mechanische Belastung die Elektrodenstabilität begünstigt. Einzig das in EC:DMC zyklisierte nm-Si/rGO zeigt eine mit vollständiger Lithiierung vergleichbare Degradation. Aus den präsentierten Ergebnissen kann somit abgeleitet werden, dass die höhere spezifische Oberfläche in Kombination mit der weniger flexiblen und schlechter leitfähigen SEI, die durch die Zersetzung von EC:DMC gebildet wird [11,102,106], auch bei unvollständiger Nutzung der Elektrodenkapazität zu einer frühzeitigen Degradation führt.

Unter Einbezug der in Abbildung 5.13 a und c dargestellten Impedanzspektren zeigt sich, dass die Nutzung von EC:DMC als Elektrolytzusatz zu einem gesteigerten Ladungstransferwiderstand führt, der die Degradation maßgeblich beeinflusst.

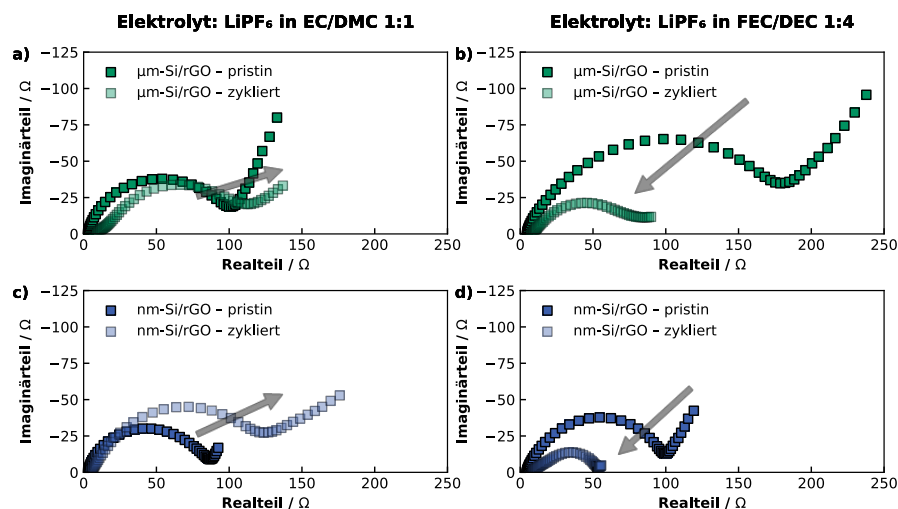


Abbildung 5.13: Analyse der Galvanostatischen Impedanzspektroskopie bei einem Ausnutzungsgrad von 50 %, von $\mu\text{m-Si/rGO}$ in a) und b) vor (dunkelgrün) und nach (hellgrün) der Zyklierung sowie von nm-Si/rGO in c) und d) vor (dunkelblau) und nach (hellblau) der Zyklierung in 1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1) links und in 1 M LiPF_6 in FEC/DEC (1:4) rechts.

Für die in EC:DMC zyklisierten nm-Si/rGO-Elektroden steigt sowohl die Gesamtimpedanz als auch der Ladungsdurchtrittswiderstand im Verlauf der Zyklierung um den Faktor 2–3 gegenüber dem Ausgangszustand an. Dieser Effekt ist sowohl für die vollständig (vgl. Abbildung 5.11 a und c) als auch die partiell lithiierten Elektroden (vgl. Abbildung 5.13 a und c) zu beobachten. Diese stärkere Änderung der Impedanz fällt damit deutlich höher aus als bei $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektroden, bei denen die relative Zunahme deutlich geringer ist. Die Steigerung des Zellwiderstands führt im Fall von nm-Si/rGO zu einer deutlich verschlechterten Langzeitstabilität und spezifischen Kapazität, was sich auch mit den Ergebnissen der dq/dU -Analysen aus Abbildung 5.9 und Abbildung 5.12 deckt. Ursächlich dafür ist eine nur unzureichend stabile und schlecht leitfähige SEI, die aus Zersetzungsprodukten des EC:DMC-Elektrolyten entsteht. Es gibt

jedoch einen signifikanten Unterschied zwischen den Verläufen der differentiellen spezifischen Kapazitäten von vollständig und partiell lithiierten Elektroden. Bei vollständiger Lithiierung erscheinen die Kurvenverläufe im ersten Delithiierungszyklus unabhängig von der Elektrolytwahl bereits stark deformiert. Für die partiell lithiierten Elektroden sind die De-/Lithiierungsplateaus vergleichbar mit den idealisierten Verläufen in Abbildung 3.6. Die anfängliche Deformierung lässt sich also auf die durch mechanische Deformation induzierte Degradation zurückführen. Die Steigerung des Zellwiderstands und die damit einhergehende Reduzierung von Langzeitstabilität und spezifischer Kapazität lassen sich im Fall von nm-Si/rGO auf eine unzureichend stabile und schlecht leitfähige SEI zurückführen, die aus den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten mit EC:DMC besteht.

Werden die Verläufe der spezifischen Kapazitäten aller in Abbildung 3.12 dargestellten Elektroden verglichen, so wird ersichtlich, dass alle Elektroden nach spätestens 28 Zyklen einem Rollover-Effekt [210] unterliegen, bei dem die Kapazität einer Elektrode aufgrund verschiedener sich gegenseitig verstärkender Effekte rapide abnimmt. Begründet werden kann dies für die $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektroden durch eine fortschreitende Amorphisierung des kristallinen Kernmaterials der Siliziumpartikel. Im Fall der mit EC:DMC zyklerten Elektroden fällt die Kapazität von $\mu\text{m-Si/rGO}$ nach 20 Zyklen vollständig ab und die De-/Lithiierung innerhalb des gegebenen Spannungsfensters zwischen 0,01 V und 1,5 V kommt zum Erliegen. Hierbei überlagern sich die Effekte der SEI-Versprödung und der Amorphisierung, die zu Pulverisierung führt. Die mit FEC:DEC zyklerten Kompositelektroden unterliegen hingegen einer weniger stark ausgeprägten, plötzlichen Degradation und stabilisieren sich bei etwa 20 % der anfänglichen Maximalkapazität. Werden die Kurvenverläufe der differentiellen Kapazitäten von $\mu\text{m-Si/rGO}$ und nm-Si/rGO in FEC:DEC verglichen, fällt auf, dass die Kapazitätsabnahmen verschiedene Ursachen haben. Die De-/Lithiierungsplateaus des nm-Si/rGO-Komposits nehmen über die Zyklierdauer kontinuierlich ab und der Delithiierungspeak bei 0,3 V ($\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ bzw. $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ zu $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$) ist bereits nach 10 Zyklen nicht mehr zu erkennen. Für das De-/Lithiierungsverhalten des $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Komposits ist eine weniger stark ausgeprägte Deformation des Delithiierungspeaks bei 0,3 V zu erkennen. Jedoch verschieben sich die Maxima zu den Rändern des Zyklierfensters. Dies lässt auf eine stärkere Passivierung aufgrund höherer Ladungstransferwiderstände schließen, was sich auch mit den Ergebnissen der Impedanzmessungen nach der Zyklierung aus Abbildung 5.13 b und d deckt. Für beide Komposite sinken die Ladungstransferwiderstände über die Dauer der Zyklierung stark ab, was für eine gute Zugänglichkeit der intakten Elektrodenbestandteile spricht. Die passivierten Bereiche der Elektrode liegen scheinbar vollständig elektrochemisch isoliert vor und erhöhen somit in beiden Fällen den Innenwiderstand der Zellen. Dieser Effekt ist bei den $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektroden auf die kontinuierliche Neubildung von amorphem Silizium zurückzuführen. Diese geht mit einem konstanten Kapazitätsverlust und einer steigenden Diffusionslänge durch die amorphen, teilweise passivierten Schalenstrukturen der $\mu\text{m-Si}$ -Partikel einher [69]. Bei den nm-Si/rGO-Elektroden scheinen die nm-Si-Partikel in Clustern lithiiert, amorphisiert und anschließend passiviert zu werden. So bleibt die elektrochemische Zugänglichkeit und damit die De/Lithiierungsspannung nahezu konstant, wohingegen die Gesamtmenge an lithiierbarer Aktivkomponente kontinuierlich abnimmt. Eine Teillithiierung einzelner Nanopartikel ist nicht erkennbar. Begründet werden kann dies durch die Tatsache, dass insbesondere die anfängliche Lithiierung von kristallinem Silizium mehr Energie erfordert als die von amorphem Silizium, da letzteres eine defektreichere Struktur aufweist [133]. Weiterhin ist die Aktivierungsenergie für die Lithiummigration in amorphes Si niedriger als in kristallines Silizium. Dies führt zu einem höheren Lithiierungsgrad innerhalb desselben Zeitraums [208].

Diese beiden Effekte lassen darauf schließen, dass bevorzugt bereits amorphisierte Partikel innerhalb eines Clusters weiter lithiiert werden, anstatt neue kristalline Partikel zu aktivieren. Dadurch kommt es zu einer sukzessiven Lithiierung einzelner Cluster, bis diese aufgrund der SEI-Passivierung elektrochemisch unzugänglich werden. In einem weiteren Schritt können angrenzende kristalline Partikelcluster aufgrund der niedrigeren Aktivierungsbarriere bevorzugt lithiiert werden, sofern sie noch ausreichend elektrochemisch zugänglich bleiben. Die in Abbildung 5.14 dargestellten Diffraktogramme der partiell lithiierten Elektroden untermauern die ausgeführten Schlussfolgerungen.

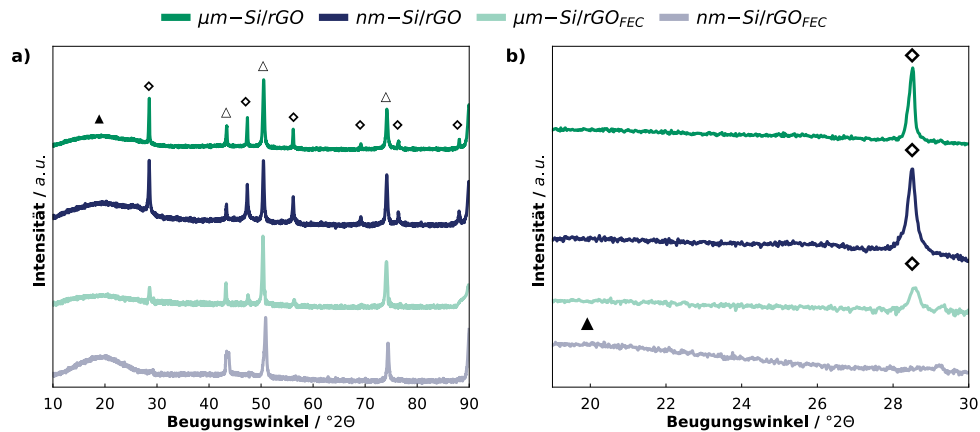


Abbildung 5.14: Diffraktogramme der nicht zyklisierten und zyklisierten Si/rGO-Elektroden mit einem Ausnutzungsgrad $\zeta_c = 50\%$ zwischen a) $10^\circ 2\theta$ und $90^\circ 2\theta$ und b) $19^\circ 2\theta$ und $30^\circ 2\theta$. Ergebnisse sind mittels Cu-K α_1 -Strahlung aufgenommen. Die mittels $\diamond$ gekennzeichneten Reflexe der $\mu\text{m-Si/rGO}$ - und nm-Si/rGO -Elektroden entsprechen von links nach rechts den folgenden Silizium-Gitterebenen bei 2θ : $28,6^\circ = (111)$, $47,4^\circ = (220)$, $56,2^\circ = (311)$, $69,2^\circ = (400)$, $76,5^\circ = (331)$ und $88,1^\circ = (422)$ [194]. Die mittels $\triangle$ gekennzeichneten Reflexe entsprechen von links nach rechts den folgenden Kupfer-Gitterebenen bei 2θ : $43,3^\circ = (111)$, $50,4^\circ = (200)$, $74,1^\circ = (220)$ [203]. Der mit $\blacktriangle$ gekennzeichnete, breite Reflex über $20^\circ 2\theta$ entspricht der Überlagerung von amorphem SiO_2 [195] und amorphem Kohlenstoff [174,196].

Analog zu den Ergebnissen aus Abbildung 5.10 a sind in Abbildung 5.14 von oben nach unten die Diffraktogramme der nicht zyklisierten und partiell lithiierten Elektroden dargestellt. Die genaue Zuordnung der Einzelreflexe kann der Bildunterschrift entnommen werden. Die den Kupfergitterebenen zugeordneten Reflexe der Kollektorfolie bei $43,3^\circ$, $50,4^\circ$ und $74,1^\circ$ bleiben auch hier über alle Messungen hinweg konstant zu erkennen. Die Reflexe der kristallinen Siliziumphasen bei $28,6^\circ$, $47,4^\circ$, $56,2^\circ$, $69,2^\circ$, $76,5^\circ$ und $88,1^\circ$ sind nach der Zyklisierung in der $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektrode bei $28,6^\circ$, $47,4^\circ$, $56,2^\circ$ noch eindeutig zu erkennen. Diese Restbestandteile waren bei den vollständig lithiierten Elektroden nur in den mit EC:DMC zyklisierten Elektroden nachzuweisen, dort allerdings im Zusammenhang mit einer kristallinen LiSi-Phase zwischen $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ und $\text{Li}_{4,25}\text{Si}$ [9,204]. Aufgrund der geringen Änderung in der spezifischen De-/Lithiierungskapazität während der ersten 20 Zyklen und dem Ausbleiben kristalliner LiSi-Phasen im Diffraktogramm ist in diesem Fall davon auszugehen, dass die Reflexe bei $28,6^\circ$, $47,4^\circ$, $56,2^\circ$ auf die noch intakten Kernbestandteile der $\mu\text{m-Silizium}$ partikel zurückzuführen sind und nicht auf pulverisierte, elektrochemisch isolierte Fragemente der Primärpartikel. Vielmehr sind die noch vorhandenen Reflexe ein Beleg für die tatsächliche partielle Lithiierung der in FEC:DEC zyklisierten $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektroden. Die zyklisierte nm-Si/rGO -Elektrode hingegen zeigt einen stark ausgeprägten, amorphen Reflex zwischen 15° und 25° , der auf die Überlagerung von amorphem SiO_2 [195], amorphem Kohlenstoff [174,196] und amorphem Silizium [208] zurückgeführt werden kann. Auch in der in Abbildung 5.14 b dargestellten Vergrößerung zwischen 19° und $30^\circ 2\theta$ sind keine kristallinen Restbestandteile für die nm-Si/rGO -Elektrode nachzuweisen. Dies stützt wiederum die Annahme, dass eine partielle Lithiierung nur im Falle der $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Komposite erfolgt ist.

Eine partielle De-/Lithiierung von 50 % bezogen auf die theoretische Maximalkapazität der Si/rGO-Komposite in einem FEC:DEC-haltigen Elektrolyten beugt der Pulverisierung vor. Ein stabiles Zyklieverhalten über einen Zeitraum von 50 Zyklen ist mit 50 % Ausnutzungsgrad jedoch nicht zu verwirklichen. Grund hierfür ist die Passivierung von Aktivmaterial für beide Komposite. Aus der Passivierung des Aktivmaterials folgt eine Lithiierung von ungenutzten Siliziumanteilen. Im Fall von μm -Silizium stammt dieses aus dem kristallinen Kernmaterial und bei nm-Silizium aus weiteren, bisher nicht zyklerten Siliziumclustern. Um dem Kapazitätsverlust infolge einer Spannungshysterese aufgrund von SEI-Bildung bei der Lithiierung vorzubeugen, sind die Spannungsabbruchkriterien kleiner als 0,1 V vs. Li/Li^+ gewählt. Dies birgt jedoch bei der elektrochemischen Passivierung von Aktivmaterial das Risiko, dass nicht zyklertes Si aus dem Kernbereich der μm -Si-Partikel genutzt wird und so den kristallinen Kern destabilisiert. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, bietet sich die Verringerung des genutzten Aktivmaterialanteils an. Daher sind in Abbildung 5.15 die spezifischen Kapazitäten der Si/rGO-Komposite bei einem Ausnutzungsgrad $\zeta_c = 50\%$ und $\zeta_c = 33\%$ einander gegenübergestellt.

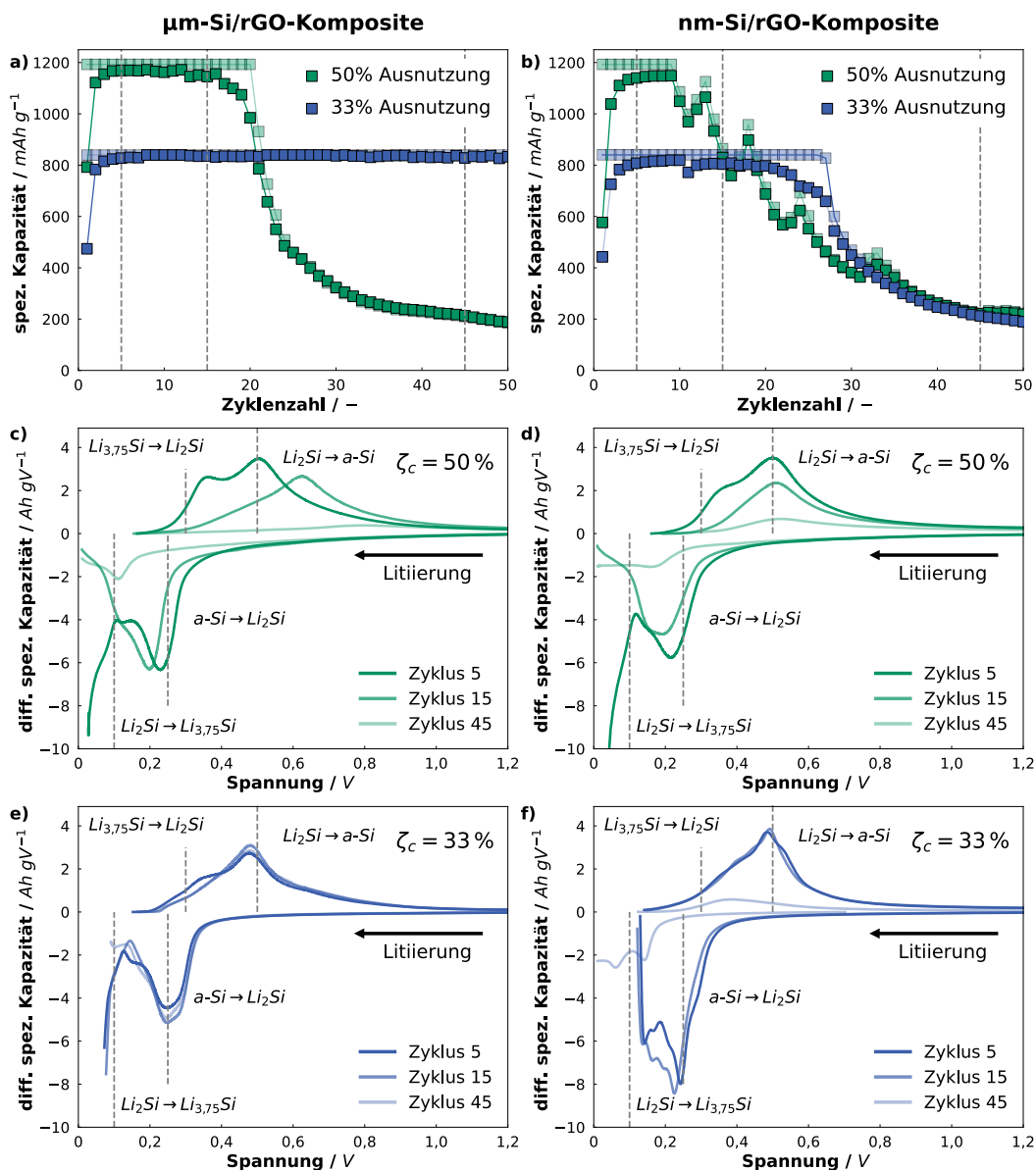


Abbildung 5.15: Spezifische De-/Lithiierungskapazitäten bei einer C/10 Rate über 50 Zyklen für a) μm -Si/rGO und b) nm-Si/rGO bei einem Ausnutzungsgrad von 50 % (grün) und 33 % (blau) sowie die differentiellen spezifischen Kapazitäten über die Zellspannung vs. Li/Li^+ von μm -Si/rGO bei c) $\zeta_c = 50\%$ in grün und e) $\zeta_c = 33\%$ in blau sowie von nm-Si/rGO bei d) $\zeta_c = 50\%$ in grün und f) $\zeta_c = 33\%$ in blau der Zyklen 5, 15 und 45 zyklert in 1 mol LiPF_6 in FEC:DEC 1:4.

In Abbildung 5.15 a sind die spezifischen De-/Lithiierungskapazitäten der $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektroden mit einem Nutzungsgrad von 50 % in grün und 33 % in blau dargestellt. Es kann gezeigt werden, dass sich bei einer Beanspruchung von 33 % der theoretisch zur Verfügung stehenden Kapazität eine stabile, reversible, spezifische Kapazität von 840 mAh g^{-1} einstellt und es zu keinem Zeitpunkt der Zyklierung zu einem Rollover-Effekt [210] oder einem plötzlichen Kapazitätsverlust aufgrund von Aktivmaterialpassivierung kommt. Bei einem Vergleich der spezifischen differentiellen Kapazitäten beider Materialien wird ersichtlich, dass sich bereits im 5. Zyklus ein unterschiedliches De-/Lithiierungsprofil eingestellt hat.

Bei einem Nutzungsgrad von 50 % wird, wie Abbildung 5.15 c dargestellt, während der Lithiierung die Zellspannung von 0,1 V vs. Li/Li^+ deutlich unterschritten, was auf eine Lithiierung der $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ -Phase sowie eine Amorphisierung von kristallinem Silizium hinweist. Im 5. Zyklus ist die Lithiierung der $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ -Phase zu $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ und der entsprechende Delithierungsspeak bei etwa 0,3 V vs. Li/Li^+ deutlich zu erkennen. Im 15. Zyklus hingegen wird bei der Lithiierung die Zellspannungen von 0,1 V vs. Li/Li^+ zwar immer noch deutlich unterschritten, die differentielle Kapazität geht hier jedoch mit abnehmender Zellspannung gegen Null. Ein Delithierungsspeak bei etwa 0,3 V vs. Li/Li^+ bleibt hierbei ebenfalls aus. Dies deutet auf eine voranschreitende Passivierung des kristallinen Kerns hin, was in einem Kollaps der spezifischen Kapazität nach etwa 25 Zyklen resultiert. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 5.15 e die differentielle Kapazitätsänderung einer $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektrode mit einer Ausnutzung von 33 % dargestellt. Bei der Lithiierung wird hier die kritische Zellspannung von 0,1 V vs. Li/Li^+ nur geringfügig unterschritten. Die Abbruchspannung bei Erreichen des Kapazitätskriteriums (von 840 mAh g^{-1} oder 1200 mAh g^{-1}) wird hierbei lediglich aufgezeichnet und dient nicht als Abbruchkriterium. Das Unterschreiten der Zellspannung von 0,1 V vs. Li/Li^+ deutet auch hier auf eine mögliche Lithiierung der $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ -Phase sowie eine Amorphisierung von kristallinem Silizium hin. Ein Delithierungsspeak bei etwa 0,3 V vs. Li/Li^+ bleibt hierbei jedoch aus, weshalb von einer Lithiierung von kristallinem Silizium bis hin zur $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ -Phase ausgegangen werden kann. Dieses Verhalten setzt sich im 15. Zyklus fort und bleibt im 45. Zyklus aus. Aufgrund der gezeigten De-/Lithiierungsprofile kann somit auf eine stabilisierte Zyklierung der $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ -Phase bei einem intakten kristallinen Kernbereich geschlossen werden.

In Abbildung 5.15 b sind die spezifischen De-/Lithiierungskapazitäten der nm-Si/rGO -Elektroden dargestellt. Auch hier sind die Nutzungsgrade von 50 % in grün und 33 % in blau vergleichend aufgetragen und es ist eine ähnliche Entwicklung der spezifischen Kapazität zu erkennen. Die geringere Gesamtausnutzung hat eine leicht verbesserte Zyklenstabilität und einen weniger stark ausgeprägten Rollover-Effekt zur Folge, der schlussendlich jedoch zu einer vergleichbaren Abnahme der spezifischen Kapazität führt. Aufgrund des hohen Oberflächen zu Volumen-Verhältnisses von nm-Silizium ist die Degradation auch bei einer partiellen Lithiierung der Elektrode ein von der kontinuierlichen Aktivmaterialpassivierung gesteuerter Prozess. Dies bestätigt sich bei der Betrachtung der differentiellen Kapazitätsänderung in den Abbildung 5.15 d und f. So zeigt sich für den Nutzungsgrad von 33 % zunächst eine Abbruchspannung, die oberhalb der kritischen Zellspannung von 0,1 V vs. Li/Li^+ liegt und zunächst auf eine stabile Zyklierung der $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ -Phase hindeutet. Die hohe Oberfläche des nm-Si/rGO -Komposits führt erneut zu einer erhöhten SEI-Bildung, die im Verlauf der Zyklierung kontinuierlich zunimmt und sich nach 25 bis 30 Zyklen durch einen signifikanten Kapazitätsverlust bemerkbar macht. Diese erhöhte SEI-Bildung tritt analog zu den Beobachtungen bei einer Ausnutzung von 50 % auf und resultiert erneut in der ausgeprägten Kapazitätsabnahme sowie in einer zunehmenden Hysterese der Lithiierungsspannung. Die elektrochemisch noch aktiven Bereiche der Elektrode werden nach der rapiden Kapazitätsabnahme auf einem deutlich niedrigeren Niveau wieder bis hin zur $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ -Phase

lithiiert. Analog zu den Ergebnissen aus Abbildung 5.9 deutet dies auf eine Pulverisierung der Elektrode und eine damit einhergehende, verbesserte Zugänglichkeit des verbliebenen Aktivmaterials hin.

Um einen quantitativen Vergleich über den Einfluss des Ausnutzungsgrads ζ_c der Elektrodenkapazität zu erhalten, sind in Tabelle 7 die elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Elektrodenmaterialien $\mu\text{m-Si/rGO}$ und nm-Si/rGO bei $\zeta_c = 100\%$, 50% und 33% dargestellt. Da der FEC:DEC-haltige Elektrolyt die Formierung sowie die Langzeitstabilität der Elektroden begünstigt (vgl. Abbildung 5.9 & Abbildung 5.12), wird in der folgenden Tabelle auf die Darstellung der mit EC:DMC-haltigem Elektrolyten zyklerten Elektroden verzichtet.

Tabelle 7: Zusammenfassung der elektrochemischen Eigenschaften der Zyklierung von $\mu\text{m-Si/rGO}$ und nm-Si/rGO in 1 mol LiPF_6 in FEC/DEC 1:4 bei einem Ausnutzungsgrad der Kompositkapazität $\zeta_c = 100\%$, 50% und 33% .

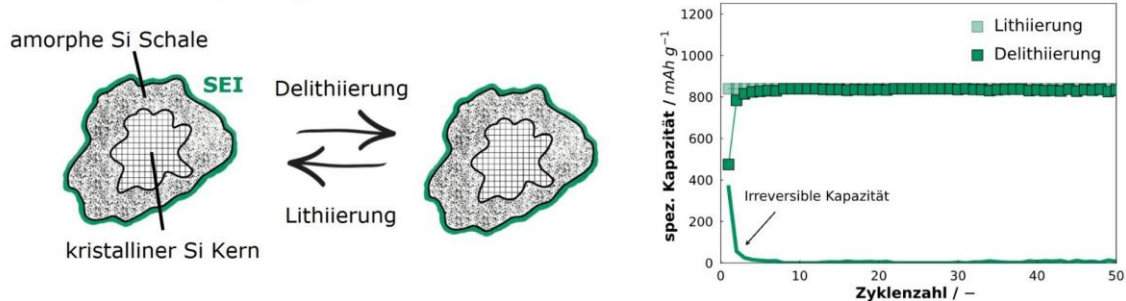
Eigenschaft	Einheit	Ausnutzungsgrad der Kompositkapazität*					
		100 %		50 %		33 %	
		$\mu\text{m-Si/rGO}$	nm-Si/rGO	$\mu\text{m-Si/rGO}$	nm-Si/rGO	$\mu\text{m-Si/rGO}$	nm-Si/rGO
spez. $C_{\text{delit 1-50}}$	Ah g^{-1}	3,4	3,7	32	30,1	41,3	27,5
spez. $C_{\text{irrev Z1}}$	mAh g^{-1}	2285	785	400	616	366	398
spez. $C_{\text{irrev Z2-5}}$		75	75	40	12	87	61
CE_{Z1}	%	23,8	55,9	66,4	48,3	56,5	52,6
$\text{CE}_{\text{Z2-50}}$		99,1	98,4	97,5	96,4	99,3	95,9
spez. $C_{\text{delit } \text{Z2-50}}$	mAh g^{-1}	56	44	635	603	840	595

*Theoretische Maximalkapazität der Aktivkomponente: 2595 mAh g^{-1} (70 % Si mit 3579 mAh g^{-1} und 30 % rGO mit 300 mAh g^{-1})

Werden zunächst die kumulierten spezifischen Delithierungskapazitäten der ersten 50 Zyklen miteinander verglichen, so ergibt sich für die Komposite eine Verzehnfachung der reversiblen Kapazität bei einer Reduktion des Nutzungsgrades von 100% auf 50% . Die maximale kumulierte theoretische Kapazität von Graphit ohne Berücksichtigung von Degradationseffekten entspricht bei 50 Zyklen $18,6 \text{ Ah g}^{-1}$ und liegt damit weit unterhalb der hier dargestellten Kapazitäten für die Ausnutzungsgrade 50% und 33% . Eine weitere Steigerung der Elektrodenkapazität um etwa 10 Ah g^{-1} konnte für die $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Komposite bei einer Reduktion der Ausnutzung auf 33% erreicht werden. Für die nm-Si/rGO -Komposite hat sich eine weitere Reduktion des Ausnutzungsgrades nicht vorteilhaft auf die Langzeitstabilität der Elektroden ausgewirkt. Wird die durchschnittliche Coulomb-Effizienz $\text{CE}_{\text{Z2-50}}$ der nm-Si/rGO -Elektroden betrachtet, so zeigt sich über die Reduktion des Nutzungsgrades hinweg eine Verschlechterung. Dies lässt den Schluss zu, dass die Degradation der nm-Si/rGO -Elektroden weniger stark vom Nutzungsgrad der Elektrode und deutlich stärker von der exponierten Siliziumoberfläche abhängig ist. Hierbei ist anzumerken, dass CE mit Vorsicht zu interpretieren ist, da das Verhältnis von delithierter zu lithierter Kapazität mit abnehmender Gesamtkapazität gegen 1 geht. Dies erklärt auch die vergleichsweise hohen durchschnittlichen CE-Werte der zu 100% genutzten Elektroden bei den geringen durchschnittlichen Kapazitätsverwerten von unter 60 mAh g^{-1} pro Zyklus. Werden die durchschnittlichen CE-Werte in Relation zu den durchschnittlichen Delithierungskapazitäten gesetzt, so weisen die mit einem Nutzungsgrad von 33% zyklerten $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Komposite das beste Ergebnis auf. Grund hierfür ist das Zusammenspiel aus einem geringen O/V-Verhältnis, das einen geringen SiO_x -Anteil im Vergleich zu den Nanopartikeln aufweist, und dem geringen Nutzungsgrad. Diese Effekte limitieren die SEI-Neubildung und sorgen für eine SEI-Zusammensetzung, die einen stabilen und reversiblen Li^+ -Transport innerhalb des gewählten Spannungsfensters gewährleistet.

Die gewählten Zyklierbedingungen in Kombination mit dem FEC-haltigen Elektrolyten begünstigen die Erzeugung von stabilen siliziumhaltigen Kern-Schale-Partikeln [17]. Diese sind schematisch in Abbildung 5.16 dargestellt und zeichnen sich durch einen mechanisch stabilen, kristallinen Kern sowie eine amorphe, reversibel lithiierbare Schale aus.

Stabilisierung der $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektroden:



Passivierung der nm-Si/rGO-Elektroden:

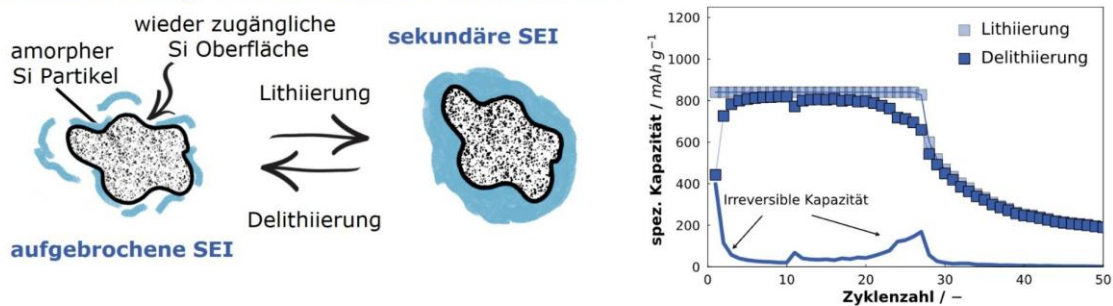


Abbildung 5.16: Schematische Darstellung der De-/Lithierungs- und Degradationsmechanismen sowie der resultierenden Kapazitätsentwicklung von $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Elektroden (grün) im Vergleich zu nm-Si/rGO-Elektroden (blau).

Diese Partikel sorgen in Kombination mit der verwendeten rGO-Matrix, welche die Volumenausdehnung der amorphen Teilbereiche abpuffert und die elektrische Kontaktierung während der Volumenänderung gewährleistet, über die hier dargestellte Zyklenzahl hinweg für die mechanische Integrität der Elektroden und damit für die hohen reversiblen De-/Lithierungskapazitäten [48].

Die nm-Si/rGO-Elektroden zeigen unter denselben Prozessbedingungen weiterhin ein für nm-Si typisches Degradationsverhalten [11]. Die kontinuierliche SEI-Formierung ist in Kombination mit dem hohen Siliziumgehalt im Kompositmaterial für einen Rollover-Effekt verantwortlich, der eine fortschreitende elektrochemische Isolierung von großen Teilen der Elektrode zur Folge hat [210]. Dieser Prozess wird dabei weniger vom Nutzungsgrad der Elektrode, sondern deutlich stärker von der exponierten Siliziumoberfläche beeinflusst. Die verbleibende Kapazität ist möglicherweise auf die weiterhin kontaktierte rGO-Matrix sowie die darin eingebetteten Siliziumpartikel zurückzuführen, die aufgrund des FEC-Zusatzes im Elektrolyten noch elektrochemisch zugänglich bleiben.

Zusammenfassend kann die in diesem Kapitel beschriebene Analyse der Degradationsmechanismen sowie die Identifikation geeigneter Elektrolyte dazu beitragen leistungsfähige und langzeitstabile Si/C-Elektroden zu konzipieren. Im Mittelpunkt dieser Weiterentwicklung stehen einerseits die Erhöhung der Nutzungsgrades, um die gravimetrische Energiedichte der Elektroden zu steigern und andererseits die Limitierung der freien Siliziumoberfläche, um die kontinuierliche SEI-Neubildung und die damit verbundenen irreversiblen Kapazitätsverluste zu reduzieren. Mögliche Ansätze zur gezielten Adressierung dieser Aspekte werden in den folgenden Kapiteln diskutiert und evaluiert.

5.3 Alternierende Si/C-Dünnschichtelektroden

Aus den in Kapitel 5.2 dargestellten Ergebnissen geht hervor, dass die partielle Lithiierung von μm -Si-Partikeln ein vielversprechender und kostengünstiger Ansatz ist, um die Volumenausdehnung von Silizium in der Elektrode zu begrenzen und somit deren mechanische Integrität zu sicherzustellen. So können mechanisch und elektrochemisch stabile Kern-Schale-Partikel mit amorpher, reversibel lithiierbarer Schale und kristallinem Kern erzeugt werden. Ein Nachteil dieser Strategie ist die geringere elektrische Leitfähigkeit aufgrund des hohen Siliziumgehalts in der Elektrode sowie der hohe Anteil an elektrochemisch inaktivem Material. Letzteres erhöht das Gewicht der elektrochemisch inaktiven Komponenten und senkt somit die Energiedichte. Da eine vollständige Lithiierung mikrometergroßer Partikel jedoch mit einer Pulverisierung dieser einhergeht, gelten diese für den Anwendungsfall der vollständigen Lithiierung als ungeeignet. In Kapitel 5.2 wurde ebenfalls herausgearbeitet, dass das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen von Si-Nanopartikeln zu einer fortschreitenden Degradation führt, die auf eine kontinuierlich wachsende Passivierungsschicht zurückzuführen ist. Um diesen Herausforderungen zu begegnen, ist es möglich, speziell strukturierte Komposite herzustellen, indem einzelne nanoskalige Partikel eingekapselt oder nanostrukturierte Mikropartikel gebildet werden [19,20,51,72,73]. Solche komplexen Synthesewege sind jedoch mit erheblichen Produktionskosten verbunden und stellen bei der Skalierung auf industrielles Niveau eine große Herausforderung dar.

Als alternativer Ansatz wird daher in Kapitel 5.3 ein Beschichtungskonzept vorgestellt, bei dem abwechselnd Silizium- und reduzierte Graphitoxidschichten (rGO) verschiedener Dicken mittels Sprühbeschichtung appliziert werden. Dies ermöglicht es, Schlussfolgerungen hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen der Dicke der Siliziumschicht, dem Gesamtsiliziumgehalt der Elektrode sowie dem daraus resultierenden Degradationsverhalten zu ziehen. Das in Kapitel 4.1.2 beschriebene Herstellungsverfahren dieser Elektroden sowie Teile der präsentierten Ergebnisse sind Teil der Publikation „*Understanding Degradation Mechanisms in Spray-Coated Alternating Silicon-Carbon Thin Films as Anodes for Lithium-Ion Batteries*“ [160].

Der Einfluss der Binderkomponente auf die elektrochemische Performance und die morphologischen Veränderungen sprühbeschichteter, alternierender Si/C-Kompositelektroden während der Zyklierung ist bislang weitgehend ungeklärt. Daher wird zunächst die Variation der Binderkomponenten behandelt. In weiterführenden Untersuchungen wird der Fokus auf die Anzahl der Si-Zwischenschichten bei konstanter Schichtdicke sowie den Unterschied der Si-Zwischenschichtdicke bei konstantem Siliziumgehalt gelegt. Die Korrelation zwischen den Parametern und den beobachteten Veränderungen in der Morphologie ermöglicht es, Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für die verschiedenen Elektrodentypen zu ziehen. Der Fokus liegt dabei auf dem Einfluss der untersuchten Parameter auf die elektrochemische Performance der Elektroden. Diese werden mittels galvanostatischer Zyklierung, Impedanzspektroskopie, differentieller Kapazitätsanalyse sowie galvanostatischer intermittierender Titrationstechnik untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden mit den morphologischen und strukturellen Analysen korreliert. Dabei werden die Elektroden hinsichtlich der Zusammensetzung und Morphologie mittels Röntgendiffraktometrie, Elementaranalyse, N_2 -Physisorption und Röntgenphotoelektronenspektroskopie charakterisiert. Zudem werden licht- und elektronenmikroskopische Analysen der Querschnitte von nicht zyklerten und zyklerten Elektroden durchgeführt, wobei der Schwerpunkt auf den beobachteten Veränderungen auf mikro- und makrostruktureller Ebene liegt. Die bildgebenden Analysen werden durch energiedispersive Röntgenspektroskopie ergänzt.

5.3.1 Elektrodenherstellung und Prozessierung

Das Konzept der alternierenden Dünnschichten beruht auf der Annahme, dass die für den Elektrolyt frei zugängliche Siliziumoberfläche im Vergleich zu vollständig vermischten Si/C-Kompositen (wie in Kapitel 5.2 verwendet) deutlich reduziert wird. Ein Ansatz dies umzusetzen ist die Herstellung dimensional begrenzter, geschichteter Silizium/Kohlenstoff-Kompositelektroden. Bekannt ist dieses Verfahren aus dem Bereich der Herstellung von Modellelektroden zur Degradationsanalyse beispielsweise durch Magnetron-Sputtern einzelner Schichten [86,135,211]. Diese Technik kann die direkte Wechselwirkung zwischen der Si-Oberfläche und dem Elektrolyten mindern, indem die Siliziumschichten kontrolliert mit Kohlenstoff als Puffermaterial beschichtet werden [21]. Eine solche komplexe Struktur reduziert die übermäßige SEI-Bildung auf der Siliziumoberfläche erheblich, ist jedoch durch die maximale Schichtdicke begrenzt. Dies führt zu einer Pulverisierung der Si-Schicht bei Schichtdicken größer 150 nm, ähnlich wie bei der Zersetzung von Mikropartikeln [212]. Zum anderen ist die Maximalbelastung der Elektrode als Funktion niedriger Abscheidedauern begrenzt.

Im Gegensatz zu Verfahren wie Magnetron-Sputtern oder chemischer Gasphasenabscheidung basiert die Sprühbeschichtung auf einem lösungsmittelbasierten Verfahren. Ein weiterer Unterschied besteht in der finalen Zusammensetzung der Elektrode und ihrer Morphologie. Eine mit dem in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Verfahren hergestellte Dünnschichtelektrode hat einen Bindemittelgehalt von 15 % bis 25 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Elektrode. Zusätzlich können der Tinte Leitfähigkeitsadditive beigemischt werden. Im Vergleich zu bindemittelfreien Elektroden, die das Ergebnis eines PVD- oder CVD-Verfahrens sind, enthalten diese nicht nur Aktivmaterial. Ein weiterer Vorteil des Sprühbeschichtungsverfahrens ist die um mehrere Größenordnungen höhere Abscheiderate im Vergleich zu Gasphasenprozessen (z. B. $0,2 \text{ nm min}^{-1}$ für Kohlenstoff, $4,4 \text{ nm min}^{-1}$ für Silizium bei PVD gegenüber mehr als $1 \mu\text{m min}^{-1}$ für das vorgestellte Verfahren) [85]. Die erhöhte Abscheiderate geht mit einer verkürzten Verarbeitungszeit und einer einfachen Skalierbarkeit für die kontinuierliche Produktion im industriellen Maßstab einher. Im Vergleich zu zeit- und ressourcenintensiveren nasschemischen Synthesen [213–216] ergibt sich die gleiche Materialkombination, jedoch eine völlig andere Elektrodenstruktur. Darüber hinaus wird erwartet, dass die μm -dicken Schichten aus nm-großen Si-Partikeln eine erhöhte Porosität gegenüber Schichtsystemen aus der Gasphasenabscheidung und damit kürzere Diffusionswege und eine höhere Leitfähigkeit aufweisen [21]. Im hier diskutierten Zusammenhang dient die Kohlenstoffmatrix aus reduziertem Graphitoxid und Acetylen-Ruß (ACB) sowohl als Elektrolytreservoir [69] als auch zur Erhaltung der Leitfähigkeitsmatrix der Elektroden. Dies steht im Gegensatz zu typischen Ansätzen mit Si/rGO-Kompositen, bei denen einzelne Siliziumpartikel in Multilagen-Graphenschichten eingebettet sind [216,217]. Die Struktur der rGO-Zwischenschicht dient bei diesem Ansatz dem Erhalt der elektrischen und ionischen Leitfähigkeit der einzelnen Siliziumschichten. Da diese eine Ausdehnung der Elektrode aufgrund von Amorphisierung und Lithiierung um mehrere 100 % kompensieren können.

Da die alternierende Sprühbeschichtung als Herstellungsrouten für Si/C-Anoden bisher nicht weit verbreitet ist, müssen zunächst geeignete Bindersysteme für den vorgestellten Anwendungsbereich definiert werden. Dabei wird auf Bindemittelsysteme basierend auf Polyvinylidenfluorid (PVDF) verzichtet [21,88], da für die Verwendung von PVDF das toxische Lösemittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) erforderlich ist. Darüber hinaus wurden die Vorteile von LiPAA als Bindemittelsystem für siliziumhaltige Elektroden im Vergleich zu beispielsweise PVDF [218,219], PVA [219], Na-CMC [23] und nicht lithiiertem PAA [220] identifiziert. In graphitischen Elektroden wird hingegen üblicherweise eine Mischung aus Carboxymethylcellulose (CMC) und

Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) als Binder verwendet. Im Folgenden werden daher die Bindersysteme SBR/CMC und LiPAA hinsichtlich ihrer Eignung als Binder im Sprühbeschichtungsverfahren bewertet.

In diesem Kapitel wird ausschließlich $\text{rGO}_{\text{TR-Ar700}}$ in den Kompositelektroden verwendet. Analog dazu wird nur das im vorherigen Kapitel beschriebene nm-Si für die Abscheidung der siliziumhaltigen Bestandteile der Elektroden verwendet. Daher wird nachfolgend zur Vereinfachung die verkürzte Nomenklatur SirGO genutzt.

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, besitzen reduzierte Graphitoxide keine perfekte graphitische Struktur. Je nach Nachbehandlung weisen sie Defekte in Form von Leerstellen und polaren Oberflächengruppen auf. Silizium-Nanopartikel besitzen eine Oberflächenoxidschicht, die mit den verwendeten Bindemittelsystemen interagiert. Um das elektrochemische Verhalten der Komposite und ihre Wechselwirkung mit den gewählten Bindemitteln besser zu beschreiben, wurden zunächst die physikochemischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe und Elektroden untersucht. Die Ergebnisse der CHNS-, BET- und XPS-Analysen der Ausgangsmaterialien, sowie die Haftfestigkeit der Komposit-Elektroden und ihre elektrische Leitfähigkeit sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Zusammenfassung der physikochemischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien ACB, rGO, Si, sowie der Pulvermischung Si/rGO/ACB und der Kompositelektroden SirGO@SBRCMC und SirGO@LiPAA.

Methode	Eigenschaft	Einheit	Probenbezeichnung					
			ACB	rGO	Si	Si/rGO /ACB ^a	SirGO@ SBRCMC	SirGO@ LiPAA
CHNS	C-Anteil	at. %	99,6	86	-	-	-	-
	O-Anteil		0,0	7,4	-	-	-	-
	H-Anteil		0,3	6,4	-	-	-	-
	N-Anteil		0,1	0,1	-	-	-	-
	S-Anteil		0,0	0,1	-	-	-	-
BET	spez. Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	71	174	48	119	-	-
XPS C1s	C=C sp^2	at. %	39	31,9	-	28,5	29,9	26,4
	Pi-Pi		14,5	9,6	-	7,7	2,4	8,0
	C-C & C-H		33,8	35,1	-	46,5	36,9	43,3
	C-O		12,7	8,3	-	6,0	16,7	10,9
	C=O		0	8,7	-	6,2	11,6	2,4
	O-C=O		0,0	6,3	-	5,1	2,4	9,0
XPS Si2p	Si	at. %	-	-	21,2	40,9	18,5	22,5
	Si^{+1}		-	-	19,5	17,6	16,7	12,4
	Si-O		-	-	59,3	41,5	64,7	65,2
Pull-off- Adhäsion	Haftfestigkeit	MPa	-	-	-	-	5,4 ^b	8,7 ^b
EIS	elektrische Leitfähigkeit	S m^{-1}	387 ^a	25 ^a	-	11 ^a	0,2 ^b	0,6 ^b

^a gemessen als gemischte Pulverschüttung, ^b gemessen als Elektrode auf einem Kupferableiter

Aus Tabelle 8 wird ersichtlich, dass das rGO-Material einen Sauerstoffgehalt von 7,4 at.% und einen Wasserstoffgehalt von 6,4 at.% aufweist. Aufgrund der hohen Menge an verbleibenden funktionellen Gruppen ist eine starke Wechselwirkung mit den verschiedenen Bindemitteln zu erwarten. Im Gegensatz dazu weist Acetylen-Carbon-Black einen hohen Kohlenstoffgehalt von mehr als 99 at.% auf. Dieser Ruß ist,

wie für kommerziell erhältliche Leitfähigkeitsadditive üblich, nur geringfügig verunreinigt. Die spezifische Oberfläche von ACB liegt mit $71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ deutlich niedriger als die des reduzierten Graphitoxids mit $174 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ursprüngliches GO: $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Dies lässt sich auf die in Kapitel 5.1 beschriebene, exfolierte Struktur, die durch den rein thermischen Reduktionsprozesses von GO zu rGO entsteht, zurückführen.

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, ist CMC ein lineares Polysaccharid, das aus β -D-Glucopyranosen mit einer substituierten Carboxymethylgruppe besteht. Aufgrund seiner hydrophoben Grundstruktur kann CMC mit den graphitischen Anteilen der rGO-Oberflächen durch Van-der-Waals-Kräfte interagieren. Diese machen laut XPS-Analyse in Tabelle 8 mit 29,9 % ($\text{C}=\text{C}$ sp^2) und 36,9 % ($\text{C}-\text{C}$ & $\text{C}-\text{H}$) je etwa ein Drittel der Oberflächenbindungen aus. Darüber hinaus können die geladenen Carboxylgruppen von CMC starke Wechselwirkungen mit ihren Hydroxylgruppen und den polaren Oberflächengruppen von rGO eingehen [48,124,130]. Basierend auf der Analyse der $\text{C}1\text{s}$ -Anregung von rGO, wie in Kapitel 5.1, Tabelle 4 detailliert beschrieben, verbleibt ein Anteil von 14 % an funktionellen, sauerstoffhaltigen Gruppen wie $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ und COOH nach der thermischen Reduktion im Kohlenstoffgitter. Als zweite Komponente des Bindersystems dient das ebenfalls in Kapitel 3.4 beschriebene SBR, ein Copolymer aus Styrol und 1,3-Butadien. Es verbessert die Haftung in der Elektrode und erhöht die Flexibilität des Films, da es mit polaren Gruppen interagiert.

Die in Tabelle 8 aufgeführten Silizium-Nanopartikel weisen laut Analyse der $\text{Si}2\text{p}$ -Spektren mit 59,3 at.% für $\text{Si}-\text{O}$ einen hohen Anteil an Oberflächenoxiden auf. Diese können mit den polaren Strukturen der verwendeten Bindersysteme interagieren [127]. Da Polyacrylsäure einen höheren Anteil an Carboxygruppen enthält, ist sie das bevorzugte Bindemittel für siliziumhaltige Elektroden [221]. Darüber hinaus ist der Anteil an $-\text{COOH}$ in Acrylsäure höher als in CMC, was zu einer verbesserten adhäsiven wie kohäsiven Haftung der Elektrode führt [136,221]. Umgekehrt ist der Anteil unpolarer Gruppen deutlich geringer, was zu weniger Bindungen an die unpolaren graphitischen Oberflächen führt. Im Fall von rGO, welches weiterhin einen Anteil von 14 % an verbleibenden, sauerstoffhaltigen Oberflächenfunktionalitäten aufweist, kann jedoch trotzdem von einer ausreichend guten Haftung mit dem Bindersystem ausgegangen werden.

Bei der in diesem Kapitel beschriebenen Polyacrylsäure handelt es sich um ein präolithiertes PAA-Derivat. Dabei werden durch Zugabe von LiOH partiell Wasserstoffatome der Carboxygruppe durch Li^+ -Ionen substituiert. Dies verbessert die Li^+ -Leitfähigkeit des Bindersystems, was für eine ausreichend hohe Zyklenstabilität und einen reduzierten Lithiumverbrauch während der SEI-Bildung unerlässlich ist [131]. Darüber hinaus führt die Verwendung von vollständig präolithiertem PAA aufgrund der geringeren Viskosität der Tinte zur Bildung einer stabileren und gleichmäßigeren Grenzschicht, was zu einer homogenen Benetzung führt. Studien von *Porcher et al.* und *Xiong et al.* zeigen, dass Siliziumpartikel bei Verwendung von LiPAA gleichmäßiger mit einem dünnen Film des Polymers beschichtet werden [23,132]. Im Gegensatz dazu bilden sich bei konventionellem PAA heterogen verteilte Binderinseln, die sich auf der Oberfläche der Siliziumpartikel ablagern. *Komaba et al.* kamen in Bezug auf graphitische Materialien zu einem ähnlichen Ergebnis [137]. Aufgrund einer länglichen Kettenkonformation in Lösung, die durch den weniger sauren pH-Wert verursacht wird, der wiederum durch die Lithiierung der Acrylsäure entsteht, können sich die Polymerketten auf der Oberfläche der Partikel stärker parallel zur Oberfläche ausrichten [132]. Dies ist auf die elektrostatische Abstoßung zwischen den geladenen Carboxylatgruppen zurückzuführen. Bei saureren pH-Werten ist eine stärker gewundene Konformation zu erwarten, da die Ketten in der Lösung intrakettige Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen. Diese unterschiedliche Anordnung des Binders auf der Oberfläche der Silizium- und Graphitoxidpartikel beeinflusst die mechanische Festigkeit der Partikel-Binder-Grenzflächen an den Partikelübergängen und damit die Kohäsion der Elektrode. Trotz der

Vorbehandlung verbleibt eine ausreichende Anzahl zugänglicher -COOH-Gruppen, um eine effektive Adhäsion des Elektrodenmaterials am Kupferkollektor sicherzustellen, wie in einem späteren Abschnitt ausführlicher erläutert wird.

Um den Einfluss der verschiedenen Bindersysteme auf die Elektrodenstruktur und -zusammensetzung zu verdeutlichen, sind in Abbildung 5.17 lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen der nicht zyklisierten SirGO-Elektroden sowie die entsprechenden XPS-Analysen der untersuchten Kompositmaterialien dargestellt.

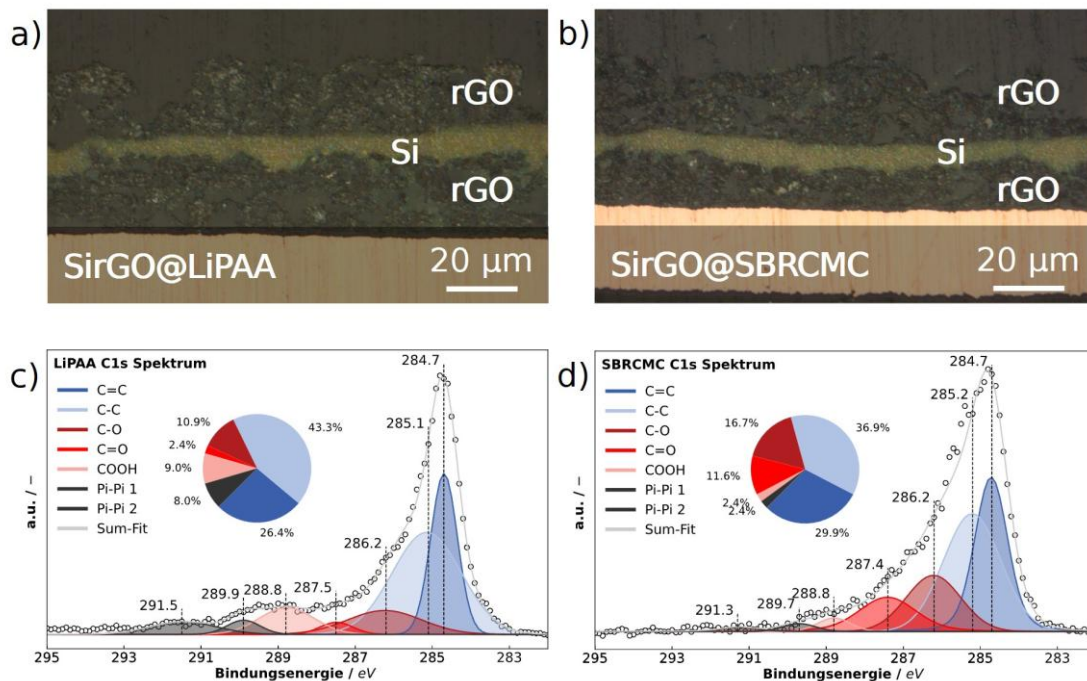


Abbildung 5.17: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen der SirGO-Elektroden mit a) prälihtierter Polyacrylsäure (LiPAA) und b) einer Kombination aus Styrol-Butadien-Kautschuk und Carboxymethylcellulose (SBRCMC) als Bindersystem sowie XPS-Daten und Analyse der korrigierten C1s-Anregung von c) SirGO@LiPAA und d) SirGO@SBRCMC. Aufgrund der Auswertemethodik kann das Dezimaltrennzeichen nur als Punkt dargestellt werden.

