

Si-basierte Anoden für Hochenergieanwendungen / HighSafeII

Cell Design and Performance

Motivation

- ❖ Silizium ist ein vielversprechender Kandidat für den Ersatz von konventionellem Graphit als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien (LIBs)

	Pros ^[1-3]	Cons ^[1, 4-6]
Si-basierte Anoden	Höhere Energiedichte von Silizium (bis zu 10 Mal) im Vergleich zu Graphit	Mehr mögliche Nebenreaktionen
	Konventionelles Betriebsspannungsfenster	Kontinuierliches SEI-Wachstum
	Möglichkeit der Legierung von bis zu 4,4 Lithiumatomen pro Siliziumatom	Hohe Volumenänderung während des Betriebs
	Häufigkeit von Silizium → Günstig	Mehr Kapazitätsverlust

➔ **Aktuelle Lösung:** Silizium-Graphit Komposite mit immer höheren Si-Anteilen

Methodik

- ❖ Untersuchung verschiedener **Siliziumanteile zwischen 0 und 20 Gew.-%**
- ❖ In-situ-Dilatometer: **Untersuchung der Dickenänderung** und elektrochemischen Leistung
- ❖ **Vergleich des elektrochemischen Verhaltens** mit Knopfzellmessungen

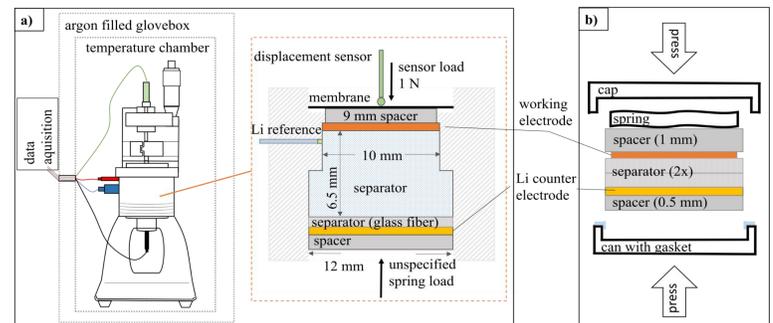


Abbildung 1. Schematische Abbildungen eines a) ECD-3-Nano Dilatometers platziert in einer Klimakammer innerhalb einer Glovebox und b) eines Knopfzellaufbaus^[7]

Ergebnisse

- ❖ Die Coulomb-Effizienz stabilisiert sich nach initialen Zyklen (a)
- ❖ Erhöhung des Si-Anteils → größere Unterschiede zwischen gemessenen und theoretischen Kapazitäten → Kapazitätsverluste abhängig von Si-Anteil (b)
- ❖ Linearer Zusammenhang zwischen Kapazitätsverlust und Si-Anteil (c)

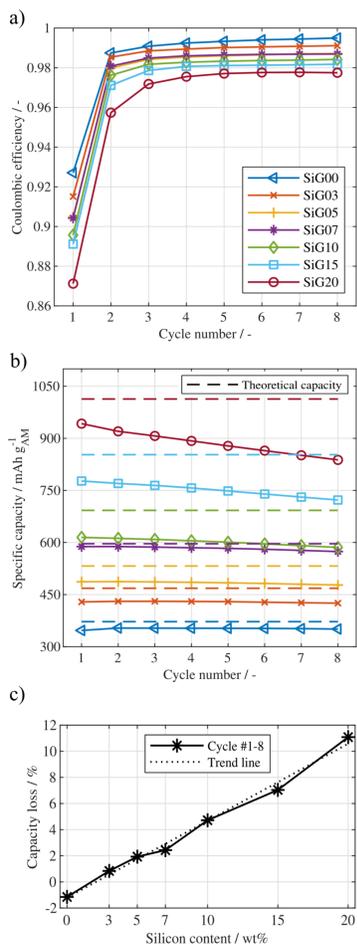


Abbildung 2. a) Kapazitätsverlust aus Knopfzellmessungen für verschiedene Zyklenzahlen und Si-Anteile, b) Entladekapazitäten der Knopfzellmessungen gegenüber theoretischen Literaturwerten, und c) relative Kapazitätsverluste abhängig von Si-Anteil^[7]

- ❖ Relative Dickenänderung nimmt mit Si-Anteil zu
- ❖ Nachweis der SEI-Schicht (engl. Solid Electrolyte Interface) während des ersten Zyklus (Formation Cycles)
- ❖ In den Folgezyklen (Post-Formation Cycles) bleibt die relative Dickenänderung beinahe konstant
- ❖ Die Kapazitätsverluste steigen mit Si-Anteil, weil:
 - Neubildung von SEI-Schicht an aufgebrochener Aktivmaterialoberfläche
 - Widerstandzunahme in der Zelle
 - Unerwünschte Überspannungen verschlechtern die Zellstabilität und -leistung