Die in den Abbildung 5.17 a und b dargestellten lichtmikroskopischen Aufnahmen der Elektrodenquerschnitte zeigen die mittels Sprühbeschichtung hergestellten Elektroden. Aufgrund der unterschiedlichen optischen Eigenschaften von Silizium und Kohlenstoff im sichtbaren Spektralbereich lassen sich die alternierenden Schichten deutlich farblich voneinander abgrenzen. Die unzyklierte Si-Zwischenschicht erscheint hierbei goldgelb, die nicht zyklisierten rGO-Schichten hingegen schwarz. Bei beiden Elektroden beträgt die Schichtdicke des Elektrodenmaterials etwa 50 bis 60 µm, zudem weisen sie eine gleichmäßige Siliziumschichtdicke zwischen den rGO-Schichten von etwa 7 bis 8 µm auf. Die leichten Schwankungen der Schichtdicke sind auf das manuelle Sprühverfahren zurückzuführen. Dennoch wird eine geschlossene, ununterbrochene Schicht aus rGO auf die Siliziumschicht aufgebracht, was zu einer partiellen Abschirmung der Siliziumpartikel vom Elektrolyten führt. Die Querschnittsaufnahme zeigt außerdem eine erhebliche Porosität innerhalb der kohlenstoffhaltigen Deckschicht. Dies ist einerseits auf die sterische Struktur der Graphen-Multilagen von rGO zurückzuführen (vgl. Kapitel 5.1 Abb.5.2). Andererseits verursacht die Probenpräparation (Einbetten und Polieren) einen ungleichmäßig starken Materialabtrag und somit eine Beschädigung der Probenoberfläche, bei der Partikel herausgerissen werden. Dieses Phänomen führt zu einer scheinbaren Erhöhung der Porosität in den mikroskopischen Aufnahmen, insbesondere bei Betrachtung der oberen, freiliegenden Elektrodenschicht. Die Siliziumschicht, die aus 100 bis 150 nm großen

Si-Partikeln besteht, weist bei keinem der beiden verwendeten Bindersysteme eine erhöhte Porosität auf. Die gewählte Partikelgröße sowie die kohlenstoffhaltige Deckschicht sind notwendig, um eine Pulverisierung der Si-Partikel und eine damit verbundene elektrische Isolierung zu verhindern. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der Porosität der Kohlenstoff-Deckschicht ein Kontakt zwischen den Siliziumpartikeln und dem Elektrolyten besteht [133,134].

Im Folgenden werden die C1s-Spektren der SirGO-Elektroden, die mit LiPAA (Abbildung 5.17 c) und mit SBRCMC (Abbildung 5.17 d) als Bindersystem sprühbeschichtet sind, miteinander verglichen. Aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit der angewandten Charakterisierungsmethode kann davon ausgegangen werden, dass die ermittelten Bindungstypen der Binderschicht und der Oberfläche der Aktivmaterialien sowie deren Wechselwirkung zuzuordnen sind [222]. Diese Annahme wird durch die ATR-FTIR-Messungen der Elektroden, sowie durch eine Referenzmessung der reinen Pulver gestützt (vgl. Abbildung A 4) [223]. Die in Tabelle 8 aufgetragenen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsverhältnisse in beiden Materialien variieren im Vergleich zum reinen Pulver in Abhängigkeit von den verwendeten Bindermaterialien. Für Si/rGO/ACB, SirGO@LiPAA und SirGO@SBRCMC liegen die Anteile der sp^2 -hybridisierten C=C-Bindungen bei 284,7 eV bei 28,5 at.%, 26,4 at.% bzw. 29,9 at.%. Die bei 285,1 eV $\pm$ 0,1 eV lokalisierten C-C-Bindungen liegen bei Anteilen von 46,4 at.%, 43,3 at.% und 36,9 at.%. Der Grund dafür ist der höhere Anteil an sauerstoffhaltigen Gruppen im Binder, die sich insbesondere auf die C-O-Bindungen bei 286,2 eV $\pm$ 0,2 eV, die C=O-Bindungen bei 287,4 eV $\pm$ 0,1 eV und COOH-Bindungen bei 288,8 eV $\pm$ 0,1 eV zurückführen lassen [224–226]. Eine weitere Erklärung ist die Bildung neuer Bindungen zwischen Binder und Elektrodenmaterial während der Verarbeitung. Der Anteil der sauerstoffhaltigen Gruppen in den Elektroden steigt am stärksten bei Verwendung von SBRCMC als Bindemittel und erreicht in Summe 30,7 at.% gegenüber ursprünglich 17,3 at.%. Bei Verwendung von LiPAA erhöht sich Anteil der an sauerstoffhaltigen Gruppen auf 22,3 at.%.

In diesem Zusammenhang ist die Art der vorhandenen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen von besonderer Bedeutung. Während die LiPAA-haltige Elektrode einen Anstieg des Anteils an Carboxygruppen aufweist, zeigt die SBRCMC-Elektrode einen Rückgang dieser. Carboxygruppen interagieren am stärksten sowohl mit den funktionellen Gruppen der rGO-Schichten als auch mit der partiell oxidierten Oberfläche der nm-Si-Partikel [227,228]. Die lithiierten Carboxygruppen von LiPAA interagieren ebenfalls mit den genannten funktionellen Gruppen, wenn auch in geringerem Maße [220]. Die Analyse der C1s- und Si2p-Spektren der in Tabelle 8 dargestellten Materialien (vgl. Abbildung A 5 und Abbildung A 6) zeigt, dass das Verhältnis von nicht oxidiertem zu oxidiertem Silizium in Si/rGO/ACB ohne Bindemittelzusatz 60 at.% zu 40 at.% beträgt. Nach dem Sprühbeschichten verschiebt sich das Verhältnis auf etwa 35 at.% nicht oxidiertes und 65 at.% oxidiertes Silizium. Diese Verschiebung kann auf den Sprühbeschichtungsprozess selbst zurückgeführt werden, bei dem die nm-Si-Partikel in einer wässrigen Suspension verarbeitet werden und somit einer weiteren Oxidation unterliegen können [229,230]. Aus der Analyse der ATR-FTIR-Spektren aus Abbildung A 4 der verarbeiteten Elektroden kann im Vergleich zu den unbehandelten Siliziumpartikeln keine signifikante Veränderung im Bereich zwischen 1200 und 1000 cm^{-1} abgeleitet werden [223]. Dies deutet darauf hin, dass der Großteil der Si-Partikel nicht weiter oxidiert wurde. Der Anstieg des Si-O-Gehalts auf der Oberfläche der verarbeiteten Elektroden kann auf die zwischen dem Binder und den Siliziumpartikeln gebildeten Bindungen zurückgeführt werden, was auf eine gute Haftung der Elektroden innerhalb der Schicht hindeutet.

Zur Untersuchung der mechanischen Stabilität der Schichtelektroden SirGO@SBRCMC und SirGO@LiPAA wurden Haftabzugstests nach DIN EN ISO 4624 durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 8 aufgeführt sind. Bei beiden Elektrodentypen tritt das mechanische Versagen als Mischversagen aus einem Kohäsionsversagen

innerhalb der Elektrodenbeschichtung und einem Adhäsionsversagen zwischen dem Elektrodenmaterial und der Kollektorfolie auf. Dies deutet auf eine starke Haftung innerhalb der einzelnen Schichten sowie zwischen den Kohlenstoff- und Siliziumschichten hin da bei schlechter Kohäsion ein rein kohäsives Versagen im Elektrodenmaterial zu erwarten ist. Die im ersten Zyklus einsetzende Amorphisierung sowie die zyklusabhängige Volumenausdehnung des Siliziums führen zu erheblichen mechanischen Belastungen der Elektrode. Die bis zu 300 % höhere Ausdehnung von Silizium im Vergleich zu rGO führt insbesondere an der Schichtgrenze zwischen den Materialien zu inneren mechanischen Spannungen. Aufgrund ihrer semi-/reversiblen Volumenänderung können innerhalb der Siliziumschichten ebenfalls Spannungen auftreten. Diesen Kräften wirken die intrapartikuläre Haftung des Binders zwischen den Einzelpartikeln, die kohäsive Haftung des Binders zwischen den einzelnen Elektrodenschichten sowie die Haftung zwischen Grundsicht und dem Stromkollektor entgegen. Die SirGO@LiPAA-Elektrode besitzt eine Haftfestigkeit von 8,7 MPa, die SirGO@SBRCMC-Elektrode weist mit 5,4 MPa eine um 38 % geringere Haftfestigkeit auf. Die XPS-Daten zeigen einen höheren Gehalt an Carboxygruppen für die SirGO@LiPAA-Elektrode im Vergleich zur Pulvermischung Si/rGO/ACB sowie zur SirGO@SBRCMC-Elektrode. Dies bestätigt, dass die Haftung durch die höhere Anzahl an Wechselwirkungen mit den Partikeln verbessert wird. Es kann somit angenommen werden, dass die in LiPAA vermehrt vorhandenen Hydroxyl- oder Carbonsäuregruppen mit den Oberflächenoxiden von Si und rGO interagieren [220]. Nach *Xiong et al.* reduziert die Substitution von H^+ -Ionen mit Li^+ -Ionen in PAA die Agglomeration der Polyacrylsäureketten. Die Verwendung von LiPAA hat somit den positiven Effekt, dass sich die polymerinternen Wechselwirkungen der Wasserstoffbrückenbindungen der Carboxylgruppen schon in der Bindersuspension verringern. Dadurch verteilen sich die Polymerketten homogener auf den Partikeln und das Bindemittel wird gleichmäßig in der gesamten Elektrode verteilt [132]. Neben einer verbesserten Haftung zieht die Nutzung von LiPAA auch eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit der Elektrode nach sich. Die Elektrodenleitfähigkeit ist ein Ergebnis der Überlagerung der hochleitfähigen kohlenstoffhaltigen Materialien, mit dem weniger leitfähigen Silizium und dem polymeren Bindemittel, die wiederum die Gesamtleitfähigkeit verringern.

Um die physikochemischen Eigenschaften der Binder und deren Einfluss auf die elektrochemische Performance der SirGO@SBRCMC- SirGO@LiPAA-Elektroden zu quantifizieren, sind in Abbildung 5.18 galvanostatische Zyklierungen, die zugehörigen Coulomb-Effizienzen und die Analyse der differentiellen Kapazitätsänderungen der untersuchten Bindemittelsysteme aufgetragen. Um die Auswirkungen der Degradation auf die differentiellen Kapazitätsänderungen und deren Einfluss auf den Kapazitätsverlust zu veranschaulichen, sind in den Abbildung 5.18 c und d die Daten einer beispielhaften Zelle für jedes Bindersystem aufgetragen, nicht die gemittelten Ergebnisse wie in den anderen Teilabbildungen.

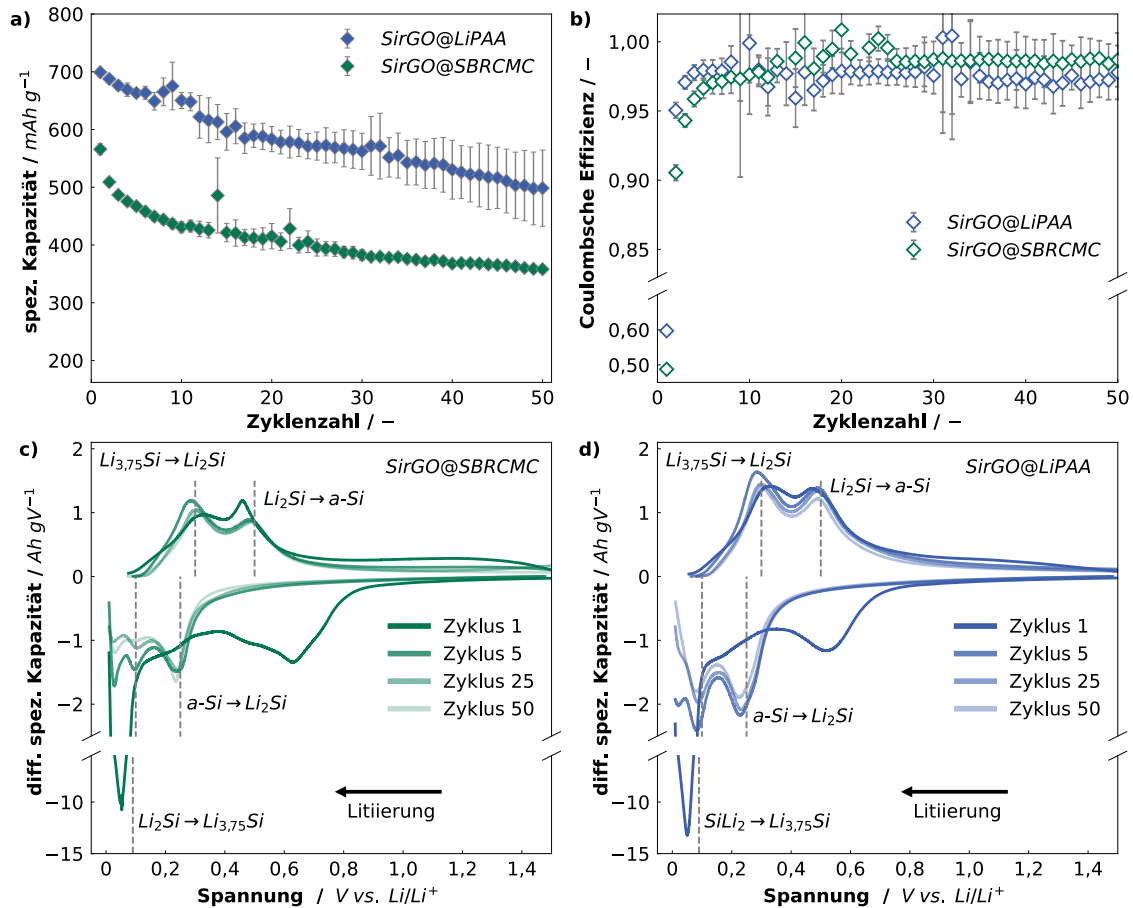


Abbildung 5.18: Elektrochemische Analyse der untersuchten Bindemittelsysteme SirGO@SBRCMC (grün) und SirGO@LiPAA (blau), verglichen über die Zyklenzahl hinsichtlich ihrer a) spezifischen Delithierungskapazität bei einer Stromrate von C/10 und b) Coulomb-Effizienz sowie die spezifischen differentiellen Kapazitätsänderungen vs. Li/Li⁺ in Zyklus 1, 5, 25 und 50 für c) SirGO@SBRCMC bzw. d) SirGO@LiPAA zyklisiert in 1 mol LiPF₆ in FEC/DEC 1:4.

In Abbildung 5.18 a sind die spezifischen Kapazitätsverläufe der Delithierung über 50 Zyklen dargestellt. Bereits ab dem ersten Zyklus ist zwischen den beiden Elektrodentypen eine Kapazitätsdifferenz von 150 - 200 mAh g⁻¹ zu erkennen, die sich über die gesamte Zyklenzahl nur marginal verringert. Dabei zeigen die Ergebnisse für LiPAA-Elektroden (blau dargestellt) die höhere Kapazität. Beide Elektrodentypen haben vergleichbare Schichtdicken von 7 - 8 µm und Siliziumanteile von 15 % für SirGO@SBRCMC bzw. 17 % für SirGO@LiPAA. Diese Unterschiede sind auf die manuelle Fertigung der Elektroden und damit einhergehende Wägefehler zurückzuführen. Der unterschiedliche Siliziumgehalt führt rechnerisch zu einem theoretischen Kapazitätsunterschied von 60 mAh g⁻¹ und kann die Kapazitätsdifferenz von 150 - 200 mAh g⁻¹ nicht vollständig erklären. Ein weiterer Grund für den Kapazitätsunterschied ist die in Kapitel 3.4 genauer beschriebene, erhöhte ionische Leitfähigkeit des LiPAA-Binders, die die Zugänglichkeit der Siliziumpartikel verbessert [127] und damit höhere Kapazitäten im Vergleich zu den SirGO@SBRCMC-Elektroden ermöglicht.

Wie aus Abbildung 5.18 b ersichtlich wird, liegen die ICE für die SBRCMC-Elektroden bei 49 % und für die LiPAA-Elektroden bei 60 %. Der daraus resultierende Li^+ -Verlust ist in nm-Si-haltigen Anoden auf die SEI-Bildung und das diffusionsabhängige Li^+ -Trapping zurückzuführen [220,231–233]. Eine Effizienz von 49 % bzw. 60 % im ersten Zyklus kann nicht allein auf diese Verluste zurückgeführt werden. Stattdessen trägt die irreversible Reaktion der verbleibenden funktionellen Gruppen von rGO mit dem Elektrolyten signifikant zum Verlust bei. Der beobachtete Kapazitätsverlust stimmt auch mit den Referenzmessungen der reinen rGO-Elektroden überein (vgl. Abbildung 5.5, Abbildung 5.18 a und Tabelle 5).

Eine Verringerung der Gesamtoberfläche der Elektrode verbessert die ICE und die gesamte Coulomb-Effizienz, resultiert jedoch insbesondere im Fall der Nutzung von rGO auch in einer Abnahme der verfügbaren spezifischen Kapazität [234]. Dennoch liegt bei dem Vergleich der beiden eingesetzten Binder ein Effizienzunterschied von 11 % vor. Dieser ist auf die Prälithiierung des Binders und die damit einhergehende verbesserte Partikelbenetzung und den verringerten Elektrolytverbrauch aufgrund von SEI-Bildung zurückzuführen [132,220]. Im weiteren Verlauf liegen die Coulomb-Effizienzen auf einem ähnlichen Niveau von durchschnittlich 99 % für die SBRCMC-Elektroden und 98 % für die LiPAA-Elektroden. Aufgrund der Porosität der rGO-Deckschicht kann ein Kontakt von Silizium und Elektrolyt nicht vollständig vermieden werden, was die nicht vollständig reversiblen De-/Lithiierungsprozesse aufgrund der Siliziumpassivierung erklärt. Eine weitere Begründung für die anfänglich höheren Wirkungsgrade der LiPAA-Elektroden ist der geringere Anteil an sauerstoffhaltigen Oberflächenfunktionalitäten.

Um die unterschiedlichen Formierungs- und Degradationsprozesse während der Zyklierung in den beiden Elektrodentypen genauer beurteilen zu können, sind die spannungsaufgelösten differentiellen Kapazitätsanalysen in den Abbildung 5.18 c und d dargestellt. Dabei sind die Zyklen 1, 5, 25 und 50 der SirGO@SBRCMC-Elektroden in Grün und die der SirGO@SBRCMC-Elektroden in Blau aufgetragen. Im ersten Zyklus findet die SEI-Bildung während der Lithiierung zwischen 0,9 V und 0,4 V statt. Dieser Peak ist auf die Zersetzung des verwendeten Elektrolyten und die Reaktion der Zersetzungsprodukte mit dem jeweiligen Binder und den Oberflächen der Aktivmaterialien zurückzuführen [227]. Der für die SEI-Bildung durch Elektrolytzersetzung spezifische Peak ist in SirGO@SBRCMC ausgeprägter. Wird in diesem Zusammenhang die XPS-Analyse des Elektrodenmaterials aus Abbildung 5.17 d berücksichtigt, so zeigt sich, dass hier ein erhöhter Anteil an oxidhaltigen Oberflächenfunktionalitäten nachgewiesen werden kann. Diese sind verantwortlich für die stärkere Degradation des Elektrodenmaterials aufgrund irreversibler elektrochemischer Wechselwirkungen [88]. Der ausgeprägte Peak unterhalb von 0,1 V vs. Li/Li^+ im ersten Zyklus resultiert aus der Superposition von drei Effekten. Er ist auf die initiale Ausbildung der LiSi -Phasen während der ersten vollständigen Lithiierung des Siliziums, die zusätzliche SEI-Bildung an den durch die Amorphisierung neu freigelegten Oberflächen und den kontinuierlichen Kapazitätszuwachs ab etwa 0,3 V vs. Li/Li^+ durch die Lithiierung des reduzierten Graphitoxids zurückzuführen. Dieser ist vergleichbar mit der Lithiierung von Soft- oder Hard-Carbons [48].

Aus den differentiellen Kapazitätsanalysen der weiteren Zyklen geht hervor, dass die SEI durch die zyklische Volumenänderung der Siliziumpartikel während der folgenden De-/Lithiierungszyklen nicht durchgehend aufgebrochen und neu gebildet wird. Weiterhin tritt für keinen der Elektrodentypen in den nachfolgenden Zyklen eine erneute Zersetzung des Elektrolyten in einem Spannungsbereich von größer als 0,4 V vs. Li/Li^+ auf.

Die Lithiierungsprofile der dq/dU -Plots aus den Zyklen 5 bis 50 weisen darüber hinaus Peaks bei etwa 0,25 V und 0,1 V vs. Li/Li^+ auf, die auf die Lithiierungsreaktionen zu $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ und $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ zurückzuführen sind [9,235]. Bei der Delithiierung ist eine leichte Schulter bei etwa 0,19 V vs. Li/Li^+ zu erkennen, die auf die Deinterkalation von Li^+ aus rGO zurückzuführen ist [48,236]. Die beiden weiteren Delithiierungspeaks ab 0,3 V und 0,5 V vs. Li/Li^+ entsprechen der Delithiierung von $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ zu $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ und von $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ zu a-Si. Bei der SBRCMC-Elektrode tritt der zweite Peak ($\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ zu a-Si) für den ersten Zyklus bei niedrigeren Spannungen auf als in den folgenden Zyklen und ist zudem auch stärker ausgeprägt. Ab Zyklus 5 ist bei beiden Elektrodenarten eine Intensitätsabnahme des ersten Delithiierungspeaks zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass weniger $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ zu $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ delithiiert wird. Wird jedoch das Lithiierungsverhalten betrachtet, so lässt sich feststellen, dass insgesamt weniger $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ gebildet wird. Somit steht auch weniger Material für den nachfolgenden Delithiierungsschritt zur Verfügung. Aufgrund der unvollständigen Lithiierung hat die Elektrode eine geringere Gesamtkapazität. Diese Hysterese ist bei der LiPAA-Elektrode weniger stark ausgeprägt und führt zu dem Schluss, dass LiPAA die Alterung des Siliziums nicht verhindert, sondern lediglich verzögert. Dies könnte auf die verbesserte mechanische Stabilität der Elektrode und damit auf eine verringerte Delaminierung vom Kollektor zurückzuführen sein [219,237].

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen zunächst, dass das eingesetzte Sprühbeschichtungsverfahren zur Herstellung leistungsfähiger und stabiler Si/rGO-Elektroden grundsätzlich geeignet ist. Aus den in Abbildung 5.18 c und d dargestellten spannungsaufgelösten differentiellen Kapazitätsanalysen wird deutlich, dass LiPAA-basierte Elektroden über alle Zyklen hinweg höhere (differentielle) Kapazitäten aufweisen. Die verbesserte elektrochemische Zugänglichkeit des Siliziums sowie die erhöhte mechanische Stabilität gegenüber der zyklischen Volumenänderungen resultieren bei der Nutzung des LiPAA-Binders in einer verzögerten Degradation der Elektroden. Aufgrund dessen konzentrieren sich die folgenden Untersuchungen ausschließlich auf LiPAA-basierte Elektroden. Zur Optimierung des neu entwickelten Sprühbeschichtungsverfahrens müssen weitere Prozess- und Materialparameter gezielt analysiert werden. Im Mittelpunkt der folgenden Analysen stehen insbesondere das Verhältnis der Schichtdicken von rGO und Silizium sowie die Anzahl der aufgetragenen Einzelschichten, um den Nutzungsgrad und Langzeitstabilität der Si/rGO-Elektroden weiter zu verbessern.

5.3.2 Einfluss der Anzahl an Siliziumschichten

Wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, stellen die mittels Sprühbeschichtungsverfahren hergestellten, LiPAA-haltigen, sandwichartigen Kompositelektroden mit einer Si-Zwischenschicht einen vielversprechenden Ansatz dar. In einem nächsten Schritt wird daher der Einfluss der Si-Schichtdicke sowie die Anzahl der abwechselnden Siliziumschichten auf die elektrische und ionische Zugänglichkeit der Siliziumpartikel untersucht. Um die elektrochemische Zugänglichkeit zu optimieren, wird die Anzahl der Si-Zwischenschichten variiert, während der gravimetrische Siliziumanteil in der Elektrode konstant bei 17 % gehalten wird. Dies führt neben der Erhöhung der zugänglichen Siliziumoberfläche auch zu einer Verringerung der Si-Einzelschichtdicke. Die Elektroden unterscheiden sich in der Anzahl der Siliziumschichten (eine, zwei oder drei). Dabei besteht die erste Schicht (auf dem Cu-Kollektor) sowie die letzte Schicht (Elektrodenoberfläche) immer aus rGO.

In Abbildung 5.19 sind die spezifischen Kapazitäten der unterschiedlichen Elektrodentypen sowie zum Vergleich eine reine rGO-Elektrode dargestellt. Darüber hinaus ist der Zellinnenwiderstand vor (pristin) und nach 70 Zyklen (post mortem) in Abhängigkeit der Siliziumschichtdicke dargestellt.

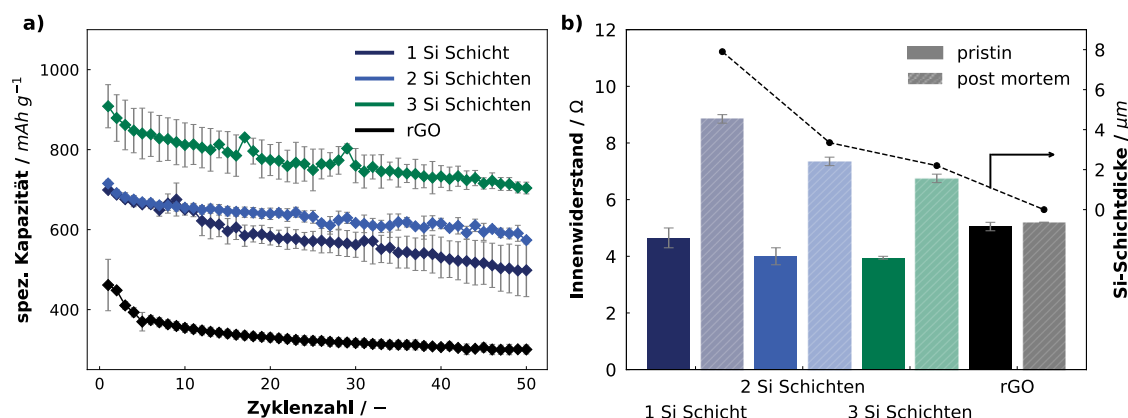


Abbildung 5.19: Elektrochemische Analyse der SiRGO@LiPAA-Elektroden mit 1, 2 und 3 Silizium-Zwischenschichten und reinem rGO hinsichtlich a) der spezifischen Delithierungskapazität bei einer Stromrate von $C/10$ über 50 Zyklen und b) des ohmschen Widerstands vor und nach dem Zyklus in Korrelation mit der Dicke der einzelnen Si-Schicht in 1 mol LiPF₆ in FEC/DEC 1:4.

Durch die räumliche Trennung von Silizium und Kohlenstoffmaterial entstehen in der Elektrodenschicht lokale Bereiche mit geringerer elektrischer Leitfähigkeit. Dadurch wird die verringerte Li⁺-Diffusion durch Silizium zum geschwindigkeitsbestimmenden Prozess und somit zum begrenzenden Faktor während der De-/Lithiierung [238,239]. Um diesem Problem zu begegnen, wäre eine Minimierung der Si-Schichtdicke und eine damit einhergehende Erhöhung der Schichtzahl die naheliegendste Lösung. Eine Erhöhung der Schichtanzahl bei konstantem Siliziumgehalt führt jedoch zu einem höheren Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Siliziumpartikel. Wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben, geht dies mit einer stärkeren kontinuierlichen Degradation der Siliziumpartikel einher.

In Abbildung 5.19 a sind die gemittelten spezifischen Delithierungskapazitäten von drei ausgewerteten Zellen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Elektroden mit einer und zwei Si-Zwischenschichten in den ersten Zyklen vergleichbare Kapazitäten aufweisen. Anschließend sinkt die Kapazität der Elektroden mit einer Si-Schicht um etwa 50 mAh g^{-1} , stabilisiert sich dann jedoch und bleibt parallel zur Kapazität der Elektrode mit zwei Si-Schichten. Wie in Tabelle 9 dargestellt, steigt die irreversible Kapazität (spez. $C_{\text{irrev } Z1}$) bei den Elektroden mit mehr Si-Zwischenschichten an, sinkt jedoch später während der folgenden Zyklen auf ein Minimum. Dieses Phänomen lässt sich auf die Vergrößerung der dem Elektrolyt zugänglichen

Siliziumoberfläche zurückführen, die aus einer Erhöhung der Zwischenschichten resultiert. Die Elektrode mit einer Si-Zwischenschicht weist zu Beginn eine geringere irreversible Kapazität auf. Aufgrund der dickeren Si-Zwischenschicht scheint eine beschleunigte Teilpassivierung der Elektrode aufzutreten. Es kann daher angenommen werden, dass diese beiden Effekte während der ersten Zyklen überlagert auftreten. Die Elektroden mit drei Si-Zwischenschichten weisen eine höhere Gesamtkapazität von etwa 775 mAh g⁻¹ auf. Dies entspricht einer Steigerung von etwa 25 % gegenüber der Kapazität der Elektrode mit zwei Si-Zwischenschichten nach 50 Zyklen. Im Vergleich dazu weisen die reinen rGO-Elektroden, wie zu erwarten, eine deutlich geringere Kapazität auf. Die rGO-Elektroden erreichen im ersten Zyklus einen Wirkungsgrad von nur ICE = 46,6 %.

Tabelle 9: Zusammenfassung der elektrochemischen Eigenschaften der galvanostatischen Zyklierung vs. Li/Li⁺ für rGO, SirGO@LiPAA-Elektroden mit 1, 2 und 3 Silizium-Zwischenschichten.

Eigenschaften	Einheit	rGO	rGO/Si ₁ Schicht	rGO/Si ₂ Schichten	rGO/Si ₃ Schichten
spez. C _{delit} 1-50	Ah g ⁻¹	16,6(± 3,4 %)	29,0 (± 5,6 %)	31,5 (± 2,1 %)	38,7(± 4.8 %)
spez. C _{irrev} Z1	mAh g ⁻¹	522(± 12 %)	472(± 1 %)	484(± 2 %)	591(± 9%)
spez. C _{delit} Z1	mAh g ⁻¹	461(± 14 %)	699(± 1 %)	715(± 1 %)	909(± 6 %)
CE _{Z1} (ICE)	%	46,6(± 8,5 %)	59,7(± 1,7 %)	59,6(± 1,0 %)	60,5(± 1,4 %)
spez. C _{delit} Ø Z2-50	%	97,8(± 0,5 %)	97,7(± 1,7 %)	98,8(± 0,1 %)	98,1(± 0,1 %)

Darüber hinaus ist, wie in Abbildung 5.19 a dargestellt, während der ersten zehn Zyklen ein kontinuierlicher Kapazitätsabfall zu beobachten. Dieses Verhalten ist auf die hohe spezifische Oberfläche von 174 m² g⁻¹ und die hohe Anzahl an funktionellen Gruppen zurückzuführen (vgl. Kapitel 5.1.2). Die hohe Kapazität sowie der hohe Kapazitätsverlust, der für rGO in den ersten Zyklen zu beobachten ist, kann auf semi-reversible Reaktionen zurückgeführt werden, die bereits nach wenigen Zyklen vollständig zum Erliegen kommen. Diese Reaktionen beinhalten semi-reversible De-/Lithiierungsmechanismen mit den verbleibenden sauerstoff- und wasserstoffhaltigen funktionellen Gruppen im Kohlenstoffgitter. Zusätzlich muss die Zersetzung des Elektrolyten an den Defektstellen des thermisch reduzierten rGO berücksichtigt werden [48].

Ein entgegengesetzter Trend ist für die Streuung der Ergebnisse zu beobachten. Die Standardabweichung der spez. Kapazitäten wird bei Elektroden mit drei Si-Zwischenschichten mit zunehmender Anzahl von Zyklen kleiner, während die der Elektroden mit einer Si-Zwischenschicht zunimmt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass dieses Verhalten auf zwei gegensätzliche Degradationsprozesse zurückzuführen ist. Eine Zunahme der Anzahl der Schichten und somit der Kontaktfläche zwischen Silizium und Elektrolyt führt zunächst zu größeren Schwankungen der reversiblen Kapazität. Diese Schwankung wird jedoch im Laufe der Zyklen durch die vollständige Ausbildung der Passivierungsschicht stabilisiert. Im Gegensatz dazu zeigen die Elektroden mit einer Si-Zwischenschicht das entgegengesetzte Verhalten. Elektroden aus derselben Charge zeigen mit zunehmender Anzahl von Zyklen aufgrund der Inaktivierung unterschiedlicher Teile der Elektrode durch Li⁺-Trapping, Passivierung und Pulverisierung ein zunehmend unterschiedliches Verhalten.

In Abbildung 5.19 b sind die ohmschen Widerstände bei zunehmender Anzahl der Si-Zwischenschichten und somit abnehmender Schichtdicke der einzelnen Si-Schichten im Vergleich zu einer reinen rGO-Elektrode dargestellt. Die Innenwiderstände der Elektroden wurden durch Analyse der Impedanzspektren vor der Zyklierung (pristin) und nach 50 Zyklen mit einer konstanten C-Rate von 1/10 sowie einer variablen C-Rate von 1/5, 1/2, 1 und erneut 1/10 für jeweils 5 Zyklen (post-mortem) ermittelt.

Vor der Zyklierung kann kein signifikanter Unterschied für den ohmschen Widerstand der Zellen beobachtet werden. Der Anteil des ohmschen Widerstands, der auf die Silizium-Zwischenschichten zurückzuführen ist, spielt im Verhältnis zur Gesamtleitfähigkeit der Elektrode, die vornehmlich vom Elektrolyten und dem Binder abhängt, nur eine untergeordnete Rolle. Zudem konnte vor der Zyklierung noch keine SEI gebildet werden, weshalb die Alterungseffekte aufgrund von Delamination oder kontinuierlichem Wachstum der Passivierungsschicht noch nicht signifikant ausgeprägt sind. Die post-mortem Analysen zeigen im Vergleich zu den Proben vor der Zyklierung einen größeren Unterschied. Wird zunächst die reine rGO-Elektrode betrachtet, so fällt hier kein signifikanter Unterschied vor und nach der Zyklierung auf. Die Bildung der Passivierungsschicht auf den rGO-Zwischenschichten scheint somit keinen wesentlichen Anteil an der Änderung des Innenwiderstands zu haben. Werden nun die Elektroden mit unterschiedlich vielen Si-Zwischenschichten verglichen, so zeigt der post-mortem Innenwiderstand eine Abnahme mit sinkender Schichtdicke bzw. mit zunehmender Schichtanzahl. Es lässt sich also folgern, dass die nicht zyklerten Si-Zwischenschichten nur unwesentlich zur Elektrodenleitfähigkeit beitragen. Mit zunehmender Degradation wird dieser Einfluss jedoch immer höher und hängt direkt mit der Schichtdicke der Einzelschichten zusammen. Dieses kontinuierliche SEI-Wachstum auf den nm-Siliziumpartikeln und die Delaminierung der gesamten Schicht [74,240] scheinen mit der Si-Schichtdicke zu korrelieren und sind bei dickeren Si-Zwischenschichten stärker ausgeprägt.

Anhand der Ergebnisse aus Tabelle 8 kann gezeigt werden, dass der Verlust an zugänglichem Aktivmaterial im ersten Zyklus (spez. $C_{\text{irrev } Z1}$) aufgrund der SEI-Bildung direkt proportional zur zugänglichen freien Siliziumoberfläche und somit zur Anzahl der Schichten ist. Dabei ist jedoch der Einfluss der rGO-Matrix nicht zu vernachlässigen, die im Vergleich den niedrigsten reversiblen Anteil aufweist. Da der Gewichtsanteil an rGO in den Elektroden jedoch konstant ist, kann von einem gleichmäßigen Einfluss auf die ICE in allen Elektroden ausgegangen werden. Der Anteil an Silizium, der nach der anfänglichen Lithiierung unzugänglich wird, und damit auch der Ausnutzungsgrad der theoretischen Elektrodenkapazität ζ_c , stehen jedoch in direktem Zusammenhang mit der Dicke der Siliziumschicht. Einen großen Einfluss auf die irreversible Kapazität hat neben der SEI-Bildung in diesem Fall der Effekt des Li^+ -Trappings. Dabei werden während der zyklusabhängigen Volumenänderungen von Silizium Lithiumionen in amorphen, strukturell kollabierenden Bereichen eingelagert. Diese sind bei der Delithiierung nicht mehr elektrochemisch zugänglich und tragen somit nicht mehr reversibel zur Kapazität bei [220,231–233]. Die irreversible Kapazität im ersten Zyklus ist bei Elektroden mit drei Zwischenschichten aus Silizium am höchsten (vgl. Tabelle 8). Die Ergebnisse aus Abbildung 5.19 a und die Coulomb-Wirkungsgrade der ersten Zyklen zeigen jedoch, dass der Effekt des Li^+ -Trappings die Hauptursache für die verringerte Kapazität der Elektroden mit dickeren Silizium-Zwischenschichten ist.

Eine Vergrößerung der dem Elektrolyten direkt ausgesetzten Siliziumoberfläche führt zu einer ausgeprägteren SEI-Bildung auf den Partikeln und somit zu einer Kapazitätsabnahme im ersten Zyklus. Diese kann jedoch in den folgenden Zyklen stabilisiert werden, was teilweise auf die höhere Flexibilität und mechanische Stabilität des zuvor beschriebenen LiPAA-Binders zurückzuführen ist [23,132]. Wenn hingegen die Dicke der Si-Zwischenschichten abnimmt, tritt ein gegenteiliger Effekt ein und der ohmsche Widerstand der Zelle nimmt, wie in Abbildung 5.19 b dargestellt, ab. Dies deutet darauf hin, dass die Passivierungsschicht einen geringeren Einfluss auf den ohmschen Widerstand der Zellen mit geschichteten Elektroden hat als bei vollständig vermischten nm-Si/C-Elektroden mit einem höheren Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bezogen auf die Siliziumpartikel [133].

Dieser deutliche Trend lässt sich auch bei der in Abbildung 5.20 dargestellten C-Raten-Variation sowie der differentiellen Kapazitätsanalyse der gealterten Zellen nach 70 Zyklen beobachten. Um die Auswirkungen der Degradation auf die differentiellen Kapazitätsänderungen und deren Einfluss auf den Kapazitätsverlust zu veranschaulichen, sind in Abbildung 5.20 b nur exemplarische Daten einer Zelle für jedes Schichtsystem dargestellt und nicht, wie in den anderen Teilabbildungen, gemittelte Ergebnisse.

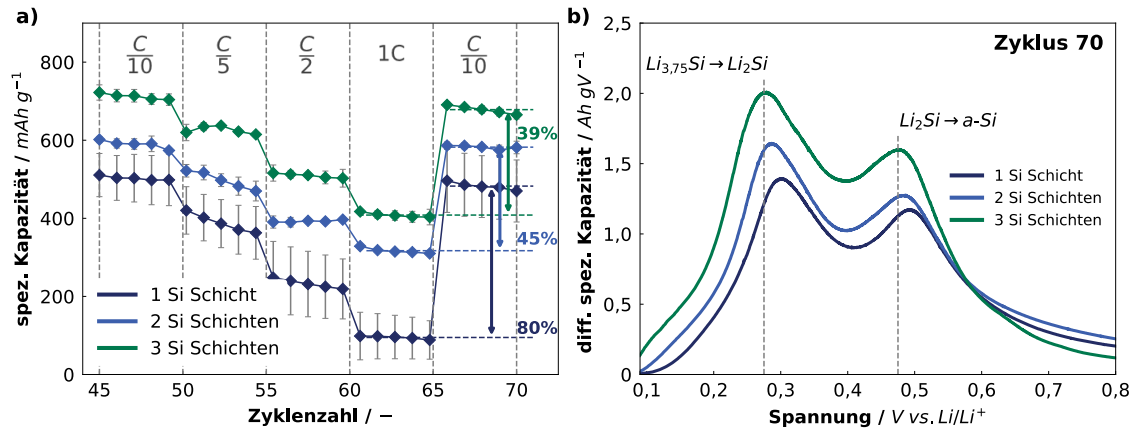


Abbildung 5.20: Elektrochemische Analyse der SirGO@LiPAA-Elektroden mit 1, 2 und 3 Silizium-Zwischenschichten hinsichtlich a) ihrer spezifischen Delithierungskapazität während der C-Raten-Variation sowie b) der spezifischen differentiellen Kapazitätsänderungen während der Delithierung im finalen 70. Zyklus vs. Li/Li^+ in 1 mol LiPF_6 in FEC/DEC 1:4.

Wie aus Abbildung 5.20 a ersichtlich wird, nehmen die spezifischen Kapazitäten mit steigendem Strom stetig ab. Dies ist auf Diffusionslimitierungen während der Festphasendiffusion der Lithiumionen sowie auf eine zunehmende Hysterese aufgrund der erhöhten Stromlast zurückzuführen. Es zeigt sich, dass die spezifischen Kapazitäten der verschiedenen Elektrodentypen mit steigender C-Rate immer weiter auseinanderdriften. Eine erneute Verringerung der Stromlast auf eine C-Rate von $1/10$ führt zu einer reversiblen Erhöhung der Kapazität auf ein Niveau, das mit den spezifischen Kapazitäten vor der C-Raten-Variation vergleichbar ist. Dies deutet darauf hin, dass alle analysierten Elektroden den höheren C-Raten ohne ausgeprägte Degradation standhalten. Dünnere Si-Zwischenschichten weisen hierbei eine gesteigerte Schnellladekapazität auf. So verringert beispielsweise eine Erhöhung des Ladestroms von $1/10$ C auf 1 C die Kapazität der $7,1 \mu\text{m}$ dicken Si-Zwischenschicht um 80 %. Im Gegensatz dazu zeigen Elektroden mit einer Si-Zwischenschichtdicke von $3,4 \mu\text{m}$ bzw. $2,2 \mu\text{m}$ nur eine Verringerung um 45 % bzw. 39 %. Dies deutet auf eine Zunahme des Ladungsaustauschs ohne stärkere Passivierung der Elektrode aufgrund einer höheren Anzahl von Siliziumoberflächen hin, die dem Elektrolyten ausgesetzt sind.

Die Erklärung dieses Verhaltens sowohl bei konstanter $C/10$ -Rate als auch während der C-Raten-Variation kann aus Abbildung 5.20 b abgeleitet werden. Dargestellt ist die spannungsaufgelöste spezifische Kapazitätsänderung während der Delithierung im 70. Zyklus. Dieser Zyklus wurde gewählt, da die Degradation der Elektroden hier am weitesten fortgeschritten ist und sich daher am deutlichsten zeigt. Je nach Dicke der Siliziumschicht ändert sich die Leitfähigkeit durch die gesamte, nicht zyklisierte Elektrode nur geringfügig (vgl. Abbildung 5.19 b). Die elektrochemische Zugänglichkeit der Si-Partikel in der Schicht wird jedoch bei dickeren Einzelschichten aufgrund der erhöhten Weglänge durch einen Bereich geringerer Leitfähigkeit erschwert. Dieser Effekt wird durch die Volumenausdehnung der Schicht während des Lithierungsprozesses noch verstärkt. Daraus resultiert eine Verschiebung des Delithierungspotentials der spannungsaufgelösten spezifischen Kapazitätsänderungen hin zu höheren Spannungen. Diese Verschiebung

nimmt bei den drei untersuchten Elektrodenarten mit zunehmender Si-Schichtdicke bei einem konstanten Si-Gewichtsanteil von 17 % zu.

Um das De-/Lithiierungsverhalten bei unterschiedlicher Belastung zu analysieren, sind in Abbildung 5.21 die spannungsaufgelösten Kapazitäten ausgewählter Zellen bei den C-Raten C/10, C/5, C/2, 1C und abschließend wieder bei C/10 dargestellt. Die abgebildeten C-Raten werden für die Zyklen 50 bis 70 für jeweils fünf Zyklen gehalten (vgl. Abbildung 5.20 a). Um Polarisierungseffekten aufgrund der schwankenden Stromstärken vorzubeugen, wurde jeweils der mittlere Zyklus der zugehörigen C-Rate gewählt.

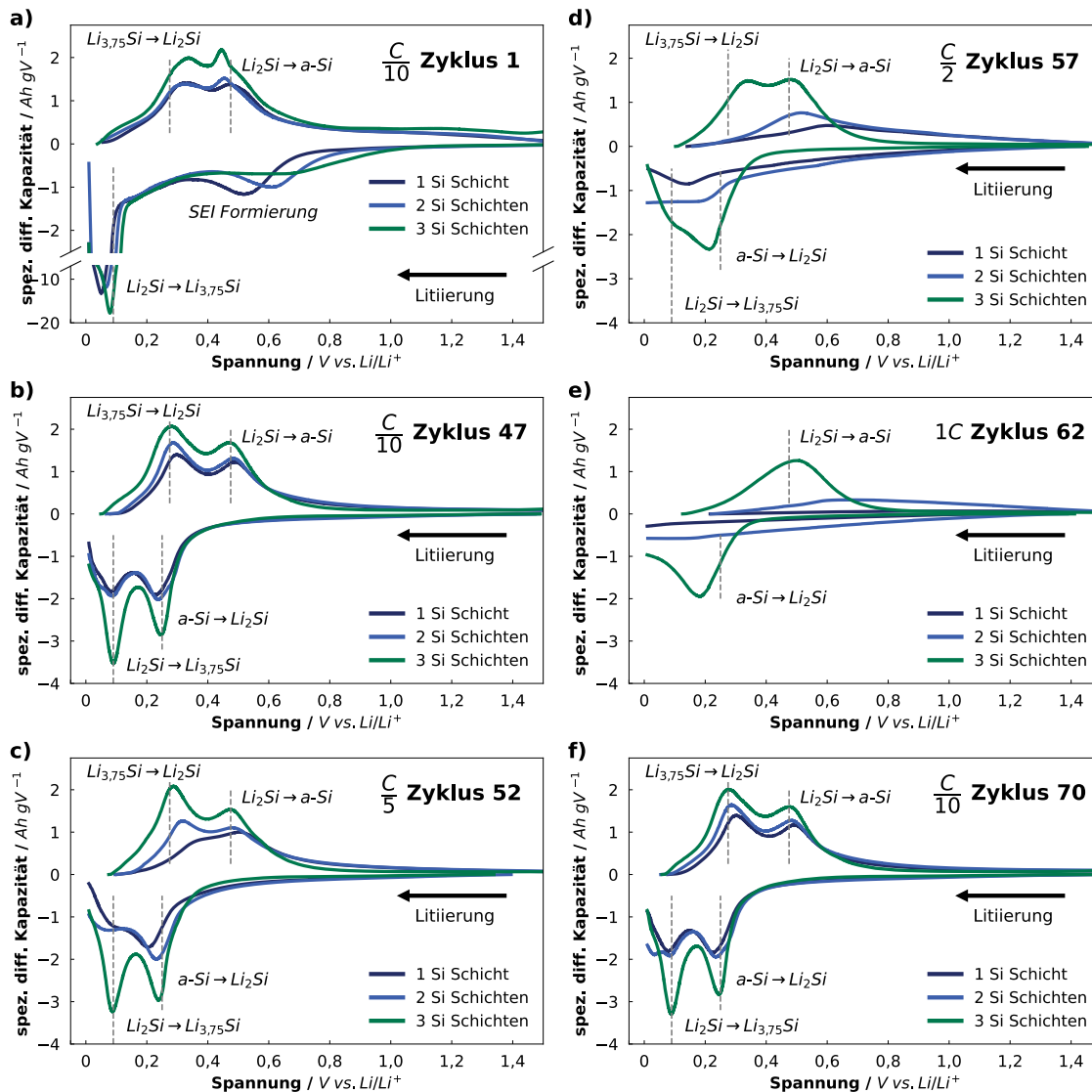


Abbildung 5.21: Ergebnisse der differentiellen Kapazitätsanalyse für die untersuchten Elektroden mit 1, 2 oder 3 Si-Zwischenschichten während a) des Formierungszyklus, b) des 47. Zyklus mit C/10, c) dem 52. Zyklus mit C/5, d) dem 57. Zyklus mit C/2, e) dem 62. Zyklus mit 1C und f) dem 70. Zyklus erneut mit C/10 vs. Li/Li⁺ in 1 mol LiPF₆ in FEC/DEC 1:4.

Wie in Abbildung 5.20 a dargestellt, weisen alle Elektrodentypen bei höheren C-Raten eine geringere spezifische Kapazität auf. Dies ist auf zwei verschiedene Effekte zurückzuführen, die aus den in Abbildung 5.21 dargestellten dq/dU-Analysen der einzelnen C-Raten ersichtlich werden. Während der Formierung in Zyklus 1 (Abbildung 5.21 a) unterscheiden sich die differentiellen Kapazitätsänderungen hinsichtlich der Position ihrer Maxima von den nachfolgenden Zyklen.

Dies ist auf die anfängliche Lithiierung der kristallinen Si-Nanopartikel bei Spannungen unterhalb von 0,1 V vs. Li/Li⁺, die Elektrolytzersetzung und die damit einhergehende SEI-Formierung zwischen 1 V und 0,4 V vs. Li/Li⁺ zurückzuführen. Mittels der in den Abbildung 5.21 b und c dargestellten dq/dU-Analysen können die beginnende Intensitätsverringerng, die Verschiebung der De-/Lithiierungspotentiale und die daraus resultierende zunehmende Hysterese für die unterschiedlichen C-Raten veranschaulicht werden. Hierbei ist zu erkennen, dass 3-Schichtsysteme immer noch vollständig de-/lithiiert werden können, wohingegen die De-/Lithiierbarkeit mit zunehmender Einzelschichtdicke abnimmt. In Abbildung 5.21 d und e kann dieser Trend in verstärkter Form ebenfalls beobachtet werden. Bei einer C/2-Rate sind die De-/Lithiierungspotentiale der 1- und 2-Schichtsysteme bereits vollständig deformiert. Beim 3-Schichtsystem sind dagegen bei beiden Ein- und Auslagerungsmechanismen immer noch De-/Lithiierungsspeaks zu erkennen. Bei einer 1C-Rate kommt die reversible Kapazität des 1-Schichtsystems fast vollständig zum Erliegen. Die Kapazitätsänderung des 2-Schichtsystems ist aufgrund von Diffusionslimitierung und extremer Hysterese stark deformiert. Die Kapazitätsänderung des 3-Schichtsystems zeigt nur ein geringes Hystereseverhalten. Anzumerken ist, dass die beiden Lithiierungsreaktionen nicht in gleichem Maße abnehmen. Die Lithiierung von amorphem Si findet weiterhin statt, wenn auch auf einem leicht verminderten Niveau, wohingegen die Lithiierung von Li_{2,0}Si hin zu Li_{3,75}Si fast vollständig zum Erliegen kommt. Es kann davon ausgegangen werden, dass dies auf die langsamere Reaktionskinetik der Festphasendiffusion bei der Legierungsbildung von Li_{3,5}Si bzw. Li_{3,75}Si und die damit verbundene Diffusionslimitierung bei höheren Stromstärken zurückzuführen. Darüber hinaus findet eine Verschiebung der De-/Lithiierungsspannung in Bereiche außerhalb des Spannungsfensters statt, in dem die Zellen zyklisiert werden. Somit sind Bereiche der Elektrode nicht mehr elektrochemisch zugänglich, was auch auf eine erhöhte Weglänge durch einen Bereich mit geringerer elektrischer Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Nach Abschluss der C-Raten-Variation weisen sämtliche Schichtsysteme eine reversible Kapazität auf, die mit der ursprünglichen Kapazität vergleichbar ist. Folglich ist bei keiner der Schichtelektroden ein mechanisches Versagen aufgrund des Schnellladens nachzuweisen.

Abschließend lässt sich festzustellen, dass alle Elektrodentypen eine unterschiedliche durchschnittliche spezifische Kapazität aufweisen, obwohl sie die gleiche Menge an theoretisch zugänglichem Silizium enthalten. Somit kann gefolgert werden, dass eine dickere Si-Schicht nicht nur zu einer Hysterese in Bezug auf die De-/Lithiierungspotentiale führt, sondern auch den maximalen elektrochemisch verfügbaren Anteil an Silizium ab Zyklus 1 beeinflusst. Aus den gezeigten Ergebnissen kann daher abgeleitet werden, dass eine höhere Anzahl dünnerer Si-Zwischenschichten für die Maximierung des Ausnutzungsgrads ζ_c der Elektrode vorteilhaft ist. Dieses Ergebnis wird jedoch auf Kosten eines höheren kontinuierlichen Kapazitätsverlusts erzielt, da die dem Elektrolyten ausgesetzte Si-Oberfläche vergrößert wird. Dies hat sich bei den analysierten Elektroden jedoch nicht als kritischer Parameter herausgestellt. Vielmehr profitiert die Leistung der Elektroden von der verbesserten elektrischen und ionischen Zugänglichkeit einzelner Siliziumpartikel innerhalb der dünneren Schichten. Im Folgenden werden Analysen von mehrschichtigen SirGO-Elektroden mit konstanter Schichtanzahl bei variierenden Schichtdicken vorgestellt, um die in diesem Kapitel getroffenen Hypothesen zu untermauern.

5.3.3 Auswirkungen des Si-Gehalts und der Si-Schichtdicke

Um den Einfluss des Si-Gehalts und damit der erhöhten Weglänge durch einen Bereich geringerer elektrischer Leitfähigkeit sowie den Einfluss dieser Limitierung auf die elektrochemische Zugänglichkeit der Si-Partikel zu untersuchen, werden Elektroden mit jeweils drei Si-Zwischenschichten verglichen. Der gravimetrische Si-Gehalt der verschiedenen Kompositelektroden liegt bei 14 %, 26 % bzw. 39 %, bezogen auf das Verhältnis von Silizium zu rGO. Die Variation des Si-Gehalts hat einen direkten Einfluss auf die Schichtdicke, die mit steigendem Si-Gehalt zunimmt. In Abbildung 5.22 werden zunächst die elektrochemischen Eigenschaften der unterschiedlichen Kompositelektroden dargestellt und miteinander verglichen. Um die Auswirkungen der Degradation auf die spezifische Kapazität und den Kapazitätsverlust zu veranschaulichen, sind die spezifischen Kapazitäten bei verschiedenen C-Raten beispielhaft für je eine Zelle pro Siliziumgehalt dargestellt. In dieser Darstellung sind keine Durchschnittswerte einschließlich Standardabweichungen abgebildet, da eine Mittelung der Werte die relevanten Unterschiede weniger gut darstellt. Um die Reproduzierbarkeit der gezeigten Ergebnisse zu gewährleisten, wurden dennoch alle Elektrodentypen mehrfach zyklisiert.

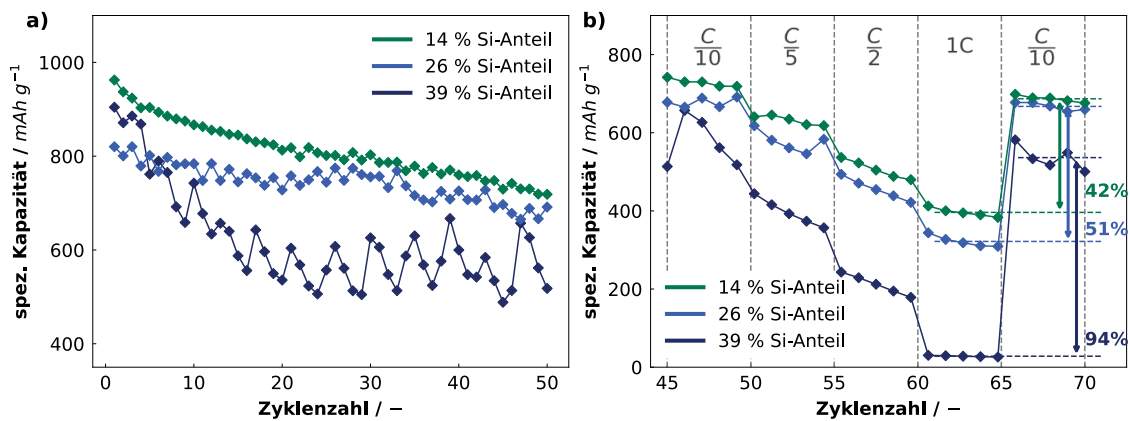


Abbildung 5.22: Elektrochemische Analyse der Si/GO@LiPAA-Elektroden mit 3 Si-Zwischenschichten und einem Silizium-Anteil von 14 %, 26 % und 39 % hinsichtlich ihrer spezifischen Delithierungskapazität während a) der C-Raten-Variation sowie b) der spezifischen differentiellen Kapazitätsänderungen während der Delithierung im finalen 70. Zyklus vs. Li/Li^+ in 1 mol LiPF_6 in FEC/DEC 1:4.

In Abbildung 5.22 a) sind die Delithierungskapazitäten der verschiedenen Elektrodentypen mit unterschiedlichem Si-Gehalt über 50 Zyklen dargestellt. Die Elektrode mit einem Si-Anteil von 14 % hat anfangs mit 962 mAh g^{-1} die höchste Kapazität. Mit 820 mAh g^{-1} weist die Elektrode mit einem Si-Anteil von 26 % die niedrigste Delithierungskapazität im ersten Zyklus auf. Über die Zyklierung hinweg zeigen beide Elektroden eine leicht sinkende Kapazität mit nur geringen Schwankungen. Dabei zeigt die Elektrode mit einem Si-Anteil von 14 % über die ersten 50 Zyklen hinweg einen höheren Kapazitätsrückgang auf als die Elektrode mit einem Si-Anteil von 26 %. Die vergrößerte Siliziumoberfläche führt zur Bildung von mehr SEI, was wiederum die Degradation der Elektrode beschleunigt. Die Elektrode mit einem Si-Anteil von 39 % weist eine Anfangskapazität von 904 mAh g^{-1} auf, die ab dem 5. Zyklus stark abnimmt. Darauf folgen starke Kapazitätsschwankungen, die einem sich wiederholenden Muster folgen. Nach *Martín-Yerga et al.* ist die kontinuierliche Abnahme der Kapazität in allen Fällen auf die sukzessive SEI-Bildung zurückzuführen [241].

In Abbildung 5.22 b) ist der Einfluss des Siliziumgehalts auf die Kapazitätsänderung bei C-Raten zwischen 0,1 C und 1 C dargestellt. Der kontraintuitive Trend, dass ein höherer Siliziumgehalt sich negativ auf die Kapazität auswirkt, ist auch hier deutlich zu erkennen. So liegt der Kapazitätsunterschied zwischen der 1 C- und der 0,1 C-Rate der Elektrode mit einem Si-Anteil von 14 % bei 42 %, während er bei der Elektrode mit 39 %

Silizium 94 % beträgt. Auch hier kann die verminderte Zugänglichkeit aufgrund dickerer Siliziumschichten für dieses Verhalten verantwortlich gemacht werden. Neben der geringen nutzbaren Kapazität führt dies auch zu einer schlechten Schnellladefähigkeit.

Die Veränderung der Li^+ -Diffusionsfähigkeit während der De-/Lithierungsprozesse ist für die drei untersuchten Elektrodentypen in Abbildung 5.23 dargestellt und bestätigt den postulierten Effekt.

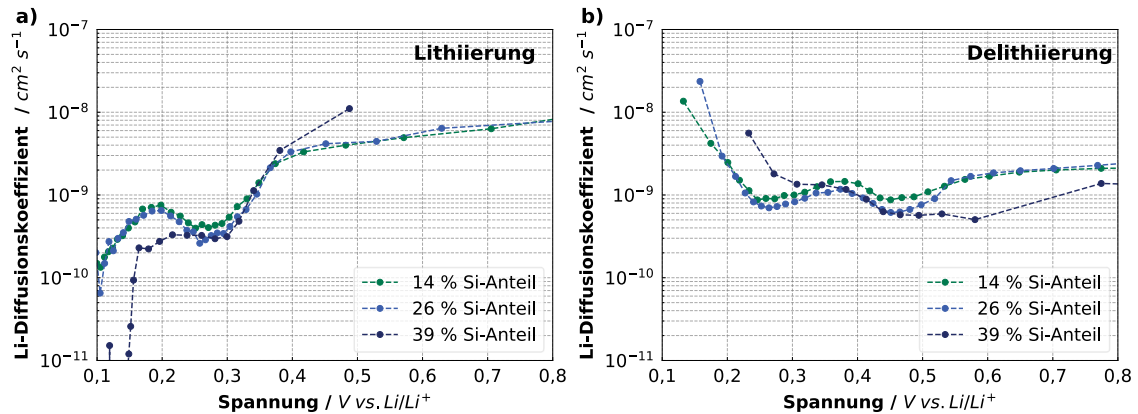


Abbildung 5.23: Elektrochemische Analyse der SirGO@LiPAA-Elektroden mit 3 Si-Zwischenschichten und einem Silizium-Anteil von 14 %, 26 % und 39 % hinsichtlich ihrer Li-Diffusionskoeffizienten ermittelt über GITT für a) die Lithiierung und b) die Delithiierung für den 5. Zyklus nach der Formierung vs. Li/Li^+ in 1 mol LiPF_6 in FEC/DEC 1:4.

In den Abbildung 5.23 a und b sind die Li^+ -Diffusionskoeffizienten der untersuchten Elektrodentypen über die Zellspannung aufgetragen. Um die Vergleichbarkeit mit den in Abbildung 5.22 dargestellten Daten zu gewährleisten, wurden die entsprechenden GITT-Analysen mit einer C-Rate von 0,1 C durchgeführt. Die Auswertung der elektrochemischen Diffusionskinetik erfolgte anhand der in Kapitel 4.4 näher beschriebenen Gleichung nach Weppner und Huggins. Die berechneten Ergebnisse liegen hierbei in guter Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur, die für Si/C-Kompositelektroden angegeben sind. Diese liegen ebenfalls zwischen 10^{-8} und $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ [166,216] und damit zwischen den Diffusionskoeffizienten von reinen Siliziumelektroden mit 10^{-12} bis $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ [238,242] und verschiedenen, reinen Kohlenstoffelektroden mit 10^{-6} und $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ [243,244].

Die dargestellten Diffusionskoeffizienten wurden nach fünf Zyklen aufgezeichnet, um mögliche Auswirkungen der Alterung und Degradation der Elektroden, welche die Li^+ -Diffusion beeinflussen könnten, auszuschließen. Bereits in diesem frühen Stadium lässt sich beobachten, dass die beiden Elektroden mit einem Siliziumanteil von 14 % bzw. 26 % ein ähnliches, stabiles Diffusionsverhalten aufweisen, während die Elektrode mit 39 % Silizium deutlich niedrigere Diffusionskoeffizienten zeigt. Während der Lithiierung ist ein Minimum bei einer Spannung von 0,28 V vs. Li/Li^+ zu beobachten, was der Lithiierungsspannung von amorphem Silizium entspricht [9,16,235]. Bei dieser Lithiierungsspannung weist die Elektrode mit einem Si-Anteil von 39 % einen vergleichbaren Diffusionskoeffizienten von etwa $9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ auf. Während der vollständigen Lithiierung von $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ zu $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ bei Spannungen $< 0,15 \text{ V vs. Li/Li}^+$ sinkt der Diffusionskoeffizient für die Elektroden mit 14 % bzw. 26 % Si-Anteil leicht auf 1×10^{-10} bis $5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. Dies kann durch die zunehmende Volumenexpansion des Siliziums bei hohen Lithierungsgraden erklärt werden. Diese führt zu einer Verdichtung der Elektrode, einer Einschränkung der ionischen Transportwege sowie zu lokalen mechanischen Spannungsfeldern innerhalb der Si-Partikel. Die Summe dieser Effekte reduziert wiederum die effektive Li^+ -Diffusion. Wird der Diffusionskoeffizient der Elektroden mit einem Siliziumanteil von 39 % betrachtet, so ist dieser Effekt deutlich ausgeprägter zu erkennen. Hier sinkt der Diffusionskoeffizient für die

vollständige Lithiierung bei $< 0,15$ V vs. Li/Li^+ auf deutlich unter $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und somit sogar unter den Wert für reines Silizium. Dieser Effekt deutet auf ein unzureichendes Lithiierungsverhalten hin. Werden die in Abbildung 5.23 b dargestellten Diffusionskoeffizienten während der Delithiierung betrachtet, so bestätigt sich diese Hypothese. Die Elektroden mit einem Siliziumanteil von 14 % und 26 % zeigen mit $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ Diffusionskoeffizienten in derselben Größenordnung bei vergleichbaren Delithiierungspotentialen von 0,28 V und 0,47 V. Im Fall der Elektrode mit einem Siliziumanteil von 39 % lässt sich dagegen ein veränderter Verlauf der spannungsaufgelösten Diffusionskoeffizienten feststellen. Im Kurvenverlauf ist im Gegensatz zu den anderen Elektroden lediglich ein Minimum bei 0,5 V bis 0,6 V zu erkennen. Dabei beträgt der Diffusionskoeffizient ebenfalls etwa $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Dieser Effekt ist auch in den differentiellen Kapazitätsanalysen der über 70 Zyklen lang zyklisierten Zellen zu erkennen, die in Abbildung 5.24 dargestellt sind.

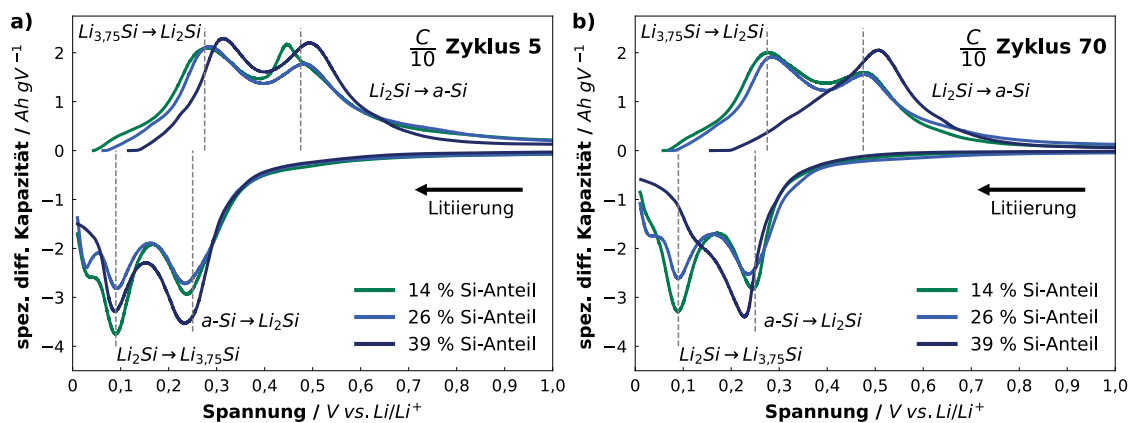


Abbildung 5.24: Ergebnisse der differentiellen Kapazitätsanalyse für die untersuchten SirGO@LiPAA-Elektroden mit 3 Si-Zwischenschichten und einem Silizium-Anteil von 14 %, 26 % und 39 % während a) des 5. Zyklus und b) des 70. Zyklus je bei einer C-Rate von 1/10 vs. Li/Li^+ , zyklisiert in 1 mol LiPF_6 in FEC/DEC 1:4.

In Abbildung 5.24 a ist der Verlauf der spezifischen differentiellen Kapazitäten im 5. Zyklus dargestellt. Bereits hier ist bei der Elektrode mit einem Siliziumanteil von 39 % eine Potentialverschiebung zu erkennen. Das Delithierungspotential, welches der teilweisen Delithiierung von $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ zu $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ zuzuschreiben ist, steigt von 0,28 V auf 0,32 V vs. Li/Li^+ an. Auch das zweite Delithierungspotential ($\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ zu a-Si) steigt von 0,48 V auf 0,5 V vs. Li/Li^+ , während die Lithiierungspotentiale aller untersuchten Elektroden im 5. Zyklus auf vergleichbaren Niveaus liegen. Die Verschiebungen der Delithierungspotentiale in Verbindung mit der Änderung des Li^+ -Diffusionskoeffizienten deuten darauf hin, dass es bei einem Siliziumgehalt von 39 % zu einer verstärkten Störung der Lithiierungs-/Delithiierungskinetik kommt. Dies ist auf eine Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften, aufgrund der Ausdehnung von Bereichen mit geringerer elektrischer Leitfähigkeit und elektrochemischer Zugänglichkeit innerhalb der Elektrode, zurückzuführen. Wie in Abbildung 5.24 b verdeutlicht wird, ist der anfängliche Peak bei 0,315 V vs. Li/Li^+ nach 70 Zyklen nur noch als vernachlässigbare Schulter erkennbar, während der nachfolgende Delithierungsspeak bei 0,5 V vs. Li/Li^+ deutlich ausgeprägt bleibt.

Unter Berücksichtigung der in Abbildung 5.22, Abbildung 5.23 & Abbildung 5.24 dargestellten Ergebnisse kann daher rückgeschlossen werden, dass es neben dem in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Degradationsmechanismus, der von der dem Elektrolyten zugänglichen spezifischen Siliziumoberfläche abhängig ist (vgl. Tabelle 9), einen weiteren Grund für die sukzessive Kapazitätsabnahme gibt.

Dieser Degradationsmechanismus kann auf den Einfluss einer, während der Lithiierung expandierenden Si-Zwischenschicht, die sich auf eine weitere Si-Schicht über die rGO-Zwischenschicht hinweg ausdehnt, zurückgeführt werden. Dementsprechend ist das Verhältnis der Dicke der Silizium- zur Kohlenstoffschicht ein entscheidender Faktor für die mechanische und elektrochemische Integrität der Elektrode. Die Ausbildung dieses sekundären Effekts ist in Abbildung 5.25 schematisch dargestellt.

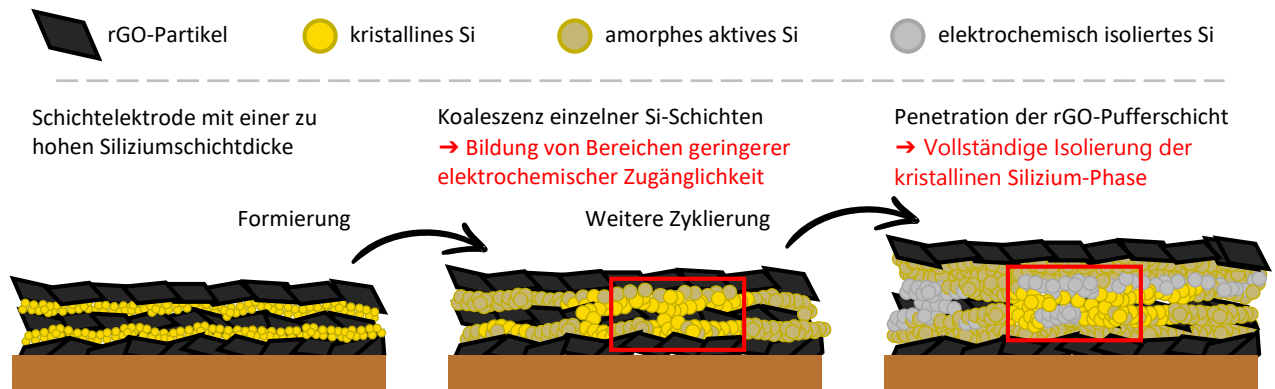


Abbildung 5.25: Schematische Darstellung der Ausbildung von Degradationsphänomenen während der Zyklisierung, die zur elektrochemischen Isolierung von nicht zyklisiertem Silizium führen.

Dieser in Abbildung 5.25 dargestellte Effekt tritt auf, sobald sich die Siliziumschichten eines Mehrschichtsystems gegenseitig beeinflussen können. Es entstehen Bereiche innerhalb der Elektrode, in denen das rGO seine Stützfunktion verliert. Diese dient dazu, die Siliziumausdehnung teilweise zu kompensieren und so eine Pulverisierung der Elektrodenstruktur zu verhindern [76]. Mit zunehmender Siliziummenge pro Schicht und damit zunehmender Dicke der Si-Einzelschichten nimmt auch das Verhältnis von rGO zu Si zwischen den Schichten ab. Da sich die einzelnen Si-Schichten aufgrund der fortlaufenden SEI-Bildung ausdehnen (nicht zyklisiert $> 4 \mu\text{m}$), kann die rGO-Pufferschicht ihre Integrität nicht aufrechterhalten. Dies führt zur Überlagerung der Si-Zwischenschichten und zur Verdrängung der rGO-Partikel. Die dargestellte Ausdehnung der Elektrode ist auf die Effekte der SEI-Bildung, des Li^+ -Trappings und die Amorphisierung der Silizium-Zwischenschichten zurückzuführen. Diese Art der Degradation kann als sich selbst verstärkender Effekt betrachtet werden, der sich mit der Zeit immer stärker ausprägt. Es entstehen immer größere Bereiche mit geringer Leitfähigkeit, die plötzlich elektrochemisch nicht mehr zugänglich sind. Wie in Abbildung 5.25 dargestellt, können diese Bereiche aus amorphisierten, nicht vollständig delithiierten und nicht lithiierten Siliziumpartikeln bestehen. Wie Abbildung 5.24 b zu erkennen ist, findet während der Lithiierung im 70. Zyklus für die Elektrode mit 39 % Silizium keine vollständige Lithiierung der $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ -Phase mehr statt. Die im Vergleich zu den anderen Elektroden geringere spezifische Kapazität kann auf das Ausbleiben des Peaks bei 0,315 V vs. Li/Li^+ zurückgeführt werden.

In Abbildung 5.26 dargestellte lichtmikroskopische Aufnahmen der Elektrodenquerschnitte bestätigen diese Hypothese. Dabei werden die beiden Elektroden mit den höchsten irreversiblen Kapazitäten über 70 Zyklen hinweg hinsichtlich Morphologie und Kristallstruktur verglichen, um mögliche Ursachen für den Kapazitätsverlust vor und nach Zyklisierung aufzuzeigen. Die Elektroden wurden im nicht zyklisierten und entladenen Zustand nach 70 Zyklen verglichen, um eine Ausdehnung der Siliziumschicht aufgrund von Lithiumeinlagerung zu vermeiden. Die Ausdehnung ist daher nicht auf den Volumenausdehnungseffekt der noch intakten Si-Bereiche der Elektrode zurückzuführen.

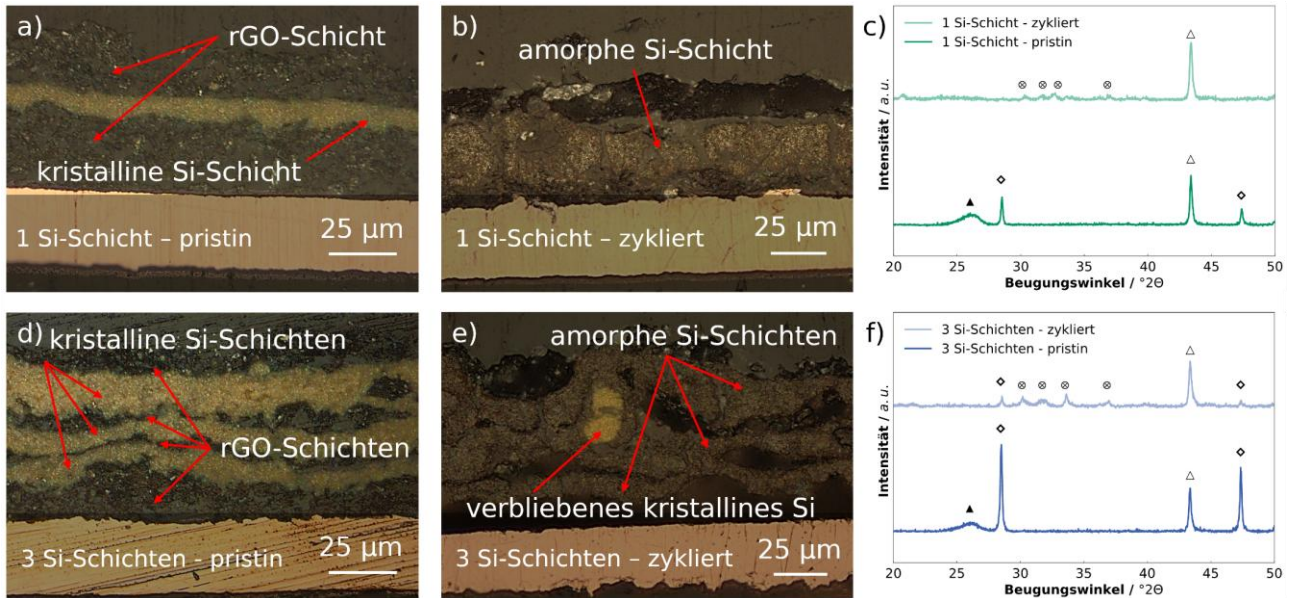


Abbildung 5.26: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Elektrodenquerschnitte von Elektroden mit 1 Si-Schicht und 14 % Silizium a) vor der Zyklisierung und b) nach 70 Zyklen sowie von Elektroden mit 3 Si-Schichten und 39 % Silizium d) vor der Zyklisierung und e) nach 70 Zyklen. In c) und f) sind die korrespondierenden Diffraktogramme der gezeigten Elektroden vor und nach der Zyklisierung dargestellt. Der mit ▲ gekennzeichnete, breite Reflex über $25^\circ 2\theta$ entspricht der Überlagerung von amorphem SiO_2 [195] und amorphem Kohlenstoff [174,196]. Die mittels ◇ gekennzeichneten Reflexe entsprechen den folgenden Silizium-Gitterebenen bei 2θ : $28,6^\circ = (111)$, $47,4^\circ = (220)$ [194]. Die mit ⊗ gekennzeichneten Reflexe entsprechen den folgenden Gitterebenen von Lithiumcarbonat: $29,5^\circ = (111)$, $31,3^\circ = (202)$, $32,2^\circ = (002)$ und $37,2^\circ = (31-1)$ [245]. Der mit △ gekennzeichnete Reflex bei $2\theta = 43,3^\circ$ entspricht der Kupfer-Gitterebenen (111) [203].

Aufgrund des Farbunterschieds lassen sich Silizium und Kohlenstoff in den dargestellten Querschnitten aus den Abbildung 5.26 a und d der nicht zyklisierten (pristinen) Elektroden leicht voneinander unterscheiden. In diesem Fall erscheint das kristalline, nicht zyklisierte Silizium golden, während die rGO-Matrix schwarz erscheint. Auch nach der Zyklisierung lassen sich die beiden Materialien voneinander unterscheiden. Aufgrund der Lihtierungsprozesse während der Zyklisierung ist Silizium nicht mehr kristallin, sondern amorph [16,235], wodurch es im Lichtmikroskop dunkler erscheint als im kristallinen Zustand. Die Elektrode mit einer einzelnen Si-Zwischenschicht (Abbildung 5.26 a) weist vor der Zyklisierung eine Si-Schichtdicke von $7\text{ }\mu\text{m}$ auf. Danach erscheint die Siliziumschicht vollständig amorph und hat eine um den Faktor 2 bis 3 erhöhte Dicke, wie in Abbildung 5.26 b dargestellt. Das Diffraktogramm der nicht zyklisierten Elektrode (Abbildung 5.26 c - pristin) weist einen stark ausgeprägten, unsymmetrischen, amorphen Reflex zwischen 22° und 28° auf, der auf die Überlagerung von amorphem SiO_2 [195], amorphem Kohlenstoff [174,196] und amorphem Silizium [208] zurückgeführt werden kann. Der Reflex bei 43° ist auf das Signal des Cu-Stromkollektors zurückzuführen und bestätigt eine vollständige Durchdringung der gesamten Elektrode bei der Reflexionsmessung. Die beiden Reflexe bei 28° und $46,9^\circ$ sind kristallinem Silizium zuzuordnen [194]. Das Diffraktogramm der nicht zyklisierten Elektrode mit drei Silizium-Zwischenschichten zeigt Reflexe an identischen Positionen. Der Unterschied besteht darin, dass die Höhe der Siliziumreflexe aufgrund des höheren Siliziumgehalts dominiert.

In der Elektrode mit einer Siliziumschicht zeigen die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Querschnitte nur amorphes Silizium. Das dargestellte Diffraktogramm bestätigt ebenfalls, dass aufgrund der fehlenden Reflexe bei 28° und $46,9^\circ$ kein kristalliner Siliziumanteil in der Elektrode verbleibt. Die weniger stark ausgeprägten Reflexe bei $29,5^\circ$, $31,3^\circ$, $32,2^\circ$ und $37,2^\circ$ weisen auf Lithiumcarbonate hin, die während des SEI-Wachstums gebildet werden [245]. Eine stärkere Ausprägung der Signale im Diffraktogramm der zyklisierten Elektrode mit drei Siliziumschichten (Abbildung 5.26 f) deutet auf einen höheren SEI-Gehalt hin. Dieser ist auf einen höheren Gesamtsiliziumgehalt und somit auf eine größere dem Elektrolyten ausgesetzte Siliziumoberfläche zurückzuführen. Die Dicke der einzelnen Siliziumschichten beträgt $8\text{ }\mu\text{m}$ pro Si-Schicht und ist für die Elektrode mit drei Zwischenschichten nur geringfügig höher als bei der Elektrode mit $7\text{ }\mu\text{m}$ und nur einer Si-Zwischenschicht.

Wie in Abbildung 5.26 e dargestellt, sind im Elektrodenquerschnitt der zyklisierten Elektrode mit 39 % Silizium kristalline Siliziumbereiche innerhalb der amorphen Siliziumschichten zu erkennen, was mit der schematischen Darstellung in Abbildung 5.25 vergleichbar ist. Dies wird durch die XRD-Analysen der zyklisierten Elektrode in Abbildung 5.26 f bestätigt, die auch nach der Zyklisierung noch Reflexe bei 28° und $46,9^\circ$ aufweisen. Die Grundlage für die Hypothese, die dieses Degradationsverhalten beschreibt, ist ein unterschiedlicher Ausdehnungsgrad einzelner Bereiche innerhalb der Siliziumschicht aufgrund ungleichmäßiger De-/Lithierungsprozesse innerhalb der Elektrode [209]. Der Siliziumanteil der Elektroden kann daher in verschiedene Fraktionen unterteilt werden:

- amorphe Siliziumbereiche nahe der rGO-Zwischenschicht, die vollständig delithiiert werden und somit eine Volumenänderung von bis zu 300 % erfahren,
- amorphe Siliziumbereiche, die sich weiter innerhalb der Siliziumschicht befinden und aufgrund der elektrochemischen Diffusionslimitierung von Li^+ -Trapping betroffen sind [233], daher nur teilweise delithiiert werden können und somit eine geringere Volumenänderung erfahren,
- amorphe Siliziumbereiche, die noch tiefer in der Siliziumschicht liegen und elektrochemisch nicht mehr zugänglich sind [232], was zu keiner weiteren Volumenänderung führt, und
- kristalline Siliziumbereiche, die über die gesamte Zyklierdauer hinweg keine Volumenänderung erfahren haben [209].

Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnung der einzelnen Schichtkomponenten kommt es zu mechanischen Spannungen, wenn sich die Grenzflächenstruktur zwischen der Silizium- und der Kohlenstoffschicht verändert. Wenn die Siliziumausdehnung zu hoch ist und die puffernde rGO-Schicht verdrängt wird, wird die Kohäsion zwischen den Schichten aufgrund mechanischer Beanspruchung überschritten. *Saidi et al.* haben durch Simulationen gezeigt, dass der Lithierungsprozess ein komplexes lokales Spannungsfeld induziert, welches die strukturellen, physikalischen und chemischen Eigenschaften von reinen Siliziumelektroden beeinflusst [246]. Dieses Phänomen wird in erster Linie auf die Amorphisierung von kristallinem Silizium zurückgeführt, welche lokal zu hohen mechanischen Spannungen führt. *Saidi et al.* kommen in Zusammenarbeit mit experimentell arbeitenden Forschungsgruppen zu dem Schluss, dass druckabsorbierende Strukturen das Auftreten übermäßiger mechanischer Spannungen verhindern können [246,247]. Diese Erkenntnis deckt sich mit der Hypothese, dass das Versagen der rGO-Pufferschicht zur beobachteten verstärkten Degradation führt. Die Bildung von Zonen mit unterschiedlicher De-/Lithierbarkeit innerhalb von Si/C-Elektroden und deren Einfluss auf die elektrochemische und mechanische Stabilität kann neben der theoretischen Simulation auch experimentell bestätigt werden [209,248]. Dieses Verhalten konnte

auch bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Si/rGO-Elektroden nachgewiesen werden. In Abbildung 5.27 sind hierzu die mittels REM-EDX untersuchten Elektrodenquerschnitte der in Abbildung 5.26 analysierten Schichtsysteme mit einer und drei Si-Zwischenschichten vergleichend dargestellt.

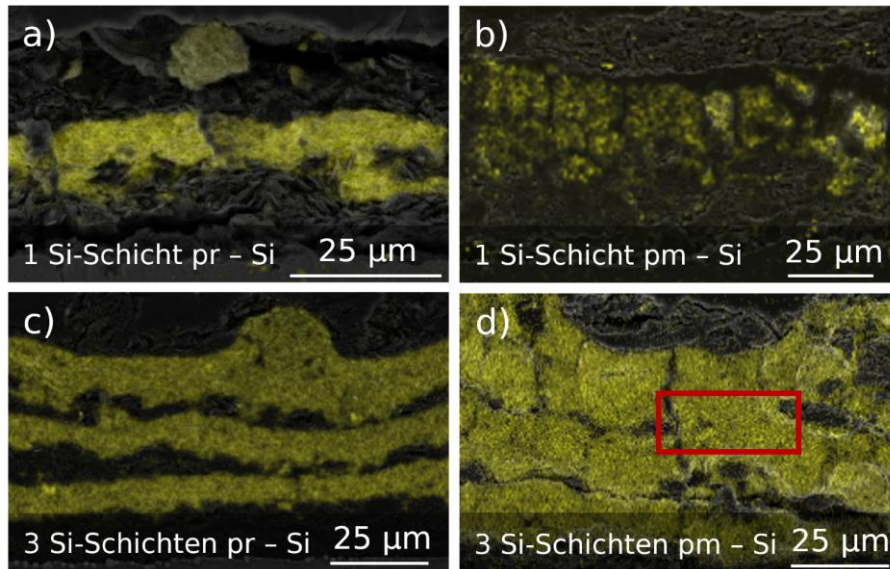


Abbildung 5.27: REM-EDX-Analysen der Si/rGO-Elektroden mit a) einer Si-Zwischenschicht (gelb) vor der Zyklisierung und b) nach 70 Zyklen sowie drei Si-Zwischenschichten c) vor der Zyklisierung und d) nach 70 Zyklen. Alle Analysen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV durchgeführt.

In Abbildung 5.27 sind die REM-Aufnahmen der Elektroden mit den EDX-Analysen für Silizium überlagert, um die Veränderung der Schichtmorphologie über die Zyklisierung hinweg darzustellen. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei den Aufnahmen vor und nach der Zyklisierung nicht um dieselbe Position auf der Elektrode handelt. Die nicht zyklisierten und zyklisierten Elektroden stammen jedoch aus derselben Charge. Daher ist dies als qualitativer Vergleich zu betrachten, der sich über mehrere untersuchte Bereiche über die Querschnitte hinweg bestätigt. In den Abbildung 5.27 a und c sind die Querschnitte vor der Zyklisierung zu erkennen, die analog zu den in Abbildung 5.26 dargestellten lichtmikroskopischen Aufnahmen, eine klare Trennung zwischen den siliziumhaltigen und den rGO-haltigen Schichten aufzeigen. Weiterhin ist in Abbildung 5.27 c zu erkennen, dass die Siliziumeinzelschichten klar voneinander getrennt sind, die Abstände zwischen den Schichten jedoch leicht variieren. Dies ist einerseits auf Inhomogenitäten während des Sprühbeschichtungsprozesses zurückzuführen und andererseits auf Artefakte, die bei der Präparation der Probenquerschnitte entstehen. Dabei werden die Elektroden in Epoxidharz eingegossen und durch Schleifen so lange abgetragen, bis die gewünschte Position erreicht wird. Dabei kann es zu Überlagerungen einzelner rGO-Schichten durch Silizium kommen, da sich die Siliziumnanopartikel deutlich leichter abtragen lassen als die μm großen rGO-Partikel. Dennoch lassen sich Einzelschichtdicken von $7\ \mu\text{m}$ für die Elektrode mit einer Zwischenschicht und $8\ \mu\text{m}$ pro Si-Schicht für die Elektrode mit drei Zwischenschichten ermitteln. In Abbildung 5.27 d ist darüber hinaus zu erkennen, dass die Siliziumausdehnung bei drei Si-Zwischenschichten und einem Siliziumanteil von 39 % so hoch ist, dass die rGO-Schicht der Volumenausdehnung nicht standhalten kann und verdrängt wird.

Neben dem in Abbildung 5.27 dargestellten Effekt des Verschmelzens zweier individueller Schichten stellt sich ein Li^+ -Gradient in Richtung der Partikelmittle [209] bzw. im vorliegenden Fall der Schichten ein. Dies führt zu Li^+ -Trapping und einer daraus resultierenden erheblichen Zunahme der irreversiblen Ausdehnung innerhalb der Elektroden [248]. Infolgedessen kommt es zu unterschiedlich starken Ausdehnungen innerhalb

der Schichten und somit über die Zyklierung hinweg zu mechanischen Spannungen, die letztlich zum Versagen des Schichtzusammenhalts führen. Dadurch können bereits inaktive Bereiche wieder zugänglich gemacht oder Siliziumpartikel im nicht zyklerten Zustand neu freigelegt werden. Dies wiederum führt zu einer erneuten, verstärkten SEI-Bildung, einem weiteren Wachstum der Schicht und einer ungleichmäßigen Kapazitätsnutzung über die Zyklierung hinweg. Dies erklärt die in Abbildung 5.22 und 5.28 dargestellten Kapazitätsschwankungen.

Um diese These zu validieren, werden zwei Elektroden mit drei Si-Zwischenschichten und einem Silizium-Anteil von 39 %, die wie in Kapitel 4.4 beschrieben mit einem CC-Protokoll zyklert werden, in Abbildung 5.28 mit einer weiteren Zelle verglichen. Diese wird zunächst mit einem 20-stündigen CV-Schritt während der Formierung belastet, bevor sie wie die anderen Zellen auch über 50 Zyklen mit einer C/10-Rate zyklert wird. So soll eine vollständige Lithiierung der gesamten Elektrode gewährleistet werden, um die zyklischen Schwankungen zu unterdrücken.

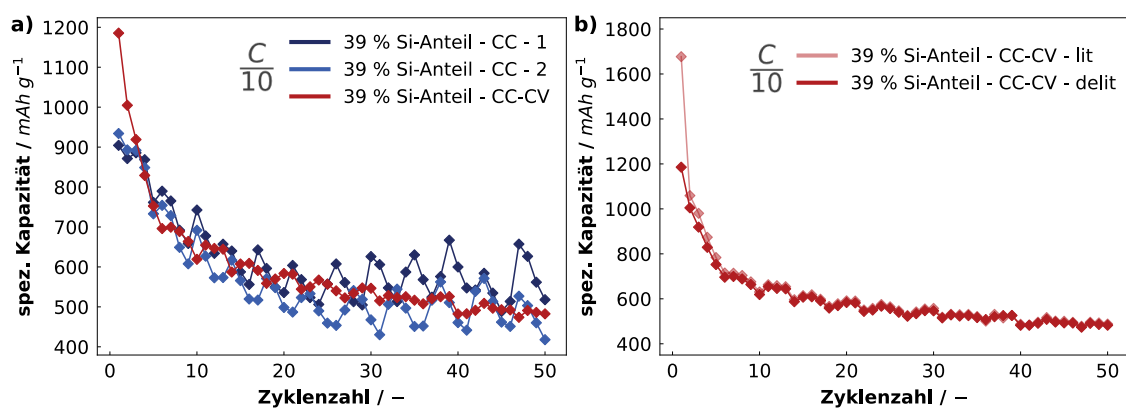


Abbildung 5.28: Elektrochemische Analyse der SirGO@LiPAA-Elektroden mit drei Si-Zwischenschichten und einem Silizium-Anteil 39 % über 50 Zyklen, zyklert mit und ohne CV-Schritt während der Formierung. Verglichen hinsichtlich a) der spezifischen Delithiierungskapazität und b) der spezifischen Lithiierungs- und Delithiierungskapazitäten für die Zelle mit CC-CV-Schritt vs. Li/Li⁺ bei einer Stromrate von C/10 in 1 mol LiPF₆ in FEC/DEC 1:4.

In Abbildung 5.28 a) werden die spezifischen Delithiierungskapazitäten von Elektroden, die kontinuierlich mit C/10 zyklert wurden, mit einer Elektrode nach einem vorgeschalteten CV-Schritt verglichen. Am Ende des CV-Schritts nach 20 Stunden betrug der Ladestrom weniger als 5 % des entsprechenden CC-Stroms. Dieser Abfall des Ladestroms in der CV-Phase auf unter 5 % wird als Anzeichen für eine vollständige Lithiierung der Elektrode betrachtet. Die theoretische Maximalkapazität einer Elektrode mit 39 % Si beträgt etwa 1600 mAh g⁻¹, und kann, wie in Abbildung 5.28 b) dargestellt, mittels des CV-Schrittes für die erste Lithiierung auch erreicht werden. Wie in Abbildung 5.28 a) zu erkennen ist, erreicht die Zelle, die mittels CV-Schritt formiert wurde, bereits nach wenigen Zyklen ein mit den rein CC-zyklerten Zellen vergleichbares Kapazitätsniveau. Auch die wiederholten periodischen Kapazitätsschwankungen sind weiterhin zu erkennen, jedoch in abgeschwächter Form. Aus Abbildung 5.28 b) wird außerdem ersichtlich, dass bereits während des ersten Zyklus ein erheblicher Kapazitätsverlust auftritt. Dieser ist auf die Bildung der SEI, die daraus resultierende Ausdehnung der Zone geringerer Ionenleitfähigkeit und das damit verbundene Li⁺-Trapping zurückzuführen [233]. Wie bereits erläutert, kann die Entwicklung wiederholt auftretender Kapazitätsschwankungen auf die Einwirkung mechanischer Belastungen auf die Elektrode zurückgeführt werden. Diese resultieren aus den unterschiedlichen Ausdehnungsgraden der verschiedenen Siliziumbereiche und führen zu Rissbildung innerhalb der Schichten. Aus Abbildung 5.28 geht hervor, dass dieses Phänomen auch bei Zellen zu beobachten ist, bei denen eine vollständige Amorphisierung des

Siliziums stattgefunden hat. Es wird angenommen, dass die vollständige Umsetzung des kristallinen Siliziums für die geringere Ausprägung der zyklischen Schwankungen verantwortlich ist. Dies führt zu geringeren Kapazitätssteigerungen während der Aktivierung, da kein kristallines Silizium lithiiert werden kann, sowie zu geringer ausfallenden Kapazitätsverlusten während der Deaktivierung, da dem Elektrolyten weniger nicht zyklisierte Siliziumoberfläche ausgesetzt ist.

Zu Unterstützung dieser Annahme sind in Abbildung 5.29 a und b die ohmschen sowie die Ladungstransferwiderstände der Elektroden vor und nach der Zyklisierung dargestellt. Diese wurden durch Fitten der aufgenommenen Impedanzspektren ermittelt und entsprechen dem Mittelwert von je vier Messungen verschiedener Zellen.

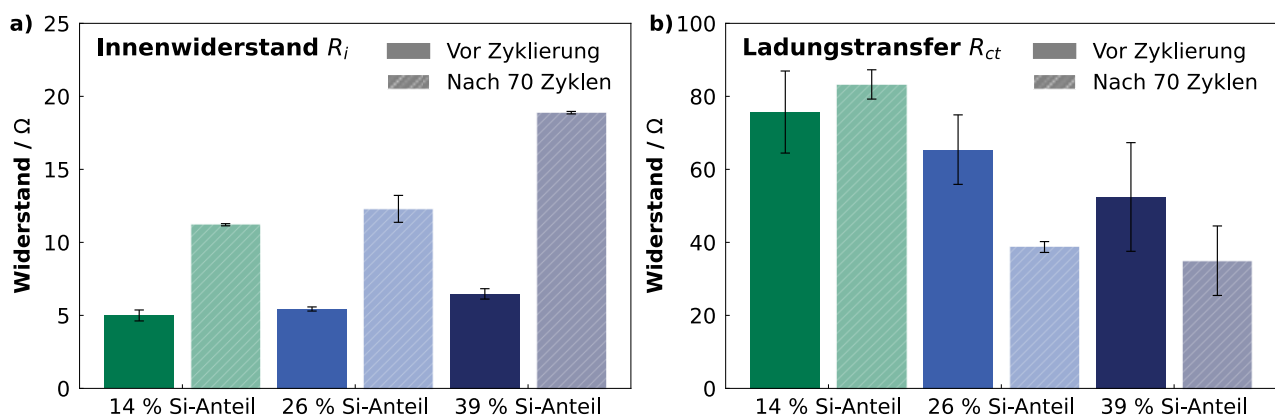


Abbildung 5.29: Analyse der galvanostatischen Impedanzspektren vor und nach der Zyklisierung und Auftragung der Ergebnisse nach dem a) ohmschen und b) Ladungstransferwiderstand für die untersuchten Elektroden mit einem Siliziumanteil von 14 %, 26 % oder 39 %.

In Abbildung 5.29 a sind die Innenwiderstände R_i der untersuchten Elektroden vor und nach der Zyklisierung dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die Innenwiderstände vor der Zyklisierung auf einem ähnlichen Niveau liegen, jedoch wie zu erwarten mit der Zunahme des Siliziumanteils leicht ansteigen. Damit lässt sich die in Abbildung 5.24 dargestellte Spannungshysterese während des De-/Lithierungsprozesses erklären. Der Einfluss der unzureichenden De-/Lithierung von Elektroden mit höherem Siliziumgehalt kann jedoch nicht allein auf die Spannungshysterese zurückgeführt werden. Unter Berücksichtigung der ersten Zyklen nach der Formierung (s. Abbildung 5.24 c) weisen alle Elektroden unabhängig vom Siliziumgehalt ein vergleichbares De-/Lithierungsverhalten bei der Bildung beider LiSi-Phasen auf. Wird der in Abbildung 5.29 b dargestellte Ladungstransferwiderstand R_{ct} in Abhängigkeit des Siliziumanteils betrachtet, ist festzustellen, dass R_{ct} vor der Zyklisierung mit steigendem Siliziumgehalt sinkt. Nach der Zyklisierung setzt sich dieser Trend mit der Tendenz von $R_{ct\ 14\ \%Si} > R_{ct\ 26\ \%Si} > R_{ct\ 39\ \%Si}$ fort. Dies deutet auf eine zunehmende Passivierung der Siliziumphase in der Elektrode aufgrund der elektrochemischen Isolierung einzelner Siliziumcluster hin. Der Ladungstransferwiderstand der gesamten Elektrode nimmt mit steigendem Si-Anteil ab, da die Komponenten mit langsamerer Reaktionskinetik - in diesem Fall Silizium - zunehmend isoliert werden. Bei der Elektrode mit einem Si-Anteil von 14 % bleibt ein großer Teil der Siliziumkomponente elektrochemisch aktiv. Dies hat im Gegensatz zu den Elektroden mit einem höheren Siliziumanteil eine Erhöhung des Ladungstransferwiderstands zur Folge. Dieser setzt sich aus den Übertragungswiderständen der noch aktiven Elektrodenkomponenten, der leitfähigeren Kohlenstoff- und der weniger leitfähigen Siliziumfraktionen zusammen. Dieser Effekt wird durch die Tatsache verstärkt, dass der Widerstand der verbleibenden, elektrochemisch zugänglichen Siliziumpartikel durch die gebildete SEI erhöht wird. Wird der Ausnutzungsgrad des Aktivmaterials der Elektroden betrachtet ($\zeta_c = c_{delit} / c_{delit\ theo.}$), so ergibt sich die

Tendenz von $\zeta_{c14\%Si} > \zeta_{c26\%Si} > \zeta_{c39\%Si}$. Der Ausnutzungsgrad beträgt für die einzelnen Elektrodensysteme $\zeta_{c14\%Si} = 95\%$, $\zeta_{c26\%Si} = 62\%$ und $\zeta_{c39\%Si} = 39\%$ der theoretischen Maximalkapazität. Dies stützt die Hypothese, dass mit steigendem Siliziumgehalt und damit zunehmender Zwischenschichtdicke selbst in den gewählten, hochporösen Elektrodensystemen immer weniger Silizium lithiiert wird. Obwohl bei den Elektroden mit einem Siliziumanteil von 26 % auch im 70. Zyklus noch eine De-/Lithiierung der $Li_{2,0}Si$ und der $Li_{3,75}Si$ -Phasen nachgewiesen werden kann (vgl. Abbildung 5.24), scheinen die Bildung übermäßig dicker Siliziumschichten und die daraus resultierenden geringeren elektrischen Leitfähigkeiten und Li^+ -Diffusionskoeffizienten die vollständige De-/Lithiierung des potentiell verfügbaren Aktivmaterials zu beeinträchtigen.

In Abbildung 5.30 sind spannungsaufgelöste differentielle Kapazitätsanalysen dargestellt, die die Auswirkungen der beschriebenen Degradationseffekte auf die elektrochemische Leistung der Zellen veranschaulichen. In Abbildung 5.30 a bis c sind die dq/dU -Analysen der Elektroden mit den Siliziumanteilen von 39 %, 26 % und 14 % jeweils im Bereich zwischen dem 29. und 33. Zyklus einander gegenübergestellt. Diese Darstellung verdeutlicht die elektrochemische Aktivierung und Deaktivierung von zunächst unzugänglichen kristallinen Siliziumfraktionen. Um den Einfluss dieser sich periodisch wiederholenden De-/Aktivierungsprozesse auf die Langzeitstabilität der Elektroden zu veranschaulichen, sind in Abbildung 5.30 d bis f zwei- und dreidimensionale, farbcodierte Repräsentationen der Kapazitätsverteilung in Abhängigkeit von Spannung und Zykluszahl dargestellt.

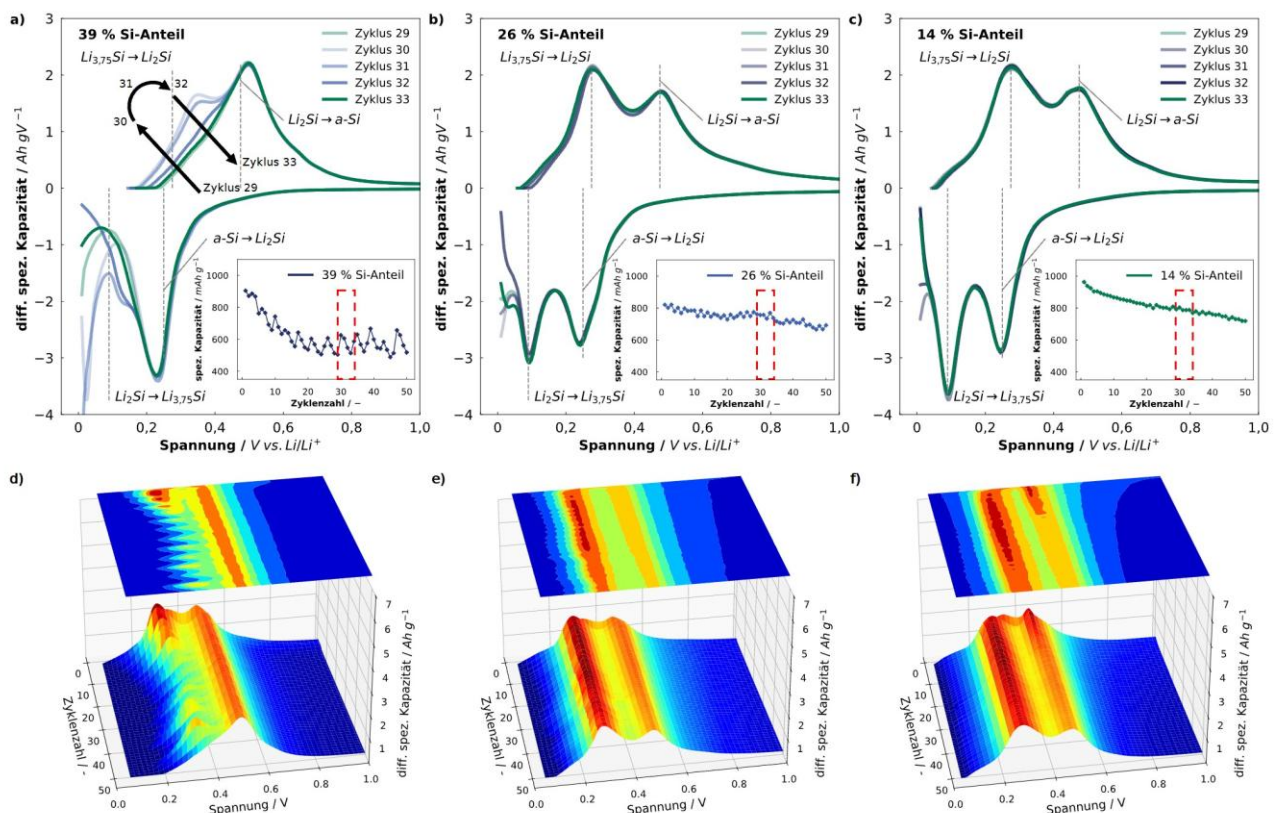


Abbildung 5.30: Differentielle Kapazitätsanalyse der SirGO@LiPAA-Elektroden mit drei Si-Zwischenschichten mit a) 39 % Si-Anteil, b) 26 % Si-Anteil und c) 14 % Si-Anteil und drei Silizium-Zwischenschichten im Bereich von Zyklus 29 bis Zyklus 33, sowie 2- und 3-dimensionale Heatmaps der differentiellen spezifischen Delithierungskapazität gegenüber dem Potential über 50 Zyklen für die entsprechenden Elektroden mit d) 39 % Si-Anteil, e) 26 % Si-Anteil und f) 14 % Si-Anteil vs. Li/Li^+ bei einer Stromrate von $C/10$ zyklisiert in 1 mol $LiPF_6$ in FEC/DEC 1:4.

In Abbildung 5.30 a bis c sind die dq/dU -Analysen der Zyklen 29 bis 33 bei verschiedenen Siliziumgehalten dargestellt, um die Schwankungen der spannungsabhängigen De-/Lithiierungsreaktionen zu veranschaulichen. Die daraus resultierenden periodischen Kapazitätsschwankungen, die mit abnehmendem Siliziumanteil ebenfalls abnehmen, sind in den Abbildungen jeweils rot hervorgehoben. Die Elektrode mit einem Siliziumanteil von 39 % weist dabei die am stärksten ausgeprägte, periodische Schwankung der spezifischen Kapazität auf. Diese tritt etwa alle vier bis fünf Zyklen auf.

Der 29. Zyklus stellt zunächst ein lokales Minimum in der Kapazitätskurve dar. Die spannungsaufgelöste Kapazitätsänderung in Abbildung 5.30 a zeigt für diesen Zyklus lediglich ein Minimum bei 0,23 V vs Li/Li^+ , was der Lithiierung der amorphen Siliziumphase bis zu einem Zustand von $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ entspricht. Die damit verbundene Delithiierung zeigt ein Maximum bei 0,5 V vs. Li/Li^+ . Dies deutet darauf hin, dass nur eine De-/Lithiierungsreaktion der $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ -Phase stattgefunden hat, weshalb die Delithiierungskapazität im Vergleich zu den anderen Elektroden vermindert ist. Die Auswirkung dieses Effekts nimmt mit abnehmender Siliziummenge in der Elektrode und somit mit dünneren Si-Zwischenschichten ab. Dies führt zu einem quasistabilen De-/Lithiierungsverhalten für die Elektrode mit einem Siliziumanteil von 14 %, wie in Abbildung 5.30 c dargestellt. Die Peakpositionen und -maxima bei 0,275 V vs. Li/Li^+ ($\text{Li}_{3,75}\text{Si} \rightarrow \text{Li}_{2,0}\text{Si}$) und bei 0,475 V Li/Li^+ ($\text{Li}_{2,0}\text{Si} \rightarrow \text{a-Si}$) verändern sich während der beobachteten Delithiierungszyklen nicht. Während der Lithiierung können allerdings leichte Schwankungen im Bereich des unteren Abbruchkriteriums zwischen 0,05 V und 0,01 V Li/Li^+ im 32. und 33. Zyklus beobachtet werden. Dies steht im Einklang mit einem leichten Kapazitätsverlust während der Delithiierung im 32. Zyklus und einem anschließenden Anstieg im 33. Zyklus. Dennoch bleiben die Peakpositionen und -maxima der Lithiierungspotentiale bei 0,1 V und 0,24 V Li/Li^+ nahezu unverändert. Dies deutet auf ein stabiles Zyklieverhalten der Elektrode bis hin zur vollständig lithiierten $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ -Phase hin [9,235].

Für die Elektrode mit einem Siliziumanteil von 39 % ist in Zyklus 30 (Abbildung 5.30 a, hellblau) eine Kapazitätssteigerung von 120 mAh g^{-1} zu beobachten. Im Gegensatz zu Zyklus 29 weist dieser während des Lithiierungsprozesses bei Spannungen $< 0,1 \text{ V}$ vs Li/Li^+ einen Spitzenwert von -4 Ah gV^{-1} auf. Dies deutet auf eine Lithiierung von kristallinem Silizium zur lithiumreichen $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ -Phase hin [236]. Die Lithiierung von nicht zyklisiertem, kristallinem Silizium ermöglicht die Delithiierung dieser Phase zwischen 0,2 V und 0,3 V vs. Li/Li^+ und somit eine kurzzeitige Kapazitätssteigerung. Das Delithiierungspotential dieses neu zugänglichen aktiven Materials ist elektrochemisch nicht von dem Delithiierungspotential des bereits aktivierten, amorphen Siliziums bei 0,275 V vs. Li/Li^+ zu unterscheiden. Die Zugänglichkeit von nicht zyklisiertem, kristallinem Silizium wird durch das Aufbrechen oder eine Delamination der SEI ermöglicht [160,249]. Im 31. Zyklus ist während der Lithiierung bei 0,12 V vs. Li/Li^+ neben dem Peak bei 0,23 V Li/Li^+ eine Kapazitätssteigerung festzustellen. Diese ist auf die Lithiierung der $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ zur $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ -Phase zurückzuführen. Die Tatsache, dass diese Schulter unmittelbar nach der Aktivierung des zuvor kristallinen Siliziums auftritt, deutet darauf hin, dass diese Kapazitätssteigerung mit dem frisch zugänglichen, aktiven Silizium zusammenhängt. Während des Delithiierungsprozesses kann auch der Peak bei 0,275 V Li/Li^+ nachgewiesen werden, wenn auch in geringerem Maße als im vorherigen 30. Zyklus. Dies spiegelt sich in einer leichten Kapazitätsabnahme wider. Anschließend kommt es im 32. und 33. Zyklus zu einem deutlichen Kapazitätsrückgang, was sich mit einer Verringerung des Signals an der Position der Schultern der De-/Lithiierung der $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ -Phase deckt. Die Lithiierung und Delithiierung finden nun wieder hauptsächlich in der $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ -Phase statt, sodass die theoretische Kapazität von Silizium nicht vollständig genutzt werden kann. Dieses Phänomen ist auf das übermäßige Wachstum der SEI und die elektrochemische Deaktivierung aufgrund einer zunehmenden

Diffusionslimitierung zurückzuführen. Der Nachweis kristalliner Siliziumbereiche im Querschnitt nach der Zyklierung deutet darauf hin, dass sich der über die Zyklen 29 bis 33 stattfindende Prozess so oft wiederholt, bis auch diese Bereiche amorphisiert sind oder aufgrund eines übermäßigen SEI Wachstums elektrochemisch passiviert werden.

Das beschriebene Phänomen lässt sich als Ergebnis des komplexen Zusammenspiels mehrerer Faktoren interpretieren. Wird die Elektrode mit einer einzigen Si-Zwischenschicht betrachtet (Abbildung 5.19, Abbildung 5.26 a-c sowie Abbildung 5.27 a und b), so lässt sich beobachten, dass eine Zunahme der Schichtdicke unweigerlich zu einer Verringerung des Nutzungsgrades führt, was bereits im ersten Zyklus deutlich wird. Grund hierfür sind die Schichtdicke und die damit einhergehende SEI-Bildung, die geringere lokale Ionen- und Elektronenkonzentration in der Schicht, ein höherer Ladungstransferwiderstand und eine geringere Li^+ -Diffusionsfähigkeit. In der Folge bildet sich ein Elektronen- und Lithium-Ionen-Gradient hin zur Schichtmitte aus. Das resultierende lokale elektrische Potential reicht nicht aus, um die Delithierungsreaktion auszulösen. Infolgedessen kann der Siliziumanteil der Schicht, der zunächst vollständig lithiiert wurde, nicht mehr vollständig delithiiert werden, da einige Bereiche bereits nach dem ersten Ladezyklus elektrochemisch passiviert sind. Neben den elektrochemischen Limitierungen sind jedoch auch mechanische und strukturelle Effekte zu berücksichtigen. Diese verstärken sich insbesondere bei einem unzureichenden Verhältnis von Silizium-zu-rGO-Schichtdicke. Die während der De-/Lithierung unterschiedlich stark ausgeprägten Volumenänderungen wirken sich dabei nicht nur auf den lokalen Ladungstransport aus, sondern führen auch zur Schädigung der Schichtintegrität und verdrängen so die puffernde rGO-Zwischenschicht. Dies hat eine Ausdehnung der lokal elektrochemisch schlecht zugänglichen Bereiche der Elektrode zur Folge. Daher weisen Elektroden mit mehreren Si-Zwischenschichten und Siliziumgehalten von 26 % bzw. 39 % nicht die erwarteten höheren spezifischen Kapazitäten auf. Dieses Zusammenspiel zwischen verminderter elektrischer Leitfähigkeit und begrenzter Lithiierbarkeit dickerer Schichten unterstreicht die Notwendigkeit einer optimierten Elektrodenarchitektur.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel die Entwicklung und Optimierung eines neuartigen Herstellungsverfahrens für Elektroden mit alternierender Si/rGO-Schichtstruktur auf Basis eines Sprühbeschichtungsprozesses vorgestellt werden. Die erzielten Ergebnisse liefern darüber hinaus grundlegende Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen der hierarchischen Strukturierung von Si/rGO-Elektroden und dem Einfluss der Schichtarchitektur auf deren elektrochemische Leistungsfähigkeit und Stabilität. Die durchgeführten Analysen zeigen, dass insbesondere die Schichtdicke, die Anzahl der Schichten, der Anteil der dem Elektrolyten ausgesetzten Siliziumoberfläche sowie das Verhältnis der rGO- zu Si-Schichtdicke einen entscheidenden Einfluss auf die nutzbare Kapazität und die Langzeitstabilität der Kompositelektroden haben. Insbesondere die Identifikation eines optimalen Dickenverhältnisses zwischen rGO- und Si-Schichten sowie die nachgewiesene Stabilisierung dünner Si-Zwischenschichten verdeutlichen, dass eine präzise Schichtstrukturierung entscheidend für eine hohe Ausnutzung und Langzeitstabilität sind. Unter Einbezug umfangreicher morphologischer, struktureller und elektrochemischer Analysen konnten zentrale Zielparameter identifiziert werden, die einen Ausnutzungsgrad der Elektrode von über 95 % und spezifische Kapazitäten von mehr als 850 mAh g^{-1} ermöglichen. Die Verwendung mehrerer dünner Si-Zwischenschichten erwies sich dabei als vorteilhaft, da die erhöhte irreversible Kapazität während des Formierungsprozesses keinen limitierenden Faktor darstellt.