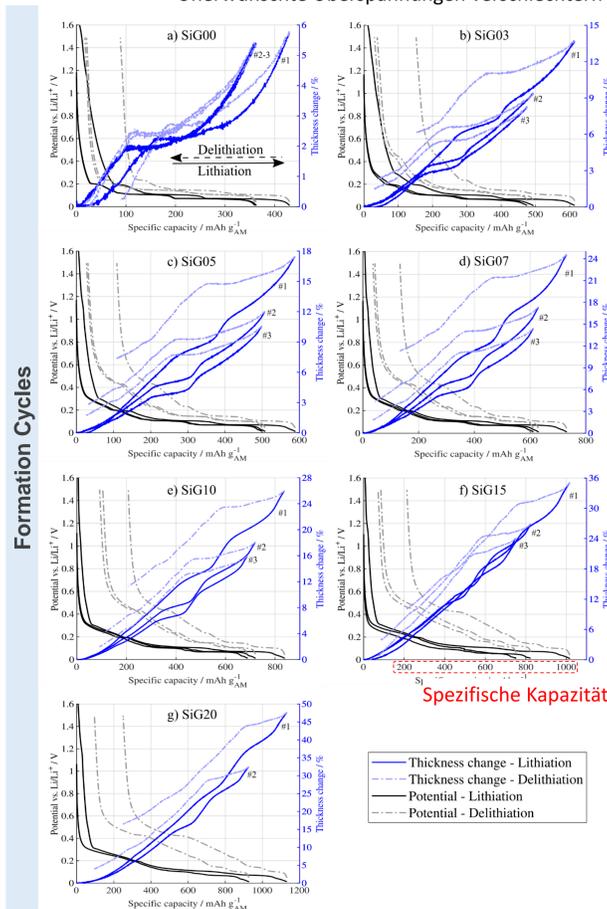


Abbildung 3. Ergebnisse der Dilatometermessungen der ersten Zyklen (Formation Cycles) gezeigt für: a) SiG00, b) SiG03, c) SiG05, d) SiG07, e) SiG10, f) SiG15 und g) SiG20^[7]

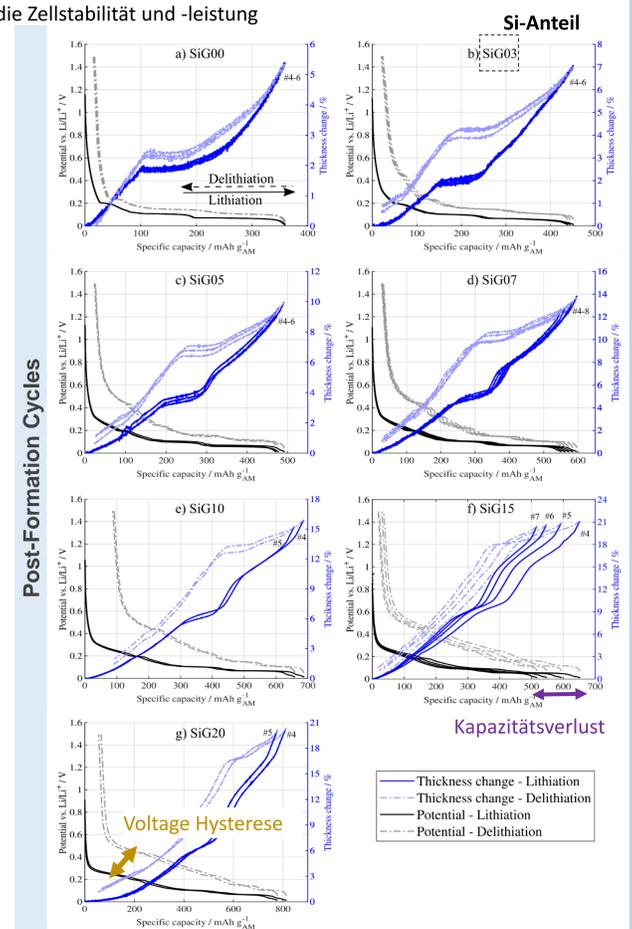


Abbildung 4. Ergebnisse der Dilatometermessungen der Folgezyklen (Post-Formation Cycles) gezeigt für: a) SiG00, b) SiG03, c) SiG05, d) SiG07, e) SiG10, f) SiG15, und g) SiG20^[7]

Si-Anteil ↑
Spezifische Kapazität ↑
Kapazitätsverlust ↑
Voltage Hysterese ↑

Erkenntnisse / Ausblick

- ❖ Höhere Si-Anteile führen zu höheren spezifischen Kapazitäten, aber erhöhen den Kapazitätsverlust pro Zyklus
- ❖ Die Dickenänderung ist in den ersten Zyklen besonders ausgeprägt, aber stabilisiert sich in den Folgezyklen für alle Si-Anteile
- ❖ Silizium lithiiert hauptsächlich vor Graphit, und delithiiert nach Graphit
- ❖ Zukünftige Untersuchungen sollen den Zusammenhang zwischen Elektrodendicke, Porosität und Volumenänderung erarbeiten

Quellen:

- [1] M. Ashuri et al. "Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter." Journal of The Royal Society of Chemistry (2016).
- [2] J. R. Szczech et al. Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes. Energy Environ. Sci (2011).
- [3] H. Jung et al. Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries. Journal of Power Sources (2003).
- [4] R. Kumar et al. In Situ and Operando Investigations of Failure Mechanisms of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Electrodes. Journal of ACS Energy Lett (2016).
- [5] S. Chae et al. Confronting Issues of the Practical Implementation of Si Anode in High-Energy Lithium-Ion Batteries. Journal of Joule (2017).
- [6] H. Wu et al. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. Journal of Nano Today (2012).
- [7] E. Moysarri et al. The Role of Silicon in Silicon-Graphite Composite Electrodes Regarding Specific Capacity, Cycle Stability, and Expansion. Journal of ECS (2021).