Aufgrund des gewählten Prozessierungsverfahrens ist ein erhöhter Bindemittelgehalt von bis zu 25 % erforderlich, um sowohl eine ausreichende Haftung auf dem Kupfersubstrat als auch eine stabile Kohäsion innerhalb und zwischen den Schichten sicherzustellen. Die Wahl eines geeigneten Bindemittelsystems hat daher einen maßgeblichen Einfluss auf die elektrochemische Performance der Elektroden. Im Vergleich zu Systemen auf Basis problematischer Lösungsmittel wie NMP erweist sich prälithiierte Polyacrylsäure als geeignetes, wasserbasiertes Bindemittelsystem.

Während mit dem hier eingesetzten Sprühbeschichtungsverfahren eine geschlossene, alternierende Schichtarchitektur nur im μm -Bereich realisiert werden kann und hohe Binderanteile erfordert, bietet die Gasphasenabscheidung eine intrinsisch bindemittelfreie Alternative. Sie ermöglicht die Abscheidung vergleichbarer Schichtstrukturen mit nanoskaliger Präzision und hoher Reproduzierbarkeit. Somit bietet die Gasphasenabscheidung die Möglichkeit, die in diesem Kapitel identifizierten Schichtverhältnisse noch präziser umzusetzen und gleichzeitig zu einer verbesserten gravimetrischen Energiedichte beizutragen.

5.4 Gasphasenabscheidung binderfreier alternierender Si/C-Dünnschichten

Bei der im vorherigen Kapitel beschriebenen Sprühbeschichtung werden nanoskalige Siliziumpartikel im Wechsel mit reduziertem Graphitoxid auf das Kupfersubstrat aufgebracht. Die Nutzung partikulärer Systeme ist nur unter Verwendung polymerhaltiger Bindersysteme möglich. Im Vergleich zu mittels Gasphasenabscheidungen hergestellten Elektroden senkt dies sowohl deren Leitfähigkeit als auch deren gravimetrische Energiedichte.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen werden im Folgenden die mittels physikalischer und chemischer Gasphasenabscheidung hergestellten, alternierenden Si/C-Schichtelektroden vorgestellt und diskutiert. Hierbei liegen den Elektroden die in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Herstellungsverfahren zugrunde. Da mit der physikalischen Gasphasenabscheidung die Herstellung klar definierter, alternierender amorpher Kohlenstoff- und Siliziumschichten mit hoher Präzision im einstelligen Nanometerbereich bei der Abscheidung der Einzelschichten möglich ist, werden zunächst die mittels PVD hergestellten Kohlenstoff-Silizium-Schichtsysteme untersucht. Dabei liegt ein besonderes Augenmerk auf der Klärung der Struktur-Eigenschaft-Beziehung in Bezug auf Schichtdicken und Schichtfolgenwechsel sowie deren Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden. Konkret werden hierbei die erreichten spezifischen Kapazitäten und die Langzeitstabilität der Elektroden bewertet, um den Einfluss definierter Grenzflächen und Schichtdicken auf Stabilität und Kapazitätsausbeute zu untersuchen. Diese Erkenntnisse dienen anschließend als Grundlage für die Übertragung des Schichtkonzepts auf besser skalierbare, CVD-basierte Abscheideverfahren. Im zweiten Teil des Kapitels wird auf die Abscheidekinetik der Kohlenstoff- und Siliziumpräkursoren eingegangen. Ergänzend werden die resultierenden Schichtmorphologien analysiert und die abgeschiedenen Si/C-Kompositsysteme anschließend elektrochemisch untersucht.

Daraus ergibt sich die zentrale Fragestellung dieses Kapitels, ob eine präzise, dimensional begrenzte Schichtstrukturierung in Kombination mit einer Reduzierung der dem Elektrolyten ausgesetzten Grenzfläche sowie einer Erhöhung der gravimetrischen Energiedichte infolge des Binderverzichts zu einem gesteigerten Ausnutzungsgrad bei gleichzeitig verbesserter Langzeitstabilität führt. Zudem wird untersucht, ob sich die gewonnenen Erkenntnisse auf einen industriell relevanten Maßstab übertragen lassen.

5.4.1 Morphologische Charakterisierung der PVD Si/C-Dünnschichtelektroden

Durch die gezielte Veränderung der Elektrodenmorphologie können elektrochemische Kenndaten wie Ausnutzungsgrad, Energiedichte und Zyklenstabilität systematisch beeinflusst werden. Die Morphologie der hergestellten Elektroden ist somit der zentrale Faktor für ihr elektrochemisches Verhalten. Zunächst wird die Beschaffenheit der Einzelschichten (Silizium und Kohlenstoff) getrennt voneinander bewertet und anschließend mit exemplarisch ausgewählten Kompositelektroden verglichen. Die Prozessbedingungen für die in diesem Kapitel dargestellten Einzelschichtelektroden sowie die der alternierenden Schichtelektroden sind in Kapitel 4.2.2 beschrieben.

In Abbildung 5.31 sind die Aufnahmen der unterschiedlich beschichteten Kupfersubstrate bei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

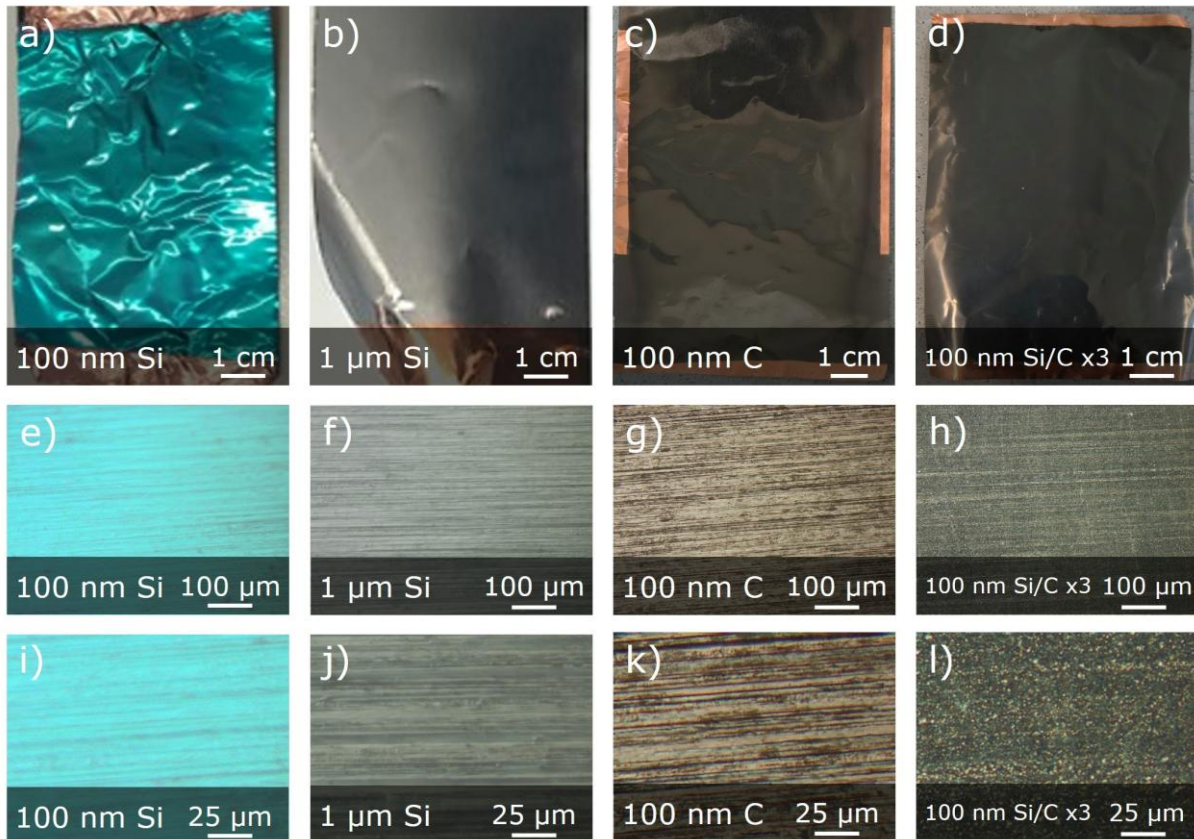


Abbildung 5.31: Makroskopische und mikroskopische Aufnahmen der Kupfersubstrate mit einer PVD-Beschichtung von a), e), i) 100 nm Silizium, b) f) j) 1 µm Silizium, c), g), k) 100 nm Kohlenstoff und d), h), l) 100 nm Silizium und anschließend 100 nm Kohlenstoff bei dreifacher Wiederholung. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen e) bis l) sind dabei mit 20-facher Vergrößerung aufgenommen.

In Abbildung 5.31 a bis d sind zunächst die makroskopischen Aufnahmen der unterschiedlich beschichteten Elektroden dargestellt. Dabei weisen die Elektroden keinerlei Inhomogenitäten auf. Werden die in Abbildung 5.31 a und b dargestellten Aufnahmen der reinen Siliziumelektroden verglichen, ist ein sehr ausgeprägter Farbunterschied zu erkennen. Dieser lässt sich durch dickenabhängige optische Interferenzen in der Silizium-Dünnschicht erklären, die durch Mehrfachreflexion und Überlagerung des Lichts an den Grenzflächen zwischen Dünnschicht und Substrat entstehen [250]. Auch bei Silizium-, Siliziumoxid- und Si/C-Dünnschichten ist die Farbgebung abhängig vom beschichteten Substrat und der Schichtdicke der aufgetragenen Schicht [251–253]. Bei der Beschichtung von Kupfer mit Silizium durchlaufen die Schichten den Spektralbereich von gelblich über rot und pink bis hin zu blau und türkis im Bereich bis 100 nm. Dieser Effekt wiederholt sich bis zu einer Schichtdicke von etwa 1 µm, wobei der Farbeindruck mit zunehmender Schichtdicke aufgrund der Überlagerung höherer Interferenzordnungen und der Absorption von Silizium abgeschwächt wird. Silizium-Abscheidungen auf Kupfer erscheinen somit ab einer Schichtdicke von etwa 1 µm in einem gleichmäßigen Grau, wie in Abbildung 5.31 b zu erkennen ist. Die schichtdickenabhängige Farbänderung kann somit als erster Nachweis für die unterschiedlichen Schichtdicken der Elektroden gewertet werden. Dieser Effekt ist auch bei Si/C-Wechselschichten zu beobachten, die im Bereich < 100 nm erst bläulich, dann rötlich erscheinen und mit zunehmender Dicke schließlich eine wie in Abbildung 5.31 d dargestellte schwarzgraue Farbe annehmen. Grund hierfür ist die starke Absorption der Kohlenstoffschicht, die makroskopisch bereits ab einer Schichtdicke von 100 nm schwarz erscheint (vgl. Abbildung 5.31 c).

Bei der in den Abbildung 5.31 e bis l dargestellten mikroskopischen Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Elektrodenoberfläche über alle Schichtdicken und Abscheidungsmechanismen hinweg stark von der Mikrostruktur der Substratoberfläche beeinflusst wird. Dabei bedecken alle abgeschiedenen Schichten die Oberfläche der Cu-Substratfolie homogen und passen sich dem Walzmuster der Folie an. Ein Vergleich der Abbildung 5.31 i bis l zeigt jedoch Unterschiede in der Oberflächenmorphologie der Dünnschichten beim Wechsel von Einzelschicht- hin zu Mehrschichtsystemen. Bei der in Abbildung 5.31 j dargestellten 1 μm dicken Si-Beschichtung ist die Struktur der Substratfolie noch deutlich zu erkennen. Bei der um 400 nm dünneren Si/C-Wechselschicht hat die Substratstruktur selbst nur noch einen sehr untergeordneten Einfluss auf die Dünnschichtmorphologie, wie die Aufnahmen bei höchster Auflösung belegen.

Das Wachstum von Si/C-Mehrschichtsystemen verläuft durch wiederholte Keimbildungsvorgänge an jeder Si/C-Grenzfläche. Dies führt zu einer Mikrostruktur, die zunehmend von der Mehrschichtarchitektur und weniger von der ursprünglichen Substratoberfläche bestimmt wird. Die Bildung aufeinanderfolgender Si- und C-Schichten führt zur Bildung neuer Keimzentren, welche das Keimwachstum und die Morphologie der Grenzflächen verändern. Infolgedessen nimmt der Einfluss der Substratoberfläche mit zunehmender Anzahl an Schichtwechseln ab und die Dünnschicht entwickelt eine unabhängige Mikrostruktur, die eher von den Mehrschichtgrenzflächen als von den Substratmerkmalen bestimmt wird [254–256].

In Abbildung 5.32 sind daher die Oberflächen von Kupfersubstraten, die nur mit Silizium bzw. mit Silizium und Kohlenstoff beschichtet sind, vergleichend dargestellt.

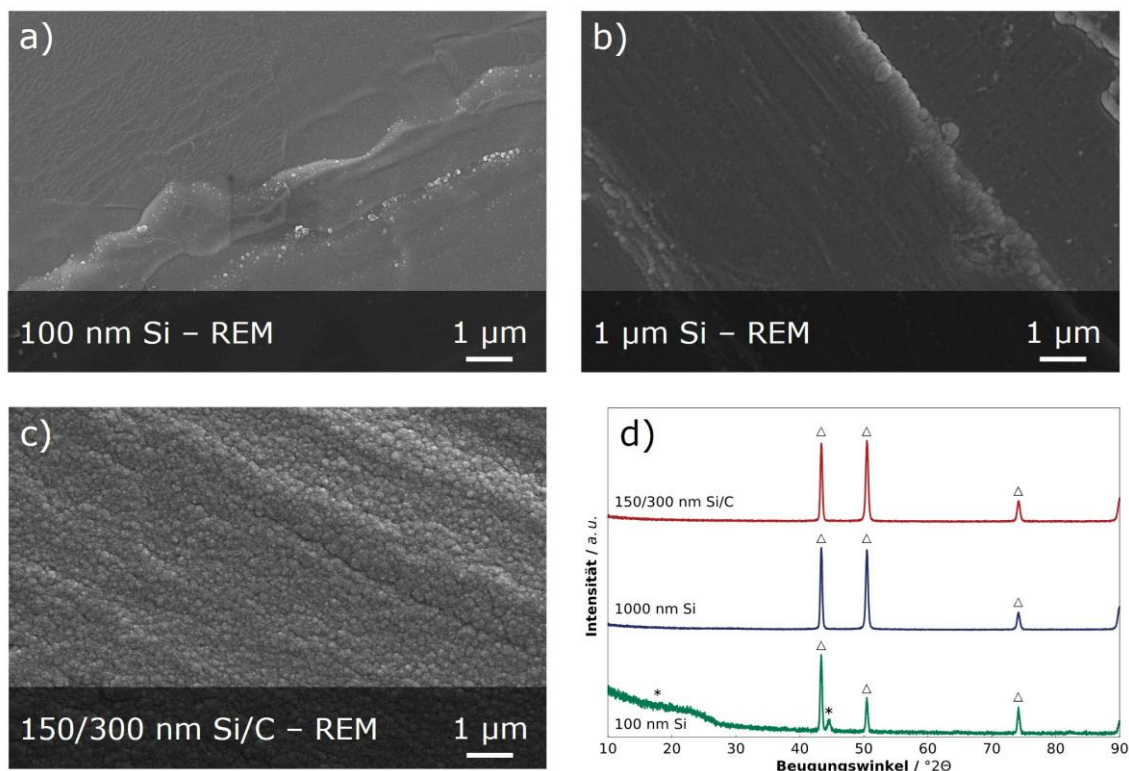


Abbildung 5.32: REM-Aufnahmen von a) 100 nm Si- b) 1 μm Si- c) 150 nm Si- und 300 nm C- Abscheidungen auf Kupfersubstrat, aufgenommen bei 10.000-facher Vergrößerung und einer Beschleunigungsspannung von 3 kV, sowie d) Diffraktogramme der Dünnschichten. Die mittels Δ gekennzeichneten Reflexe entsprechen von links nach rechts den folgenden Kupfer-Gitterebenen bei 2θ : $43,3^{\circ} = (111)$, $50,4^{\circ} = (200)$, $74,1^{\circ} = (220)$ [203]. Die mit * gekennzeichneten Reflexe sind dem fluoreszierenden Eisensignal unterhalb von 30° sowie dem Reflex der (111)-Ebene des edelstahlhaltigen Probenträger zuzuordnen [257,258].

Wie aus Abbildung 5.32 a ersichtlich wird, kommt es an den Defektstellen der Kupferfolie, die auf das Auswalzen dieser zurückzuführen sind, zu einer vermehrten Partikelbildung. Die Defekte dienen hierbei als

Kristallisationskeime für Einzelpartikel, die zunächst unabhängig von der homogenen Si-Schicht vorliegen. Gemäß der Theorie der heterogenen Keimbildung wird die Keimbildungsbarriere an Defektstellen durch die reduzierte Grenzflächenenergie herabgesetzt. Somit dienen diese energetisch bevorzugten Orte der Partikelbildung. Parallel dazu findet auch eine Abscheidung an weniger exponierten Keimzentren der Kupferoberfläche statt. Dies führt zur Filmbildung über das gesamte Substrat hinweg. Wie in Abbildung 5.32 b zu sehen ist, setzt sich der Prozess der parallelen Abscheidung an den unterschiedlich stark exponierten Grenzflächen mit zunehmender Abscheidedauer fort. Die Defektstellen werden überwachsen, was zur Ausbildung einer Mischmorphologie aus partikulären Strukturen und einem zusammenhängenden Dünnschichtfilm führt. Dieses Wachstumsverhalten lässt sich durch eine Kombination aus Inselwachstum nach Volmer-Weber und paralleler Ausbildung einer Benetzungsschicht nach Stranski-Krastanov beschreiben. Dabei entstehen nach einer initialen Benetzungsschicht zusätzlich partikuläre Strukturen.

In Abbildung 5.32 c ist die Aufnahme einer Si/C-Wechselschicht dargestellt, wobei Silizium die Grundschrift bildet, wohingegen die in der Draufsicht erkennbare Schicht aus Kohlenstoff besteht. Zunächst fällt die stärker partikuläre Grundstruktur der Schicht auf, die auf ein Zusammenwachsen von Einzelpartikeln zu einer Dünnschicht nach Volmer-Weber hindeutet. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Einfluss der Substratoberfläche bereits nach einem einmaligen Schichtwechsel abnimmt und die Schicht homogener über die gesamte Oberfläche verteilt ist, ohne an den Defekten des Kupfersubstrates zu kumulieren. Darüber hinaus ist eine Rissbildung zu beobachten, die vornehmlich an den Defektstellen des Substrats auftritt, jedoch nicht ausschließlich auf diese begrenzt ist.

Die in Abbildung 5.32 d dargestellten Diffraktogramme der abgeschiedenen Dünnschichten belegen, dass sowohl das Silizium als auch der Kohlenstoff in der abgeschiedenen Form amorph vorliegen. Während die den Kupfergitterebenen zugeordneten Reflexe der Kollektorfolie bei $43,3^\circ$, $50,4^\circ$ und $74,1^\circ$ über alle Messungen hinweg konstant bleiben, sind im Diffraktogramm der 100 nm Si-Dünnschicht weitere Auffälligkeiten zu erkennen. Der im Diffraktogramm beobachtete erhöhte Untergrund im Winkelbereich unterhalb von 30° ist auf einen Fluoreszenzeffekt des im Edelstahl-Probensträger enthaltenen Eisens zurückzuführen. Da Fluoreszenzstrahlung nicht an die Bragg-Beugungsbedingung gebunden ist, wird diese unabhängig vom Beugungswinkel vom Detektor erfasst. Dieser Effekt führt zur Erhöhung des Untergrundsignals und insbesondere im Kleinwinkelbereich zu einer Überlagerung schwacher Beugungsreflexe [257]. Der Reflex bei $44,6^\circ$ ist auf die β -martensitische Phase des Edelstahlprobensträgers zurückzuführen. Die für den Probensträger zu erwartenden γ -austenitischen Phasen bei $43,3^\circ$, $50,4^\circ$ und $74,1^\circ$ werden dabei von den Reflexen des Kupfersubstrats überlagert [259]. Hierbei wurde bewusst auf einen Abzug des Untergrundsignals verzichtet, um zu zeigen, dass keine amorphen C-, Si- bzw. SiO_x -Anteile, wie in den Abbildung 5.10, Abbildung 5.14 und Abbildung 5.26 auftreten [174,195,258].

Zur Beurteilung von Qualität und Beschaffenheit der abgeschiedenen Dünnschichten sind in Abbildung 5.33 mittels Focused Ion Beam – Rasterelektronenmikroskopie (FIB-REM) aufgenommene Querschnittsbilder der Si/C-Dünnschichtelektroden mit einem bzw. drei Schichtwechseln dargestellt. Zur Verdeutlichung der einzelnen Schichten sind maßstabsgetreue Kennzeichnungen der einzelnen Schichtdicken in den FIB-REM-Aufnahmen ergänzt.

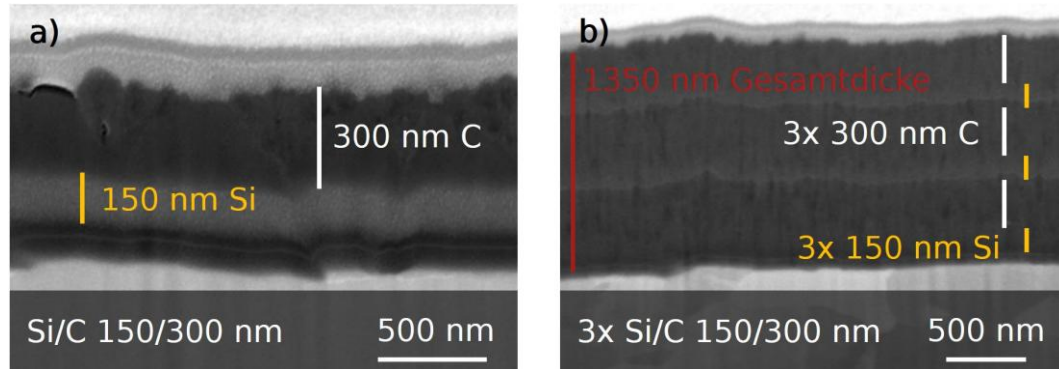


Abbildung 5.33: FIB-REM Aufnahme der Elektrodenquerschnitte von a) einer Si/C-Dünnschichtelektrode mit einem Schichtwechsel und b) einer Si/C-Dünnschichtelektrode mit drei Schichtwechseln, aufgenommen mit a) 20.000-facher, b) 10.000-facher Vergrößerung und einer Beschleunigungsspannung von 5 kV.

In Abbildung 5.33 a ist eine deutlich ausgebildete Schichtstruktur zu erkennen, die aus einer unteren Siliziumgrundschrift mit einer Dicke von 150 nm und einer darüberliegenden Kohlenstoffschrift mit einer Dicke von 300 nm besteht. Die Grenzfläche zwischen der Silizium- und der Kohlenstoffschrift ist weitgehend kontinuierlich. Dabei sind lokale Inhomogenitäten im Nanometerbereich an den Grenzflächen der Schichten zu erkennen. Diese sind auf substratinduzierte Defektstellen zurückzuführen, die als bevorzugte Orte für heterogene Keimbildung dienen. Mit fortschreitender Abscheidung wachsen diese Inseln lateral zusammen und bilden einen zunehmend geschlossenen, dichten Film. Die Defektstellen am Substrat induzieren strukturelle Inhomogenitäten, die sich auch auf die Schichtstruktur der Kohlenstoffdeckschicht auswirken. Das Ablösen der Si/C-Schicht vom Kupfersubstrat sowie die helle Deckschicht auf der Kohlenstofflage sind als präparations- bzw. messbedingte Artefakte zu interpretieren und repräsentieren nicht die tatsächliche Morphologie des abgeschiedenen Dünnschichtsystems. Abbildung 5.33 b zeigt ein Multilagensystem mit drei Si/C-Schichtwechseln bei einer Gesamtdicke von etwa 1350 nm. Die Einzelschichtdicken liegen bei 150 nm für die Si-Schichten und bei 300 nm für die C-Schichten. Die periodische Wiederholung ist deutlich erkennbar, wobei die einzelnen Si- und C-Lagen als horizontale Kontrastunterschiede sichtbar werden. Gleichzeitig zeigt sich eine ausgeprägte vertikale Mikrostruktur, die sich über mehrere Schichtperioden hinweg fortsetzt.

Die in den Querschnittsaufnahmen beobachtete Schichtmorphologie bestätigt die aus Abbildung 5.33 gezogenen Schlussfolgerungen hinsichtlich eines inselartigen Initialwachstums und einer anfangs substratabhängigen Ausprägung der Morphologie. Mit zunehmender Schichtdicke wachsen diese Inseln lateral zusammen und bilden sowohl für Silizium als auch für Kohlenstoff weitgehend geschlossene Schichten aus. So entsteht eine Mischmorphologie aus lokal partikulären Strukturen und einem insgesamt zusammenhängenden Dünnschicht. Dabei beeinflussen die ursprünglichen Defekte an der Substratoberfläche über den Schichtwechsel hinweg die Wachstumszentren und es kommt auch im weiteren Schichtaufbau zu strukturellen Inhomogenitäten. Mit zunehmender Anzahl an Schichtwechseln nimmt jedoch der direkte Einfluss des Substrats auf die Schichtmorphologie ab. Während das Schichtwachstum der ersten Lagen noch stark durch substratbedingte Defekte geprägt ist, wird es in den oberen Schichtwechseln zunehmend durch die bereits ausgebildete Filmoberfläche bestimmt. Die Überlagerung der initialen

Substratstruktur führt somit zu einer graduellen Abmilderung substratinduzierter Schichtdefekte. Mehrere Schichtwechsel bewirken daher eine Entkopplung des Schichtwachstums von der Substratstruktur.

Zur Identifizierung der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Dünnschichten und zur Bestätigung der erfolgreichen Abscheidung von Silizium und Kohlenstoff wurden ergänzend zu den REM- und XRD-Analysen energiedispersive Röntgenspektroskopie-Analysen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 5.34 dargestellt sind. Aufgrund der Auflösungsgrenze des verwendeten EDX-Detektors wurde eine möglichst dicke Siliziumlage analysiert.

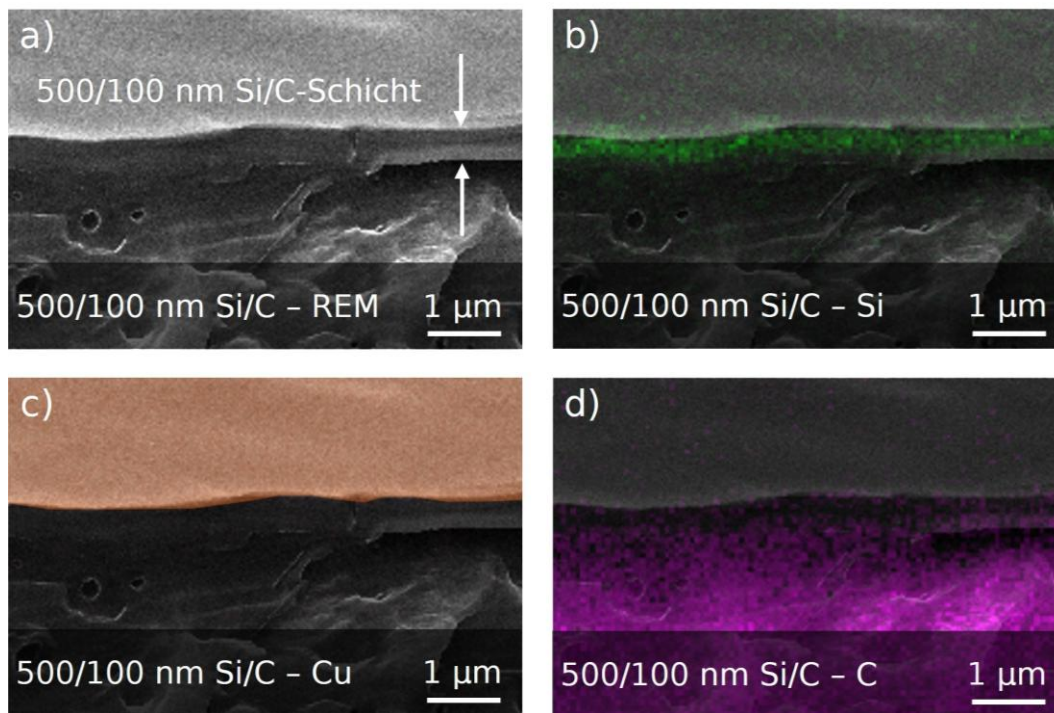


Abbildung 5.34: REM-EDX-Analysen von Querschliffen einer 500/100 nm Si/C-Dünnschicht auf Kupfersubstrat gegliedert in a) eine Übersichtsaufnahme der Schichtstruktur sowie die EDX-Elementverteilungsanalysen für b) Silizium in Grün, c) Kupfer in Orange und d) Kohlenstoff in Magenta. Alle Analysen wurden bei 15.000-facher Vergrößerung und einer Beschleunigungsspannung von 10 kV durchgeführt.

In der REM-Aufnahme des Querschliffs der 500/100 nm Si/C-Elektrode in Abbildung 5.34 a ist unterhalb des im oberen Bildteil befindlichen Kupfersubstrats eine zusammenhängende Schicht mit homogener Dicke zu erkennen. Aufgrund der amorphen Struktur der abgeschiedenen Silizium- und Kohlenstofflagen ist jedoch keine eindeutige Phasenidentifikation mittels XRD-Analyse möglich. Auf den in Abbildung 5.33 dargestellten REM-Aufnahmen ist zwar ein Kontrast zwischen den einzelnen Schichtbereichen erkennbar, dieser erlaubt jedoch lediglich eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Materialregionen und setzt eine entsprechend hohe Auflösung voraus. Eine eindeutige chemische Zuordnung der einzelnen Schichten ist auf dieser Grundlage jedoch nicht möglich. Daher ist zur Bestätigung der qualitativen Elementzusammensetzung eine ergänzende Analyse mittels EDX erforderlich, die eine orts aufgelöste Identifikation der vorhandenen Elemente ermöglicht. Hierbei ist jedoch die begrenzte räumliche Auflösung der EDX-Analyse zu berücksichtigen, die durch das Wechselwirkungsvolumen der anregenden Strahlung im Material bestimmt wird. Bei sehr dünnen Einzelschichten führt dies zu einer Überlagerung der Signale benachbarter Schichten sowie des Substrats. Dadurch wird eine eindeutige Zuordnung der detektierten Elemente zu einzelnen Schichtlagen erschwert. Um eine zuverlässige qualitative Elementanalyse zu ermöglichen, ist in Abbildung 5.34 der Querschliff einer Elektrode mit erhöhter Siliziumschichtdicke dargestellt.

Die größere Schichtdicke reduziert den relativen Einfluss des Substratsignals und minimiert Signalüberlagerungen. Dadurch lassen sich die detektierten Elementsignale den jeweiligen Schichtbereichen zuordnen. Aufgrund identischer Abscheidebedingungen hinsichtlich Prozessparametern, Schichtabfolge und Substratvorbereitung ist davon auszugehen, dass die resultierende chemische Zusammensetzung und Schichtbildung repräsentativ für alle mittels PVD hergestellten Si/C-Dünnschichtsysteme sind. Die gewonnenen Erkenntnisse lassen sich daher auch auf die dünneren Schichtsysteme übertragen.

In Abbildung 5.34 b ist die Verteilung des Siliziumsignals dargestellt, welches überwiegend im Bereich der abgeschiedenen Dünnschicht lokalisiert ist. Dies belegt die erfolgreiche Integration der Siliziumlage innerhalb des Schichtsystems. Die homogene Signalverteilung entlang der Schicht deutet auf eine flächige und gleichmäßige Abscheidung hin. Eine leichte Ausdehnung des Signals über die nominale Schichtgrenze hinaus ist auf die begrenzte räumliche Auflösung der EDX-Analyse zurückzuführen. In Abbildung 5.34 c ist das Kupfersignal klar auf den oberen Bereich des Querschliffs begrenzt und kann eindeutig dem Substrat zugeordnet werden. Die in Abbildung 5.34 d dargestellte Kohlenstoffverteilung zeigt ein deutliches Signal im unteren Bereich der Aufnahme. Dieses ist jedoch nicht der abgeschiedenen Dünnschicht zuzuordnen, sondern auf das zur Probenpräparation verwendete Einbettungsharz zurückzuführen. Aufgrund der geringen Härte des Harzes kommt es während des Polierens zu einer Kontamination mit Kohlenstoff über den gesamten Probenquerschnitt hinweg. Dieses präparationsbedingte Signal überlagert teilweise das Kohlenstoffsignal der Dünnschicht und erschwert deren eindeutige Identifikation über die gesamte Probenbreite. Im rechten Randbereich der Aufnahme ist eine klar abgegrenzte Kohlenstofflage direkt oberhalb der Siliziumschicht erkennbar. Dies bestätigt die erfolgreiche Abscheidung einer Kohlenstoffschicht innerhalb der Si/C-Schichtarchitektur. Es ist davon auszugehen, dass sich diese Kohlenstofflage über die gesamte Probenbreite fortsetzt, jedoch in den übrigen Bereichen durch das Kohlenstoffsignal des Einbettungsharzes überlagert wird. Die EDX-Analyse bestätigt trotz der präparationsbedingten Überlagerung durch das Einbettungsharz eindeutig das Vorhandensein und eine räumliche Zuordnung der abgeschiedenen Silizium- und Kohlenstoffschichten und belegt damit die erfolgreiche Herstellung der Si/C-Dünnschichtarchitektur.

Vor der elektrochemischen Analyse werden alle Dünnschichtsysteme zunächst auf Flexibilität sowie auf mechanische Stabilität gegenüber Rissbildung und Delamination vom Stromkollektor bei Biegebelastung geprüft. Hierzu werden die Elektroden einer mechanischen Dornbiegeprüfung nach DIN EN ISO 1519 (vgl. Kapitel 4.4) unterzogen, bei der sie um 180 ° über zylindrische Dorne mit abnehmendem Durchmesser zwischen 25 mm und 2 mm gebogen werden. Hierbei wird die Rissbildung mittels Lichtmikroskopie bis zu einer 100-fachen Vergrößerung untersucht. Die Analyse der mechanischen Stabilität zeigt, dass keine der untersuchten Elektroden Rissbildung oder Delamination bis zu einem minimalen Biegeradius von 2 mm aufweist. Dies deutet auf eine hohe mechanische Flexibilität sowie eine gute Haftung der abgeschiedenen Dünnschichten auf dem Cu-Stromkollektor hin. Dies ist besonders für den Einsatz in elektrochemischen Anwendungen von Bedeutung, da während des Lade- und Entladevorgangs Volumenänderungen auftreten können, die zu einer mechanischen Belastung der Elektrodenstruktur führen. Die Ergebnisse der Dornbiegeprüfung belegen somit die mechanische Integrität der Dünnschichtsysteme und bestätigen deren Eignung für die weitere elektrochemische Charakterisierung.

5.4.2 Elektrochemische Charakterisierung der PVD Si/C-Dünnschichtelektroden

Wie in Kapitel 5.4.1 gezeigt, sind die mittels PVD hergestellten Dünnschichtelektroden ein vielversprechender Ansatz für definierte, binderfreie Si/C-Elektrodensysteme dar. Im Vergleich zu binderbasierten, partikulären Systemen weisen sie sowohl höhere Leitfähigkeiten als auch die höhere gravimetrische Energiedichten auf. In einem weiteren Schritt wird daher analog zu den Kapitel 5.3.2 und Kapitel 5.3.3 der Einfluss der Si-Schichtdicke sowie die Anzahl der Schichten und damit die elektrische und ionische Zugänglichkeit der Siliziumpartikel untersucht. Hierbei wird zunächst das Degradationsverhalten der Einzelschichten analysiert. Anschließend wird die Anzahl der Schichtwechsel sowie das Verhältnis von Kohlenstoff zu Silizium variiert, um die elektrochemische Zugänglichkeit und damit den effektiven Ausnutzungsgrad zu optimieren.

Elektrochemische Eigenschaften der Einzelschichten

In Abbildung 5.35 sind zunächst die spezifischen Kapazitäten sowie die Schnellladestabilität der Dünnschichtelektroden mit einer Siliziumschichtdicke von 1 μm und 100 nm dargestellt. Zum Vergleich ist darüber hinaus die spezifische Kapazität der Elektroden mit einer 100 nm dicken Kohlenstoffbeschichtung aufgetragen, um die Funktionalität sowie die elektrochemischen Kenngrößen aller getesteten Einzelmaterialien separat zu charakterisieren.

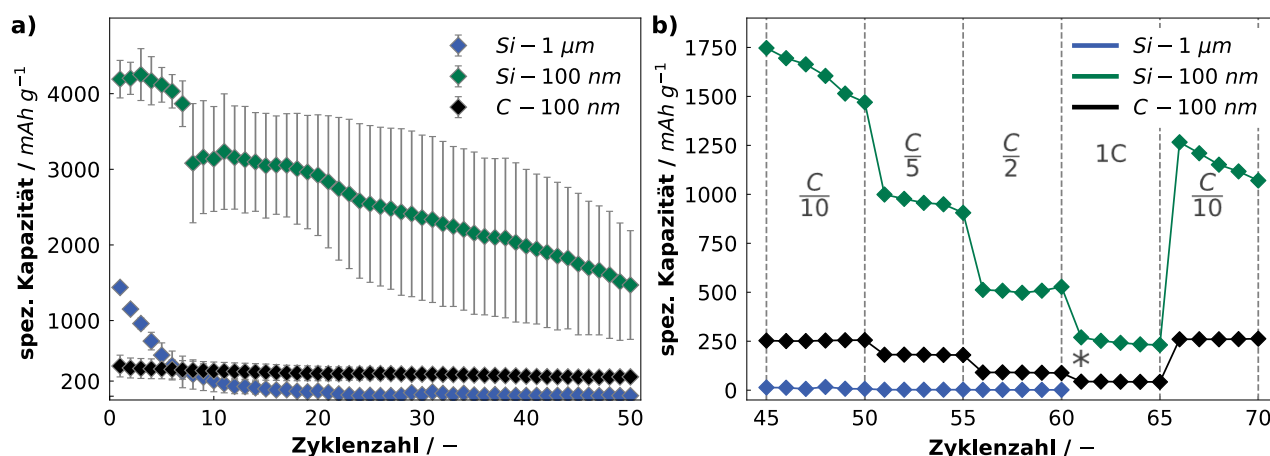


Abbildung 5.35: Elektrochemische Analyse der Dünnschichtelektroden mit einer Siliziumschichtdicke von 1 μm sowie 100 nm und einer Kohlenstoffschichtdicke von 100 nm hinsichtlich ihrer spezifischen Delithierungskapazität während a) einer Zyklierung über 50 Zyklen bei einer C-Rate von 1/10 sowie b) einer C-Raten-Variation zwischen 1/10 C und 1C vs. Li/Li^+ in 1 mol LiPF_6 in FEC/DEC 1:4, der mit * markierte Zyklus zeigt den Abbruch des Tests wegen Über- oder Unterschreiten eines kritischen Zellpotentials an.

In Abbildung 5.35 a) sind die spezifischen De-/Lithierungskapazitäten der verschiedenen Dünnschichtsysteme über 50 Zyklen hinweg aufgetragen. Hierbei ist zu erkennen, dass sich die drei unterschiedlichen Elektrodentypen analog zu den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen partikulären Systemen verhalten. Die in schwarz dargestellten Kohlenstoffdünnschichtelektroden weisen eine sehr reversible Kapazität von etwa 250 mAh g^{-1} auf, die über die gesamte Zyklierdauer nur unmerklich sinkt. Dies entspricht dem zu erwartenden Verhalten eines Soft Carbon ähnlichen Kohlenstoffs [38,186,190]. Hierbei unterscheiden sich die Kohlenstoffdünnschichten von den in Kapitel 3.2.1 diskutierten rGO-Derivaten durch einen geringeren Kapazitätsverlust während der Formierung. Dies ist auf die geringere spezifische Oberfläche sowie auf das Fehlen sauerstoff- und wasserstoffhaltiger, funktioneller Gruppen zurückzuführen, die lediglich zu semi-reversiblen Kapazitätsanteilen beitragen.

Die Siliziumelektroden mit einer Dicke von 1 μm weisen ein Degradationsverhalten analog zu Si-Partikeln mit einer kritischen Partikelgröße von über 150 nm auf [11]. Die 1 μm dicken Siliziumelektroden degradieren bereits während des Formierungszyklus, sodass ein Großteil des Aktivmaterials frühzeitig elektrochemisch unzugänglich wird und nur eine reversible Delithiierungskapazität von etwa 1400 mAh g^{-1} erreicht werden kann. Dieses Verhalten steht in direktem Zusammenhang mit der Dimensionierung der Dünnschicht. Analog zur kritischen Partikelgröße in partikulären Systemen kann auch für Dünnschichtelektroden eine kritische Schichtdicke definiert werden. Oberhalb dieser Schichtdicke können die während der Lithiierung induzierten mechanischen Spannungen nicht mehr kompensiert werden. Während der Delithiierung entstehen innerhalb der Siliziumschicht biaxiale Zugspannungen, die zur Bildung von kanalartigen Mikrorissen und zur Fragmentierung der Elektrode führen können [260]. Dies wiederum führt zu Degradation in Form von Pulverisierung und Delamination, wodurch die elektrochemische Anbindung des Aktivmaterials verloren geht. Darüber hinaus führt dieser Effekt zur Erhöhung der dem Elektrolyten ausgesetzten freien Oberfläche und somit zu einer verstärkten SEI-Bildung.

Im Vergleich zu partikulären, siliziumhaltigen Elektroden, die aufgrund ihrer räumlich gleichmäßigen Volumenexpansion besonders anfällig für mechanische Degradation und schnellen Kapazitätsverlust sind, weisen Silizium-Dünnschichtelektroden dennoch eine verbesserte strukturelle Integrität und Haftung am Stromkollektor auf. Die amorphe Struktur sowie die planare Geometrie ermöglichen eine effektivere Verteilung mechanischer Spannungen und eine bevorzugt laterale Relaxation der Spannung bei Volumenänderungen. Dadurch kann mechanische Degradation reduziert werden [261,262]. Dennoch zeigt sich, dass diese Vorteile bei einer Schichtdicke im Mikrometerbereich zunehmend verloren gehen, da die entstehenden mechanischen Spannungen mit steigender Schichtdicke zunehmen und zu Instabilität führen.

Chew et al. konnten nachweisen, dass bei der Lithiierung amorpher Silizium-Dünnschichten auf Kupfersubstraten Zugspannungszonen in der Nähe der Film/Substrat-Grenzfläche entstehen. Diese führen zur Bildung von Mikrorissen und schließlich zur Fragmentierung der Siliziumschicht. Gleichzeitig wurde eine kritische Schichtdicke im Bereich von etwa 100 bis 200 nm identifiziert. Unterhalb dieser Schichtdicke sind die Zugspannungszonen deutlich reduziert, sodass eine mechanisch stabile Lithiierung ohne signifikante Rissbildung ermöglicht wird [261]. Werden die in Abbildung 5.35 a dargestellten spezifischen Kapazitäten der 100 nm-Si-Dünnschichten betrachtet, so bestätigt sich die Aussage, dass die Schichtdicke ein entscheidender Parameter für die mechanische Stabilität und die elektrochemische Langzeitperformance von Silizium-Dünnschichtelektroden ist. Dennoch ist über die ersten 50 Zyklen ein deutlicher Kapazitätsverlust zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass die Reduktion der Schichtdicke zwar einen positiven Einfluss auf die mechanische Stabilität hat, jedoch nicht ausreicht, um die elektrochemische Langzeitstabilität zu gewährleisten.

In Abbildung 5.35 b ist die Kapazitätsänderung bei C-Raten zwischen 0,1 C und 1 C dargestellt. Die 1 μm -Si-Elektroden sind hier bereits vollständig degradiert und weisen keinerlei reversible Kapazität mehr auf. Bei den 100 nm-Si-Elektroden ist hingegen zu erkennen, dass diese bei einer Erhöhung der Stromstärke auf 0,5 C einen Kapazitätsverlust von mehr als 60 % erfahren. Bei einer Erhöhung der Stromstärke auf 1 C steigt der Verlust auf über 75 % an. Dies ist auf eine unzureichende elektrische Leitfähigkeit sowie auf die damit verbundene elektrische und ionische Transportlimitierung zurückzuführen. Die 100 nm-C-Elektroden zeigen eine für rein kohlenstoffbasierte Elektroden unerwartet geringe Schnelladefähigkeit. Eine erneute Verringerung der Stromlast auf eine Rate von 0,1 C führt jedoch zu einer reversiblen Erhöhung der Kapazität

auf ein Niveau, das mit den spezifischen Kapazitäten vor der C-Raten-Variation vergleichbar ist. Folglich können die Elektroden den höheren C-Raten ohne ausgeprägte Degradation standhalten.

Die mittels PVD hergestellten Silizium- und Kohlenstoffdünnschichtelektroden zeigen eine grundsätzliche elektrochemische Funktionalität. Diese bestätigt die erfolgreiche Abscheidung und prinzipielle Eignung des Prozesses. Dennoch weisen die Einzelmaterialelemente deutliche Limitierungen hinsichtlich der Langzeitstabilität und Schnellladefähigkeit auf. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Ergebnisse kombinierter Si/C-Dünnschichtsysteme diskutiert. Hierzu sind in Abbildung 5.36 die spezifischen Kapazitäten von Elektroden mit einer Siliziumschichtdicke von 500 nm und einer Kohlenstoffdeckschicht von 100 nm im Vergleich zu den reinen Siliziumelektroden dargestellt.

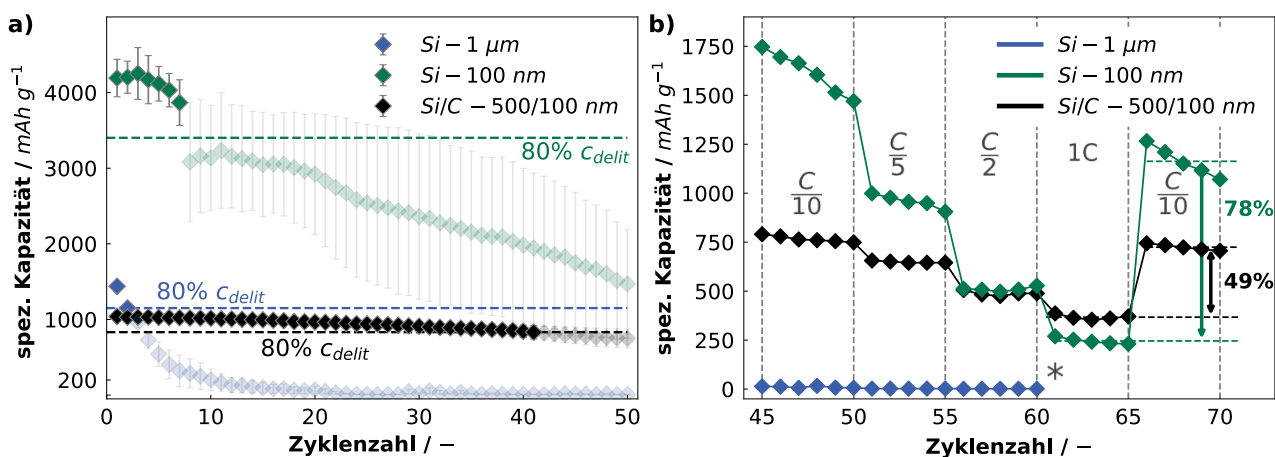


Abbildung 5.36: Elektrochemische Analyse der Dünnschichtelektroden mit einer Siliziumschichtdicke von 1 µm bzw. 100 nm sowie einer Kompositelektrode mit einer Siliziumschichtdicke von 500 nm und einer Kohlenstoffschichtdicke von 100 nm hinsichtlich ihrer spezifischen Delithierungskapazität während a) einer Zyklierung über 50 Zyklen bei einer C-Rate von 1/10 sowie b) einer C-Raten-Variation zwischen 1/10 C und 1 C vs. Li/Li⁺ in 1 mol LiPF₆ in FEC/DEC 1:4, der mit * markierte Zyklus zeigt den Abbruch des Tests wegen Über- oder Unterschreiten eines kritischen Zellpotentials an.

Wie aus Abbildung 5.36 a) ersichtlich wird, weisen die Si/C-500/100-Elektroden (schwarz) eine vergleichsweise stabile spezifische Kapazität von etwa 800 bis 1000 mAh g⁻¹ auf. Obwohl die Dicke der einzelnen Siliziumlage über der kritischen Siliziumschichtdicke liegt, erfahren die Elektroden eine deutlich geringere Kapazitätsdegradation. So fällt die Kapazität der 100 nm-Si-Elektroden (grün) über dieselbe Zyklenzahl von etwa 4000 mAh g⁻¹ auf unter 1500 mAh g⁻¹. Die 1 µm-Si-Elektroden (blau) sind bereits nach wenigen Zyklen vollständig degradiert. Zur Veranschaulichung der reversiblen Delithierungskapazität sind pro Elektrodentyp die auf den ersten Delithierungszyklus normierten Grenzwerte für eine Restkapazität von 80 % dargestellt. Die Zyklen, bei denen die Kapazität unter den jeweiligen Grenzwert fällt, sind in der Abbildung ausgegraut. Hierbei ist zu erkennen, dass die Siliziumelektroden aufgrund der bereits im Zusammenhang mit Abbildung 5.35 diskutierten Degradationsmechanismen bereits nach weniger als zehn Zyklen eine unzureichende reversible Kapazität aufweisen. Die Si/C-500/100-Elektroden degradieren weniger stark und fallen erst nach über 40 Zyklen unter den gegebenen Grenzwert. Dies deutet auf eine stabilisierende Funktion der Kohlenstoffdeckschicht hin und bestätigt die Ergebnisse aus den vorhergehenden Kapiteln. Besonders hervorzuheben ist hierbei die Unterdrückung von zwei verschiedenen Degradationsmechanismen durch das Aufbringen einer Kohlenstoffdeckschicht. Einerseits wird die Pulverisierung und die daraus resultierende Delamination der Siliziumschicht verhindert, wie sie bei den 1 µm-Si-Elektroden auftritt. Andererseits wird die voranschreitende Deaktivierung von Siliziumteilmereichen der Elektrode aufgrund von direktem Elektrolytkontakt und dem daraus resultierenden kontinuierlichen SEI-Wachstum durch die Kohlenstoffschicht unterdrückt [11,160].

Neben den positiven Eigenschaften ist jedoch anzumerken, dass die Si/C-Elektroden im Vergleich eine geringere initiale spezifische Kapazität als reine Siliziumelektroden aufweisen. Dies ist auf eine Diffusionslimitierung zurückzuführen, die wiederum zwei Ursachen zu haben scheint. Das Ausbleiben einer Pulverisierung im ersten Lithiierungszyklus führt dazu, dass die spezifische Oberfläche der Si/C-Elektroden nicht vergrößert wird. Somit findet der Ionentransport nur durch die Kontaktfläche zum kohlenstoffhaltigen Teil der Elektroden statt, wodurch sich die direkte Weglänge zwischen aktivem Silizium und dem Elektrolyten erhöht. Zudem sorgt eine intakte 500 nm dicke Siliziumgrundsicht am Kupferkollektor für eine schlechte elektrische Leitfähigkeit der Elektrode. Wird die Siliziumschicht nicht pulverisiert, stellt sich, wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben, ein Li^+ -Gradient in Richtung der Partikelmitte [209] bzw. vertikal entlang der Schichten ein. Dies führt im vorliegenden Fall jedoch weniger zu Li^+ -Trapping, sondern vielmehr zu einer Nichtnutzung der Schichtbereiche nahe des Kupferkollektors [248]. Diese Thesen könnten durch FIB-SEM-Analysen der post-mortem Elektroden sowie durch GITT-Messungen bestätigt werden. In der vorliegenden Arbeit wird diese Bestätigung durch eine Variation des Si- zu C-Verhältnisses und eine Erhöhung der Schichtwechsel und den daraus resultierenden elektrochemischen Analysen erbracht.

Der positive Effekt der Kohlenstoffdeckschicht setzt sich auch bei der in Abbildung 5.36 b dargestellten C-Raten-Variation fort. Die reinen 100 nm-Si-Elektroden unterliegen bei steigenden C-Raten einem zunehmenden Kapazitätsverlust und weisen bei 1 C einen Kapazitätsrückgang von über 75 % auf. Darüber hinaus unterliegen die 100 nm-Si-Elektroden einer fortlaufenden Degradation, sodass die Delithierungskapazität im Vergleich zu Werten vor der C-Raten-Variation um 25 % reduziert ist. Die Si/C-Elektroden zeigen einen verbesserten Kapazitätserhalt bei höheren C-Raten und eine reversible Kapazität nach Rückkehr zu einer Stromrate von 0,1 C. Dies weist darauf hin, dass die Kohlenstoffdeckschicht die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode verbessert und somit die Kinetik des Ladungstransfers unterstützt. Gleichzeitig wirkt die Kohlenstoffschicht als mechanische Puffer- und Schutzschicht. Sie kompensiert teilweise die bei der Lithiierung auftretenden Volumenänderungen des Siliziums und reduziert die Rissbildung sowie die Delamination vom Stromkollektor.

Nichtsdestotrotz ist die beobachtete Kapazitätsreduktion von etwa 50 % bei einer Stromrate von 1 C ein deutlicher Hinweis darauf, dass weiterhin kinetische Limitierungen innerhalb der Elektrode bestehen und eine ausreichende Leistungsfähigkeit bei hohen Stromdichten nicht gewährleistet ist. Dies verdeutlicht, dass die Kohlenstoffdeckschicht zwar eine Verbesserung der elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften bewirkt, hinsichtlich der Schichtarchitektur jedoch weiterhin ein Optimierungsbedarf besteht. Insbesondere stellt sich die Frage nach dem optimalen Verhältnis der Schichtdicken von Silizium und Kohlenstoff. Dies dient einerseits dazu, den Elektronen- und Ionentransport zu verbessern und Diffusionslimitierungen zu minimieren, gewährleistet andererseits die maximale Ausnutzung der hohen spezifischen Kapazität von Silizium.

Variation des Si- zu C-Verhältnisses sowie der Schichtwechsel

Eine gezielte Anpassung des Si- zu C-Verhältnisses stellt aufgrund der vorangegangenen Erkenntnisse einen vielversprechenden Ansatz dar, um die strukturellen und elektrochemischen Vorteile beider Materialien effektiv zu kombinieren und die Zyklenstabilität sowie die nutzbare Kapazität der Elektrode weiter zu steigern. In Abbildung 5.37 sind daher die elektrochemischen Ergebnisse ausgewählter Elektroden mit unterschiedlichem Si/C-Verhältnis dargestellt. Hierbei wird die Kohlenstoffdeckschicht mit 100 nm konstant gehalten und nur der Siliziumanteil variiert. Zur Bewertung des Einflusses der Schichtarchitektur werden exemplarisch die leistungsfähigsten Elektroden herangezogen.

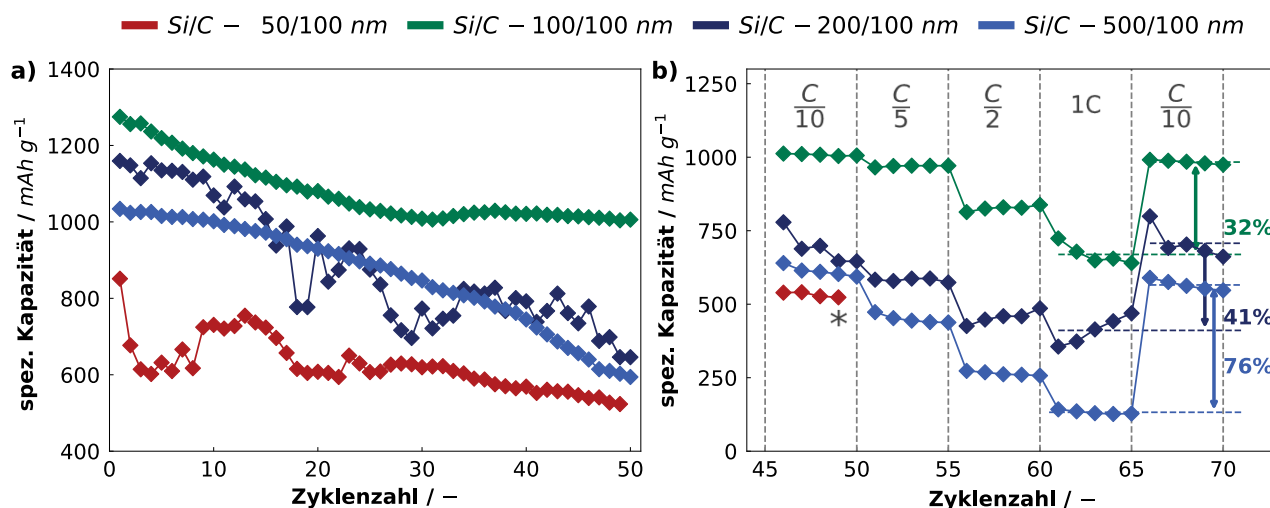


Abbildung 5.37: Elektrochemische Analyse der Kompositelektroden mit einer variierenden Siliziumschichtdicke von 50 nm, 100 nm, 200 nm und 500 nm bei einer konstanten Kohlenstoffschichtdicke von 100 nm hinsichtlich ihrer spezifischen Delithierungskapazität während a) einer Zyklierung über 50 Zyklen bei einer C-Rate von 1/10 sowie b) einer C-Raten-Variation zwischen 1/10 C und 1 C vs. Li/Li^+ in 1 mol LiPF_6 in FEC/DEC 1:4; der mit * markierte Zyklus zeigen den Abbruch des Tests wegen Über- oder Unterschreiten eines kritischen Zellpotentials an.

In Abbildung 5.37 a sind die spezifischen Delithierungskapazitäten der verschiedenen Si/C-Dünnschichtelektroden über 50 Zyklen dargestellt. Die höchsten und zugleich stabilsten Delithierungskapazitäten zeigt dabei das Elektrodensystem mit einem Schichtdickenverhältnis von 1:1. Es lässt sich ein allgemeiner Trend feststellen. Mit zunehmendem Si- zu C-Verhältnis und damit einhergehend zunehmender Si-Schichtdicke weisen die Elektroden eine geringere effektive Delithierungskapazität und degradieren zudem stärker. Eine Ausnahme bildet in diesem Zusammenhang das Kompositsystem mit einer Si-Schichtdicke von 50 nm, das sich gegenläufig zu diesem Trend verhält. Die im Vergleich zu den anderen Elektroden signifikant stärkere Degradation während der initialen Zyklen lässt vermuten, dass sich bei dieser geringen Schichtdicke keine vollständig homogene und zusammenhängende Siliziumlage ausbilden konnte. Vielmehr deuten die elektrochemischen Ergebnisse auf eine stärker partikuläre Grundstruktur hin, bei der die Einzelpartikel nicht zu einer Dünnschicht nach Volmer-Weber zusammenwachsen. Die Folge daraus sind ungleichmäßige Ausdehnungseffekte während der ersten Lithiierung, die zur Passivierung großer Teile der Elektrode führen. Bestärkt wird diese Annahme durch eine kurzzeitige Erhöhung der Kapazität nach 10 Zyklen und einen anschließenden, erneuten rapiden Abfall auf ein Minimum von 600 mAh g^{-1} sowie eine vollständige Deaktivierung mit Beginn der C-Raten-Variation.

Die Daten der Si/C-200/100 nm-Elektroden weisen zwar eine eingeschränkte Qualität und erhöhte Streuung auf, bestätigen jedoch den grundlegenden Trend der beobachteten elektrochemischen Zusammenhänge. Für eine belastbare, quantitative Bewertung ist eine erneute, systematische Wiederholung der Messreihe

erforderlich, die im Rahmen zukünftiger Untersuchungen erarbeitet werden muss. Dennoch zeigen sowohl die Analysen der C-Raten-Variation als auch die Ergebnisse der differentiellen Kapazitätsanalyse einen eindeutigen Trend.

In Abbildung 5.37 b sind die Ergebnisse der C-Raten-Variation dargestellt, die die zuvor getroffenen Annahmen bestätigen. Mit zunehmender Stromstärke zeigt sich bei allen Elektrodensystemen ein Kapazitätsverlust, dessen Ausmaß eindeutig mit der Siliziumschichtdicke korreliert. Während das Si/C-System mit einem Schichtdickenverhältnis von 1:1 auch bei erhöhten Stromraten bis zu 1 C eine vergleichsweise hohe reversible Kapazität von etwa 650 mAh g^{-1} beibehält und nach Rückkehr zur Stromrate von 0,1 C nahezu die ursprüngliche Kapazität wieder erreicht, zeigen die Elektroden mit höheren Siliziumanteilen eine signifikant stärkere Kapazitätsreduktion. Besonders die Si/C-Elektrode mit einer Siliziumschichtdicke von 500 nm weist bei 1 C eine nahezu vollständige elektrochemische Inaktivierung auf. Das Si/C-System mit einer Siliziumschichtdicke von 200 nm zeigt während der C-Raten-Variation ein deutlich stabileres Zyklieverhalten. Zudem folgen die Ergebnisse dem erwarteten Trend, und die Schnellladefähigkeit der Si/C-200/100 nm-Elektrode liegt zwischen den beiden anderen Systemen. Die reduzierte Schnellladefähigkeit und die teilweise irreversiblen Kapazitätsverluste bei höheren Siliziumanteilen bestätigen somit, dass eine zu hohe Siliziumschichtdicke zu einer Verschlechterung der elektrochemischen Kinetik und der strukturellen Stabilität führt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Elektroden mit größerem Siliziumanteil aufgrund ihrer höheren spezifischen Kapazität bei gleicher C-Rate einem höheren absoluten Strom ausgesetzt sind. Dies führt zu einer ausgeprägteren Spannungshysterese, wodurch die beobachteten Kapazitätsverluste bei erhöhten C-Raten zusätzlich verstärkt werden.

Der von *Chew et al.* identifizierte Bereich der kritischen Schichtdicke von etwa 100–200 nm beschreibt den Übergang, unterhalb dessen mechanisch induzierte Zugspannungszonen deutlich reduziert sind und eine rissfreie Lithiierung ermöglicht wird [261]. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen jedoch, dass diese kritische Schichtdicke zwar eine notwendige Voraussetzung für die mechanische Stabilität der Elektrode ist, aber nicht zwangsläufig eine optimale elektrochemische Kinetik gewährleistet. So weisen Siliziumschichten mit einer Dicke im Bereich von 100 bis 200 nm zwar eine verbesserte strukturelle Integrität und reduzierte mechanische Degradation auf, unterliegen jedoch weiterhin ausgeprägten diffusions- und transportbedingten Limitierungen, insbesondere bei erhöhten Stromraten. Dies deutet darauf hin, dass die kritische Schichtdicke nicht ausschließlich durch mechanische Stabilität bestimmt wird, sondern vielmehr einen Kompromiss zwischen mechanischer Integrität und elektrochemischer Zugänglichkeit darstellt. Hierbei wird im speziellen die Li^+ -Diffusion sowie der elektrische Ladungstransport innerhalb der Si-Schicht zu einem limitierenden Faktor.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig anzumerken, dass die Delithierungskapazitäten bei keiner der dargestellten Elektroden einen Wert von 1400 mAh g^{-1} überschreiten. Um die Abweichung der tatsächlichen Delithierungskapazitäten von der theoretischen Maximalausnutzung einordnen zu können, sind in Abbildung 5.38 die Delithierungskapazitäten des ersten Zyklus gegen die theoretische Maximalkapazität des jeweiligen Dünnschichtsystems aufgetragen.

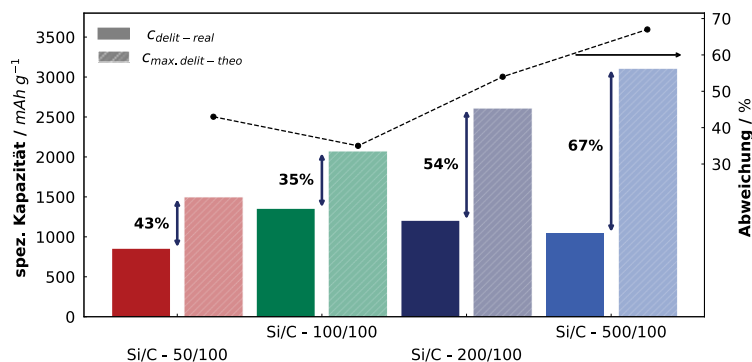


Abbildung 5.38: Vergleich der experimentellen und theoretischen spezifischen Delithierungskapazität im ersten Zyklus für Si/C-Dünnschichtelektroden mit den Si/C-Schichtdickenverhältnissen 1:2 (rot), 1:1 (grün), 2:1 (dunkelblau) und 5:1 (hellblau) bei konstanter Kohlenstoffdeckschichtdicke von 100 nm zyklisiert bei 0,1 C in 1 mol LiPF_6 in FEC/DEC 1:4.

Die in Abbildung 5.38 dargestellten theoretischen Maximalkapazitäten wurden auf Grundlage der theoretischen spezifischen Kapazitäten der Einzelkomponenten gemäß Gleichung 3.12 berechnet und unter Berücksichtigung des jeweiligen Si-zu-C-Schichtdickenverhältnisses gravimetrisch gewichtet. Die zugrunde liegenden Schichtdicken wurden aus den in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Abscheidezeiten bestimmt und durch FIB-REM-Querschnittsaufnahmen verifiziert. Zur Berechnung der Massenanteile wurden Literaturwerte der Materialdichten herangezogen (Kohlenstoff: $1,88 \text{ g cm}^{-3}$ [263], Silizium: $2,33 \text{ g cm}^{-3}$ [135]). In Abbildung 5.38 werden die theoretisch erwarteten Maximalkapazitäten mit den experimentell bestimmten Delithierungskapazitäten der Si/C-Dünnschichtelektroden verglichen und mittels der daraus resultierenden prozentualen Abweichung in Abhängigkeit des Schichtdickenverhältnis in Relation gesetzt.

Die dargestellten Abweichungen zwischen den theoretischen Maximalkapazitäten und den experimentell bestimmten Delithierungskapazitäten zeigen eine klare Abhängigkeit vom Si-zu C-Schichtdickenverhältnis. Mit zunehmender Siliziumschichtdicke steigt die relative Abweichung von etwa 35 % bei einem volumetrischen Verhältnis von 1:1 auf bis zu 67 % bei einem Verhältnis von 5:1 an. Dies deutet darauf hin, dass ein wachsender Anteil des theoretisch verfügbaren Siliziums elektrochemisch nicht vollständig zugänglich ist. Eine mögliche Ursache ist die strukturelle Überschätzung der tatsächlichen Siliziummasse infolge der Verwendung von Literaturwerten für die Schichtdichte. Mittels PVD-abgeschiedene amorphe Siliziumschichten können aufgrund von Wachstumsdefekten oder nanoskaliger Porosität eine geringere effektive Dichte aufweisen [264]. In diesem Fall ist die berechnete Aktivmasse überhöht und die daraus resultierende gravimetrische spezifische Kapazität entsprechend überschätzt. Dennoch deutet die systematische Zunahme der Abweichung mit wachsender Siliziumschichtdicke darauf hin, dass Transportlimitierungen innerhalb der Elektrode den dominierenden Einfluss darstellen. Insbesondere führen zunehmende Diffusionslängen sowie eine eingeschränkte elektrische Leitfähigkeit zu einer partiell eingeschränkten Zugänglichkeit des Aktivmaterials, sodass ein wachsender Anteil des theoretisch verfügbaren Siliziums nicht vollständig genutzt werden kann.

Um die unterschiedlich stark ausgeprägten Limitierungen der verschiedenen Schichtsysteme detaillierter zu untersuchen und insbesondere die spannungsabhängige elektrochemische Zugänglichkeit der Siliziumkomponente bewerten zu können, sind in Abbildung 5.39 die differentiellen Kapazitätsanalysen der Si/C-Dünnschichtelektroden vergleichend dargestellt.

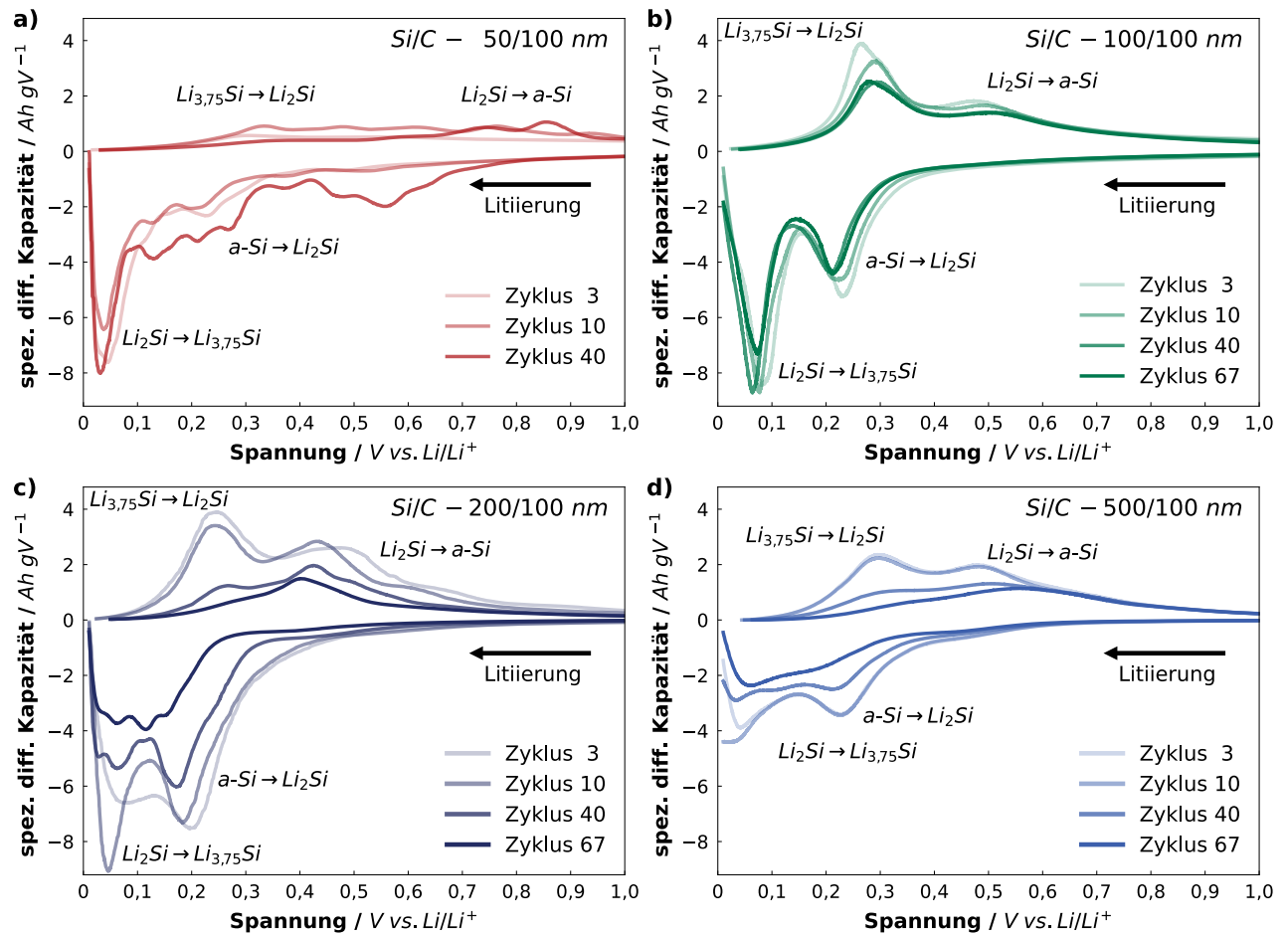


Abbildung 5.39: Elektrochemische Analyse der spezifischen differentiellen Kapazitätsänderungen der Kompositelektroden mit einer Siliziumschichtdicke von a) 50 nm, b) 100 nm, c) 200 nm und d) 500 nm bei einer konstanten Kohlenstoffschichtdicke von 100 nm vs. Li/Li⁺ in Zyklus 3, 10, 40 und 67 zyklisiert bei 0,1 C in 1 mol LiPF₆ in FEC/DEC 1:4.

Zur spannungsaufgelösten Bewertung der De-/Lithierungsprozesse sind in Abbildung 5.39 die dq/dU-Analysen der Zyklen 3, 10, 40 und 67 gegenübergestellt. Die Betrachtung der Zyklen 3 und 10 ermöglicht eine Bewertung der Veränderungen während der Formierung, ohne dass irreversible Reaktionen oder mögliche CV-Schritte der ersten Zyklen den Vergleich verzerren. Der Zyklus 40 repräsentiert das Verhalten im stabilisierten Betrieb vor der C-Raten-Variation, während Zyklus 67 den Zustand nach der C-Raten-Variation darstellt und somit Hinweise auf mögliche irreversible Veränderungen aufgrund hoher Stromraten liefert. Um auch einen quantitativen Vergleich gewährleisten zu können, sind hierbei nur Zyklen mit einer C-Rate von 0,1 C einander gegenübergestellt.

Das in Abbildung 5.39 a dargestellte Si/C-50/100 nm-Dünnschichtsystem zeigt in den ersten Zyklen vor allem im Spannungsbereich der primären Lithiierung von a-Si zu Li₂O_{Si} zwischen 0,3 V und 0,15 V vs. Li/Li⁺ nur schwach ausgeprägte Peakintensitäten. Lediglich im Bereich unter 0,1 V vs. Li/Li⁺ ist eine Erhöhung der Spannungsantwort zu beobachten. Diese lässt sich auf eine Superposition von Lithierungsprozessen der Siliziumphase und des amorphen Kohlenstoffs zurückführen [48,160]. Die Delithierungsprofile der ersten Zyklen sind stark verzerrt und deuten auf eine frühzeitige elektrochemische Inaktivierung des Aktivmaterials

hin. Zudem sind starke Hystereseeffekte der Delithiierungspotentiale von Silizium zu erkennen, was ein weiterer Hinweis auf eine exzessive SEI-Bildung aufgrund von strukturellen Inhomogenitäten ist. Aus diesen resultieren unterschiedliche mechanische Beanspruchungen, die wiederum zu Spannungen im Material und schlussendlich einem Versagen der SEI führen. Die beobachtete Degradation wird somit primär durch eine unzureichende Filmbildung bestimmt und weniger durch eine reine Diffusionslimitierung.

Die in Abbildung 5.39 b dargestellte spannungsaufgelöste differentielle Kapazitätsanalyse des Si/C-100/100 nm-Dünnschichtsystems weist die am deutlichsten ausgeprägten De-/Lithiierungspeaks über die gesamte Zyklierdauer hinweg auf. Zudem ist das Hystereseverhalten hier am wenigsten stark ausgeprägt. Die Lithiierungspotentiale liegen mit 0,2 V bis 0,22 V vs. Li/Li⁺ für die Lithiierung von a-Si zu Li_{2,0}Si und mit 0,08 V bis 0,1 V vs. Li/Li⁺ für die Lithiierung von Li_{2,0}Si zu Li_{3,75}Si in den zu erwartenden Spannungsbereichen [9,16,235]. Eine Verschiebung des Lithiierungspotentials zu Spannungen außerhalb des Zyklierfensters ist auch nach der C-Raten-Variation nicht zu beobachten, was auf eine hohe elektrochemische Zugänglichkeit und eine weitgehend vollständige Lithiierung der Siliziumphase hindeutet. Diese Schichtdickenkombination stellt damit den günstigsten Kompromiss aus hoher spezifischer Kapazität, ausreichendem Ausnutzungsgrad und stabiler Zyklenstabilität dar.

Aus den in den Abbildung 5.39 c und d dargestellten dq/dU-Analysen der Schichtsysteme mit einer Siliziumschichtdicke von 200 nm bzw. 500 nm geht hervor, dass die initialen Zyklen durch eine Verbreiterung und Hysterese der De-/Lithiierungspotentialen von Silizium zugeordneten Spannungen geprägt sind. In beiden Schichtsystemen ist mit zunehmender Zyklenzahl auch eine Deformierung der De-/Lithiierungsprofile zu erkennen. Hierbei kommt es über die Zyklierung hinweg zu einer sukzessiven Verschiebung der Lithiierungspotentiale aus dem Spannungsfenster der Zyklierung hinaus, sodass in Zyklus 67 lediglich eine Delithiierung der Li_{2,0}Si bei einem stark erhöhten Delithiierungspotential von 0,6 V vs. Li/Li⁺ beobachtet werden kann. Außerdem ist zu erkennen, dass die initialen Peakintensitäten der Si/C-500/100 nm-Dünnschichten niedriger ausfallen als die des Si/C-200/100 nm-Systems. Diese Auffälligkeit lässt sich auf eine ionische Transportlimitierung aufgrund längerer Diffusionswege und einen eingeschränkten elektrischen Ladungstransport zurückführen. Dies bekräftigt die in Abbildung 5.38 dargestellte Beobachtung der zunehmenden Abweichung zwischen theoretisch und experimentell ermittelter Delithiierungskapazität bei zunehmender Si-Dicke.

Ein Vergleich von Zyklus 67 lässt über alle Schichtdicken hinweg darauf schließen, dass eine Belastung der Elektroden mit erhöhten Stromdichten mit zunehmender Siliziumschichtdicke zu stärkerer Degradation der Elektrodenmorphologie und damit zu Kapazitätsverlusten führt. Während das Signal der differentiellen spezifischen Kapazität des Si/C-100/100 nm-Systems nach der C-Raten-Variation nicht merklich verändert ist, weisen die Systeme mit dickerer Siliziumlage starke Deformationen auf, die auf eine unvollständige De-/Lithiierung des Elektrodenmaterials schließen lassen. Das Si/C-Schichtdickenverhältnis hat folglich einen entscheidenden Einfluss auf die Kapazitätsausnutzung, die Zyklenstabilität und die Schnellladefähigkeit. Werden die Abbildung 5.37, Abbildung 5.38 & Abbildung 5.39 verglichen, so zeigt sich, dass unter den analysierten Systemen die Si/C-100/100 nm-Elektroden mit einem Si- zu C-Verhältnis von 1:1 die geringste Abweichung zwischen theoretischer und experimentell erreichter Delithiierungskapazität aufweisen und darüber hinaus auch die vielversprechendste Zyklenstabilität besitzen. Das Komposit stellt somit den besten Kompromiss zwischen hoher spezifischer Kapazität und effizienter Nutzung des Aktivmaterials dar.

Aufgrund der beobachteten Transportlimitierungen und Degradationseffekte stellt eine weitere Erhöhung der Siliziumschichtdicke keinen geeigneten Ansatz dar, um die tatsächliche gravimetrische Energiedichte zu steigern. Eine vielversprechende Alternative ist die Erhöhung der Gesamtmenge an abgeschiedenem Aktivmaterial durch eine Erhöhung der Anzahl an Si/C-Schichtwechseln. So soll überprüft werden, ob die in Kapitel 5.3 beschriebenen Vorteile von alternierenden Multilagenstrukturen auch auf binderfreie, dichte Dünnschichtsysteme übertragbar sind. Weiterhin wird untersucht, ob die vorteilhaften elektrochemischen Eigenschaften der Si/C-100/100 nm-Elektroden auch bei einer drei- bzw. fünffach erhöhten Materialmenge und den damit einhergehenden erhöhten Stromdichten und Diffusionslängen erhalten bleiben. Die entsprechenden elektrochemischen Ergebnisse der Schichtsysteme mit einem, drei und fünf Schichtwechseln sind in Abbildung 5.40 dargestellt.

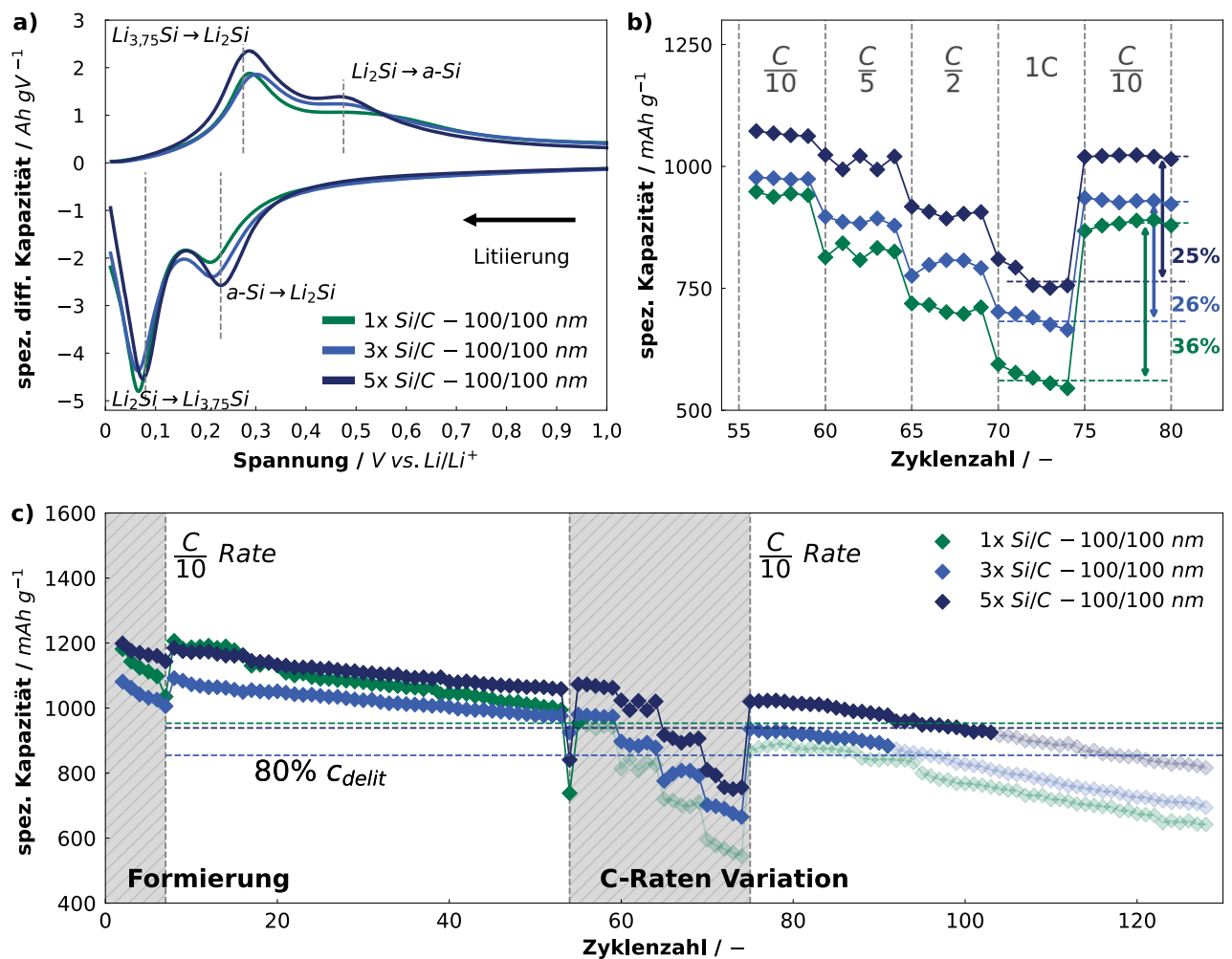


Abbildung 5.40: Elektrochemische Analyse der - Multilagenelektroden mit ein, drei und fünf Schichtwechseln hinsichtlich der a) spannungsaufgelösten differentiellen Kapazitätsanalyse, b) C-Raten-Variation zwischen 0,1 und 1C und c) spezifischen Delithierungskapazität über 130 Zyklen bei einer 0,1 C vs. Li/Li^+ in 1 mol LiPF_6 in FEC/DEC 1:4.

In Abbildung 5.40 a sind die differentiellen Kapazitätsanalysen der drei zu vergleichenden Elektrodensysteme mit einem, drei und fünf Si/C-Schichtwechseln dargestellt. Die spannungsaufgelösten differentiellen Kapazitäten der untersuchten Dünnschichtsysteme weisen ein sehr ähnliches De-/Lithiierungsverhalten über den gesamten Spannungsbereich hinweg auf. Die Lithiierungspotentiale liegen mit 0,2 V bis 0,22 V vs. Li/Li^+ für die Lithiierung von a-Si zu $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ und mit 0,08 V bis 0,1 V vs. Li/Li^+ für die Lithiierung von $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ zu $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ für alle Schichtsysteme in den zu erwartenden Spannungsbereichen [9,16]. Mit abnehmender Schichtdicke ist jedoch eine Verschiebung des Lithiierungspotentials zu Spannungen außerhalb des Zyklierfensters

erkennbar, sodass keine vollständige Lithiierung der $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ -Phase gewährleistet werden kann. Generell ist über alle drei Schichtsysteme hinweg eine hohe elektrochemische Zugänglichkeit und eine weitgehend vollständige Lithiierung der Siliziumphasen zu beobachten. Die Erhöhung der Schichtdicke nimmt zunächst keinen negativen Einfluss auf die elektrochemische Zugänglichkeit der einzelnen Schichten. Vielmehr scheint die mehrfache Abscheidung der Si/C-Schichten einen leicht positiven Einfluss auf die nutzbare Kapazität zu haben. Dieser Effekt könnte auf eine Entkopplung des Einflusses der Substratoberfläche auf die Elektrodenoberfläche und die daraus resultierenden möglichen Defektstellen zurückzuführen sein. Ein weiterer Ansatz zur Erklärung dieses Effekts ist, dass mit zunehmender Anzahl an Schichtwechseln die Elektroden immer dicker werden und Schwankungen in der Abschätzung der Aktivmasse beim Abscheiden einzelner Dünnschichten, etwa durch Schicht- und Dichteinhomogenitäten weniger stark ins Gewicht fallen. Diese Hypothesen können zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht abschließend bestätigt werden, da eine optische post-mortem Analyse der Elektrodenquerschnitte noch aussteht.

In Abbildung 5.40 b sind die Ergebnisse der C-Raten-Variation dargestellt. Auch hier zeigt sich ein positiver Einfluss einer steigenden Anzahl an Schichtwechseln auf die elektrochemische Performance. Zunächst ist für die Elektroden mit mehreren Schichtwechseln eine leicht höhere Delithiierungskapazität erkennbar. Darüber hinaus erreichen alle untersuchten Systeme bei einer Stromrate von 1 C Kapazitäten von 650 mAh g^{-1} bis 750 mAh g^{-1} und damit die höchsten im Rahmen dieser Arbeit erzielten reversiblen Schnellladekapazitäten. Nach Rückkehr zu einer Stromrate von 0,1 C nähern sich alle Schichtsysteme wieder weitgehend ihren Ausgangskapazitäten an. Dies weist neben der hohen Schnellladekapazität auch auf eine gute strukturelle und elektrochemische Stabilität unter Belastung mit höheren C-Raten hin. Quantitativ zeigt das Si/C-System mit einem Schichtwechsel mit dem Kapazitätsrückgang von 36 % bei 1 C die geringste Schnellladefähigkeit. Die Elektroden mit drei bzw. fünf Schichtwechseln verzeichnen bei derselben C-Rate trotz höherer absoluter Ströme aufgrund der größeren Aktivmasse lediglich Kapazitätsrückgänge von 26 % bzw. 25 %. Dieser Effekt lässt sich auf Basis der vorliegenden Daten nicht abschließend mechanistisch erklären. Es erscheint jedoch plausibel, dass bei steigender Anzahl an Schichtwechseln ein größerer Anteil des Aktivmaterials unter niedrigen Stromraten zunächst nicht vollständig genutzt wird, beispielsweise aufgrund transportbedingter ionischer oder elektrischer Limitierungen. Unter erhöhter Strombelastung können diese Bereiche innerhalb der Elektrode potenziell zugänglich werden und so zur De-/Lithiierung beitragen. In diesem Fall stünde mit zunehmender Schichtwechselzahl eine größere Menge potenziell aktivierbaren Aktivmaterials zur Verfügung, was sich insbesondere bei höheren C-Raten in einer verbesserten Delithiierungskapazität äußert.

In Abbildung 5.40 c sind die spezifischen Delithiierungskapazitäten der Si/C-Dünnschichtsysteme über die gesamte Zyklierdauer von 130 Zyklen hinweg dargestellt. Die Darstellung ist dabei in die Bereiche Formierung, Zyklierung bis zum 50. Zyklus, C-Raten-Variation und Zyklierung bis zum 130. Zyklus unterteilt. Zur Veranschaulichung der reversiblen Delithiierungskapazität sind pro Elektrodentyp die auf den ersten Delithiierungszyklus nach der Formierung normierten Grenzwerte für eine Restkapazität von 80 % dargestellt. Die Zyklen, bei denen die Kapazität unter den jeweiligen Grenzwert fällt, sind in der Abbildung ausgegraut. Dabei ist zu beachten, dass die theoretische spezifische Kapazität für alle Schichtsysteme bei etwa 2000 mAh g^{-1} liegt. Um die im vorherigen Kapitel beschriebenen Ungenauigkeiten durch eine Überschätzung der Kapazität zu berücksichtigen, beziehen sich die Referenzen von 80 % auf die nach der Formierung experimentell erreichte spezifische Delithiierungskapazität. Mit zunehmender Anzahl an Schichtwechseln wird die Restkapazität von 80 % während der Delithiierung zu einem späteren Zeitpunkt erreicht. Dies dient als Indikator für einen verbesserten Kapazitätserhalt und damit eine erhöhte

Langzeitstabilität der Multilagensysteme. Zunächst ergibt sich durch eine Wiederholung der Si/C-Abscheidung eine strukturelle Stabilisierung der Oberflächen. Der Grund dafür ist, dass die elektrochemisch aktive Oberfläche weniger stark von substratinduzierten Defekten der ersten Lagen beeinflusst wird. Dadurch werden die oberen Schichten tendenziell homogener ausgebildet. Zusätzlich dienen die Kohlenstoffzwischenschichten, die erst ab einem wiederholten Schichtwechsel auftreten, als mechanische Pufferschicht und können so einer möglichen Rissbildung und -ausbreitung entgegenwirken. Bei dickeren Multilagensystemen ist es zudem möglich, dass ein größerer Anteil des Aktivmaterials nicht vollständig lithiiert wird. Dieses anfänglich nicht vollständig ausgenutzte Aktivmaterial kann im Verlauf der Zyklierung sukzessive zur De-/Lithiierungskapazität beitragen und wirkt damit der Kapazitätsdegradation entgegen. Beide Effekte bewirken somit, dass Systeme mit mehreren Schichtwechseln über einen längeren Zeitraum hinweg eine höhere nutzbare Kapazität aufrechterhalten können.

Zusammenfassend zeigen die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse, dass sich die Stabilität, die elektrochemische Leistungsfähigkeit und die Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Kapazität durch die Ausbildung von Si/C-Multilagensystemen signifikant verbessern lassen. Allerdings ist die Herstellung solcher Multilagenstrukturen mittels PVD aufgrund der geringen Abscheideraten [265,266] und des damit verbundenen hohen Zeitaufwands limitiert, insbesondere bei einer steigenden Anzahl an Schichtwechseln. Um die Anzahl der Schichtperioden effizient zu erhöhen und gleichzeitig eine präzise Kontrolle der Schichtarchitektur zu gewährleisten, wird im folgenden Kapitel die Abscheidung mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) untersucht. Dieses Verfahren ermöglicht höhere Abscheideraten bei präziser Ausbildung der Schichtdicken und stellt somit einen vielversprechenden Ansatz zur skalierbaren Herstellung komplexer Si/C-Multilagensysteme dar.

5.4.3 Elektrodenherstellung und Charakterisierung von CVD Si/C-Dünnschichtelektroden

Wie die Ergebnisse aus den Kapiteln 5.3 und 5.4.2 nahelegen, zeichnet sich eine elektrochemisch leistungsfähige alternierende Si/C-Dünnschichtelektrode durch eine hohe Anzahl abwechselnder Schichten aus. Darüber hinaus ist die Schichtdicke der Si-Zwischenschichten auch bei binderfreien Systemen auf Werte unterhalb von 150 nm zu begrenzen. Wie die Ergebnisse des vorherigen Kapitels zeigen, kann so eine erhöhte und langanhaltende Zyklenstabilität gewährleistet werden. Dies ist insbesondere auf die effektivere mechanische Stabilisierung und elektrochemische Anbindung der aktiven Siliziumphasen durch die umgebenden Kohlenstoffschichten, die Reduzierung mechanisch induzierter Degradationsprozesse sowie die Separierung der Siliziumphase vom Elektrolyten zurückzuführen.

Die Realisierung von Multilagensystemen mit einer hohen Anzahl an Einzelschichten stellt jedoch erhebliche Anforderungen an den Abscheideprozess. Die Abscheidung einer Vielzahl dünner Einzelschichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) führt hierbei zu langen Prozesszeiten. Dies limitiert die Skalierbarkeit und die wirtschaftliche Umsetzung dieser Elektrodenarchitekturen. Gleichzeitig ist für die gezielte Einstellung der elektrochemischen Eigenschaften eine präzise Kontrolle der Einzelschichtdicken im Bereich unter zehn Nanometern erforderlich. Vor diesem Hintergrund stellt die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) einen vielversprechenden Ansatz dar, um die Produktionszeit komplexer Multilagensysteme zu reduzieren und gleichzeitig eine hohe Kontrolle über die resultierende Schichtmorphologie und Schichtdicke zu gewährleisten. Darüber hinaus bietet das CVD-Verfahren das Potenzial, homogene und uniforme Schichten auch bei geringen Schichtdicken sowie über größere Substratflächen hinweg reproduzierbar abzuscheiden.

Im Folgenden werden die Ergebnisse des in Kapitel 4.1.2 beschriebenen CVD-Abscheideprozesses zur Herstellung alternierender Si/C-Dünnschichtsysteme vorgestellt. Zunächst werden die prozessrelevanten Parameter Abscheidedauer und -temperatur sowie deren Einfluss auf die resultierenden Schichteigenschaften systematisch untersucht. Anschließend werden die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichtsysteme charakterisiert und im Kontext der erzielten elektrochemischen Leistungsfähigkeit hinsichtlich Kapazität, Zyklenstabilität und Ausnutzungsgrad bewertet. Im Rahmen dieser Untersuchungen werden Einschränkungen hinsichtlich der Schichtqualität und Reproduzierbarkeit analysiert und durch eine systematische Fehleranalyse eingeordnet. Dies ermöglicht eine fundierte Bewertung des entwickelten Abscheideprozesses und zeigt zugleich Optimierungspotenziale für die zukünftige Herstellung CVD-basierter, alternierender Si/C-Dünnschichtelektroden auf.

Kinetische Untersuchung des Einzelschichtwachstums

Für die Auslegung des CVD-Versuchsreaktors werden die thermisch initiierten Zersetzungsreaktionen der beiden Präkursoren Acetylen (C_2H_2) und Monosilan (SiH_4) im Temperaturbereich zwischen 350 °C und 700 °C über nicht-isotherme, einstufige Zersetzungsmodelle angenähert, wie Abbildung 5.41 dargestellt [267,268].

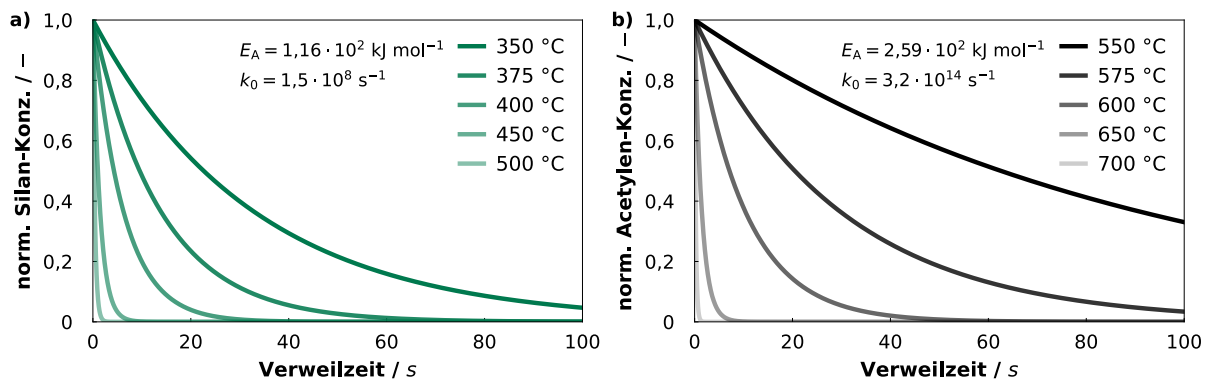


Abbildung 5.41: Modellierung der Abscheidetkinetik von a) C_2H_2 nach Towell et al. [267] und b) SiH_4 nach Hogness et al. [268].

Bei der in Abbildung 5.41 dargestellten Modellierung der Zersetzung wird vereinfachend angenommen, dass die jeweilige Gasphase nach einer effektiven Kinetik erster Ordnung zerfällt. Dabei ist die temperaturabhängige normierte Restkonzentration der Präkursoren als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Je höher die Temperatur, desto schneller wird der Präkursor bei gegebener Verweilzeit umgesetzt. Die in Abbildung 5.41 a dargestellte temperaturabhängige Zersetzung von Monosilan weist bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen eine starke Zersetzungstendenz auf. Ab einer Temperatur von 400 °C kommt es im betrachteten Verweilzeitbereich zu einer Vollumsetzung des Präkursors. Eine schnelle Phasenumwandlung ist prozesstechnisch vorteilhaft, da so eine Siliziumabscheidung auf dem Substrat bereits bei moderaten Temperaturen erzielt werden kann. Andererseits führt eine verfrühte Totalumsetzung des Präkursors zu einem Konzentrationsgradienten über die Weglänge des Reaktors, was eine inhomogene Beschichtung des Substrats zur Folge hat. Die in Abbildung 5.41 b dargestellte modellierte thermische Zersetzung von Acetylen zeigt im Vergleich eine deutlich geringere Umsetzungsrate. Eine Vollumsetzung des Präkursors ist erst bei Temperaturen ab 600 °C gegeben. Eine äquivalente Kohlenstoffabscheidung aus Acetylen erfordert daher höhere Temperaturen bzw. längere Verweilzeiten. Die Abscheidetemperatur ist jedoch nur im Zusammenspiel mit weiteren Prozessparametern wie Volumenstrom, Partialdruck und dem Verhältnis von Präkursor zu Inertgas sinnvoll zu bewerten. Entsprechend dient die dargestellte Modellierung lediglich einer qualitativen Eingrenzung des geeigneten Temperaturfensters. Das Ziel dieser Abschätzung ist die Wahl eines sinnvollen Betriebsfensters, in dem beide Präkursoren nur partiell umgesetzt werden. Die Umsetzungsreaktion findet dabei nur an der Substratoberfläche statt. Somit werden Gasphasenreaktionen mit Partikelbildung und die daraus resultierende Inhomogenitäten in der Beschichtung entlang der Substratfläche vermieden.

Um die beschriebene Partikelbildung in der Gasphase zu vermeiden und eine frühzeitige Verarmung der Monosilankonzentration entlang der Substratlänge zu unterdrücken, werden daher Abscheidetemperaturen im Bereich zwischen 350 und 450 °C gewählt. Darüber hinaus findet lediglich in Temperaturbereichen unterhalb von 1000 °C die gewünschte Ausbildung amorpher Kohlenstoffphasen statt [38], was die Vergleichbarkeit mit den mittels PVD abgeschiedenen Elektroden gewährleistet. Um dennoch eine ausreichende Kohlenstoffabscheidung aus Acetylen sicherzustellen, ist eine entsprechende Erhöhung der Verweilzeit erforderlich.

Aus diesen prozesstechnischen Randbedingungen ergibt sich daher die in Tabelle 10 dargestellte Versuchsmatrix der CVD-Abscheideparameter, anhand derer die Schichtwachstumskinetik bestimmt wird.

Tabelle 10: Versuchsmatrix der Kohlenstoffabscheidung nach Abscheidedauer und -temperatur.

	Abscheidedauer in min			
	2	3	5	10
Temperatur in °C	350	350	350	350
	400	400	400	400
	450	450	450	450

In Abbildung A 7 sind die Ergebnisse der durch C_2H_2 -Abscheidung entstandenen Kohlenstoffdünnschichten auf Kupferfolien bei der in Tabelle 10 beschriebenen Variation von Temperatur und Abscheidedauer dargestellt. Zusammenfassend lässt sich aus den in Abbildung A 7 dargestellten Aufnahmen der Substrate ableiten, dass eine Erhöhung der Temperatur sowie eine Verlängerung der Abscheidedauer zu einer Verbesserung der makroskopischen Homogenität der ausgebildeten Kohlenstoffschichten führt. Die Färbung, Intensität und Form der Ablagerungen ändern sich systematisch mit den Abscheideparametern, sodass erste qualitative Rückschlüsse auf die Abscheidekinetik möglich sind. Zur quantitativen Beurteilung der Dünnschichten sind im Folgenden FIB-REM-Abbildungen ihrer Querschnitte dargestellt. Diese dienen der Schichtdickenanalyse an verschiedenen Positionen der Elektrode bei den gegebenen Abscheidetemperaturen und ermöglichen somit auch eine Beurteilung der Homogenität der Schichtstrukturen auf mikroskopischer Skala.

Die in den folgenden Abbildungen dargestellten Querschnitte sind nach den Abscheidedauern 350 °C, 400 °C und 450 °C gruppiert und jeweils nach Abscheidedauer sowie Position auf dem Substrat geordnet. Die jeweilige Position des Querschnitts wird durch die schematische Darstellung in der oberen Zeile jeder Abbildung visualisiert. Diese zeigt einen dunklen, ringförmigen Bereich auf einer kupferfarbenen Fläche und orientiert sich damit an der makroskopischen Kohlenstoffabscheidung, wie in Abbildung A 7 zu erkennen. Der rote Kreis markiert die Position, an der der jeweilige Querschnitt entnommen wurde. Diese Bereiche liegen im Zentrum des Substrats, am Rand der Abscheidungszone sowie in der Mitte der beiden beschriebenen Bereiche. In Kombination mit der makroskopischen Übersicht aller Elektroden liefern die hier dargestellten Querschnitte aufschlussreiche Informationen über die makroskopische und mikroskopische Morphologie der abgeschiedenen Kohlenstoffschichten.

In Abbildung 5.42 sind die FIB-REM-Querschnittsaufnahmen der bei einer konstanten Temperatur von 350 °C auf dem Kupfersubstrat abgeschiedenen Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit der Abscheidedauer und Position auf dem Substrat dargestellt.

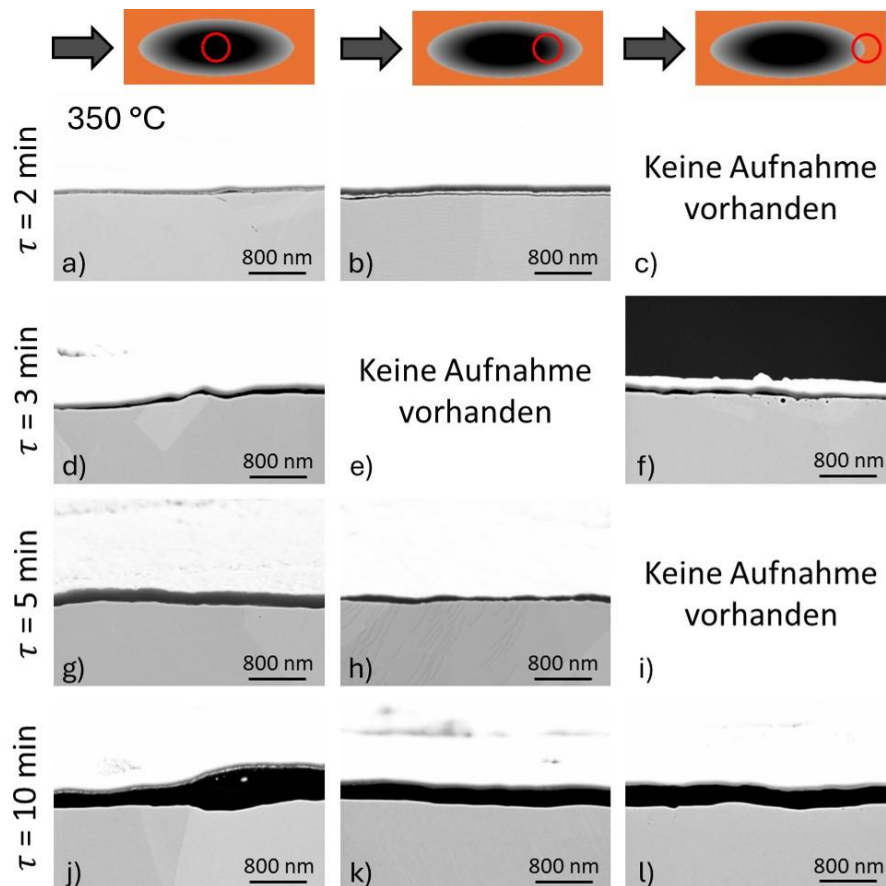


Abbildung 5.42: FIB-REM-Aufnahmen der C-Schichten, abgeschieden auf Cu-Substrat bei 350 °C in Abhängigkeit der Abscheidedauer ($\tau = 2 - 10$ min). Die Position der Probe wird durch die Darstellung relativ zur dunklen Reaktionszone oben angegeben. Alle Analysen wurden bei 30.000-facher Vergrößerung und einer Beschleunigungsspannung von 3 kV durchgeführt.

In den Abbildung 5.42 a bis c sind bei einer Abscheidetemperatur von 350 °C und einer Abscheidedauer von zwei Minuten dünne, inhomogene Kohlenstoffbereiche auf dem Kupfersubstrat zu erkennen. Ihre Dicke variiert je nach Position und korrespondiert so mit dem radialen Verlauf der Temperaturverteilung innerhalb der Probe. Nach einer zweiminütigen Abscheidedauer ist eine durchgängige Schichtbildung über alle untersuchten Substratpositionen hinweg ersichtlich (Abbildung 5.42 d bis f). Zudem sind Inhomogenitäten an der Oberfläche des Substrats zu erkennen. Diese sind einerseits auf die Behandlung der Substrate während der Probenpräparation zurückzuführen, da es hierbei zu Knickbildungen an der 20 µm dicken Folie kommt. Andererseits weisen die Kupfersubstrate eine herstellungsbedingte Rauigkeit im zweistelligen nm-Bereich auf. Diese Inhomogenität ist mit den in 5.4.1 beschriebenen Artefakten vergleichbar und wahrscheinlich auf das Walzen der Folien zurückzuführen. Nach einer Abscheidedauer von fünf Minuten (Abbildung 5.42 g bis i) ist die Kohlenstoffschicht an allen untersuchten Positionen ausgeprägter. In den Abbildung 5.42 j bis k lassen sich nach einer Abscheidedauer von zehn Minuten deutlich dickere Kohlenstoffschichten erkennen, die inhomogene Schichtdicken aufweisen. Die Ergebnisse stehen somit im Einklang mit dem makroskopischen Farbeindruck der Proben in der Übersichtsdarstellung aus Abbildung A 7. Somit lässt sich folgern, dass die makroskopisch sichtbaren dunklen Zonen auf die Bildung dichter und dicker Kohlenstoffschichten zurückzuführen sind. Diese Zunahme ist konsistent mit einem zeitabhängigen Oberflächenreaktions- bzw. Adsorptionsprozess, bei dem mit zunehmender Verweilzeit mehr Kohlenstoff an der Substratoberfläche

akkumuliert. Dabei weist die Position im mittleren Bereich des Kupfersubstrats innerhalb der Reaktionszone die höchste Kohlenstoffabscheidung auf. Dies ist auf die Kombination aus lokal maximaler Reaktionstemperatur und ausreichend hoher Acetylenkonzentration zurückzuführen. Die Inhomogenität der Abscheidung wird daher durch den Temperaturgradienten entlang des Substrats bestimmt und ist nicht durch den Acetylenumsatz limitiert.

In Abbildung 5.43 sind die FIB-REM-Querschnittsaufnahmen der auf Kupfersubstrat abgeschiedenen Kohlenstoffschichten bei einer konstanten Temperatur von 400 °C in Abhängigkeit der Abscheidedauer und der Position auf dem Substrat dargestellt.

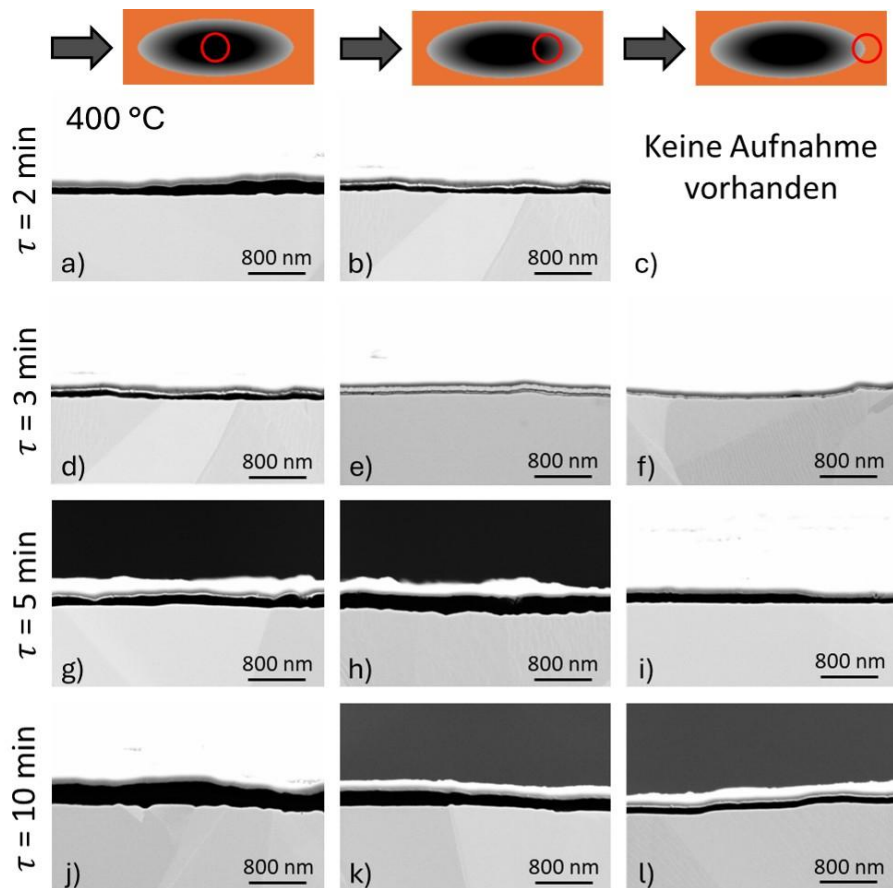


Abbildung 5.43: FIB-REM-Aufnahmen der C-Schichten, abgeschieden auf Cu-Substrat bei 400 °C in Abhängigkeit der Abscheidedauer ($\tau = 2 - 10$ min). Die Position der Probe wird durch die Darstellung relativ zur dunklen Reaktionszone oben angegeben. Alle Analysen wurden bei 30.000-facher Vergrößerung und einer Beschleunigungsspannung von 3 kV durchgeführt.

Im Vergleich zu den bei 350 °C abgeschiedenen Kohlenstoffschichten weisen die in Abbildung 5.43 a und b dargestellten Proben bereits nach einer Abscheidedauer von zwei Minuten eine geschlossenen Kohlenstoffschicht auf. Die Schichtdicken variieren hier noch deutlich, was auf ein ausgeprägt inhomogenes Wachstum in der Anfangsphase hinweist. Auch nach drei Minuten bleibt dieses inhomogene Abscheideverhalten bestehen. Entsprechend sind in den Abbildung 5.43 c bis f stärker ausgeprägte Schichtbereiche vornehmlich im zentralen Substratbereich erkennbar, während die übrigen Positionen vergleichsweise geringere Dicken aufweisen. Ab einer Abscheidedauer von fünf Minuten ist ein Übergang zu einem stabileren, flächigeren Wachstum zu sehen. Die Schichtdicke nimmt mit zunehmender Abscheidezeit zu und das Abscheideverhalten stabilisiert sich. Die Unterschiede in der Schichtdicke, die in den Abbildung 5.43 g bis i zu beobachten sind, lassen sich auf zwei sich überlagernde Effekte zurückführen. Einerseits bedingt ein Temperaturgradient entlang des Substrats eine positionsabhängige Wachstumsrate

und andererseits sinkt entlang der Strömungsrichtung die Konzentration des Präkursors und damit dessen Umsatz. In der Folge schwankt die Schichtdicke lokal und der Bereich maximaler Abscheidung verlagert sich vom Substratzentrum in den hinteren Substratbereich. Wie aus den Abbildung 5.43 j bis l ersichtlich wird, liegt nach einer Abscheidedauer von zehn Minuten an allen analysierten Positionen eine deutlich ausgeprägte und in sich gleichmäßige Kohlenstoffschicht vor. Weder Delamination noch strukturelle Inhomogenitäten sind hierbei erkennbar. Der Abfall der Schichtdicke vom Zentrum zum Randbereich lässt sich durch einen Temperaturgradienten erklären. Die maximale Substrattemperatur liegt nur im Zentrum der Folie vor und nimmt prozessbedingt zum Rand hin leicht ab, wodurch lokal die Abscheiderate reduziert wird. Dieser temperaturbedingte Effekt kann durch die zeitgleich abnehmende Konzentration des Präkursors zusätzlich verstärkt werden, wodurch die Abnahme der Schichtdicke zu den Randbereichen hin insgesamt ausgeprägter erscheint. Die in Abbildung A 7 dargestellte Probenübersicht verdeutlicht, dass die Abscheidung bei 400 °C, trotz vorhandener lateraler Gradienten, insgesamt deutlich homogener ausfällt als bei 350 °C. Makroskopisch erscheint die Abscheidungszone größer, schärfer definiert und gleichmäßiger. Dies korrespondiert auch mit den gleichmäßigeren mikroskopischen Schichtdicken.

Abschließend sind in Abbildung 5.44 die FIB-REM-Querschnittsaufnahmen der Kohlenstoffschichten bei einer konstanten Temperatur von 450 °C in Abhängigkeit der Abscheidedauer und Position auf dem Substrat dargestellt.

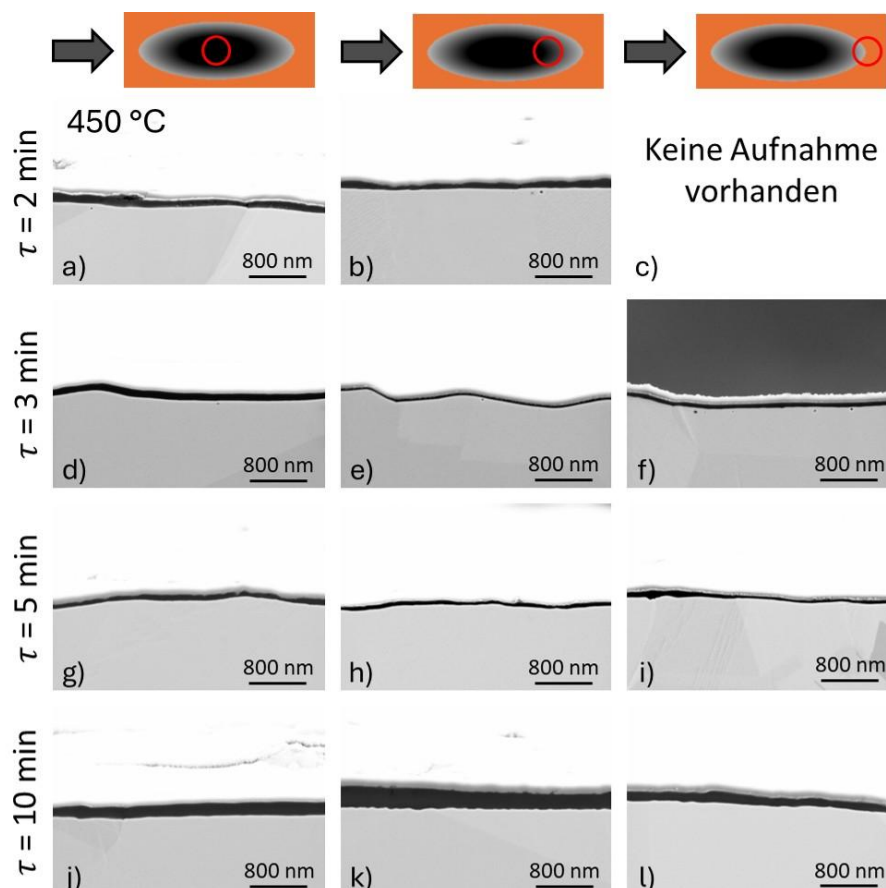


Abbildung 5.44: FIB-REM-Aufnahmen der C-Schichten, abgeschieden auf Cu-Substrat bei 450 °C in Abhängigkeit der Abscheidedauer ($\tau = 2 - 10$ min). Die Position der Probe wird durch die Darstellung relativ zur dunklen Reaktionszone oben angegeben. Alle Analysen wurden bei 30.000-facher Vergrößerung und einer Beschleunigungsspannung von 3 kV durchgeführt.

Im Vergleich zu den bei 350 °C bzw. 400 °C abgeschiedenen Kohlenstoffschichten zeigen die in Abbildung 5.44 dargestellten, bei 450 °C beschichteten Substrate ein verändertes Verhalten in der

Schichtbildung. Bereits nach einer Reaktionszeit von zwei Minuten liegen an allen untersuchten Positionen geschlossene Kohlenstoffschichten vor. Wie aus Abbildung 5.44 a bis i hervorgeht, bleibt die Schichtdicke dabei über weite Bereiche der Abscheidezeit konstant gering und liegt durchgehend zwischen 50 und 100 nm. Dies weist auf ein sehr homogenes Aufwuchsverhalten hin und korrespondiert mit den makroskopischen Aufnahmen aus Abbildung A 7. Offensichtlich verliert der laterale Temperaturgradient bei 450 °C an Bedeutung, sodass die Abscheiderate weniger stark positionsabhängig variiert und eine gleichmäßige Schichtbildung über die gesamte Substratfläche begünstigt wird. Erst ab einer Abscheidedauer von zehn Minuten treten wieder Inhomogenitäten in der Schichtdickenverteilung auf. Diese entsprechen dem bereits bei 400 °C beobachteten Aufwuchsverhalten, bei dem die Schichtdicke lokal schwankt und der Bereich maximaler Abscheidung vom Substratzentrum in den hinteren Substratbereich verlagert wird.

Die Analysen der Abscheidungen bei 350 °C, 400 °C und 450 °C spiegeln den Einfluss der Abscheidetemperatur auf Schichtmorphologie, Homogenität und Wachstumsrate der Kohlenstoffschichten wider. Daher können die verschiedenen Reaktionstemperaturen wie folgt bewertet werden:

- Bei 350 °C ist das Wachstum langsam und positionsabhängig, mit zunächst dünnen und uneinheitlichen Schichten.
- Bei 400 °C stellt sich ein optimaler Wachstumsbereich ein, bei dem dickere, dichte und planare Schichten entstehen.
- Bei 450 °C stellt sich eine niedrigere Wachstumsgeschwindigkeit mit struktureller Gleichmäßigkeit ein, was zu insgesamt dünneren, aber homogenen Schichtdicken führt.

Die Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffabscheidung auf Kupfer macht deutlich, wie entscheidend die Wahl des Prozessfensters ist. Bei einer Temperatur von 400 °C werden die besten Ergebnisse in Bezug auf das Schichtdickenwachstum erzielt. Bei 450 °C zeigt sich die gleichmäßigste Verteilung der Schichtdicke über die gesamte Elektrode. Während es bei niedrigeren Temperaturen zu einer Akkumulation der Schicht im mittleren Bereich der Elektrode kommt, bleibt die Kohlenstoffschicht bei 450 °C über alle Positionen hinweg konstant.

Zur Quantifizierung der in Abbildung 5.42, Abbildung 5.43 & Abbildung 5.44 dargestellten Ergebnissen ist in Abbildung 5.45 das Schichtdickenwachstum der Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit der Abscheidedauer für die untersuchten Substrattemperaturen dargestellt.

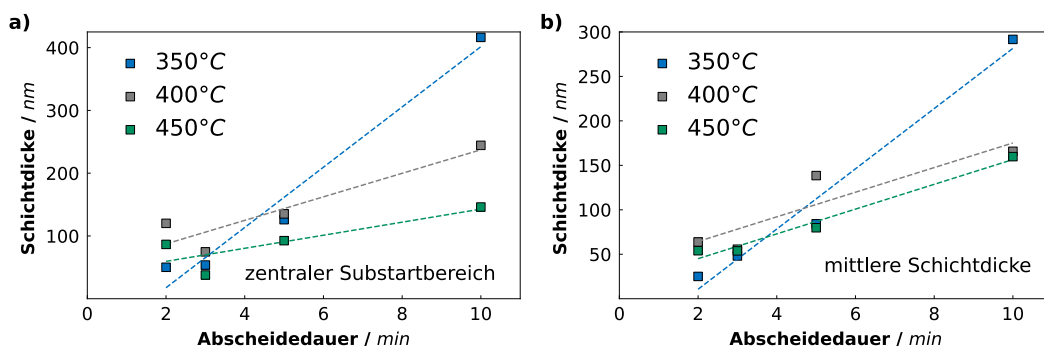


Abbildung 5.45: Schichtdickenwachstum über Abscheidedauer für die untersuchten Abscheidetemperaturen bei 350 °C, 400 °C und 450 °C für a) den Messpunkt im Zentrum des Substrats und b) gemittelt über alle Messbereiche auf dem Substrat.

Die in Abbildung 5.45 dargestellten Schichtdicken wurden mittels einer quantitativen Graustufenauswertung der REM-Querschnittsaufnahmen bestimmt. Dabei wurden die Schichtgrenzen über einen

Graustufenabgleich mit der Software ImageJ detektiert und die Schichtdicke als Mittelwert über die gesamte Bildbreite der Aufnahme bei 30.000-facher Vergrößerung ermittelt. Aus Abbildung 5.45 a wird deutlich, dass bei 350 °C und längeren Abscheidezeiten die höchsten Schichtdicken im Zentrum erzielt werden. Bei einer Abscheidedauer von zehn Minuten liegt die Schichtdicke hier bei ca. 400 nm. Dies deutet auf eine lokale Akkumulation von Kohlenstoff im zentralen Bereich hin, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Querschnitten in Abbildung 5.42 ist. Auch hier kann eine ungleichmäßige Schichtverteilung über die Substratfläche beobachtet werden. Im Gegensatz dazu ist die Zunahme der Schichtdicke bei 450 °C zwar ebenfalls kontinuierlich, jedoch deutlich weniger ausgeprägt. Die resultierenden Schichtdicken liegen hier unter 150 nm. Auch bei 400 °C liegt die Schichtdicke im Zentrum unter den Werten der Versuchsreihe mit 350 °C, nimmt aber stärker zu als bei 450 °C. Diese Beobachtungen unterstreichen, dass bei höheren Abscheidetemperaturen die zentrale Ansammlung weniger stark ausfällt, was auf eine homogenere Verteilung hindeutet.

Aus Abbildung 5.45 b geht der Temperatureinfluss auf die über die gesamte Elektrode gemittelte Schichtdicke noch deutlicher hervor. Für alle drei Temperaturen zeigt sich ein nahezu lineares Wachstum der mittleren Schichtdicke mit zunehmender Abscheidedauer. Aus den linearen Verläufen ergeben sich durchschnittliche Abscheideraten von 18 nm min⁻¹ für eine Substrattemperatur von 350 °C, 24 nm min⁻¹ für eine Substrattemperatur von 400 °C und 19 nm min⁻¹ für eine Substrattemperatur von 450 °C. Damit weisen die bei 400 °C abgeschiedenen Kohlenstoffsichten die höchste Wachstumsrate auf, während 350 °C und 450 °C trotz deutlich unterschiedlicher Morphologie im Mittel vergleichbare Raten liefern. Die resultierenden Schichtdicken liegen damit ca. 10 bis 100-fach über den in der Literatur für PVD-basierte Kohlenstoffabscheidungen gängigen Raten von 0,2 nm min⁻¹ bis 2,5 nm min⁻¹ [265,266]. Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, wurden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PVD-basierten Elektroden mit einer Abscheiderate von 1,25 nm min⁻¹ für Kohlenstoff hergestellt und liegen damit im Rahmen der aus der Literatur bekannten Werte. Das entwickelte CVD-Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffdünnschichten auf Kupfersubstraten zeigt ein erhebliches Potenzial für eine effiziente Herstellung definierter Kohlenstoffdünnschichten, da vergleichbare Schichtdicken bei signifikant verkürzten Prozesszeiten erreicht werden. Neben der reinen Wachstumsrate ist jedoch auch die Schichthomogenität entscheidend. Bei 350 °C führt die ausgeprägte Kohlenstoffakkumulation im zentralen Substratbereich dazu, dass die über die Elektrode gemittelte Schichtdicke deutlich unter den lokal maximalen Werten im Zentrum liegt. Dies deutet auf eine starke laterale Inhomogenität der Abscheidung hin. Bei 450 °C ergibt sich demgegenüber eine günstige Kombination aus moderater mittlerer Schichtdicke und geringer inhomogener Schichtbildung. Ein solches Verhalten spricht für ein Prozessfenster, in dem Reaktionskinetik und Stofftransport im Gleichgewicht stehen, wodurch eine homogene Schichtverteilung begünstigt wird.

In Abbildung 5.46 sind lichtmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung von Silizium dargestellt. Um den Abscheidungsprozess von Monosilan auf einer Kohlenstoffschicht nachstellen zu können, ohne dabei den Einfluss des Kupfersubstrats berücksichtigen zu müssen, wurde Silizium auf einer Graphitfolie abgeschieden.

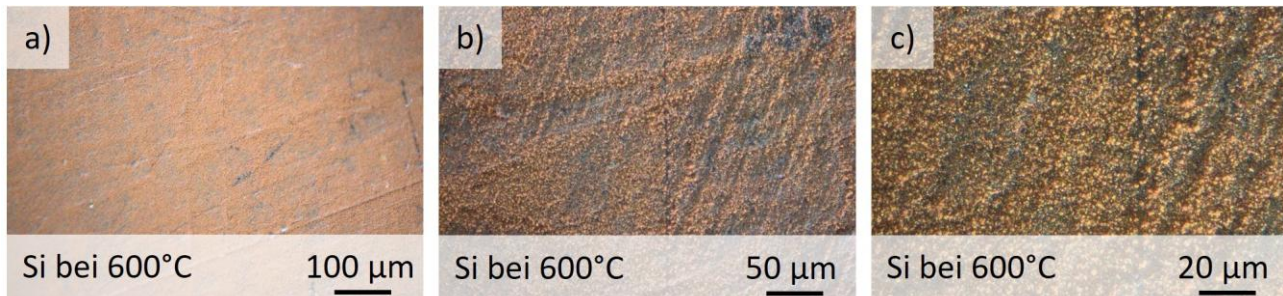


Abbildung 5.46: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Abscheidung von Silizium aus Monosilan auf einer Graphitfolie bei 600 °C bei a) 25-facher b) 50-facher und c) 100-facher Vergrößerung.

Aus Abbildung 5.46 a ist zu erkennen, dass die Siliziumabscheidung weitgehend gleichmäßig über die Substratfolie verteilt stattfindet. Dennoch zeigt die Aufnahme, dass die Abscheidung nicht als vollständig geschlossene, kontinuierliche Schicht ausgebildet ist, sondern überwiegend in Form partikulärer Ablagerungen erscheint. Dies deutet auf eine unvollständige Schichtbildung zu einem zusammenhängenden Film bzw. auf eine partielle Abscheidung von Siliziumpartikeln in der Gasphase mit anschließender Sedimentation auf dem Substrat hin. Die abgeschiedene Siliziumphase ähnelt dabei eher dem typischen Erscheinungsbild von Siliziumnanopartikeln als einer homogenen Siliziumdünnschicht, wie sie in Kapitel 5.4.1 für die mittels PVD abgeschiedenen Siliziumschichten beschrieben ist. Bei zunehmender Vergrößerung (Abbildung 5.46 b und c) wird deutlich, dass die abgeschiedene Siliziumphase die Substratgeometrie der Graphitfolie weitgehend nachbildet. Es liegt weiterhin keine vollständig geschlossene, glatte Dünnschicht vor. Jedoch sind zusammenhängende, verzweigte, partikuläre Strukturen erkennbar, die sich entlang der Oberflächenstruktur der Graphitfolie ausgebildet haben. Die fein verteilte, aggregierte Morphologie ist konsistent mit einer Abscheidung, die über initiale Keimbildung mit anschließendem Inselwachstum und fortschreitender Koaleszenz verläuft. Die Prozesstemperatur von 600 °C zeigt dabei, dass eine ausreichend hohe Reaktivität der Silan-Zersetzung gegeben ist. Gleichzeitig wurden auch Bedingungen erreicht, unter denen neben der Oberflächenabscheidung zumindest anteilig Gasphasenreaktionen und daraus resultierende Partikelbildung nicht ausgeschlossen werden können. Entsprechend bleibt die resultierende Siliziumschicht mikroskopisch heterogen. Insgesamt ist damit der grundlegende Funktionsnachweis erbracht, dass unter den gewählten Prozessbedingungen Silizium aus Monosilan abgeschieden werden kann.

Die Graphitfolie wurde als Substrat gewählt, da die chemische Wechselwirkung zwischen dieser und Monosilan im Vergleich zu metallischen Substraten deutlich geringer ist. Dadurch ermöglicht die Graphitfolie eine isolierte Betrachtung der Siliziumabscheidung aus SiH_4 , ohne dass parallel ablaufende Reaktionen mit dem Substratmaterial die Morphologie oder die optische Erscheinung der Abscheidung beeinflussen. Bei der Übertragung des Prozesses auf Kupfer als anwendungsrelevanten Stromkollektor rückt hingegen die Reaktivität an der Grenzfläche zwischen Kupfer und Silan in den Vordergrund. Unter den für die Siliziumabscheidung erforderlichen Bedingungen kann neben dem gewünschten Schichtwachstum auch eine chemische Umsetzung des Substrats nicht ausgeschlossen werden.

Wie *Hymes et al.* zeigen, können die gewählten Abscheidebedingungen für die Synthese der Siliziumschichten auf dem Kupfersubstrat zu einer möglichen Bildung von Kupfersilizid führen [269], wobei

auch andere Übergangsmetalle wie Ni, Fe, Co und Mn zu einer Direktumsetzung zu Metallsiliziden neigen [270–272]. Die so gebildeten Kupfersilizide führen zu einer Versprödung des Substrats, können jedoch, analog zu Silizium, auch elektrochemisch aktiv sein oder als nanostrukturierte Trägermaterialien für die Abscheidung von amorphem Silizium dienen [273,274]. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Auswirkungen der Bildung von Kupfersilizid sowie dessen Unterdrückung betrachtet.

Analyse der Bildung und Unterdrückung von Kupfersilizid

In Abbildung 5.47 ist zusammenfassend die C-Si-C-Mehrlagenabscheidungen auf Kupfersubstrat bei einer Prozesstemperatur von 450 °C dargestellt. Die Proben wurden, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, im Wechselbetrieb beschichtet. Die Abscheidedauer beträgt dabei je eine, drei oder fünf Minuten pro Schicht. Die makroskopischen Aufnahmen zeigen jeweils die vollständig beschichteten Elektroden. Darunter folgen FIB-REM-Querschnittsaufnahmen, die von außen (am Rand der Abscheidezone), über den peripheren Bereich bis hin zum Zentrum aufgenommen wurden.

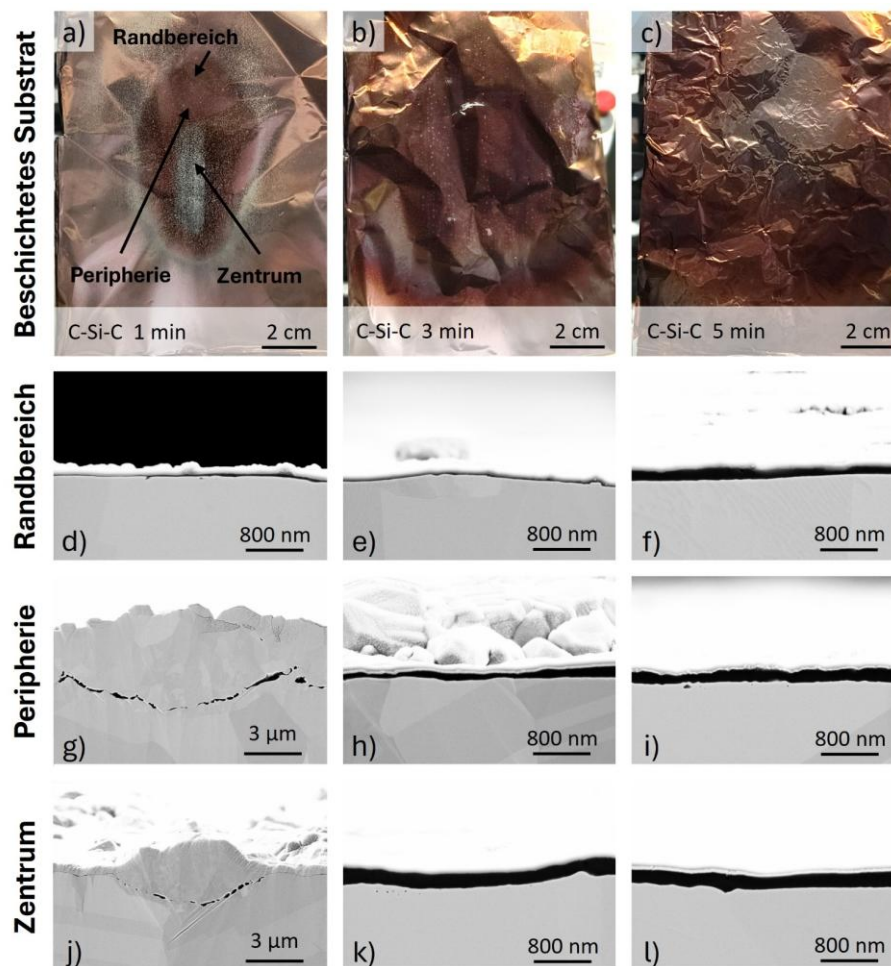


Abbildung 5.47: Makroskopische Aufnahmen der im Silan-Acetylen-Wechselbetrieb beschichtete Cu-Substrate bei 450 °C sortiert Abscheidedauer a) je 1 min, b) je 3 min und c) je 5 min pro Schicht sowie FIB-REM-Aufnahmen der Querschnitte für d), e) und f) im Randbereich, g), h) und i) im peripheren Bereich sowie j), k) und l) im zentralen Bereich der jeweiligen Elektrode. Die Position der FIB-REM-Aufnahmen entspricht dabei der Benennung am linken Rand relativ zur Abscheidezone. Die Analysen wurden für g) und j) bei 7.500-facher Vergrößerung und für alle weiteren Aufnahmen bei 30.000-facher Vergrößerung und einer Beschleunigungsspannung von 3 kV durchgeführt.

In Abbildung 5.47 a sind exemplarisch die Bereiche dargestellt, an denen die Proben für die Querschnitte entnommen sind. Die Anströmrichtung bei der Abscheidung verläuft hier von unten nach oben. Die Bereiche der Querschnitte wurden explizit so gewählt, dass die Folgen einer möglichen Verarmung des Präkursors im

hinteren Abscheidebereich des Reaktors analysiert werden können. Für die in Abbildung 5.47 a dargestellte Probe wurde eine Abscheidedauer von je einer Minute gewählt, um gezielt eine unvollständige Kohlenstoffgrundsicht zu erzeugen. So soll der Einfluss der Bildung von Kupfersilizid auf das Substrat und die darauf abgeschiedenen Dünnschichten analysiert werden. In Abbildung 5.47 a ist in der Mitte des Kupfersubstrats ein dunkler, scharf abgegrenzter zentraler Bereich zu erkennen. Dieser ist von grauen Abscheidungen umgeben und durchsetzt. Eine Graufärbung der Kupferoberfläche weist auf die Entstehung von Kupfersilizid hin. Da sich diese Graufärbung auch in der Abscheidezone der initialen Kohlenstoffschicht ausbildet, kann davon ausgegangen werden, dass die Kohlenstoffschicht nicht vollständig deckend ist. Nach einer in Abbildung 5.47 b dargestellten Abscheidedauer von je drei Minuten erscheint die Abscheidung dunkler und in ihrer Fläche vergrößert, was auf fortschreitendes Wachstum und beginnende laterale Ausbreitung der Kohlenstoffschichten hindeutet. Weiterhin sind noch vereinzelt graue Bereiche in der beschichteten Zone zu erkennen. Dies deutet auf eine verminderte Bildung oder eine Überlagerung der Kupfersilizidphase hin. Die in Abbildung 5.47 c sichtbare makroskopische Farbänderung nach je fünf Minuten Abscheidedauer deutet auf eine gleichmäßigere Schichtverteilung hin, analog zu den Ergebnissen der Einzelschichtabscheidung. Zudem sind makroskopisch keine Kupfersilizidphasen mehr zu erkennen.

Die FIB-REM-Querschnittsaufnahmen aus Abbildung 5.47 c zeigen die Mikrostruktur der abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit der Abscheidedauer an drei unterschiedlichen Positionen der Elektrode. Dabei sind deutliche Unterschiede im Schichtwachstum und in der Homogenität der Struktur über die Probenfläche hinweg festzustellen. In Abbildung 5.47 d, g und j, die einer Abscheidezeit von einer Minute pro Einzelschicht entsprechen, zeigt sich eine diskontinuierliche Schichtbildung mit ausgeprägten Inhomogenitäten. In den Aufnahmen ist lediglich eine diskontinuierliche und lokal sehr dünne Kohlenstoffschicht zu erkennen, unter der eine ausgeprägte Kupfersilizidbildung stattgefunden hat. Kupfersilizide zeichnen sich durch eine spröde, poröse Struktur aus und entstehen unter signifikanter Volumenexpansion während ihrer irreversiblen Ausbildung [273]. Dies führt zu lokaler Substratkorrosion und beeinträchtigt die mechanische Integrität der Grenzfläche deutlich. In der Folge kann es bei weiterem Wachstum zu Delamination oder Rissbildung kommen. Zudem wirkt sich die Silizidbildung negativ auf den weiteren Schichtaufbau aus. Da die Reaktion ungerichtet und schwer kontrollierbar verläuft, entstehen strukturelle Störungen, die eine gleichmäßige Schichtentwicklung behindern.

Bei einer Abscheidedauer von je drei Minuten pro Materialkomponente ist in den FIB-REM-Aufnahmen in Abbildung 5.47 e, h und k eine durchgängige Schichtausbildung über alle betrachteten Elektrodenbereiche hinweg zu beobachten. Im Vergleich zur einminütigen Abscheidezeit ist eine signifikante Verbesserung der Schichthomogenität zu erkennen. Die abgeschiedene Schicht ist in allen Bereichen deutlich sichtbar, wenngleich noch lokale Inhomogenitäten und vereinzelte Dickenunterschiede auftreten. Insbesondere in der Peripherie sind teils grobkörnige Strukturen zu erkennen, die auf weitere Silizidbildung schließen lassen. In keiner der gezeigten Querschnittsaufnahmen lässt sich eine separate Siliziumschicht eindeutig abgrenzen. Dies kann entweder auf eine sehr feinkörnige Durchmischung oder auf eine geringe Schichtdicke hindeuten. Aus einer weiteren Verlängerung der Abscheidedauer auf jeweils fünf Minuten pro Einzelschicht resultieren die in Abbildung 5.47 f, i und l dargestellten Querschnitte. Sie zeichnen sich durch eine kontinuierliche, kompakte und morphologisch homogene Schichtstruktur über die gesamte Elektrodenfläche hinweg aus. Die FIB-REM-Querschnitte zeigen im zentralen, peripheren und äußeren Bereich des Substrats eine gleichmäßige Schichtdicke sowie planare, scharf abgegrenzte Schichtgrenzen. Dies weist auf ein stabilisiertes und

kontrolliertes Schichtwachstum hin. Auch hier lassen sich, trotz des sequenziellen Wechsels zwischen Acetylen- und Silan-Atmosphäre, keine klar getrennten Kohlenstoff- und Siliziumlagen nachweisen.

Auf Grundlage der in Abbildung 5.47 zusammengefassten makroskopischen Aufnahmen und FIB-REM-Analysen lässt sich bereits ableiten, dass die Abscheidedauer pro Einzelschicht entscheidend dafür ist, ob eine geschlossene Kohlenstoffgrundlage ausgebildet wird, welche die Bildung von Kupfersilizid an der Grenzfläche wirksam unterdrückt. Gleichzeitig zeigen die Querschnitte, dass sich Morphologie und Homogenität der Schichtpakete positionsabhängig unterscheiden. Im Folgenden werden die Ergebnisse für die einzelnen Substrate daher getrennt dargestellt und diskutiert, um anschließend die substrat- und prozessabhängigen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Zusammenspiel mit der elektrochemischen Charakterisierung der Dünnschichtelektroden abzuleiten zu können.

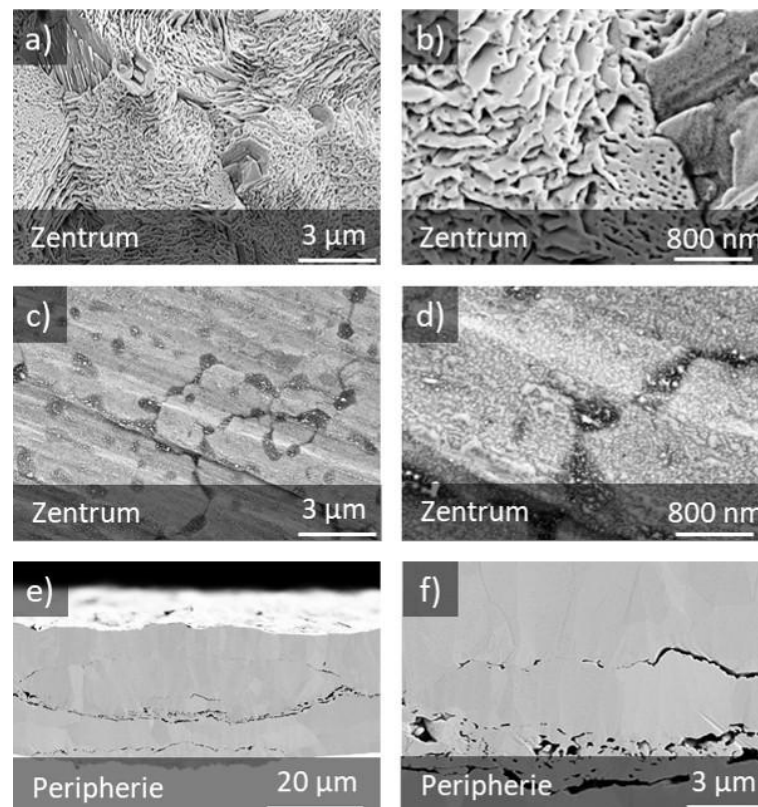


Abbildung 5.48: Morphologische Analyse der C-Si-C-Dünnschichtelektroden hergestellt bei 450 °C mit einer Abscheidedauer von je einer Minute pro Schicht. Analysiert mittels REM-Aufnahmen für a), b), c) und d) im zentralen Bereich der Elektrode bei 7.500-facher sowie 30.000-facher Vergrößerung und mittels FIB-REM-Querschnitten im peripheren Bereich der Elektrode bei e) 1.500-facher sowie f) 7.500-facher Vergrößerung. Alle Aufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV durchgeführt.

Wie aus Abbildung 5.48 a und b ersichtlich wird, existieren aufgrund des unzureichenden Bedeckungsgrades der initialen Kohlenstoffschicht Bereiche, in denen das Kupfersubstrat vollständig zu Kupfersilizid umgesetzt werden konnte. In diesen Bereichen sind die hohe Porosität und die damit einhergehende Volumenexpansion deutlich erkennbar. In den ebenfalls zentralen Bereichen, in denen eine ausreichend dicke Kohlenstoffgrundsicht abgeschieden werden konnte (Abbildung 5.48 c und d), sind keine morphologischen Veränderungen oder Volumenexpansion zu beobachten. Wie aus Abbildung 5.48 e und f ersichtlich, erstreckt sich die parasitäre Silizidbildung über den gesamten Querschnitt des Kupfersubstrats.

Mittels simultan zu den REM-Aufnahmen durchgeführten EDX-Analysen konnte an keiner der getesteten Positionen der C-Si-C-Dünnschichtelektroden mit einminütiger Substratabscheidung elementares Silizium nachgewiesen werden. Dies lässt sich mit der thermodynamisch günstigeren Umsetzung von Monosilan zu

Kupfersilizid begründen. Die Passivierung des Kupfersubstrats durch Monosilan konnte durch *Hymes et al.* bereits bei 350 °C nachgewiesen werden [269].

In Abbildung 5.49 wird daher analysiert, inwieweit eine verlängerte Abscheidedauer von drei Minuten pro Einzelschicht die Silizidbildung unterdrückt und so einen stabilen, reproduzierbaren Schichtaufbau ermöglicht.

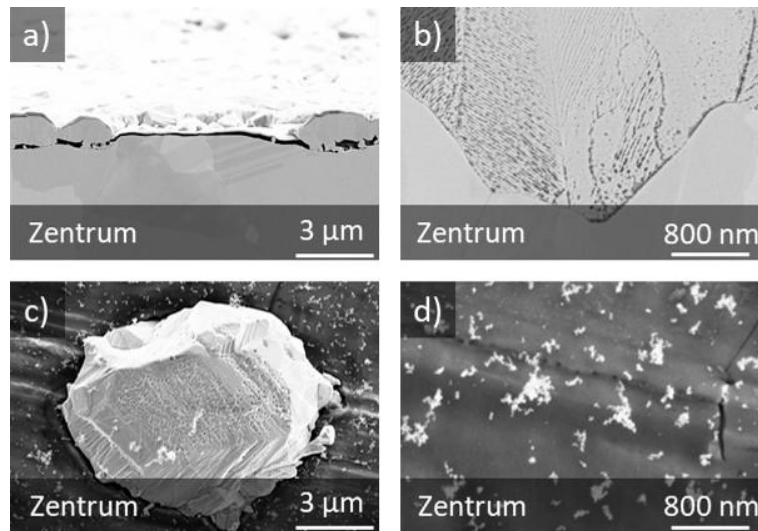


Abbildung 5.49: Morphologische Analyse der C-Si-C-Dünnschichtelektroden hergestellt bei 450 °C mit einer Abscheidedauer von je drei Minuten pro Schicht. Analysiert mittels FIB-REM-Querschnitten für a) und b), bei 7.500-facher sowie 30.000-facher Vergrößerung und mittels REM-Aufnahmen im zentralen Bereich der Elektrode für c) und d), bei 7.500-facher sowie 30.000-facher Vergrößerung. Alle Aufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV durchgeführt.

Die in Abbildung 5.49 dargestellten C-Si-C-Dünnschichtelektroden weisen eine initiale Kohlenstoffschicht von im Mittel 60 nm auf. Die ermittelten Schichtdicken stimmen mit der aus Abbildung 14 ermittelten Wachstumskinetik überein. Die Übersichtsaufnahme in Abbildung 5.49 a zeigt, dass diese Schichtdicke bereits ausreicht, um die Kupfersilizidbildung zu hemmen. Es kommt nicht mehr zu einer flächigen Silizidbildung an der gesamten Kupferoberfläche, sondern nur noch vereinzelt in Bereichen, in denen die initiale Kohlenstoffschicht nicht ausreichend stark ausgebildet wurde. Außerdem ist zu erkennen, dass sich die Silizidbildung nicht mehr über die gesamte Elektrode erstreckt, sondern auf einzelne Cluster aus Kupfersilizid beschränkt ist, wie in Abbildung 5.49 b und c zu sehen ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Kombination von zwei parallel stattfindenden Diffusionslimitierungen. Zum einen wirkt eine ausreichend dicke Kohlenstoffschicht als Diffusionsbarriere für Monosilan und zum anderen ist die Kupfersilizidbildung selbst diffusionslimitiert. Die Silizidbildung findet also nur in Bereichen statt, in denen die Kohlenstoffdiffusionsbarriere ungenügend ist. Der Prozess der Silizidbildung inhibiert sich jedoch selbst, sodass es nicht zum Ausbrechen des Kupfersilizid-Partikels aus dem Kupfersubstrat kommt. Somit wird keine neue Kupferoberfläche frei und die Silizidbildung endet. Deshalb kommt es nicht zu einer Verarmung des Prozessgases in der Reaktionszone an der Oberfläche der Kohlenstoffschicht. Die Prozessbedingungen sind ausreichend, um Silizium an dieser abzuscheiden. Daher liegen, wie in Abbildung 5.49 d dargestellt, gleichzeitig Si-Nanopartikel und Partikel aus Kupfersilizid vor.

Obwohl die Silizidbildung bei einer initialen Kohlenstoffschichtdicke von etwa 60 nm bereits deutlich reduziert ist und sich auf lokale Cluster beschränkt, sind vereinzelte Reaktionszentren weiterhin nachweisbar. Die Bildung dieser kann also nicht vollständig unterdrückt werden. Um den Bedeckungsgrad der Kohlenstoffgrundlage weiter zu erhöhen und die verbleibenden Bereiche in denen Silizidbildung stattfindet

möglichst vollständig zu eliminieren, wird in Abbildung 5.50 die dritte Substratgeometrie mit einer verlängerten Abscheidedauer von 5 min pro Einzelschicht betrachtet.

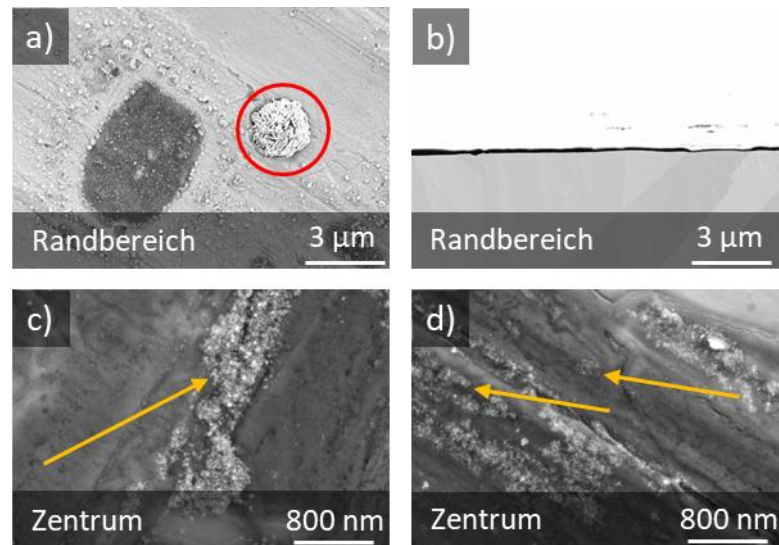


Abbildung 5.50: Morphologische Analyse der C-Si-C-Dünnschichtelektroden hergestellt bei 450 °C mit einer Abscheidedauer von je fünf Minuten pro Schicht. Analysiert mittels REM-Aufnahmen im a) Randbereich sowie c) und d) zentralen Bereich der Elektrode bei 7.500-facher bzw. 30.000-facher Vergrößerung sowie mittels FIB-REM-Querschnitten für b) im Randbereich der Elektrode, bei 7.500-facher Vergrößerung. Alle Aufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV durchgeführt.

In Abbildung 5.50 a ist ein isolierter Kupfersilizid-Partikel im Randbereich der Schicht durch einen roten Kreis hervorgehoben. Mittels XRD- und XPS-Analysen konnte der exemplarische Nachweis erbracht werden, dass es sich bei den dargestellten Partikeln tatsächlich um Kupfersilizid handelt. Die Bildung solcher Kupfersilizidphasen ist bei einer Abscheidedauer von fünf Minuten pro Schicht nur noch vereinzelt zu beobachten und tritt ausschließlich in den äußeren Zonen des Substrats auf. Dies wird durch die in Abbildung 5.50 b dargestellte FIB-REM-Aufnahme bestätigt, die eine homogene Schichtverteilung ohne das Auftreten von Silizidpartikeln im Hintergrund zeigt. Dies weist auf eine erfolgreiche Inhibierung der Kupfersilizidbildung hin, was wiederum eine verstärkte Abscheidung von elementarem Silizium zur Folge hat.

In Abbildung 5.50 c und d sind Ausschnitte aus dem Zentrum der Probe dargestellt. Hierbei sind Ansammlungen von Silizium-Nanopartikeln zu sehen. Im Vergleich zu vorhergehenden Versuchsreihen erfolgt die Abscheidung nun in größeren Agglomeraten, wenngleich weiterhin keine durchgängige, dichte Siliziumschicht vorliegt. Auffällig ist, dass auch hier die fertigungsbedingten Riefen auf den Kupfersubstraten als bevorzugte Kristallisationszentren für die Si-Nukleation fungieren. Ein weiteres Merkmal ist die Positionierung der Partikel innerhalb der Schichtstruktur. Wie durch die Pfeile veranschaulicht, befinden sich einige Siliziumpartikel eingebettet zwischen den Kohlenstoffschichten (Abbildung 5.50 d), während andere aus der Kohlenstoffdeckschicht herausragen (Abbildung 5.50 c). Diese vertikale Inhomogenität resultiert aus der partikulären, nicht flächendeckenden Abscheidung des Siliziums. Die aufeinander haftenden Nanopartikel bilden lokale Erhebungen mit einer dreidimensionalen Morphologie, deren Ausdehnung in der Vertikalen die Dicke der Kohlenstoffdeckschicht übersteigt. Abschließend lässt sich aus den Ergebnissen folgern, dass die abgeschiedene, ausreichend dicke und dichte Kohlenstoffgrundschrift auf der Cu-Folie als Diffusionsbarriere wirkt und die Silizidbildung somit signifikant hemmt.

Elektrochemische Charakterisierung der Kompositsysteme

Abschließend wird analysiert, wie die gezeigten mikrostrukturellen Eigenschaften und die daraus resultierenden Schichteigenschaften das elektrochemische Verhalten und die Langzeitstabilität der Dünnschichtelektroden beeinflussen. Um den konstant anzulegenden Strom für die galvanostatische Zyklierung zu berechnen, wird das Aktivmaterialgewicht mittels der vorliegenden Kohlenstoffschichtdicken berechnet. Dabei wird eine konstante Schichtdicke mit einer Dichte von 2 g cm^{-3} zu Grunde gelegt. Die Ermittlung der Schichtdicke resultiert dabei aus den Ergebnissen der im vorigen Kapitel erläuterten Schichtdickenauswertung der Querschnitte. Die theoretische spezifische Maximalkapazität für amorphes, mittels CVD abgeschiedenen Kohlenstoff wird mit 200 mAh g^{-1} angenommen [38,186,190]. Die resultierenden Delithierungskapazitäten der reinen Kohlenstoffelektrode, sowie zwei Kompositelektroden mit einer drei- bzw. fünfminütigen Abscheidedauer pro Schicht sind in Abbildung 5.51 dargestellt.

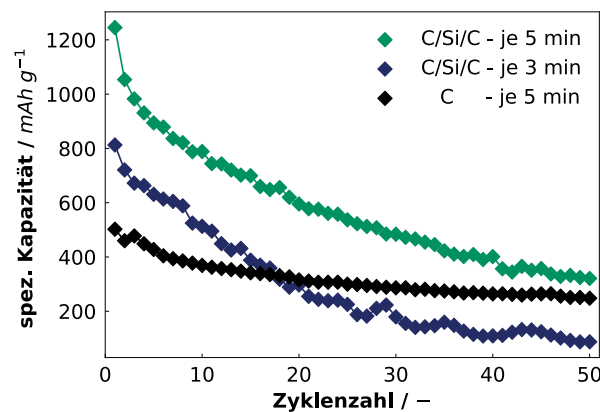


Abbildung 5.51: Elektrochemische Analyse der mittels CVD-Prozess abgeschiedenen Elektroden unterschiedlicher Zusammensetzung und Abscheidedauern während einer Zyklierung über 50 Zyklen bei einer C-Rate von 1/10 vs. Li/Li^+ in 1 mol LiPF_6 in FEC/DEC 1:4.

Die spezifischen Delithierungskapazitäten sind in Abbildung 5.51 über 50 Lade- und Entladezyklen dargestellt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass bereits bei einer dreiminütigen Abscheidung von Silizium eine signifikante Steigerung der spezifischen Kapazität im Vergleich zur reinen Kohlenstoffelektrode erzielt werden kann. Dies verdeutlicht den erheblichen Beitrag von Silizium zur Gesamtkapazität der Elektrode, selbst wenn die Siliziumschicht noch unvollständig abgeschieden wird.

Die spezifischen Kapazitäten der reinen Kohlenstoffelektrode liegen zwischen 300 mAh g^{-1} zu Beginn und etwa 200 mAh g^{-1} nach 50 Zyklen, was den angenommenen Werten für amorphe Kohlenstoffe entspricht [38,186,190]. Im Vergleich dazu erreichen die Kompositelektroden mit Silizium deutlich höhere Ausgangskapazitäten. Die Elektrode mit einer Abscheidedauer von je fünf Minuten pro Gas weist nach der Formierung eine Kapazität von etwa 700 mAh g^{-1} auf und stabilisiert sich nach rund 20 Zyklen auf einem Niveau von etwa 400 bis 500 mAh g^{-1} . Die Elektrode mit einer Abscheidedauer von drei Minuten pro Schicht zeigt zwar ebenfalls eine erhöhte Anfangskapazität im Vergleich zur reinen Kohlenstoffelektrode, fällt jedoch bereits nach wenigen Zyklen deutlich ab und unterschreitet nach etwa 30 Zyklen das Niveau der Referenzelektrode.

Die Ursachen für diesen beobachteten Verlauf lassen sich auf mehrere Effekte zurückführen. Zum einen bewirkt die Erhöhung der Abscheidezeit eine dickere Kohlenstoffgrundschrift, daher ist von einer wie in Abbildung 5.50 dargestellten, geringeren Silizidbildung auszugehen [269,270]. So folgt eine höhere Masse an aktivem Silizium, das durch seine deutlich höhere theoretische spezifische Kapazität von 3579 mAh g^{-1} einen größeren Beitrag zur Gesamtkapazität leistet. Zum anderen ist auch die Stabilität der Elektrode von der Dicke

und Qualität der dem Elektrolyten zugewandten Kohlenstoffschicht abhängig. Längere Abscheidezeiten führen zu gleichmäßigeren und dickeren Grenzsichten, die mechanisch stabiler gegen Ausdehnung sind und der Ausbildung von Rissen sowie dem Kontaktverlust zum leitfähigen Substrat besser entgegenwirken. Andererseits scheint eine dünnere Kohlenstoffschicht die Zugänglichkeit der in den Kohlenstoffsichten eingebetteten Siliziumpartikel zu verbessern, was sich in einer anfänglich höheren, jedoch schnell abnehmenden spezifischen Kapazität der Elektrode mit je drei Minuten Abscheidedauer widerspiegelt. Dies lässt auf mechanische Degradation und strukturelle Instabilitäten der dünneren Kohlenstoffsichten und damit Passivierung der Siliziumphase schließen.

Die gemessenen spezifischen Kapazitäten liegen dennoch deutlich unter der theoretischen Maximalkapazität von etwa 1300 mAh g^{-1} , die auf Basis der Schichtdicken und der Modellierung aus Abbildung 5.41 und Abbildung 5.45 abgeschätzt sind. Dies lässt mehrere Schlussfolgerungen zu. Zum einen ist davon auszugehen, dass die Abscheidung von Silizium nicht in dem erwarteten Maße stattgefunden hat. Weiterhin ist ein Teil des abgeschiedenen Siliziums als Kupfersilizid und damit nicht bzw. nur sehr eingeschränkt elektrochemisch aktiv. Insgesamt belegen die Ergebnisse, dass die Kombination aus Kohlenstoff- und Siliziumabscheidung die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Elektroden deutlich steigern kann. Allerdings hängt der tatsächliche Kapazitätsgewinn maßgeblich von der Schichtqualität und -stabilität ab. Es ist dabei zu beachten, dass die Ergebnisse nicht überinterpretiert werden dürfen, da der genaue Siliziumanteil in den Elektroden nicht bestimmt werden konnte und somit die spezifische Masse der Elektroden nur näherungsweise berechnet wurde. Die erkennbaren Trends und Zusammenhänge lassen sich dennoch eindeutig bewerten.

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte mittels galvanostatischer Zyklierung. Dabei konnten reversible Einlagerungs- und Auslagerungsvorgänge beobachtet werden, was die elektrochemische Aktivität der erzeugten Si/C-Komposite bestätigt. Trotz der unvollständigen Schichtabdeckung zeigten die Materialien eine erhöhte spezifische Kapazität, was das Vorhandensein von Silizium und dessen elektrochemische Aktivität in den ersten Zyklen bestätigt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine erhöhte Abscheidedauer und eine damit einhergehende stärker ausgeprägte Kohlenstoffpufferschicht einen positiven Einfluss auf die Reversibilität der De-/Lihtierungsreaktionen hat. Es wurde jedoch auch deutlich, dass die mechanische Instabilität der partikulären Schichten zu Kapazitätsverlusten führen kann, insbesondere durch mögliche Kontaktverluste und damit einhergehender Isolation der Siliziumcluster.

Das grundlegende Verständnis des Schichtwachstums von Kohlenstoff und Silizium sowie der Nachweis der elektrochemischen Aktivität der hergestellten Kompositmaterialien konnte hiermit erbracht werden. Die erzielten Ergebnisse liefern wertvolle Erkenntnisse für die weitere Optimierung der Schichtqualität und Prozessführung. Die Herstellung flächiger alternierender Schichtsysteme, vergleichbar mit den PVD-Modellelektroden, konnte jedoch nicht vollständig realisiert werden. Der Nachweis einer flächigen Siliziumabscheidung auf Graphitfolie belegt das Potenzial der Methode.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Weiterentwicklung von Silizium-Kohlenstoff-Kompositanoden untersucht, um die Energie- und Leistungsdichte zukünftiger Generationen von Lithium-Ionen-Batterien zu steigern. Eine Voraussetzung für Anoden mit hoher Leistungsdichte und ausreichender Langzeitstabilität ist die Aufklärung der Struktur-Eigenschaft-Beziehungen verschiedener Aktivmaterialpartikel und Elektrodenmorphologien im elektrochemischen Kontext. Ziel war es, den Einfluss einzelner Elektrodenbestandteile und morphologischer Merkmale auf das elektrochemische Verhalten während der De-/Lithiierungsreaktionen zu bestimmen, um Degradationsprozessen gezielt entgegenzuwirken.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden verschiedene Syntheseverfahren zur Herstellung von Aktivmaterialien und Elektroden entwickelt und angewendet. Die so synthetisierten Aktivmaterialien wurden hinsichtlich ihrer morphologischen, strukturellen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften analysiert. Die so gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend miteinander verknüpft, um die Elektrodensysteme systematisch weiterzuentwickeln. Aus diesem Ansatz ergibt sich die Strukturierung in die folgenden, aufeinander aufbauenden Themenkomplexe:

- Aufklärung des Zusammenhangs zwischen Reduktionsatmosphäre, Funktionalisierungsgrad und elektrochemischen Eigenschaften thermisch exfolierten reduzierten Graphitoxids als Matrixmaterial.
- Entwicklung und Analyse von Si/rGO-Bulkelektroden unter Berücksichtigung von Si-Partikelgröße, Elektrolytzusammensetzung, Ausnutzungsgrad und den resultierenden Degradationsmechanismen.
- Untersuchung mittels Sprühbeschichtung hergestellter, alternierender Si/C-Dünnschichtelektroden hinsichtlich des Einflusses von Binderzusammensetzung, Siliziumgehalt, Schichtanzahl und -dicke auf das elektrochemische Verhalten und den resultierenden Ausnutzungsgrad.
- Variation und Charakterisierung des Si/C-Verhältnisses sowie der Si-Schichtdicke in binderfreien, PVD-basierten Si/C-Dünnschichtelektroden mit anschließender Übertragung optimierter Schichtparameter auf ein neu entwickeltes CVD-Verfahren.

Nachfolgend werden die zentralen Ergebnisse der einzelnen Themenkomplexe in komprimierter Form dargestellt und bewertet.

Synthese von reduziertem Graphitoxid mittels thermischer Exfolierung

Aufgrund seiner strukturellen Eigenschaften eignet sich reduziertes Graphitoxid (rGO) in besonderem Maße als Matrixmaterial für Si/C-Kompositelektroden. Da unterschiedliche Syntheserouten zu abweichenden morphologischen sowie physiko- und elektrochemischen Eigenschaften führen, wurden in dieser Arbeit mittels Reaktivsprühtrocknung hergestellte rGO_{RST}-Materialien mit rein thermisch exfolierten rGO_{TR}-Materialien verglichen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktionsatmosphäre einen deutlichen Einfluss auf Zusammensetzung und Morphologie der rGO-Derivate hat. Für den Sauerstoffgehalt ergab sich der Trend $GO > rGO_{RST} > rGO_{TR} > rGO_{RST-Ar700} > rGO_{TR-Ar700}$, wobei die rein thermisch reduzierten Materialien stets den geringeren Restsauerstoffgehalt aufwiesen. XRD-Analysen belegten zudem, dass mit zunehmendem Reduktionsgrad neben dem ansteigenden Kohlenstoffanteil auch der Anteil graphitischer Strukturbereiche hoher Fernordnung zunimmt. Diese sich ergänzenden Effekte begünstigen eine Erhöhung der reversiblen spezifischen Kapazität. Für die spezifische Oberfläche zeigte sich der gegenläufige Trend $GO < rGO_{RST} < rGO_{RST-Ar700} < rGO_{TR-Ar700} < rGO_{TR}$, was darauf hindeutet, dass die wasserhaltige Atmosphäre

während der Reaktivsprühtrocknung die Exfolierung unterdrückt. Hinsichtlich der stofflichen und elektrochemischen Eigenschaften wies $\text{rGO}_{\text{RST-Ar700}}$ die höchste durchschnittliche reversible Kapazität auf, während $\text{rGO}_{\text{TR-Ar700}}$ die höchste durchschnittliche CE sowie die höchste elektrische Leitfähigkeit erreichte.

Insgesamt führte die thermische Nachbehandlung bei $\text{rGO}_{\text{RST-Ar700}}$ zu einer graphitähnlichen, stärker funktionalisierten Struktur mit verringerter spezifischer Oberfläche und reduzierter elektrischer Leitfähigkeit. Demgegenüber zeigte $\text{rGO}_{\text{TR-Ar700}}$ eine graphenähnliche, geringer funktionalisierte Struktur mit höherer Oberfläche und verbesserter Leitfähigkeit. Da für den Einsatz in Si/C-Kompositelektroden insbesondere eine hohe elektrische Leitfähigkeit und die Kompensation der Volumenausdehnung von Silizium entscheidend sind, erweist sich $\text{rGO}_{\text{TR-Ar700}}$ aufgrund der höheren elektrischen Leitfähigkeit und spezifischen Oberfläche bei vergleichbarer spezifischer Kapazität als am besten geeignet. Zudem kann es mittels der kostengünstigen und zeiteffizienten rein thermischen Reduktion synthetisiert werden.

Si/rGO-Bulkelektroden

Die Stabilität siliziumhaltiger Anoden wird durch das Zusammenspiel von Elektrodenmorphologie, Elektrolytkomposition und den daraus resultierenden SEI-Bildungsmechanismen bestimmt. Bei vollständiger Lithiierung des Aktivmaterials zeigte sich für FEC:DEC gegenüber EC:DMC eine verbesserte elektrochemische Zugänglichkeit. Dennoch pulverisierte μm -Silizium unter diesen Bedingungen bereits im ersten Zyklus, was durch kristalline Si-Anteile in den post-mortem-Analysen mittels XRD belegt werden konnte. Für nm-Si konnte ein vergleichbarer Mechanismus nicht gezeigt werden. Aufgrund des hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses war dieses Kompositmaterial von einem kontinuierlicheren Kapazitätsverlust betroffen.

Ein quantitativer Vergleich bei unterschiedlichen vordefinierten Ausnutzungsgraden der Kompositkapazität zeigte, dass eine Reduktion von 100 % auf 50 % bei beiden Kompositsystemen zu einer deutlichen Steigerung der kumulierten reversiblen Delithiierungskapazität führt. Für μm -Si/rGO verbesserte eine weitere Absenkung auf 33 % die Langzeitstabilität zusätzlich, sodass dieses System die günstigste Kombination aus Delithiierungskapazität sowie CE aufwies und eine kontinuierliche reversible Kapazität von über 800 mAhg^{-1} erreichte. Bei nm-Si/rGO führte eine weitere Verringerung des Ausnutzungsgrads hingegen nicht zu einer entsprechenden Stabilitätssteigerung, was auf eine stärkere Degradation durch die exponierte Siliziumoberfläche hinwies. Insgesamt begünstigte bei μm -Si/rGO das Zusammenspiel aus reduziertem Ausnutzungsgrad und FEC-haltigem Elektrolyten die Ausbildung stabiler Kern-Schale-Strukturen, was auch auf das vorteilhafte Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Mikropartikel zurückzuführen ist.

Alternierende Si/C-Dünnschichtelektroden

Um einen hohen Ausnutzungsgrad der Elektrode zu ermöglichen, ohne die Pulverisierung der Si-Partikel zu fördern oder große spezifische, dem Elektrolyten ausgesetzte Si-Oberflächen zu erzeugen, wurde ein Sprühbeschichtungskonzept genutzt, bei dem dichte nm-Si- und rGO-Schichten definierter Dicke unter Verwendung verschiedener Bindersysteme alternierend auf Kupfersubstrate appliziert wurden.

Das eingesetzte Sprühbeschichtungsverfahren eignete sich grundsätzlich zur Herstellung leistungsfähiger und stabiler Si/rGO-Elektroden. Aus den spannungsaufgelösten dq/dU -Analyse wird klar, dass LiPAA-basierte Elektroden über alle Zyklen hinweg höhere (differentielle) Kapazitäten aufweisen. Die verbesserte elektrochemische Zugänglichkeit des Siliziums sowie die erhöhte mechanische Stabilität gegenüber der periodischen Volumenänderungen führten bei Verwendung von LiPAA zu einer verzögerten

Elektrodenalterung. Dies ist auf die durch XPS nachgewiesene stärkere Wechselwirkung von LiPAA mit den partiell oxidierten Si-Oberflächen und den funktionellen Gruppen des rGO zurückzuführen. Der im Vergleich zum SBR/CMC-Bindersystem höhere Anteil an Carboxylgruppen förderte dabei die Ausbildung starker Bindungen zwischen Binder und Aktivmaterial. Zusätzlich begünstigte die Prälithiierung des PAA-Systems eine homogenere Verteilung des Binders auf den Aktivmaterialpartikeln. In der Folge stieg die Haftfestigkeit der Elektrode, wodurch mechanische Spannungen infolge der zyklischen Volumenänderung des Siliziums effektiver kompensiert und Degradationsprozesse verlangsamt werden.

Die Ergebnisse der Schichtvariation verdeutlichen den engen Zusammenhang zwischen hierarchischer Strukturierung und elektrochemischer Leistungsfähigkeit der Si/rGO-Elektroden. Insbesondere Schichtdicke, Anzahl der Schichten, elektrolitexponierte Si-Oberfläche, das Verhältnis von rGO- zu Si-Schichtdicke sowie die daraus resultierenden elektrischen und ionischen Transportwiderstände beeinflussen die nutzbare Kapazität und Langzeitstabilität maßgeblich. Mit zunehmendem Si-Anteil (17 %, 26 % und 39 %) bei konstanter Schichtanzahl und damit einem sinkenden rGO- zu Si-Verhältnis sank auch der Ausnutzungsgrad der Elektrode deutlich von 95 % über 62 % auf 39 %. Dies ist auf die unzureichende De-/Lithiierung dickerer Si-Zwischenschichten infolge verringerter elektrischer Leitfähigkeit, reduzierter Li^+ -Diffusion und periodisch auftretender De-/Aktivierungsprozesse zurückzuführen. Als zentrale Zielparameter wurden eine Si-Zwischenschichtdicke von unter 7 μm sowie ein Verhältnis von rGO- zu Si-Schichtdicke von mindestens 1:1 identifiziert. Unter diesen Bedingungen konnten Ausnutzungsgrade von über 95 % und spezifische Kapazitäten von mehr als 850 mAh g^{-1} erreichen werden.

Mit dem hier eingesetzten Sprühbeschichtungsverfahren kann eine geschlossene, alternierende Schichtarchitektur im μm -Bereich realisiert werden, bei dem Bindermittelanteile von bis zu 25 % erforderlich sind. Die Gasphasenabscheidung hingegen bietet eine intrinsisch bindemittelfreie Alternative. Daher wurden die in dieser Arbeit definierten Zielparameter hinsichtlich Schichtverhältnis, elektrochemischer Zugänglichkeit und Langzeitstabilität auf das gasphasenbasierte Abscheidungsverfahren übertragen.

Gasphasenabscheidung binderfreier alternierender Si/C-Dünnschichten

Die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) fand in einer kommerziellen Anlage unter Hochvakuum statt. Im Rahmen dieser werden die Morphologie der Einzelschichten, das Schichtdickenverhältnis sowie die Anzahl der Schichtwechsel gezielt an die vordefinierten Anforderungen an Si/C-Multilagensystemen angepasst, um definierte Dünnschichtelektroden reproduzierbar herzustellen.

Die elektrochemische Leistungsfähigkeit binderfreier Si/C-Dünnschichtelektroden wird maßgeblich durch das Verhältnis von Si- zu C-Schichtdicke sowie durch die Anzahl der Schichtwechsel bestimmt. Si-Einzelschichten von weniger als 100 nm zeigten dabei eine frühe elektrochemische Inaktivierung infolge unzureichender Filmbildung. Zu dicke Si-Schichten führten hingegen aufgrund längerer Li^+ -Diffusionswege, verringerter elektrischer Leitfähigkeit und lokaler Potentialgradienten zu einer unvollständigen De-/Lithiierung des Aktivmaterials. Ab einer kritischen Schichtdicke von über 200 nm trat innerhalb der Si-Schicht Rissbildung infolge nicht mehr kompensierbarer mechanischer Spannungen auf. Das Si/C-Schichtsystem 100/100 nm bot dabei den besten Kompromiss aus Kapazität, Ausnutzungsgrad und Zyklenstabilität. Dies entsprach den aus den sprühbeschichteten Elektroden abgeleiteten Parametern und zeigte, dass binderhaltige und -freie Si/C-Systeme trotz unterschiedlicher Morphologie ähnlichen elektrochemischen Limitierungen unterliegen. Bei konstanter Einzelschichtdicke von 100 nm verbesserte eine Erhöhung der Si/C-Schichtwechsel auf drei bzw. fünf die elektrochemische Leistung. Die wiederholt eingebrachten Kohlenstoffzwischenschichten

wirken dabei als mechanische Puffer, kompensieren Spannungen infolge der Si-Volumenänderung, verringern so Rissbildung, Delamination und Kapazitätsverlust und erhöhen die Leitfähigkeit. Gleichzeitig wird die Morphologie der oberen Schichten von Einflüssen der Substratoberfläche entkoppelt, was homogenere und stabilere Schichtstrukturen begünstigt. Daraus resultierten reversible Kapazitäten von etwa 750 mAh g^{-1} bei einer Entladerate von 1 C und damit die höchsten im Rahmen dieser Arbeit erzielten Schnellladekapazitäten.

Für die Übertragung der optimierten Elektrodenmorphologie aus dem PVD-Prozess stand die Entwicklung eines geeigneten CVD-Abscheideprozesses im Vordergrund. Ausgangspunkt waren die unterschiedlichen thermischen Zersetzungskinetiken von SiH_4 und C_2H_2 , aus denen ein Betriebsfenster zwischen 350°C und 450°C abgeleitet werden konnte, in dem Gasphasenreaktionen, Partikelbildung und Präkursorverarmung unterdrückt und damit eine homogene Schichtbildung begünstigt werden. Für die C-Abscheidung wurden bei 400°C die höchsten Wachstumsraten von 24 nm min^{-1} und bei 450°C die homogensten Schichten mit 19 nm min^{-1} erzielt. Damit ist ein geeignetes Prozessfenster identifiziert, das sowohl eine homogene C-Abscheidung als auch eine ausreichende Reaktivität für die Si-Abscheidung ermöglicht. Diese erschien auf Graphitsubstrat makroskopisch geschlossen, wies mikroskopisch jedoch eine partikuläre Morphologie auf.

Bei der Übertragung auf den Cu-Stromkollektor führte die konkurrierende Bildung von Kupfersilizid bei unvollständiger C-Grundsicht zu Substratkorrosion und gestörtem Schichtwachstum. Durch längere C_2H_2 -Abscheidezeit konnte eine dickere, dichte C-Schicht aufgebaut und die Silizidbildung weitgehend unterdrückt werden, wodurch homogenere und stabilere Si/C-Schichtkomposite entstanden. Die Si-Abscheidung blieb dabei jedoch partikulär, sodass Si-Nanopartikel lokal aus der C-Matrix herauswachsen, was in übermäßiger SEI-Bildung, einer Deaktivierung der Si-Phase und einem Kapazitätsabfall resultierte. Die Ergebnisse zeigen, dass der entwickelte CVD-Reaktor grundsätzlich zur Herstellung von Si/C-Kompositsystemen geeignet ist, die Prozessparameter jedoch noch weiter optimiert werden müssen.

7. Einordnung in den aktuellen Stand der Forschung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit ist auf die systematische Aufklärung von Struktur-Eigenschaft-Beziehungen in Si/C-Kompositanoden ausgerichtet. Über verschiedene Größenordnungen und Herstellungsverfahren hinweg werden Materialchemie, Elektrodenmorphologie und elektrochemisches Verhalten gezielt miteinander verknüpft, um allgemeine Designregeln für leistungsfähige und langzeitstabile Si/C-Anoden abzuleiten.

Für die Reduktion von Graphitoxid beschreiben *McAllister & Schneipp et al.*, dass thermisch exfoliertes Graphitoxid elektrisch leitfähige, mit Fehlstellen behaftete und weiterhin funktionalisierte Graphenschichten ausbildet [275,276]. *Jung et al.* zeigen zudem in einer Modellumgebung unter Hochvakuum, dass H₂O, CO₂ und CO die Hauptkomponenten der temperaturabhängigen Reduktion von Graphitoxid sind [52]. In einer gemeinsamen Publikation mit *S. Müllner* wird dieser Zusammenhang auch unter realen Reaktorbedingungen in Stickstoffatmosphäre unter Anwesenheit von Wasser bestätigt. Es zeigt sich, dass Reduktionsgrad, Restfunktionalisierung, Kristallinität, spezifische Oberfläche und Leitfähigkeit gemeinsam das elektrochemische Verhalten bestimmen [48]. Über den Stand der Forschung hinaus geht der direkte Vergleich zwischen Reaktivsprühtrocknung und rein thermischer Exfolierung bei identischer thermischer Nachbehandlung. Dieser zeigt, dass das mittels rein thermischer Reduktion synthetisierte rGO bei vergleichbarer Kapazität die für Si/rGO-Komposite günstigere Kombination aus niedrigem Restsauerstoffgehalt, hoher Leitfähigkeit und geeigneter Morphologie liefert, da die wässrige Dispersion während der Reaktivsprühtrocknung die Exfolierung hemmt.

Die Ergebnisse zu den Si/rGO-Bulkelektroden stehen in enger Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Graf et al.*, die beschreiben, dass eine spannungsbegrenzte Lithiierung eine Degradation der µm-Si-Partikel in Si/Graphit-Anoden reduziert [17,207]. Dabei bleibt die Kapazität oberhalb einer Abbruchspannung von 170 mV nach der Formierung weitgehend konstant, während sie bei niedrigeren Abbruchkriterien infolge der fortschreitenden Amorphisierung zunächst weiter ansteigt [17]. Darüber hinaus beschreiben *Valencia et al.*, dass bei partiell lithiierten µm-Si-Partikeln nicht die Rissbildung, sondern vor allem Grenzflächenprozesse an einer stabilen, partiell amorphisierten Kern-Schale-Struktur die Alterung bestimmen [78]. Die vorliegende Arbeit bestätigt diesen Zusammenhang für µm-Si/rGO-Komposite und erweitert ihn um den direkten Vergleich zu nm-Si/rGO, bei dem die größere exponierte Oberfläche als zusätzlicher Degradationsfaktor hervortritt.

Für alternierende, mittels Sprühbeschichtung hergestellte Si/C-Elektroden existieren nach Kenntnisstand der vorliegenden Arbeit bislang nur wenige direkt vergleichbare Ansätze. Hierzu zählen insbesondere die von *Azeemi et al.* und *Huang et al.* vorgestellten Ansätze für sandwichförmige Si/rGO-Systeme [21,88]. Im Unterschied zu dieser Arbeit, die auf ein PVDF-basiertes Bindersystem und damit auf das toxische Lösemittel NMP zurückgreift, wird in der vorliegenden Arbeit ein wasserbasiertes Sprühbeschichtungsverfahren eingesetzt. Der Einfluss des gewählten Bindersystems wird mit dem Vergleich von LiPAA gegenüber SBR/CMC systematisch untersucht, was die von *Porcher et al. & Xiong et al.* beschriebene überlegene mechanische und elektrochemische Wirkung von LiPAA wird dabei für dieses Schichtkonzept bestätigt [23,132]. Über den Stand der Forschung hinaus werden quantitative Strukturgrenzen für alternierende Si/rGO-Schichtsysteme abgeleitet. Nanostrukturierte Si-Zwischenschichten von mehr als 7 µm Dicke führen zu periodischen Kapazitätsschwankungen infolge wiederholter Aktivierung und Deaktivierung kristalliner, zuvor nicht umgesetzter Si-Anteile. Dünnere Si-Zwischenschichten in Kombination mit einem rGO- zu

Si-Schichtdickenverhältnis von mindestens 1:1 Ausnutzungsgrade von über 95 % und spezifische Kapazitäten von bis zu 850 mAh g⁻¹ ermöglichen. Damit werden für ein einfach skalierbares Beschichtungsverfahren konkrete Designregeln abgeleitet, die im Vergleich zu ähnlichen schichtartigen Si/C-Systemen wettbewerbsfähige Kapazitäten bei vereinfachter Herstellung liefern [160]. In der Zukunft steht insbesondere die Übertragung der identifizierten Strukturparameter auf automatisierte und skalierbare Sprühbeschichtungsprozesse im Vordergrund. Dabei ist zu untersuchen, ob sich die elektrochemischen Eigenschaften auch unter kontinuierlicher Prozessführung und auf größeren Beschichtungsflächen reproduzierbar realisieren lassen.

Zu binderfreien PVD-basierten Si/C-Dünnschichtelektroden zeigen *Jiménez et al.* und *Tong et al.*, dass amorphe C-Zwischenlagen die elektrochemische Performance und Schnellladefähigkeit von Si- bzw. Si/C-Dünnschichtelektroden verbessern [85,86]. Die von *Sayed et al.* beschriebenen Vorteile alternierender Si/C-Multilagen hinsichtlich der Unterdrückung fortschreitender Degradation unter Verbesserung der Langzeitstabilität können im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden [87]. Während dort jedoch Multilagensysteme im ein- bis zweistelligen Nanometerbereich untersucht werden, zeigt die vorliegende Arbeit, dass vergleichbare Designprinzipien auch für deutlich dickere und damit praxisnähere Schichtarchitekturen gelten. Mit dem Optimum bei 100/100 nm wird somit nachgewiesen, dass sich die aus der Literatur bekannten Stabilisierungsmechanismen übertragen lassen, wobei zugleich eine erhöhte Langzeitstabilität erzielt wird. Im nächsten Schritt ist zu untersuchen, inwieweit sich die identifizierten Stabilisierungseffekte durch eine Gradierung der Schichtarchitektur optimieren lassen. Ergänzend erscheinen post-mortem-Analysen von Elektrodenquerschnitten sowie in-operando Messungen sinnvoll, um Strukturveränderungen und Einlagerungsmechanismen in den Multilagensystemen genauer aufzuklären.

Während CVD-Prozesse in der Literatur überwiegend für die Kohlenstoffbeschichtung von Si-basierten Materialien [277] und CVI-Prozesse für die Infiltration von Silizium in Kohlenstoffmatrizen [278] beschrieben werden, adressiert die vorliegende Arbeit die direkte Herstellung strukturierter Si/C-Dünnschichtelektroden auf einem Cu-Stromkollektor durch die alternierende CVD-Abscheidung von Silizium und Kohlenstoff. Das gewählte Prozessfenster zwischen 350 °C und 450 °C liegt dabei für die Umsetzung von Monosilan im Bereich literaturbekannter Abscheidebedingungen [278], während die Umsetzung von Acetylen üblicherweise erst bei höheren Temperaturen ab etwa 650 °C beschrieben wird [277]. Die Kernherausforderung der bereits von *Hymes et al.* beschriebenen Bildung von Kupfersilizid während der Prozessierung konnte dabei durch eine ausreichend dichte primäre C-Grundsicht von etwa 100 nm weitestgehend unterdrückt werden. Daher eignet sich der entwickelte CVD-Reaktor prinzipiell zur Herstellung elektrochemisch aktiver Si/C-Kompositsysteme. Für die weitere Entwicklung steht die Optimierung der Prozessparameter zur Erzeugung flächiger, dichter und morphologisch definierter Si/C-Multilagen auf Cu-Stromkollektoren im Mittelpunkt. Insbesondere die Unterdrückung partikulären Si-Wachstums und die vollständige Vermeidung der Kupfersilizidbildung stellen dabei die zentralen nächsten Entwicklungsschritte dar.

8. Literatur

- [1] Di Silvestre, M. L., Favuzza, S., Riva Sanseverino, E., Zizzo, G. (2018). How Decarbonization, Digitalization and Decentralization are changing key power infrastructures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 93, 483–498.
- [2] Council of the EU (2025). 2040 climate target: Council agrees its position on a 90% emissions reduction. PRESS RELEASE: 897/25.
- [3] International Energy Agency (2025). *World Energy Outlook 2025*. International Energy Agency, Paris.
- [4] Kebede, A. A., Kalogiannis, T., van Mierlo, J., Berecibar, M. (2022). A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 159, 112213.
- [5] Hasan, M. M., Haque, R., Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Fattah, I., Hassan, N., Mofijur, M. (2025). Advancing energy storage: The future trajectory of lithium-ion battery technologies. *Journal of Energy Storage* 120, 116511.
- [6] Goodenough, J. B., Park, K.-S. (2013). The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *Journal of the American Chemical Society* 135/4, 1167–1176.
- [7] Volta Foundation (2025). 2025 Annual Battery Report. Outlook on Battery Technologies, Markets and Supply Chains. <https://volta.foundation/battery-report-2025/> (letzter Zugriff am 24.3.2026).
- [8] Rudola, A., Sayers, R., Wright, C. J., Barker, J. (2023). Opportunities for moderate-range electric vehicles using sustainable sodium-ion batteries. *Nat Energy* 8/3, 215–218.
- [9] Li, J., Dahn, J. R. (2007). An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si. *J. Electrochem. Soc.* 154/3, A156.
- [10] Naseer, M. N., Serrano-Sevillano, J., Fehse, M., Bobrikov, I., Saurel, D. (2025). Silicon anodes in lithium-ion batteries: A deep dive into research trends and global collaborations. *Journal of Energy Storage* 111, 115334.
- [11] Choi, J. W., Aurbach, D. (2016). Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat Rev Mater* 1/4, 16013.
- [12] Beyers, I., Bensmann, A., Hanke-Rauschenbach, R. (2023). Ragone plots revisited: A review of methodology and application across energy storage technologies. *Journal of Energy Storage* 73, 109097.
- [13] Elalfy, D. A., Gouda, E., Kotb, M. F., Bureš, V., Sedhom, B. E. (2024). Comprehensive review of energy storage systems technologies, objectives, challenges, and future trends. *Energy Strategy Reviews* 54, 101482.
- [14] Feyzi, E., M R, A. K., Li, X., Deng, S., Nanda, J., Zaghib, K. (2024). A comprehensive review of silicon anodes for high-energy lithium-ion batteries: Challenges, latest developments, and perspectives. *Next Energy* 5, 100176.
- [15] Zuo, X., Zhu, J., Müller-Buschbaum, P., Cheng, Y.-J. (2017). Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review. *Nano Energy* 31, 113–143.
- [16] Obrovac, M. N., Christensen, L. (2004). Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem. Solid-State Lett.* 7/5, A93.
- [17] Graf, M., Berg, C., Bernhard, R., Haufe, S., Pfeiffer, J., Gasteiger, H. A. (2022). Effect and Progress of the Amorphization Process for Microscale Silicon Particles under Partial Lithiation as Active Material in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 169/2, 20536.
- [18] Ge, M., Rong, J., Fang, X., Zhou, C. (2012). Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life. *Nano letters* 12/5, 2318–2323.

- [19] Amin, A., Loewenich, M., Kilian, S. O., Wassmer, T., Bade, S., Lyubina, J., Wiggers, H., Özcan, F., Segets, D. (2023). One-Step Non-Reactive Spray Drying Approach to Produce Silicon/Carbon Composite-Based Hierarchically Structured Supraparticles for Lithium-Ion Battery Anodes. *J. Electrochem. Soc.* 170/2, 20523.
- [20] Jia, H., Zheng, J., Song, J., Luo, L., Yi, R., Estevez, L., Zhao, W., Patel, R., Li, X., Zhang, J.-G. (2018). A novel approach to synthesize micrometer-sized porous silicon as a high performance anode for lithium-ion batteries. *Nano Energy* 50, 589–597.
- [21] Azeemi, R. Y., Ergün, R., Taşdemir, A., Alkan Gürsel, S., Yürüm, A. (2019). A simple spray assisted method to fabricate high performance layered graphene/silicon hybrid anodes for lithium-ion batteries. *International Journal of Hydrogen Energy* 44/36, 20267–20277.
- [22] Yuan, Y., Hu, R., Wang, W., Wang, Y., Zhang, T., Wang, Z. (2025). Design and fabrication of high-performance multilayer silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries via femtosecond laser. *Journal of Energy Storage* 110, 115362.
- [23] Porcher, W., Chazelle, S., Boulineau, A., Mariage, N., Alper, J. P., van Rompaey, T., Bridel, J.-S., Haon, C. (2017). Understanding Polyacrylic Acid and Lithium Polyacrylate Binder Behavior in Silicon Based Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 164/14, A3633-A3640.
- [24] Wittstock, G. (2023). *Lehrbuch der Elektrochemie. Grundlagen, Methoden, Materialien, Anwendungen.* Wiley, Weinheim.
- [25] Jossen, A., Weydanz, W. (2021). *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 2. Aufl. MatrixMedia Verlag, Göttingen.
- [26] Börger, A., Wenzl, H. (2023). *Batterien. Grundlagen, Systeme, Anwendungen.* Wiley-VCH, Weinheim.
- [27] An, S. J., Li, J., Daniel, C., Mohanty, D., Nagpure, S., Wood, D. L. (2016). The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon* 105, 52–76.
- [28] Kurzweil, P. (2025). *Angewandte Elektrochemie. Grundlagen, Messtechnik, Elektroanalytik, Energiewandlung, technische Verfahren*, 2. Aufl. Springer Vieweg, Wiesbaden, Heidelberg.
- [29] Schmidt, V. M. (2003). *Elektrochemische Verfahrenstechnik. Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung.* Wiley-VCH, Hoboken.
- [30] Daniel, C. (Hrsg.) (2012). *Handbook of battery materials*, 2. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim.
- [31] Ma, J. (2021). *Battery Technologies. Materials and Components.* John Wiley & Sons Incorporated, Newark.
- [32] Batteries (2020). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [33] Kim, T., Ono, L. K., Qi, Y. (2022). Understanding the active formation of a cathode–electrolyte interphase (CEI) layer with energy level band bending for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 11/1, 221–231.
- [34] Kim, J., Chae, O. B., Lucht, B. L. (2021). Perspective—Structure and Stability of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Anodes of Lithium-ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 168/3, 30521.
- [35] v Cresce, A., Russell, S. M., Baker, D. R., Gaskell, K. J., Xu, K. (2014). In situ and quantitative characterization of solid electrolyte interphases. *Nano letters* 14/3, 1405–1412.
- [36] Lu, P., Li, C., Schneider, E. W., Harris, S. J. (2014). Chemistry, Impedance, and Morphology Evolution in Solid Electrolyte Interphase Films during Formation in Lithium Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* 118/2, 896–903.
- [37] Tsubouchi, S., Domi, Y., Doi, T., Ochida, M., Nakagawa, H., Yamanaka, T., Abe, T., Ogumi, Z. (2012). Spectroscopic Characterization of Surface Films Formed on Edge Plane Graphite in Ethylene Carbonate-Based Electrolytes Containing Film-Forming Additives. *J. Electrochem. Soc.* 159/11, A1786-A1790.
- [38] Beguin, F., Frackowiak, E. *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*, 1. Aufl.

-
- [39] Birke, P. (Hrsg.) (2019). Modern battery engineering. A comprehensive introduction. World Scientific, New Jersey, London, Singapore, Beijing, Shanghai, Hong Kong, Taipei, Chennai, Tokyo.
 - [40] Park, J.-K. (Hrsg.) (2012). Principles and applications of lithium secondary batteries. Wiley-VCH, Weinheim.
 - [41] Wissler, M. (2006). Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *Journal of Power Sources* 156/2, 142–150.
 - [42] Damien Saurel, Brahim Orayech, Biwei Xiao, Daniel Carriazo, Xiaolin Li, Teófilo Rojo (2018). From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization. *Advanced Energy Materials* 8/17, 1703268.
 - [43] Attia, P. M., Das, S., Harris, S. J., Bazant, M. Z., Chueh, W. C. (2019). Electrochemical Kinetics of SEI Growth on Carbon Black: Part I. Experiments. *Journal of The Electrochemical Society* 166/4, E97-E106.
 - [44] Luo, J., Zhao, X., Wu, J., Jang, H. D., Kung, H. H., Huang, J. (2012). Crumpled Graphene-Encapsulated Si Nanoparticles for Lithium Ion Battery Anodes. *The journal of physical chemistry letters* 3/13, 1824–1829.
 - [45] Hummers, W. S., Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80/6, 1339.
 - [46] Dimiev, A. M., Eigler, S. (Hrsg.) (2017). Graphene oxide. Fundamentals and applications. John Wiley & Sons Incorporated, Chichester, West Sussex.
 - [47] Sengupta, I., Chakraborty, S., Talukdar, M., Pal, S. K., Chakraborty, S. (2018). Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. *Journal of Materials Research* 33/23, 4113–4122.
 - [48] Müllner, S., Held, T., Tichter, T., Rank, P., Leykam, D., Jiang, W., Lunkenbein, T., Gerdes, T., Roth, C. (2023). Impact of Functional Groups in Reduced Graphene Oxide Matrices for High Energy Anodes in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 170/7, 70523.
 - [49] Hun, S. (2011). Thermal Reduction of Graphene Oxide. In: *Physics and Applications of Graphene - Experiments*. Mikhailov, S. (Hrsg.). InTech.
 - [50] Mikhailov, S. (Hrsg.) (2011). *Physics and Applications of Graphene - Experiments*. InTech.
 - [51] Müllner, S., Held, T., Schmidt-Rodenkirchen, A., Gerdes, T., Roth, C. (2021). Reactive Spray Drying as a One-Step Synthesis Approach towards Si/rGO Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 168/12, 120545.
 - [52] Jung, I., Field, D. A., Clark, N. J., Zhu, Y., Yang, D., Piner, R. D., Stankovich, S., Dikin, D. A., Geisler, H., Ventrice, C. A., Ruoff, R. S. (2009). Reduction Kinetics of Graphene Oxide Determined by Electrical Transport Measurements and Temperature Programmed Desorption. *The Journal of Physical Chemistry C* 113/43, 18480–18486.
 - [53] Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P., Hamilton, J. (2011). Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C* 115/34, 17009–17019.
 - [54] Agarwal, V., Zetterlund, P. B. (2021). Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal* 405, 127018.
 - [55] Kuo, S.-L., Liu, W.-R., Kuo, C.-P., Wu, N.-L., Wu, H.-C. (2013). Lithium storage in reduced graphene oxides. *Journal of Power Sources* 244, 552–556.
 - [56] Pang, Q., Liang, X., Kwok, C. Y., Nazar, L. F. (2016). Advances in lithium–sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. *Nat Energy* 1/9, 1–11.
 - [57] Wang, J., Ding, W., Yin, J., Xu, L. (2024). Enhancing lithium storage by reticulated RGO as a buffer layer in silicon-carbon composites. *Journal of Energy Storage* 99, 113243.
 - [58] Asenbauer, J., Eisenmann, T., Kuenzel, M., Kazzazi, A., Chen, Z., Bresser, D. (2020). The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy Fuels* 4/11, 5387–5416.

- [59] Chon, M. J., Sethuraman, V. A., McCormick, A., Srinivasan, V., Guduru, P. R. (2011). Real-time measurement of stress and damage evolution during initial lithiation of crystalline silicon. *Physical review letters* 107/4, 45503.
- [60] Liu, X. H., Wang, J. W., Huang, S., Fan, F., Huang, X., Liu, Y., Krylyuk, S., Yoo, J., Dayeh, S. A., Davydov, A. V., Mao, S. X., Picraux, S. T., Zhang, S., Li, J., Zhu, T., Huang, J. Y. (2012). In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon. *Nature nanotechnology* 7/11, 749–756.
- [61] McDowell, M. T., Ryu, I., Lee, S. W., Wang, C., Nix, W. D., Cui, Y. (2012). Studying the kinetics of crystalline silicon nanoparticle lithiation with in situ transmission electron microscopy. *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.) 24/45, 6034–6041.
- [62] McDowell, M. T., Lee, S. W., Nix, W. D., Cui, Y. (2013). 25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries. *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.) 25/36, 4966–4985.
- [63] McDowell, M. T., Lee, S. W., Harris, J. T., Korgel, B. A., Wang, C., Nix, W. D., Cui, Y. (2013). In situ TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres. *Nano letters* 13/2, 758–764.
- [64] Putley, E. H., Mitchell, W. H. (1958). The Electrical Conductivity and Hall Effect of Silicon. *Proc. Phys. Soc.* 72/2, 193–200.
- [65] Buerschaper, R. A. (1944). Thermal and Electrical Conductivity of Graphite and Carbon at Low Temperatures. *Journal of Applied Physics* 15/5, 452–454.
- [66] Beattie, S. D., Larcher, D., Morcrette, M., Simon, B., Tarascon, J.-M. (2008). Si Electrodes for Li-Ion Batteries—A New Way to Look at an Old Problem. *J. Electrochem. Soc.* 155/2, A158.
- [67] Liu, X. H., Zhong, L., Huang, S., Mao, S. X., Zhu, T., Huang, J. Y. (2012). Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *ACS nano* 6/2, 1522–1531.
- [68] Obrovac, M. N., Chevrier, V. L. (2014). Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chemical reviews* 114/23, 11444–11502.
- [69] Häusler, M., Stamati, O., Gammer, C., Moitzi, F., Sinojiya, R. J., Villanova, J., Sartory, B., Scheiber, D., Keckes, J., Fuchsbichler, B., Koller, S., Brunner, R. (2024). Amorphous shear band formation in crystalline Si-anodes governs lithiation and capacity fading in Li-ion batteries. *Commun Mater* 5/1, 1–13.
- [70] Tan, H.-G., Duh, J.-G. (2016). Processing silicon microparticles recycled from wafer waste via Rapid Thermal Process for lithium-ion battery anode materials. *Journal of Power Sources* 335, 146–154.
- [71] Zhang, C., Li, J., Feng, Y., Du, G., Liu, Y., Wang, Y., Wang, Y., Wu, Z., Yang, P., Nanjundan, A. K., Yang, K., Zhu, X., Zhang, L. (2024). Recycling Silicon Cutting Waste from Photovoltaic Industry into High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 12/37, 14099–14108.
- [72] Tokur, M., Jin, M. Y., Sheldon, B. W., Akbulut, H. (2020). Stress Bearing Mechanism of Reduced Graphene Oxide in Silicon-Based Composite Anodes for Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12/30, 33855–33869.
- [73] Zhou, H., Zhang, J., Liu, J., Feng, S., Li, C., Marsili, E., Zhang, X. (2023). Silicon Nanospheres Supported on Conductive MXene Nanosheets as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* 6/1, 160–169.
- [74] Tariq, F., Yufit, V., Eastwood, D. S., Merla, Y., Biton, M., Wu, B., Chen, Z., Freedman, K., Offer, G., Peled, E., Lee, P. D., Golodnitsky, D., Brandon, N. (2014). In-Operando X-ray Tomography Study of Lithiation Induced Delamination of Si Based Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ECS Electrochemistry Letters* 3/7, A76-A78.
- [75] Zhao, C., Wada, T., Andrade, V. de, Gürsoy, D., Kato, H., Chen-Wiegart, Y. K. (2018). Imaging of 3D morphological evolution of nanoporous silicon anode in lithium ion battery by X-ray nano-tomography. *Nano Energy* 52, 381–390.

-
- [76] Poetke, S., Cangaz, S., Hippauf, F., Haufe, S., Dörfler, S., Althues, H., Kaskel, S. (2023). Partially Lithiated Microscale Silicon Particles as Anode Material for High-Energy Solid-State Lithium-Ion Batteries. *Energy Tech* 11/3.
 - [77] Kirkaldy, N., Samieian, M. A., Offer, G. J., Marinescu, M., Patel, Y. (2022). Lithium-Ion Battery Degradation: Measuring Rapid Loss of Active Silicon in Silicon-Graphite Composite Electrodes. *ACS Appl. Energy Mater.* 5/11, 13367–13376.
 - [78] Valencia, H., Rapp, P., Graf, M., Mayer, J., Gasteiger, H. A. (2024). Elucidating the Morphology of Partially Lithiated Microscale Silicon Particles using Transmission Electron Microscopy. *J. Electrochem. Soc.* 171/12, 120507.
 - [79] Sun, W., Hu, R., Zhang, M., Liu, J., Zhu, M. (2016). Binding of carbon coated nano-silicon in graphene sheets by wet ball-milling and pyrolysis as high performance anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 318, 113–120.
 - [80] Nzabahimana, J., Liu, Z., Guo, S., Wang, L., Hu, X. (2020). Top-Down Synthesis of Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Mechanical Milling and Etching. *ChemSusChem* 13/8, 1923–1946.
 - [81] Han, J., Zhao, C., Wang, L., Song, J., Yang, D., Tian, Q. (2023). Simple ball milling-assisted method enabling N-doped carbon embedded Si for high performance lithium-ion battery anode. *Journal of Alloys and Compounds* 966, 171668.
 - [82] Jia, H., Zheng, J., Song, J., Luo, L., Yi, R., Estevez, L., Zhao, W., Patel, R., Li, X., Zhang, J.-G. (2018). A novel approach to synthesize micrometer-sized porous silicon as a high performance anode for lithium-ion batteries. *Nano Energy* 50, 589–597.
 - [83] Ji, L., Zheng, H., Ismach, A., Tan, Z., Xun, S., Lin, E., Battaglia, V., Srinivasan, V., Zhang, Y. (2012). Graphene/Si multilayer structure anodes for advanced half and full lithium-ion cells. *Nano Energy* 1/1, 164–171.
 - [84] Chang, J., Huang, X., Zhou, G., Cui, S., Hallac, P. B., Jiang, J., Hurley, P. T., Chen, J. (2014). Multilayered Si nanoparticle/reduced graphene oxide hybrid as a high-performance lithium-ion battery anode. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 26/5, 758–764.
 - [85] Tong, L., Wang, P., Chen, A., Qiu, F., Fang, W., Yang, J., Wang, C., Yang, Y. (2019). Improved electrochemical performance of binder-free multi-layered silicon/carbon thin film electrode for lithium-ion batteries. *Carbon* 153, 592–601.
 - [86] Reyes Jiménez, A., Klöpsch, R., Wagner, R., Rodehorst, U. C., Kolek, M., Nölle, R., Winter, M., Placke, T. (2017). A Step toward High-Energy Silicon-Based Thin Film Lithium Ion Batteries. *ACS nano* 11/5, 4731–4744.
 - [87] Sayed, S. Y., Kalisvaart, W. P., Olsen, B. C., Lubner, E. J., Xie, H., Buriak, J. M. (2019). Alternating Silicon and Carbon Multilayer-Structured Anodes Suppress Formation of the c-Li 3.75 Si Phase. *Chem. Mater.* 31/17, 6578–6589.
 - [88] Huang, C., Kim, A., Chung, D. J., Park, E., Young, N. P., Jurkschat, K., Kim, H., Grant, P. S. (2018). Multiscale Engineered Si/SiO_x Nanocomposite Electrodes for Lithium-Ion Batteries Using Layer-by-Layer Spray Deposition. *ACS applied materials & interfaces* 10/18, 15624–15633.
 - [89] Dudley, J. T., Wilkinson, D. P., Thomas, G., LeVae, R., Woo, S., Blom, H., Horvath, C., Juzkow, M. W., Denis, B., Juric, P., Aghakian, P., Dahn, J. R. (1991). Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* 35/1, 59–82.
 - [90] Xu, K. (2014). Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chemical reviews* 114/23, 11503–11618.
 - [91] Delp, S. A., Borodin, O., Olguin, M., Eisner, C. G., Allen, J. L., Jow, T. R. (2016). Importance of Reduction and Oxidation Stability of High Voltage Electrolytes and Additives. *Electrochimica Acta* 209, 498–510.

- [92] Wang, Z.-C., Xu, J., Yao, W.-H., Yao, Y.-W., Yang, Y. (2012). Fluoroethylene Carbonate as an Electrolyte Additive for Improving the Performance of Mesocarbon Microbead Electrode. *ECS Trans.* 41/41, 29–40.
- [93] Wang, A., Kadam, S., Li, H., Shi, S., Qi, Y. (2018). Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. *npj Comput Mater* 4/1, 1–26.
- [94] Vogl, U. S., Lux, S. F., Das, P., Weber, A., Placke, T., Kostecki, R., Winter, M. (2015). The Mechanism of SEI Formation on Single Crystal Si(100), Si(110) and Si(111) Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 162/12, A2281–A2288.
- [95] Borodin, O., Olguin, M., Spear, C. E., Leiter, K. W., Knap, J. (2015). Towards high throughput screening of electrochemical stability of battery electrolytes. *Nanotechnology* 26/35, 354003.
- [96] Jaumann, T., Balach, J., Langklotz, U., Sauchuk, V., Fritsch, M., Michaelis, A., Teltevskij, V., Mikhailova, D., Oswald, S., Klose, M., Stephani, G., Hauser, R., Eckert, J., Giebeler, L. (2017). Lifetime vs. rate capability: Understanding the role of FEC and VC in high-energy Li-ion batteries with nano-silicon anodes. *Energy Storage Materials* 6, 26–35.
- [97] Horowitz, Y., Han, H.-L., Somorjai, G. A. (2018). Identifying the Decomposition of Diethyl Carbonate in Binary Electrolyte Solutions in Contact with Silicon Anodes - A Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57/5, 1480–1486.
- [98] Hall, D. S., Self, J., Dahn, J. R. (2015). Dielectric Constants for Quantum Chemistry and Li-Ion Batteries: Solvent Blends of Ethylene Carbonate and Ethyl Methyl Carbonate. *The Journal of Physical Chemistry C* 119/39, 22322–22330.
- [99] Adenusi, H., Chass, G. A., Passerini, S., Tian, K. V., Chen, G. (2023). Lithium Batteries and the Solid Electrolyte Interphase (SEI)—Progress and Outlook. *Advanced Energy Materials* 13/10, 2203307.
- [100] Heiskanen, S. K., Kim, J., Lucht, B. L. (2019). Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries. *Joule* 3/10, 2322–2333.
- [101] Shkrob, I. A., Zhu, Y., Marin, T. W., Abraham, D. (2013). Reduction of Carbonate Electrolytes and the Formation of Solid-Electrolyte Interface (SEI) in Lithium-Ion Batteries. 2. Radiolytically Induced Polymerization of Ethylene Carbonate. *The Journal of Physical Chemistry C* 117/38, 19270–19279.
- [102] Aurbach, D., Levi, M. D., Levi, E., Schechter, A. (1997). Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes. *J. Phys. Chem. B* 101/12, 2195–2206.
- [103] Besenhard, J. O., Winter, M., Yang, J., Biberacher, W. (1995). Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes. *Journal of Power Sources* 54/2, 228–231.
- [104] Zhang, J., Yang, J., Yang, L., Lu, H., Liu, H., Zheng, B. (2021). Exploring the redox decomposition of ethylene carbonate–propylene carbonate in Li-ion batteries. *Mater. Adv.* 2/5, 1747–1751.
- [105] Leroy, S., Martinez, H., Dedryvère, R., Lemordant, D., Gonbeau, D. (2007). Influence of the lithium salt nature over the surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: An XPS study. *Applied Surface Science* 253/11, 4895–4905.
- [106] Schechter, A., Aurbach, D., Cohen, H. (1999). X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Surface Films Formed on Li Electrodes Freshly Prepared in Alkyl Carbonate Solutions. *Langmuir* 15/9, 3334–3342.
- [107] Lux, S. F., Chevalier, J., Lucas, I. T., Kostecki, R. (2013). HF Formation in LiPF₆-Based Organic Carbonate Electrolytes. *ECS Electrochemistry Letters* 2/12, A121–A123.
- [108] Stich, M., Göttlinger, M., Kurniawan, M., Schmidt, U., Bund, A. (2018). Hydrolysis of LiPF₆ in Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries and in Aqueous Media. *The Journal of Physical Chemistry C* 122/16, 8836–8842.
- [109] Arreaga-Salas, D. E., Sra, A. K., Roodenko, K., Chabal, Y. J., Hinkle, C. L. (2012). Progression of Solid Electrolyte Interphase Formation on Hydrogenated Amorphous Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* 116/16, 9072–9077.

-
- [110] Parimalam, B. S., MacIntosh, A. D., Kadam, R., Lucht, B. L. (2017). Decomposition Reactions of Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) Components with LiPF₆. *The Journal of Physical Chemistry C* 121/41, 22733–22738.
 - [111] Yoon, T., Milien, M. S., Parimalam, B. S., Lucht, B. L. (2017). Thermal Decomposition of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) on Silicon Electrodes for Lithium Ion Batteries. *Chem. Mater.* 29/7, 3237–3245.
 - [112] Cao, C., Abate, I. I., Sivonxay, E., Shyam, B., Jia, C., Moritz, B., Devereaux, T. P., Persson, K. A., Steinrück, H.-G., Toney, M. F. (2019). Solid Electrolyte Interphase on Native Oxide-Terminated Silicon Anodes for Li-Ion Batteries. *Joule* 3/3, 762–781.
 - [113] Han, S.-D., Wood, K. N., Stetson, C., Norman, A. G., Brumbach, M. T., Coyle, J., Xu, Y., Harvey, S. P., Teeter, G., Zakutayev, A., Burrell, A. K. (2019). Intrinsic Properties of Individual Inorganic Silicon-Electrolyte Interphase Constituents. *ACS applied materials & interfaces* 11/50, 46993–47002.
 - [114] Young, B. T., Heskett, D. R., Nguyen, C. C., Nie, M., Woicik, J. C., Lucht, B. L. (2015). Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) Investigation of the Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) in Lithium-Ion Batteries. *ACS applied materials & interfaces* 7/36, 20004–20011.
 - [115] Zhang, J., Jiang, G., Huang, T., Yu, W., Gao, Y. (2019). Synthesis and performance of polyurethane/silicon oxide nano-composite coatings. *Science and Engineering of Composite Materials* 26/1, 301–307.
 - [116] Nakai, H., Kubota, T., Kita, A., Kawashima, A. (2011). Investigation of the Solid Electrolyte Interphase Formed by Fluoroethylene Carbonate on Si Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 158/7, A798-A801.
 - [117] Nie, M., Abraham, D. P., Chen, Y., Bose, A., Lucht, B. L. (2013). Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Lithium Ion Battery Characterized by Microscopy and Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* 117/26, 13403–13412.
 - [118] Li, M., Li, H., Jiang, Q., Wang, J., Cao, G., Duan, R., Li, J., Bai, M., Zuo, J., Yang, Z., Sun, B., Song, X., Li, W., Sun, X., Li, X. (2025). Inner Helmholtz Plane constructing LiF-rich solid electrolyte interphase of silicon anodes. *Nano Energy* 139, 110951.
 - [119] Deng, L., Zheng, Y., Zheng, X., Or, T., Ma, Q., Qian, L., Deng, Y., Yu, A., Li, J., Chen, Z. (2022). Design Criteria for Silicon-Based Anode Binders in Half and Full Cells. *Advanced Energy Materials* 12/31.
 - [120] Verordnung (EU) 2024/2462 der Kommission zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich Undecafluorhexansäure (PFHxA), ihrer Salze und PFHxA-verwandter Stoffe, 19.9.2024. <http://data.europa.eu/eli/reg/2024/2462/oj> (letzter Zugriff am 24.3.2026).
 - [121] Rolandi, A. C., Meatza, I. de, Casado, N., Forsyth, M., Mecerreyes, D., Pozo-Gonzalo, C. (2024). Unlocking sustainable power: advances in aqueous processing and water-soluble binders for NMC cathodes in high-voltage Li-ion batteries. *RSC Sustainability* 2/8, 2125–2149.
 - [122] Jeschull, F., Brandell, D., Wohlfahrt-Mehrens, M., Memm, M. (2017). Water-Soluble Binders for Lithium-Ion Battery Graphite Electrodes: Slurry Rheology, Coating Adhesion, and Electrochemical Performance. *Energy Tech* 5/11, 2108–2118.
 - [123] Kwon, T.-W., Choi, J. W., Coskun, A. (2018). The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes. *Chemical Society reviews* 47/6, 2145–2164.
 - [124] Cholewinski, A., Si, P., Uceda, M., Pope, M., Zhao, B. (2021). Polymer Binders: Characterization and Development toward Aqueous Electrode Fabrication for Sustainability. *Polymers* 13/4.
 - [125] Li, J., Lewis, R. B., Dahn, J. R. (2007). Sodium Carboxymethyl Cellulose. *Electrochem. Solid-State Lett.* 10/2, A17.
 - [126] Oliveira, A. E. F., Braga, G. B., Tarley, C. R. T., Pereira, A. C. (2018). Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. *J Mater Sci* 53/17, 12005–12015.

- [127] Hochgatterer, N. S., Schweiger, M. R., Koller, S., Raimann, P. R., Wöhrle, T., Wurm, C., Winter, M. (2008). Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability. *Electrochem. Solid-State Lett.* 11/5, A76.
- [128] Wang, R., Feng, L., Yang, W., Zhang, Y., Zhang, Y., Bai, W., Liu, B., Zhang, W., Chuan, Y., Zheng, Z., Guan, H. (2017). Effect of Different Binders on the Electrochemical Performance of Metal Oxide Anode for Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale Res Lett* 12/1, 575.
- [129] Li, T., Yang, J., Lu, S. (2012). Effect of modified elastomeric binders on the electrochemical properties of silicon anodes for lithium-ion batteries. *Int J Miner Metall Mater* 19/8, 752–756.
- [130] Müllner, S., Michlik, T., Reichel, M., Held, T., Moos, R., Roth, C. (2023). Effect of Water-Soluble CMC/SBR Binder Ratios on Si-rGO Composites Using μm - and nm-Sized Silicon as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Batteries* 9/5, 248.
- [131] Truong, T. B., Chen, Y.-R., Lin, G.-Y., Lin, H.-T., Wu, Y.-S., Yang, C.-C. (2021). Lithium polyacrylate polymer coating enhances the performance of graphite/silicon/carbon composite anodes. *Electrochimica Acta* 365, 137387.
- [132] Xiong, J., Dupré, N., Mazouzi, D., Guyomard, D., Roué, L., Lestriez, B. (2021). Influence of the Polyacrylic Acid Binder Neutralization Degree on the Initial Electrochemical Behavior of a Silicon/Graphite Electrode. *ACS applied materials & interfaces* 13/24, 28304–28323.
- [133] Lai, S. Y., Knudsen, K. D., Sejersted, B. T., Ulvestad, A., Mæhlen, J. P., Kuposov, A. Y. (2019). Silicon Nanoparticle Ensembles for Lithium-Ion Batteries Elucidated by Small-Angle Neutron Scattering. *ACS Appl. Energy Mater.* 2/5, 3220–3227.
- [134] Wetjen, M., Pritzl, D., Jung, R., Solchenbach, S., Ghadimi, R., Gasteiger, H. A. (2017). Differentiating the Degradation Phenomena in Silicon-Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 164/12, A2840-A2852.
- [135] Evshchik, E., Novikov, D., Levchenko, A., Nefedkin, S., Shikhovtseva, A. V., Bushkova, O. V., Dobrovolsky, Y. A. (2018). Magnetron Sputtering Silicon Thin Film Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science* 13/3, 2860–2874.
- [136] Karkar, Z., Guyomard, D., Roué, L., Lestriez, B. (2017). A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes. *Electrochimica Acta* 258, 453–466.
- [137] Komaba, S., Okushi, K., Ozeki, T., Yui, H., Katayama, Y., Miura, T., Saito, T., Groult, H. (2009). Polyacrylate Modifier for Graphite Anode of Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 12/5, A107.
- [138] Korthauer, R. (2013). *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg.
- [139] Billard, A., Maury, F., Aubry, P., Balbaud-Célrier, F., Bernard, B., Lomello, F., Maskrot, H., Meillot, E., Michau, A., Schuster, F. (2018). Emerging processes for metallurgical coatings and thin films. *Comptes Rendus. Physique* 19/8, 755–768.
- [140] Butt, M. A. (2022). Thin-Film Coating Methods: A Successful Marriage of High-Quality and Cost-Effectiveness—A Brief Exploration. *Coatings* 12/8, 1115.
- [141] Francis, L. F., Stadler, B. J. H., Roberts, C. C. (2016). *Materials processing. A unified approach to processing of metals, ceramics and polymers*. Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, Dan Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo.
- [142] Gaikwad, A. M., Arias, A. C., Steingart, D. A. (2015). Recent Progress on Printed Flexible Batteries: Mechanical Challenges, Printing Technologies, and Future Prospects. *Energy Tech* 3/4, 305–328.
- [143] Schmitt, M., Baunach, M., Wengeler, L., Peters, K., Junges, P., Scharfer, P., Schabel, W. (2013). Slot-die processing of lithium-ion battery electrodes—Coating window characterization. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 68, 32–37.

-
- [144] Singh, N., Galande, C., Miranda, A., Mathkar, A., Gao, W., Reddy, A. L. M., Vlad, A., Ajayan, P. M. (2012). Paintable battery. *Sci Rep* 2/1, 481.
 - [145] Yücel, Y. D., Zenkert, D., Lindström, R. W., Lindbergh, G. (2024). LiFePO₄-coated carbon fibers as positive electrodes in structural batteries: Insights from spray coating technique. *Electrochemistry Communications* 160, 107670.
 - [146] Reynolds, C. D., Hare, S. D., Slater, P. R., Simmons, M. J. H., Kendrick, E. (2022). Rheology and Structure of Lithium-Ion Battery Electrode Slurries. *Energy Tech* 10/10.
 - [147] Linz, M., Bühner, F., Paulus, D., Hennerici, L., Guo, Y., Mereacre, V., Mansfeld, U., Seipenbusch, M., Kita, J., Moos, R. (2024). Revealing the Deposition Mechanism of the Powder Aerosol Deposition Method Using Ceramic Oxide Core-Shell Particles. *Advanced Materials* 36/7, e2308294.
 - [148] Nwanna, E. C., Bitire, S., Imoisili, P. E., Jen, T.-C. (2022). An overview of the application of atomic layer deposition process for lithium-ion based batteries. *Intl J of Energy Research* 46/8, 10499–10521.
 - [149] Boolchandani, S., Srivastava, S., Vijay, Y. K. (2018). Preparation of InSe Thin Films by Thermal Evaporation Method and Their Characterization: Structural, Optical, and Thermoelectrical Properties. *Journal of Nanotechnology* 2018/1, 1–9.
 - [150] Ali, N., Teixeira, J. A., Addali, A., Saeed, M., Al-Zubi, F., Sedaghat, A., Bahzad, H. (2019). Deposition of Stainless Steel Thin Films: An Electron Beam Physical Vapour Deposition Approach. *Materials* 12/4.
 - [151] Ogugua, S. N., Ntwaeaborwa, O. M., Swart, H. C. (2020). Latest Development on Pulsed Laser Deposited Thin Films for Advanced Luminescence Applications. *Coatings* 10/11, 1078.
 - [152] Opel, M., Geprägs, S., Althammer, M., Brenninger, T., Gross, R. (2014). Laser molecular beam epitaxy of ZnO thin films and heterostructures. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47/3, 34002.
 - [153] Reddy, B. (2011). *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. IntechOpen, Erscheinungsort nicht ermittelbar.
 - [154] Pierson, H. O. (1999). *Handbook of chemical vapor deposition (CVD). Principles, technology, and applications*, 2. Aufl. Noyes Publ, Norwich, NY.
 - [155] Porter, D. A., Easterling, K. E., Sherif, M. Y. (2022). *Phase transformations in metals and alloys*. CRC Press, Boca Raton, London, New York.
 - [156] Gogol Ganguli. *Chemical vapour deposition of coatings*.
 - [157] Arie, A. A., Lee, J. K. (2013). Electrochemical Properties of P-Doped Silicon Thin Film Anodes of Lithium Ion Batteries. *Materials Science Forum* 737, 80–84.
 - [158] Obratsov, A. N., Tyurnina, A. V., Obratsova, E. A., Zolotukhin, A. A., Liu, B., Chin, K.-C., Wee, A. T. (2008). Raman scattering characterization of CVD graphite films. *Carbon* 46/6, 963–968.
 - [159] Natarajan, C., Fujimoto, H., Tokumitsu, K., Mabuchi, A., Kasuh, T. (2001). Reduction of the irreversible capacity of a graphite anode by the CVD process. *Carbon* 39/9, 1409–1413.
 - [160] Held, T., Hagemeyer, W., Leykam, D., Roth, C. (2025). Understanding degradation mechanisms in spray-coated alternating silicon-carbon thin films as anodes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* 525, 146123.
 - [161] Zheng, M., Xu, X., Wang, X., Lin, H., Hou, C., Khan, M., Zhu, J., Han, S. (2026). Vapor Deposition Engineering for Thin-Film Microbatteries: From Nanoscale Ionics to Interface-Integrated Architectures. *Nano-Micro Lett.* 18/1, 159.
 - [162] Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., Preibisch, S., Rueden, C., Saalfeld, S., Schmid, B., Tinevez, J.-Y., White, D. J., Hartenstein, V., Eliceiri, K., Tomancak, P., Cardona, A. (2012). Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nat Methods* 9/7, 676–682.
 - [163] Wojdyr, M. (2010). Fityk : a general-purpose peak fitting program. *J Appl Crystallogr* 43/5, 1126–1128.
 - [164] Kim, J., Park, S., Hwang, S., Yoon, W.-S. (2022). Principles and Applications of Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Lithium-ion Batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol* 13/1, 19–31.

- [165] Weppner, W., Huggins, R. A. (1977). Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li_3Sb and Li_3Bi . *Journal of Solid State Chemistry* 22/3, 297–308.
- [166] Kaspar, J., Graczyk-Zajac, M., Riedel, R. (2014). Determination of the chemical diffusion coefficient of Li-ions in carbon-rich silicon oxycarbide anodes by electro-analytical methods. *Electrochimica Acta* 115, 665–670.
- [167] Bard, A. J., Faulkner, L. R., White, H. S. (2022). *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*. Wiley, Hoboken, NJ, USA, Chichester, West Sussex, UK.
- [168] Hamann, C. H. (2005). *Elektrochemie*, 4. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim.
- [169] Skoog, D. A., Leary, J. J. (1996). *Instrumentelle Analytik. Grundlagen — Geräte — Anwendungen*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [170] Guo, P., Song, H., Chen, X. (2009). Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* 11/6, 1320–1324.
- [171] Klemeyer, L., Park, H., Huang, J. (2021). Geometry-Dependent Thermal Reduction of Graphene Oxide Solid. *ACS Materials Lett.* 3/5, 511–515.
- [172] Krishna, D. N. G., Philip, J. (2022). Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. *Applied Surface Science Advances* 12, 100332.
- [173] Larkin, P. J. (2011). *Infrared and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation*. Elsevier, Amsterdam.
- [174] Kotsyubynsky, V. O., Boychuk, V. M., Budzulyak, I. M., Rachiy, B. I., Hodlevska, M. A., Kachmar, A. I., Hodlevsky, M. A. (2021). Graphene oxide synthesis using modified Tour method. *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 12/3, 35006.
- [175] Yau, X. H., Low, F. W., Khe, C. S., Lai, C. W., Tiong, S. K., Amin, N. (2020). An investigation of the stirring duration effect on synthesized graphene oxide for dye-sensitized solar cells. *PLOS ONE* 15/2, e0228322.
- [176] Bu, K., Wang, J.-T., Weng, H., Chen, C. (2020). Topological semimetal in an sp^2 – sp^3 hybridized carbon network with nodal rings. *Phys. Rev. B* 101/20, 205104.
- [177] Elomaa, O., Singh, V. K., Iyer, A., Hakala, T. J., Koskinen, J. (2015). Graphene oxide in water lubrication on diamond-like carbon vs. stainless steel high-load contacts. *Diamond and Related Materials* 52, 43–48.
- [178] Alam, S. N., Sharma, N., Kumar, L. (2017). Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*. *Graphene* 06/01, 1–18.
- [179] Jiao, X., Qiu, Y., Zhang, L., Zhang, X. (2017). Comparison of the characteristic properties of reduced graphene oxides synthesized from natural graphites with different graphitization degrees. *RSC Adv.* 7/82, 52337–52344.
- [180] Chen, P., Li, H., Song, S., Weng, X., He, D., Zhao, Y. (2017). Adsorption of dodecylamine hydrochloride on graphene oxide in water. *Results in Physics* 7, 2281–2288.
- [181] Nethravathi, C., Rajamathi, M. (2008). Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon* 46/14, 1994–1998.
- [182] Gong, Y., Li, D., Fu, Q., Pan, C. (2015). Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. *Progress in Natural Science: Materials International* 25/5, 379–385.
- [183] Loeh, M. O., Badaczewski, F., Faber, K., Hintner, S., Bertino, M. F., Mueller, P., Metz, J., Smarsly, B. M. (2016). Analysis of thermally induced changes in the structure of coal tar pitches by an advanced evaluation method of X-ray scattering data. *Carbon* 109, 823–835.

- [184] Çakmak, G., Öztürk, T. (2019). Continuous synthesis of graphite with tunable interlayer distance. *Diamond and Related Materials* 96, 134–139.
- [185] Rozada, R., Paredes, J. I., López, M. J., Villar-Rodil, S., Cabria, I., Alonso, J. A., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D. (2015). From graphene oxide to pristine graphene: revealing the inner workings of the full structural restoration. *Nanoscale* 7/6, 2374–2390.
- [186] Ghosh, S., Zaid, M., Dutta, J., Parvin, M., Martha, S. K. (2024). Soft carbon in non-aqueous rechargeable batteries: a review of its synthesis, carbonization mechanism, characterization, and multifarious applications. *Energy Adv.* 3/6, 1167–1195.
- [187] Collins, J., Gourdin, G., Foster, M., Qu, D. (2015). Carbon surface functionalities and SEI formation during Li intercalation. *Carbon* 92, 193–244.
- [188] Xing, W., Dahn, J. R. (1997). Study of Irreversible Capacities for Li Insertion in Hard and Graphitic Carbons. *J. Electrochem. Soc.* 144/4, 1195–1201.
- [189] Pendashteh, A., Orayech, B., Suhard, H., Jauregui, M., Ajuria, J., Silván, B., Clarke, S., Bonilla, F., Saurel, D. (2022). Boosting the performance of soft carbon negative electrode for high power Na-ion batteries and Li-ion capacitors through a rational strategy of structural and morphological manipulation. *Energy Storage Materials* 46, 417–430.
- [190] Schroeder, M., Winter, M., Passerini, S., Balducci, A. (2013). On the cycling stability of lithium-ion capacitors containing soft carbon as anodic material. *Journal of Power Sources* 238, 388–394.
- [191] Babu, B., Simon, P., Balducci, A. (2020). Fast Charging Materials for High Power Applications. *Advanced Energy Materials* 10/29, 2001128.
- [192] Held, T., Müllner, S., Wölfel, L., Roth, C. (2023). Studying Degradation of Micro- and Nano-Scale Silicon in Si/ Rgo-Anode Materials for Lithium-Ion Batteries – Towards a Fair Comparison. *Meet. Abstr. MA2023-02/2*, 405.
- [193] Katharria, Y. S., Kumar, S., Singh, F., Pivin, J. C., Kanjilal, D. (2006). Synthesis of buried SiC using an energetic ion beam. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39/18, 3969–3973.
- [194] Wilson, P., Vijayan, S., Prabhakaran, K. (2019). Microcellular SiC foams containing in situ grown nanowires for electromagnetic interference shielding. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 80, 401–410.
- [195] Kim, J., Kim, S. Y., Yang, C.-M., Lee, G. W. (2019). Possibility of Recycling SiO_x Particles Collected at Silicon Ingot Production Process as an Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Sci Rep* 9/1, 13313.
- [196] Man, Y., Lin, R. (2020). Well-dispersed double carbon layers coated on Si nanoparticles and the enhanced electrochemical performance for lithium ion batteries. *J Mater Sci: Mater Electron* 31/17, 14912–14920.
- [197] Yang, X., Ma, H., Zhang, G., Li, X. (2019). Silica/Carbon Composites with Controllable Nanostructure from a Facile One-Step Method for Lithium-Ion Batteries Application. *Adv Materials Inter* 6/6, 1801809.
- [198] Hua, W., Vullum, P. E., Hjelseng, K. N.-N., Hamonnet, J., Alonso-Sánchez, P., Zhu, J., Hegedüs, Z., Zuazo, J. R., Cova, F., Svensson, A. M., Blanco, M. V. (2025). Unlocking the Electrochemical Activation of Diatomaceous Earth SiO₂ Anodes for Next-Generation Li-Ion Batteries. *Energy & Environ Materials* 8/6.
- [199] Delpuech, N., Mazouzi, D., Dupré, N., Moreau, P., Cerbelaud, M., Bridel, J. S., Badot, J.-C., Vito, E. de, Guyomard, D., Lestriez, B., Humbert, B. (2014). Critical Role of Silicon Nanoparticles Surface on Lithium Cell Electrochemical Performance Analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR, and BDS Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C* 118/31, 17318–17331.
- [200] Ellerbrock, R., Stein, M., Schaller, J. (2022). Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates and silicic acid species by FTIR. *Sci Rep* 12/1, 11708.

- [201] Lee, S. C., Some, S., Kim, S. W., Kim, S. J., Seo, J., Lee, J., Lee, T., Ahn, J.-H., Choi, H.-J., Jun, S. C. (2015). Efficient Direct Reduction of Graphene Oxide by Silicon Substrate. *Sci Rep* 5/1, 12306.
- [202] Huang, C., Yao, Y., Gong, K., Xu, X., Chen, D., Tong, Y., Lei, P., Zhao, H. (2023). Simultaneously bead-milled and reduced submicron silicon and graphene oxide for lithium storage. *Journal of Power Sources* 585, 233657.
- [203] Davey, W. P. (1925). Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals. *Phys. Rev.* 25/6, 753–761.
- [204] Finegan, D. P., Vamvakeros, A., Cao, L., Tan, C., Heenan, T. M. M., Daemi, S. R., Jacques, S. D. M., Beale, A. M., Di Michiel, M., Smith, K., Brett, D. J. L., Shearing, P. R., Ban, C. (2019). Spatially Resolving Lithiation in Silicon-Graphite Composite Electrodes via in Situ High-Energy X-ray Diffraction Computed Tomography. *Nano letters* 19/6, 3811–3820.
- [205] Iwamura, S., Nishihara, H., Ono, Y., Morito, H., Yamane, H., Nara, H., Osaka, T., Kyotani, T. (2015). Li-rich Li-Si alloy as a lithium-containing negative electrode material towards high energy lithium-ion batteries. *Sci Rep* 5/1, 8085.
- [206] Cloud, J. E., Wang, Y., Li, X., Yoder, T. S., Yang, Y., Yang, Y. (2014). Lithium silicide nanocrystals: synthesis, chemical stability, thermal stability, and carbon encapsulation. *Inorganic chemistry* 53/20, 11289–11297.
- [207] Jantke, D., Bernhard, R., Hanelt, E., Buhrmester, T., Pfeiffer, J., Haufe, S. (2019). Silicon-Dominant Anodes Based on Microscale Silicon Particles under Partial Lithiation with High Capacity and Cycle Stability. *J. Electrochem. Soc.* 166/16, A3881-A3885.
- [208] Kim, G., Yang, M.-J., Lee, S., Shim, J.-H. (2025). Comparison Between Crystalline and Amorphous Silicon as Anodes for Lithium Ion Batteries: Electrochemical Performance from Practical Cells and Lithiation Behavior from Molecular Dynamics Simulations. *Materials* 18/3, 515.
- [209] Gan, C., Ye, X., Zhang, S., Chen, J., Wen, W., Liu, Y., Peng, D.-L., Tang, L., Luo, X. (2021). Current density induced growth of Li₁₅Si₄ alloy in silicon-carbon anodes during first lithiation process. *Journal of Energy Storage* 41, 102930.
- [210] Klein, S., Bärmann, P., Stolz, L., Borzutzki, K., Schmiegel, J.-P., Börner, M., Winter, M., Placke, T., Kasnatscheew, J. (2021). Demonstrating Apparently Inconspicuous but Sensitive Impacts on the Rollover Failure of Lithium-Ion Batteries at a High Voltage. *ACS applied materials & interfaces* 13/48, 57241–57251.
- [211] Chai, L., Wang, X., Bi, C., Su, B., Zhang, C., Li, X., Xue, W. (2023). Lifetime Optimization of Amorphous Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* 6/16, 8388–8396.
- [212] Lee, P.-K., Tan, T., Wang, S., Kang, W., Lee, C.-S., Yu, D. Y. W. (2018). Robust Micron-Sized Silicon Secondary Particles Anchored by Polyimide as High-Capacity, High-Stability Li-Ion Battery Anode. *ACS applied materials & interfaces* 10/40, 34132–34139.
- [213] Ni, C., Xia, C., Liu, W., Xu, W., Shan, Z., Lei, X., Qin, H., Tao, Z. (2024). Effect of Graphene on the Performance of Silicon-Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Materials* 17/3.
- [214] Santos-Gómez, L. d., Cuesta, N., Cameán, I., García-Granda, S., García, A. B., Arenillas, A. (2022). A promising silicon/carbon xerogel composite for high-rate and high-capacity lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* 426, 140790.
- [215] Peng, J., Ji, G., Wang, X. (2024). Cycling performance and failure behavior of lithium-ion battery Silicon-Carbon composite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 956, 118095.
- [216] Yang, Y., Zhang, R., Zhang, Q., Feng, L., Wen, G., Qin, L.-C., Wang, D. (2024). Using Sandwiched Silicon/Reduced Graphene Oxide Composites with Dual Hybridization for Their Stable Lithium Storage Properties. *Molecules (Basel, Switzerland)* 29/10.

- [217] Tao, H., Xiong, L., Zhu, S., Zhang, L., Yang, X. (2017). Porous Si/C/reduced graphene oxide microspheres by spray drying as anode for Li-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 797, 16–22.
- [218] Han, B., Piernas-Muñoz, M. J., Dogan, F., Kubal, J., Trask, S. E., Bloom, I. D., Vaughey, J. T., Key, B. (2019). Probing the Reaction between PVDF and LiPAA vs Li₇Si₃: Investigation of Binder Stability for Si Anodes. *J. Electrochem. Soc.* 166/12, A2396-A2402.
- [219] Yoon, D.-H., Marinaro, M., Axmann, P., Wohlfahrt-Mehrens, M. (2020). Study of the Binder Influence on Expansion/Contraction Behavior of Silicon Alloy Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 167/16, 160537.
- [220] Hays, K. A., Ruther, R. E., Kukay, A. J., Cao, P., Saito, T., Wood, D. L., Li, J. (2018). What makes lithium substituted polyacrylic acid a better binder than polyacrylic acid for silicon-graphite composite anodes? *Journal of Power Sources* 384, 136–144.
- [221] Parikh, P., Sina, M., Banerjee, A., Wang, X., D'Souza, M. S., Doux, J.-M., Wu, E. A., Trieu, O. Y., Gong, Y., Zhou, Q., Snyder, K., Meng, Y. S. (2019). Role of Polyacrylic Acid (PAA) Binder on the Solid Electrolyte Interphase in Silicon Anodes. *Chem. Mater.* 31/7, 2535–2544.
- [222] Piwowarczyk, J., Jędrzejewski, R., Moszyński, D., Kwiatkowski, K., Niemczyk, A., Baranowska, J. (2019). XPS and FTIR Studies of Polytetrafluoroethylene Thin Films Obtained by Physical Methods. *Polymers* 11/10.
- [223] Ruther, R. E., Hays, K. A., An, S. J., Li, J., Wood, D. L., Nanda, J. (2018). Chemical Evolution in Silicon-Graphite Composite Anodes Investigated by Vibrational Spectroscopy. *ACS applied materials & interfaces* 10/22, 18641–18649.
- [224] Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., Roy, C. (2003). Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. *Applied Surface Science* 217/1-4, 181–193.
- [225] Yang, D., Velamakanni, A., Bozoklu, G., Park, S., Stoller, M., Piner, R. D., Stankovich, S., Jung, I., Field, D. A., Ventrice, C. A., Ruoff, R. S. (2009). Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon* 47/1, 145–152.
- [226] Yoon, D., Chung, K. Y., Chang, W., Kim, S. M., Lee, M. J., Lee, Z., Kim, J. (2015). Hydrogen-Enriched Reduced Graphene Oxide with Enhanced Electrochemical Performance in Lithium Ion Batteries. *Chem. Mater.* 27/1, 266–275.
- [227] Jeschull, F., Pham, H. Q., Ghamlouche, A., Thakur, P. K., Trabesinger, S., Maibach, J. (2023). Interphase formation with carboxylic acids as slurry additives for Si electrodes in Li-ion batteries. Part 2: a photoelectron spectroscopy study. *J. Phys. Energy* 5/2, 25002.
- [228] Philippe, B., Dedryvère, R., Allouche, J., Lindgren, F., Gorgoi, M., Rensmo, H., Gonbeau, D., Edström, K. (2012). Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Chem. Mater.* 24/6, 1107–1115.
- [229] Burdette-Trofimov, M. K., Armstrong, B. L., Rogers, A. M., Heroux, L., Doucet, M., Yang, G., Phillip, N. D., Kidder, M. K., Veith, G. M. (2020). Understanding Binder–Silicon Interactions during Slurry Processing. *The Journal of Physical Chemistry C* 124/24, 13479–13494.
- [230] Jiang, S., Hu, B., Sahore, R., Zhang, L., Liu, H., Zhang, L., Lu, W., Zhao, B., Zhang, Z. (2018). Surface-Functionalized Silicon Nanoparticles as Anode Material for Lithium-Ion Battery. *ACS applied materials & interfaces* 10/51, 44924–44931.
- [231] Trask, S. E., Pupek, K. Z., Gilbert, J. A., Klett, M., Polzin, B. J., Jansen, A. N., Abraham, D. P. (2016). Performance of Full Cells Containing Carbonate-Based LiFSI Electrolytes and Silicon-Graphite Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 163/3, A345-A350.
- [232] Li, Y., Zheng, X., Cao, Z., Wang, Y., Wang, Y., Lv, L., Huang, W., Huang, Y., Zheng, H. (2023). Unveiling the mechanisms into Li-trapping induced (ir)reversible capacity loss for silicon anode. *Energy Storage Materials* 55, 660–668.

- [233] Bao, W., Fang, C., Cheng, D., Zhang, Y., Lu, B., Tan, D. H., Shimizu, R., Sreenarayanan, B., Bai, S., Li, W., Zhang, M., Meng, Y. S. (2021). Quantifying lithium loss in amorphous silicon thin-film anodes via titration-gas chromatography. *CR-PHYS-SC* 2/10, 100597.
- [234] Kim, J., Jeong, H., Oh, E., Jang, J., Lee, S. W., Kim, D.-H., Han, S.-D., Kim, J., Yang, J. (2024). Negative Effect of the Calendering Process on the Interphase Formation and Electrochemical Behavior of Reduced Graphene Oxide Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16/41, 56271–56284.
- [235] Obrovac, M. N., Krause, L. J. (2007). Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. *J. Electrochem. Soc.* 154/2, A103.
- [236] Michan, A. L., Leskes, M., Grey, C. P. (2016). Voltage Dependent Solid Electrolyte Interphase Formation in Silicon Electrodes: Monitoring the Formation of Organic Decomposition Products. *Chem. Mater.* 28/1, 385–398.
- [237] Park, J. H., Ku, J., Lim, J. W., Choi, J., Son, I. H. (2016). Adhesive interlayer between active film and current collector for improving the performance of silicon anodes of Li-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 778, 53–56.
- [238] Ding, N., Xu, J., Yao, Y. X., Wegner, G., Fang, X., Chen, C. H., Lieberwirth, I. (2009). Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si. *Solid State Ionics* 180/2-3, 222–225.
- [239] GUO, H., LI, X., ZHANG, X., WANG, H., WANG, Z., PENG, W. (2007). Diffusion coefficient of lithium in artificial graphite, mesocarbon microbeads, and disordered carbon. *New Carbon Materials* 22/1, 7–10.
- [240] Li, C., Shi, T., Li, D., Yoshitake, H., Wang, H. (2016). Effect of surface modification on electrochemical performance of nano-sized Si as an anode material for Li-ion batteries. *RSC Adv.* 6/41, 34715–34723.
- [241] Martín-Yerga, D., Milan, D. C., Xu, X., Fernández-Vidal, J., Whalley, L., Cowan, A. J., Hardwick, L. J., Unwin, P. R. (2022). Dynamics of Solid-Electrolyte Interphase Formation on Silicon Electrodes Revealed by Combinatorial Electrochemical Screening. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 61/34, e202207184.
- [242] Kulova, T. L., Skundin, A. M., Pleskov, Y., Terukov, E. I., Kon'kov, O. I. (2007). Lithium insertion into amorphous silicon thin-film electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600/1, 217–225.
- [243] Wang, Z., Mu, Z., Ma, T., Yan, W., Wu, D., Yang, M., Peng, J., Xia, Y., Shi, S., Chen, L., Li, H., Wu, F. (2024). Soft Carbon-Thiourea with Fast Bulk Diffusion Kinetics for Solid-State Lithium Metal Batteries. *Advanced Materials* 36/8, e2310395.
- [244] Persson, K., Sethuraman, V. A., Hardwick, L. J., Hinuma, Y., Meng, Y. S., van der Ven, A., Srinivasan, V., Kostecki, R., Ceder, G. (2010). Lithium Diffusion in Graphitic Carbon. *The journal of physical chemistry letters* 1/8, 1176–1180.
- [245] Effenberger, H., Zemmann, J. (1979). Verfeinerung der Kristallstruktur des Lithiumkarbonates, Li_2CO_3 . *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 150/1-4, 133–138.
- [246] Saidi, A., Tanguy, A., Fourmeau, M., Molnár, G., Boucherif, A., Machon, D. (2023). Coupling between mechanical stresses and lithium penetration in a lithium ion battery. *Mechanics of Materials* 177, 104532.
- [247] Suo, Y., Yang, H., Jia, Q. (2024). Coupled diffusion-mechanical analysis with dislocation effect in porous spherical electrode. *Solid State Ionics* 404, 116422.
- [248] Peng, J., Ji, G., Wang, X. (2024). Investigating the effects of silicon and carbon components on the thickness evolution and performance degradation of silicon-carbon electrodes through electrochemical dilatometry. *Journal of Power Sources* 608, 234626.
- [249] Dienwiebel, I., Winter, M., Börner, M. (2022). 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. *The Journal of Physical Chemistry C* 126/27, 11016–11025.

-
- [250] Fujiwara, H. (2009). Spectroscopic ellipsometry. Principles and applications. Wiley, Chichester.
 - [251] Yan, C., Su, Z., Zhao, Z., Zhou, Y. (2025). Color stability of the abrasive Si/SiO₂ films. *Ceramics International* 51/6, 7576–7583.
 - [252] Wang, L., Dimitrijević, S., Walker, G., Han, J. S., Iacopi, A., Tanner, P., Hold, L., Zhao, Y., Iacopi, F. (2013). Color Chart for Thin SiC Films Grown on Si Substrates. *MSF* 740-742, 279–282.
 - [253] Mirshafieyan, S. S., Guo, J. (2014). Silicon colors: spectral selective perfect light absorption in single layer silicon films on aluminum surface and its thermal tunability. *Optics express* 22/25, 31545–31554.
 - [254] Panjan, P., Drnovšek, A., Gselman, P., Čekada, M., Panjan, M. (2020). Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques. *Coatings* 10/5, 447.
 - [255] Shuai, J., Zuo, X., Wang, Z., Guo, P., Xu, B., Zhou, J., Wang, A., Ke, P. (2020). Comparative study on crack resistance of TiAlN monolithic and Ti/TiAlN multilayer coatings. *Ceramics International* 46/5, 6672–6681.
 - [256] Kaiser, N. (2002). Review of the fundamentals of thin-film growth. *Applied optics* 41/16, 3053–3060.
 - [257] Mos, Y. M., Vermeulen, A. C., Buisman, C. J. N., Weijma, J. (2018). X-Ray Diffraction of Iron Containing Samples: The Importance of a Suitable Configuration. *Geomicrobiology Journal* 35/6, 511–517.
 - [258] Lee, S., Huang, E.-W., Woo, W., Yoon, C., Chae, H., Yoon, S.-G. (2015). Dynamic Strain Evolution around a Crack Tip under Steady- and Overloaded-Fatigue Conditions. *Metals* 5/4, 2109–2118.
 - [259] Amin, A. M., Ibrahim, M. H. I., Asmawi, R., Mustaffa, N., Hashim, M. Y. (2017). Thermal Debinding and Sintering of water atomised SS316L Metal Injection Moulding Process. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 226/1, 12155.
 - [260] Nelson, D. L., Sandoval, S. E., Pyo, J., Bistri, D., Thomas, T. A., Cavallaro, K. A., Lewis, J. A., Iyer, A. S., Shevchenko, P., Di Leo, C. V., McDowell, M. T. (2024). Fracture Dynamics in Silicon Anode Solid-State Batteries. *ACS Energy Lett.* 9/12, 6085–6095.
 - [261] Chew, H. B., Hou, B., Wang, X., Xia, S. (2014). Cracking mechanisms in lithiated silicon thin film electrodes. *International Journal of Solids and Structures* 51/23-24, 4176–4187.
 - [262] Sethuraman, V. A., Chon, M. J., Shimshak, M., Srinivasan, V., Guduru, P. R. (2010). In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation. *Journal of Power Sources* 195/15, 5062–5066.
 - [263] Schwarz-Selinger, T., Keudell, A. von, Jacob, W. (1999). Plasma chemical vapor deposition of hydrocarbon films: The influence of hydrocarbon source gas on the film properties 86/7, 3988–3996.
 - [264] Demirkan, M. T., Trahey, L., Karabacak, T. (2016). Low-density silicon thin films for lithium-ion battery anodes. *Thin Solid Films* 600, 126–130.
 - [265] Tong, L., Wang, P., Fang, W., Guo, X., Bao, W., Yang, Y., Shen, S., Qiu, F. (2020). Interface Engineering of Silicon/Carbon Thin-Film Anodes for High-Rate Lithium-Ion Batteries. *ACS applied materials & interfaces* 12/26, 29242–29252.
 - [266] Wang, J., Li, S., Zhao, Y., Shi, J., Lv, L., Wang, H., Zhang, Z., Feng, W. (2018). The influence of different Si : C ratios on the electrochemical performance of silicon/carbon layered film anodes for lithium-ion batteries. *RSC advances* 8/12, 6660–6666.
 - [267] G. Towell, Joseph J. Martin (1961). Kinetic data from nonisothermal experiments: Thermal decomposition of ethane, ethylene, and acetylene. *Aiche Journal*.
 - [268] Hogness, T. R., Wilson, T. L., Johnson, W. C. (1936). The Thermal Decomposition of Silane. *J. Am. Chem. Soc.* 58/1, 108–112.
 - [269] Hymes, S., Murarka, S. P., Shepard, C., Lanford, W. A. (1992). Passivation of copper by silicide formation in dilute silane. *Journal of Applied Physics* 71/9, 4623–4625.
 - [270] Schmitt, A. L., Higgins, J. M., Szczech, J. R., Jin, S. (2010). Synthesis and applications of metal silicidenanowires. *J. Mater. Chem.* 20/2, 223–235.

- [271] Mangelinck, D. (2019). Mechanisms of Silicide Formation by Reactive Diffusion in Thin Films. *DF* 21, 1–28.
- [272] Pakuła, D., Marciniec, B., Przekop, R. E. (2023). Direct Synthesis of Silicon Compounds—From the Beginning to Green Chemistry Revolution. *AppliedChem* 3/1, 89–109.
- [273] Stokes, K., Geaney, H., Sheehan, M., Borsa, D., Ryan, K. M. (2019). Copper Silicide Nanowires as Hosts for Amorphous Si Deposition as a Route to Produce High Capacity Lithium-Ion Battery Anodes. *Nano letters* 19/12, 8829–8835.
- [274] Dřínek, V., Dytrych, P., Fajgar, R., Klementová, M., Kupčík, J., Kopeček, J., Svora, P., Koštejn, M., Jandová, V., Soukup, K., Beranek, R. (2024). A robust and high performance copper silicide catalyst for electrochemical CO₂ reduction. *Mater. Adv.* 5/7, 2917–2925.
- [275] McAllister, M. J., Li, J.-L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A. (2007). Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater.* 19/18, 4396–4404.
- [276] Schniepp, H. C., Li, J.-L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., Prud'homme, R. K., Car, R., Saville, D. A., Aksay, I. A. (2006). Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide 110/17, 8535–8539.
- [277] Kwak, W., Kim, R., Lee, J., Park, H., Ha, J., Choi, J. (2025). Chemical Vapor Deposition Carbon Coating of SiO_x Anode for Li-Ion Batteries: Significance of Carbon Precursor Selection and Deposition Temperature. *ACS omega* 10/3, 2553–2560.
- [278] Dickmanns, J. L. S., Bock, M., Poschenrieder, J., Haufe, S., Gasteiger, H. A. (2026). Comparative Analysis of Silicon-Carbon Composite, Graphite, and Microscale Silicon Anodes for Next-Gen Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 173/2, 20505.

IV. Anhang

Entsprechend Tabelle 4 die die Zusammensetzung der verschiedenen untersuchten Materialien hinsichtlich ihrer kohlenstoff-, sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Bindungen sowie die Art dieser jeweiligen Bindungen zeigen sind in Abbildung A 1 die Ergebnisse der XPS-Analyse bezüglich der Kohlenstoff-1s-Anregung sowie die detaillierte Analyse und Interpretation der dekonvoluierten Signale dargestellt.

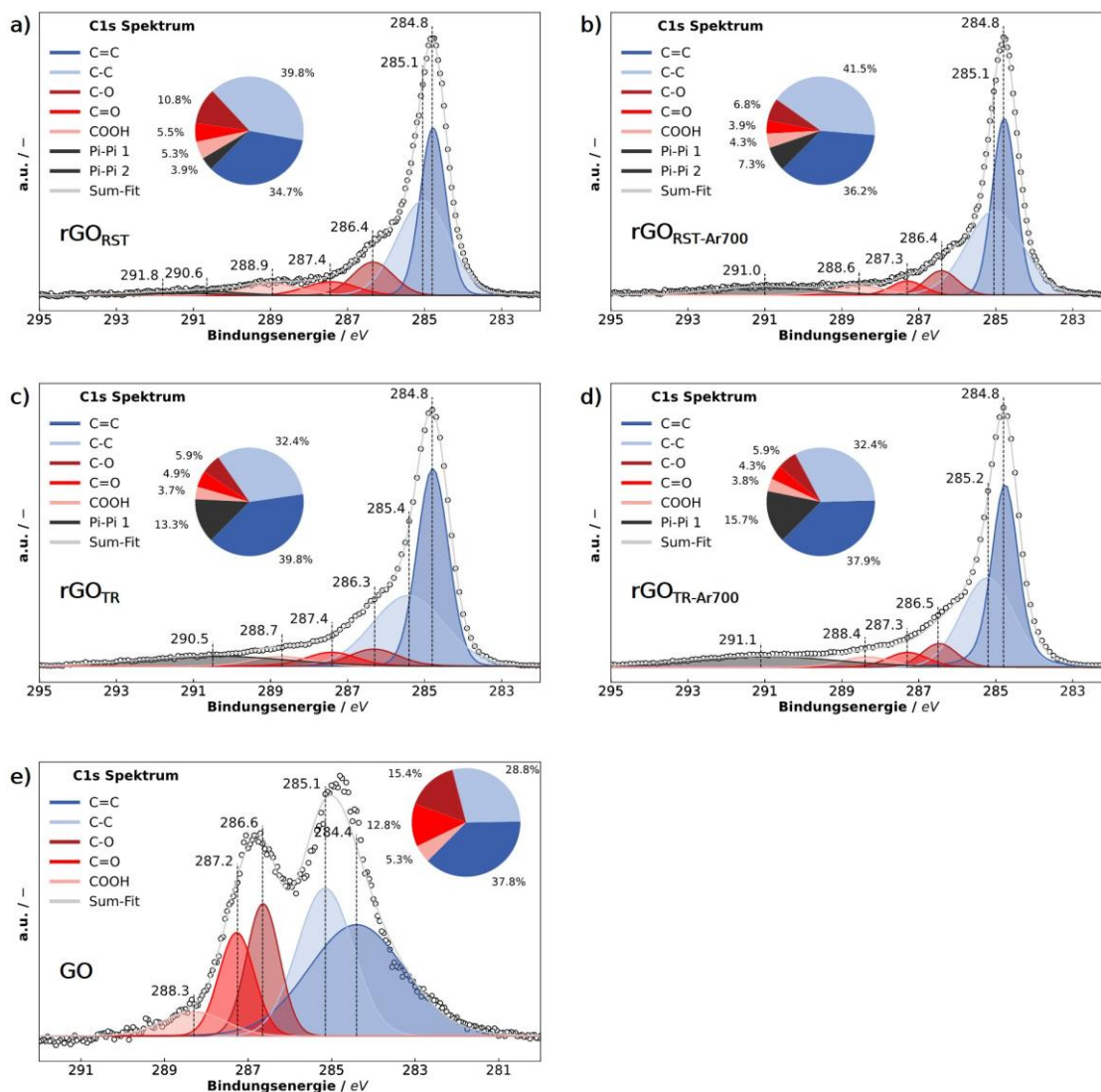


Abbildung A 1: XPS-Daten und Analyse der korrigierten C1s-Anregung von a) rGO_{RST}, b) rGO_{RST}-Ar700, c) rGO_{TR}, d) rGO_{TR}-Ar700 und e) GO. Aufgrund der Auswertemethodik kann das Dezimaltrennzeichen nur als Punkt dargestellt werden.

Um die in Kapitel 5.2 beschriebene homogene Verteilung von rGO und Si in beiden Kompositen zu belegen, sind in Abbildung A 2 die REM- und EDX-Analysen der $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Komposite und in Abbildung A 3 die REM- und EDX-Analysen der nm-Si/rGO -Komposite bei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

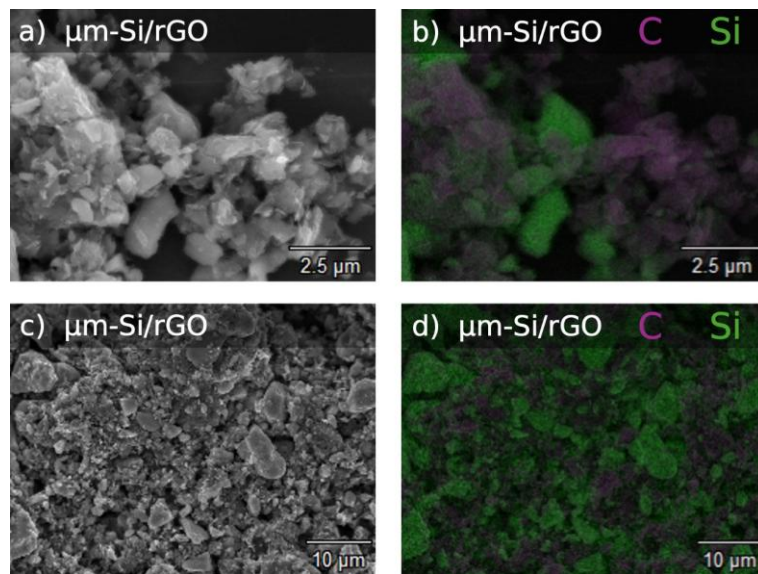


Abbildung A 2: REM-EDX-Analysen der in Kapitel 5.2 behandelten $\mu\text{m-Si/rGO}$ -Komposite dabei sind Kohlenstoff (C) in magenta und Silizium (Si) in grün dargestellt. Alle Analysen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV durchgeführt.

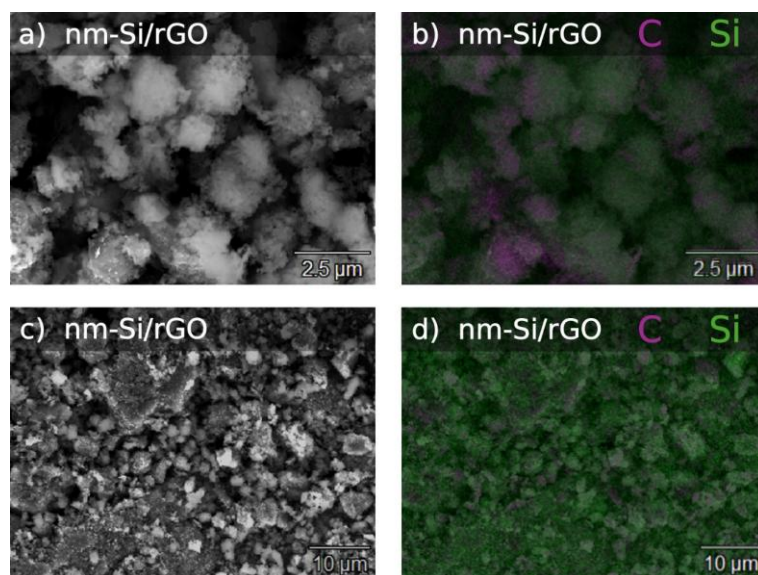


Abbildung A 3: REM-EDX-Analysen der in Kapitel 5.2 behandelten nm-Si/rGO -Komposite dabei sind Kohlenstoff (C) in magenta und Silizium (Si) in grün dargestellt. Alle Analysen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV durchgeführt.

Um die in Zusammenhang mit Abbildung 5.17 c und d getroffenen Annahme, dass Aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit der angewandten XPS-Analyse die ermittelten Bindungstypen der Binderschicht und der Oberfläche der Aktivmaterialien sowie deren Wechselwirkung zugeordnet werden können sind in Abbildung A 4 die Referenzmessungen einer FTIR-ATR-Analyse der reinen Pulver dargestellt.

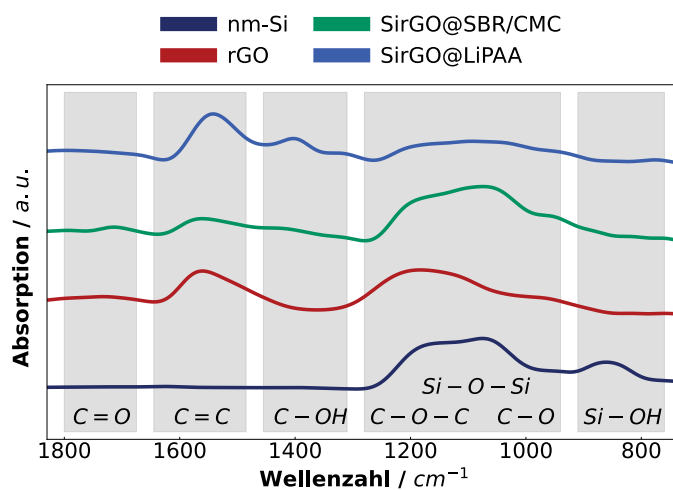


Abbildung A 4: Ergebnisse der ATR-FTIR-Analysen von nm-Si, GO, rGO, SirGO@SBR/CMC und SirGO@LiPAA.

Entsprechend Tabelle 8 die die Zusammensetzung der verschiedenen untersuchten Materialien und Elektrodentypen hinsichtlich ihrer kohlenstoff-, sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Bindungen sowie die Art dieser jeweiligen Bindungen zeigen sind in Abbildung A 5 die Ergebnisse der XPS-Analyse bezüglich der Kohlenstoff-1s-Anregung sowie die detaillierte Analyse und Interpretation des dekonvolvierten Signale dargestellt.

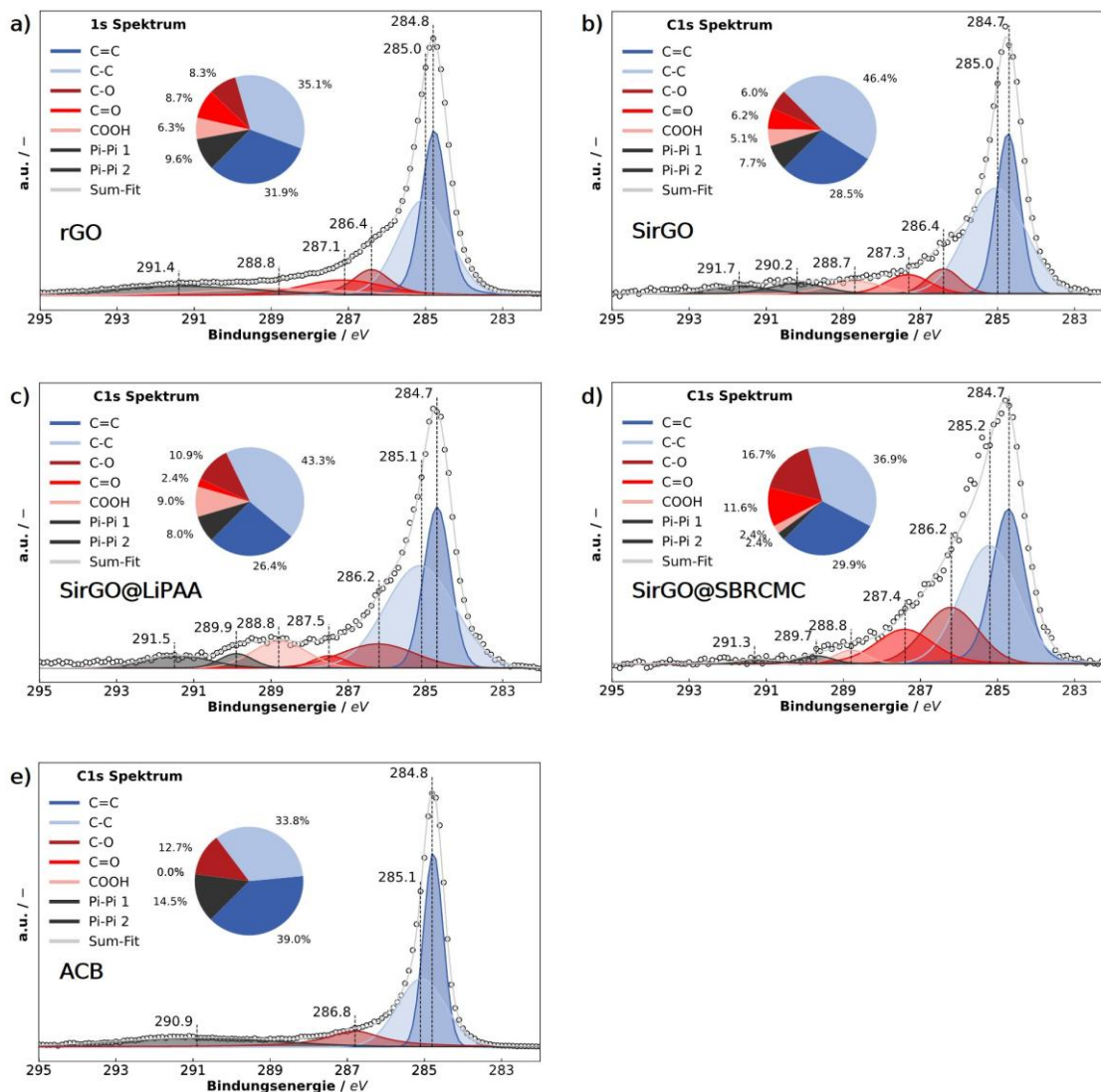


Abbildung A 5: XPS-Daten und Analyse der korrigierten C1s-Anregung von a) rGO_{TR}, b) SirGO, c) rGO@LiPAA d) rGO@SBRCMC und e) ACB. Aufgrund der Auswertemethodik kann das Dezimaltrennzeichen nur als Punkt dargestellt werden.

Entsprechend Tabelle 8 die die Zusammensetzung der verschiedenen untersuchten Materialien und Elektrodentypen hinsichtlich ihrer kohlenstoff-, sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Bindungen sowie die Art dieser jeweiligen Bindungen zeigen sind in Abbildung A 6 die Ergebnisse der XPS-Analyse bezüglich der Silizium-2p-Anregung sowie die detaillierte Analyse und Interpretation des dekonvolvierten Signale dargestellt.

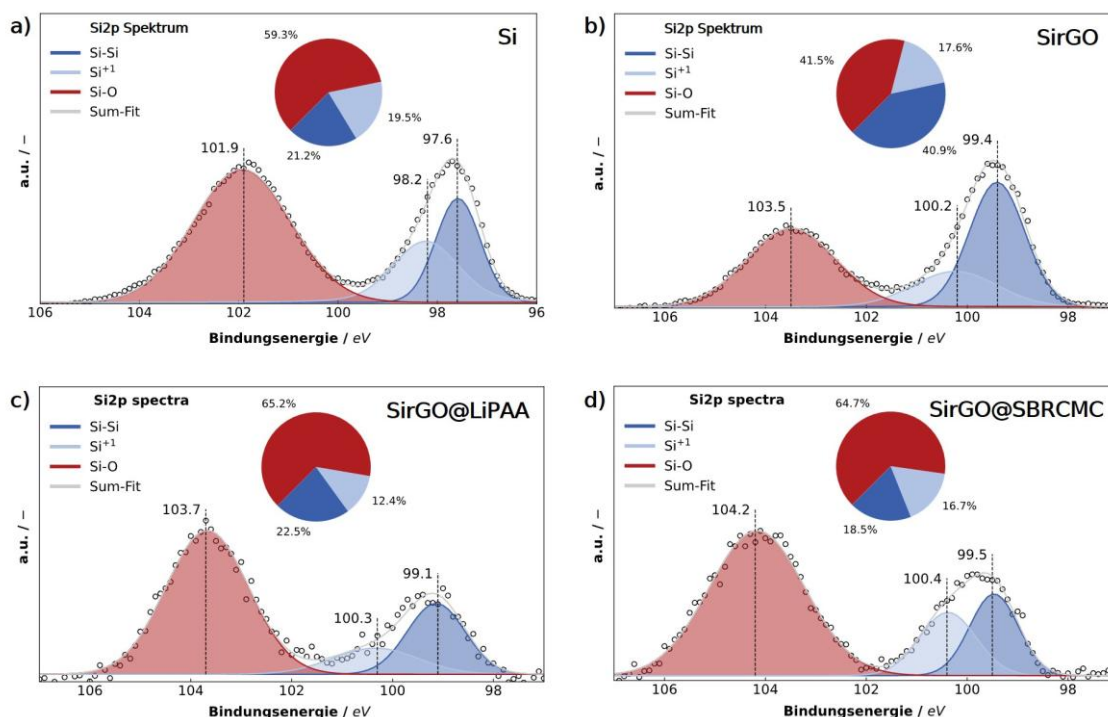


Abbildung A 6: XPS-Daten und Analyse der korrigierten Si2p-Anregung von a) Si, b) SirGO, c) rGO@LiPAA d) rGO@SBRCMC. Aufgrund der Auswertemethodik kann das Dezimaltrennzeichen nur als Punkt dargestellt werden.

In Abbildung A 7 sind die Resultate der in Kapitel 5.4.3 beschriebenen durch C_2H_2 -Abscheidung entstandenen Kohlenstoffdünnschichten auf Kupferfolien unter Variation von Temperatur und Zeit dargestellt. Dabei variieren die Temperaturen zwischen 350 °C, 400 °C und 450 °C, während die Abscheidedauern 2, 3, 5 und 10 min betragen. Diese systematische Anordnung ermöglicht eine vergleichende Analyse des Einflusses beider Parameter auf die makroskopische Beurteilung der Abscheidung. In den Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass sowohl Höhe als auch Dauer der Temperierung einen erheblichen Einfluss auf die Art und Ausprägung der Kohlenstoffabscheidung haben.

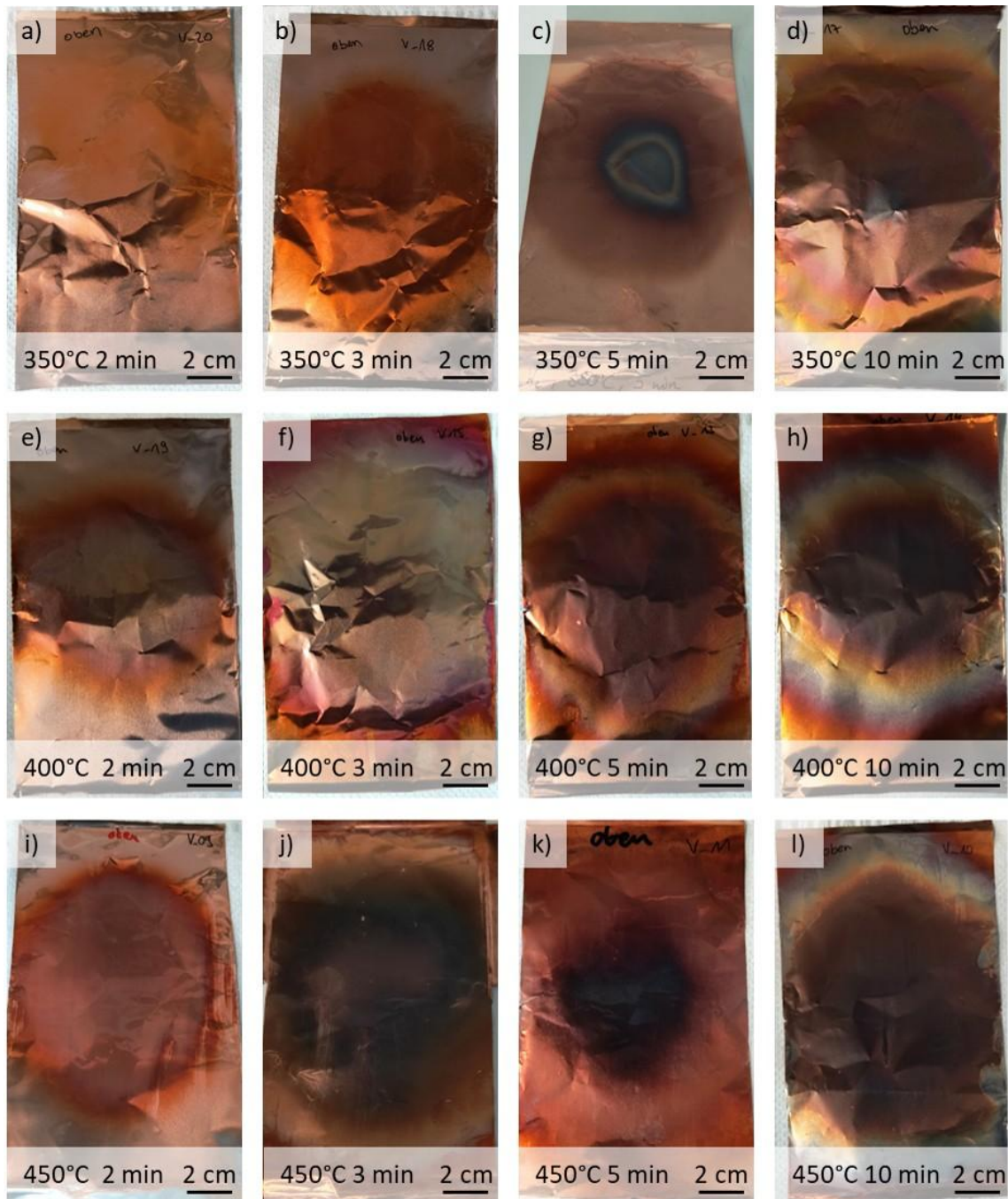


Abbildung A 7: Zusammenfassung der zur Schichtdickenverteilung herangezogenen mit Kohlenstoff beschichteten Cu-Substrate, bei 2 min, 3 min, 5 min und 10 min Abscheidedauer für eine Abscheidetemperatur von a) – d) 350 °C, e) – g) 400 °C, i) – l) 450 °C.

V. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ACB	Acetylen Carbon Black
AK	Aktivkomponente
ALD	Abscheidung einzelner Atomlagen (engl. <i>atomic layer deposition</i>)
a-Si	Amorphes Silizium
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BET	Theorie von Brunauer, Emmet und Teller
C	Kohlenstoff
CB	Carbon Black
CC	Zyklisierung mit konstanter Stromstärke (engl. <i>constant current</i>)
CE	Coulomb-Effizienz
CEI	(engl. <i>Cathode Electrolyte Interphase</i>)
CHNS-O	Organische Elementaranalyse zur Ermittlung der Elementgehalte Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel (mit Berechnung des Sauerstoffgehalts)
CNT	Kohlenstoffnanoröhren (engl. <i>carbon nanotubes</i>)
CV	Zyklisierung mit Konstanter Spannung (engl. <i>constant voltage</i>)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. <i>chemical vapor deposition</i>)
CVI	Chemische Gasphaseninfiltration (engl. <i>chemical vapor infiltration</i>)
DEC	Diethylencarbonat
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMC	Dimethylcarbonat
dq/dU	Differentielle Betrachtung der Kapazitätsänderung pro Spannungsschritt
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FEC	Fluoroethylencarbonat
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. <i>Focused Ion Beam</i>)
FI(C)	Durchflussmesser (mit Regelfunktion) (engl. <i>flow indicator and controller</i>)
FT-IR	Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <i>full width half maximum</i>)
GEIS	Galvanostatische Elektrochemische Impedanzspektroskopie
GITT	Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik
GO	Graphitoxid
GSC	Galvanostatische Zyklisierung (engl. <i>galvanostatic cycling</i>)
HAXPES	Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie
HC	(engl. <i>Hard Carbon</i>)
ICE	Initiale Coulomb-Effizienz
IR-drop	Ohmscher Spannungsabfall
LEDC	Lihtiumethylendicarbonat

LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiBF ₄	Lithiumtetrafluoroborat
LiBOB	Lithiumbisoxalatoborat
LiPAA	Präliithiierte Polyacrylsäure
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
Na-CMC / CMC	Natrium-Carboxymethylcellulose
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OCV	Leerlaufspannung (engl. <i>open circuit voltage</i>)
PA	Polyamid
PAA	Polyacrylsäure
PC	Propylencarbonat
PECVD	Plasmagestützte CVD
PET	Polyethylenterephthalat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. <i>physical vapor deposition</i>)
PVdF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rGO	reduziertes Graphitoxid
rGO _{Ar700g}	rGO _{TR-Ar700} das mittels Kugelmahlen verarbeitet ist
rGO _{RST}	reduziertes Graphitoxid hergestellt mittels Reaktivsprühtrocknung
rGO _{RST-Ar700}	rGO _{RST} mit zweistündiger thermischer Nachbehandlung bei 700 °C in Ar
rGO _{TR}	reduziertes Graphitoxid hergestellt mittels thermischer Reduktion
rGO _{TR-Ar700}	rGO _{TR} mit zweistündiger thermischer Nachbehandlung bei 700 °C in Ar
RST	Reaktivsprühtrocknung
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk (engl. <i>styrene butadiene rubber</i>)
SC	(engl. <i>Soft Carbon</i>)
SEI	(engl. <i>Solid Electrolyte Interphase</i>)
Si	Silizium
nm-Si	Silizium mit nanometer-skaligen Primärpartikeln
µm-Si	Silizium mit mikrometer-skaligen Primärpartikeln
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIC	Temperaturmesser (mit Regelfunktion) (engl. <i>temperature indicator and controller</i>)
TR	Thermische Reduktion
VC	Vinylencarbonat
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-ray diffractometry</i>)

VI. Symbolverzeichnis

Lateinische Schriftzeichen

Abkürzung	Einheit	Bedeutung
a.u.	-	Willkürlichen Einheit (engl. <i>arbitrary unit</i>)
C	Ah oder mAh	Kapazität
C _{delit}	mAh g ⁻¹	Spezifische Delithiierungskapazität
C _{irrev}	mAh g ⁻¹	Spezifische irreversible Kapazität
C _{lit}	mAh g ⁻¹	Spezifische Lithiierungskapazität
C _{theo}	mAh g ⁻¹	Theoretische spezifische Kapazität
C _{Ox}	mol	Konzentration der oxidierten Spezies
C _{Red}	mol	Konzentration der reduzierten Spezies
D	cm ² s ⁻¹	Diffusionskoeffizient
d ₅₀	µm	Mittlere Partikelgröße
(Δ)E	V	Potentialdifferenz
E _A	kJ	Aktivierungsenergie
F	C mol ⁻¹	Faraday-Konstante
(Δ)G	J	Freie Reaktionsenthalpie
(Δ)H	J mol ⁻¹	Reaktionsenthalpie
i	A	Stromstärke
k ₀	-	Häufigkeitsfaktor
l	m	Charakteristische Diffusionslänge
m	g	Masse
M	g mol ⁻¹	Molare Masse
n	mol	Stoffmenge
O	m ²	Oberfläche
P	W	Leistung
Q	C	Elektrische Ladungsmenge
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	Ideale Gaskonstante
R _{CT}	Ω	Ladungstransferwiderstand
R _i	Ω	Innenwiderstand der Zelle
(Δ)S	J K ⁻¹	Reaktionsentropie
T	°C oder K	Temperatur
t	s	Zeit
U	V	Spannung
U ₀	V	Elektrochemische Gleichgewichtsspannung
V	m ³	Volumen
w _{el}	J	Elektrisch umsetzbare Arbeit
z	-	Ladungsträgerzahl
Z _w	Ω	Warburg-Impedanz
Z _{Im}	Ω	Imaginärer Anteil der Impedanz
Z _{Re}	Ω	Realer Anteil der Impedanz

Griechische Schriftzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
δ	-	Materiallithiierung
ϵ_R	-	relativen Permittivität
ζ_c	%	Ausnutzungsgrad der spezifischen Delithiierungskapazität
η_{diff}	V	Diffusionsüberspannung
η_{gesamt}	V	Überspannung
η_{kin}	V	kinetische Überspannung
η_{Ω}	V	ohmsche Überspannung
θ	°	Beugungswinkel
λ	nm	Wellenlänge
σ_{el}	S m ⁻¹	elektrische Leitfähigkeit
τ	s	Verweilzeit
φ_A^{00}	V	Standardpotential der Anode
φ_K^{00}	V	Standardpotential der Kathode
Φ	°	Phasenwinkel
ω	Hz	Frequenz

VII. Verzeichnis eigener Publikationen

Begutachtete Veröffentlichungen

S. Müllner, **T. Held**, A. Schmidt-Rodenkirchen, T. Gerdes, C. Roth, “*Reactive Spray Drying as a One-Step Synthesis Approach towards Si/rGO Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*”, *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, **168**, 120545 (doi: 10.1149/1945-7111/ac429d).

S. Müllner, T. Michlik, M. Reichel, **T. Held**, R. Moos, C. Roth, “Effect of Water-Soluble CMC/SBR Binder Ratios on Si-rGO Composites using μm - and nm-sized Silicon as Anode Material for Lithium-Ion Batteries”, *Batteries*, 2023, **9**, 248 (doi: 10.3390/batteries9050248).

S. Müllner, **T. Held**, T. Tichter, P. Rank, D. Leykam, W. Jian, T. Lunkenbein, T. Gerdes, C. Roth, “*Impact of Functional Groups in Reduced Graphene Oxide Matrices for High Energy Anodes in Lithium-Ion Batteries*”, *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, **170**, 070523 (doi: 10.1149/1945-7111/ace70a).

T. Held, W. Hagemeyer, D. Leykam, C. Roth, “*Understanding degradation mechanisms in spray-coated alternating silicon-carbon thin films as anodes for lithium-ion batteries*”, *Electrochimica Acta*, 2025, **525**, 146123 (doi: 10.1016/j.electacta.2025.146123)

Tagungsbeiträge

S. Müllner, **T. Held**, A. Schmidt-Rodenkirchen, T. Gerdes, C. Roth, “*Novel Synthesis of Si/rGO Anode Materials for Lithium-Ion Batteries via Reactive Spray Drying*”, 240th ECS Meeting, 2021.

T. Held, S. Müllner, K. Stellmacher, C. Roth, “*Micro- and Nano-scale Silicon in Si/C-Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*”, *Electrochemistry*, 2022.

T. Held, S. Müllner, C. Roth, “*Electrochemical Impact of Functional Groups in Reduced Graphene Oxide for Lithium-Ion Batteries*”, 13th aabc Europe, 2023.

T. Held, S. Müllner, L. Wölfel, C. Roth, “*Studying Degradation of Micro- and Nano-Scale Silicon in Si/rGO-Anode Materials for Lithium-Ion Batteries – Towards a Fair Comparison*”, 244th ECS Meeting, 2023.

W. Hagemeyer, **T. Held**, C. Roth, “*Alternating Si/C Thin-Films as Model Anode Material for Lithium-Ion Batteries*”, 244th ECS Meeting, 2023.

T. Held, W. Hagemeyer, C. Roth, “*A Spectroscopic Study on Alternating Si-rGO Thin-Films for Lithium-Ion Batteries*”, 14th aabc Europe, 2024.

W. Hagemeyer, **T. Held**, C. Roth, “*Spray Coating of Silicon-Rich Thin Film Anodes for Lithium-Ion Batteries*”, 14th aabc Europe, 2024.

J. Küffner, **T. Held**, W. Hagemeyer, C. Roth, “*Reduced Graphene Oxide Synthesized via Reactive Spray-Drying as Anode for Sodium-Ion Batteries*”, 14th aabc Europe, 2024.

T. Held, W. Hagemeyer, D. Leykam, C. Roth, “*Spray-Coated Alternating Silicon-rGO Thin Films as Anodes for Lithium-Ion Batteries*”, 15th aabc Europe, 2025.

T. Held, W. Hagemeyer, D. Leykam, C. Roth, “*Degradation Mechanisms in Spray-coated Alternating Silicon-Carbon Thin Film Anodes for Lithium-Ion Batteries*”, 76th Annual Meeting of the ISE, 2025.