

Aprotische Medien zur elektrochemischen
Abscheidung von Silicium als neuartiges
Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Technischen Universität Ilmenau

vorgelegt von

B. Sc. Steffen Link

aus Motten

Ilmenau, Oktober 2020

Eingereicht bei der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am

02. Oktober 2020

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: **Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. Andreas Bund**
Technische Universität Ilmenau
2. Gutachter: **Univ.-Prof. Dr. Tobias Hertel**
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
3. Gutachter: **apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Uwe Ritter**
Technische Universität Ilmenau

Prüfer im Rahmen des Promotionskolloquiums:

Vorsitz: **Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Rock**
Technische Universität Ilmenau

die genannten Herren Gutachter, sowie

**Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. mult. Prof. h. c. mult.
Peter Scharff**
Technische Universität Ilmenau

Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. Svetlozar Ivanov
Technische Universität Ilmenau

Datum der wissenschaftlichen Aussprache

31. März 2021

Kurzfassung

Die elektrochemische Abscheidung von Silicium ist eine aussichtsreiche Alternative zu den derzeitigen energieintensiven Herstellungsverfahren. Bisher ist der Reduktionsprozess jedoch kaum verstanden und die Schichten weisen starke Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungen auf. Für den Einsatz als hochkapazitive Anoden in Lithium-Ionen-Batterien ist deshalb die Anpassung der Schichteigenschaften und chemischen Zusammensetzung erforderlich. Diese Parameter werden durch das verwendete Substrat, die Stabilität des Elektrolyten und dem angelegten Potential beeinflusst. Daher wird in dieser Arbeit die Reduktion von SiCl_4 in diversen aprotischen Medien, u. a. 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([BMP][TFSI]) und Sulfolan (SL), untersucht. Als Hauptanalysewerkzeug dient dabei die elektrochemische Quarzkristallmikrowaage mit Dissipationsüberwachung. Die morphologische und chemische Charakterisierung erfolgt mittels Rasterelektronenmikroskopie bzw. Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Die Ergebnisse zeigen unabhängig von Substrat und Potential eine starke Zersetzung von [BMP][TFSI] während der Abscheidung. Die Menge an $\text{Si}(0)$ unterscheidet sich jedoch auf den einzelnen Substraten und reicht von 18,1 at.% (Glaskohlenstoff – GC) bis 7,5 at.% (Ni). Im Gegensatz dazu wird die Reduktion von SiCl_4 auf den Metallelektroden in SL bei niedrigen Potentialen kaum durch die Nebenreaktionen beeinträchtigt, wodurch doppelt so hohe Anteile an $\text{Si}(0)$ in den Schichten erreicht werden. Auf GC verhindert die Zersetzung von SL eine erfolgreiche Abscheidung von Si. In beiden Elektrolyten nehmen Rauheit und Viskoelastizität des Si mit zunehmender Abscheidezeit ($t > 1 \text{ h}$) zu. Das (De-)Lithiierungsverhalten der Schichten wird mittels galvanostatischer Zyklisierung in EC/DMC (1:1, v/v) – LiPF_6 Elektrolyten bei verschiedenen spezifischen Strömen untersucht. Die Daten zeigen eine schnelle Abnahme der Kapazität aufgrund der hohen Volumenexpansion während der Legierungsbildung. Durch Verwendung eines porösen Kupfer-Stromabnehmers konnten die Zyklenstabilität, Ratenfähigkeit und Coulomb-Effizienz von aus SL abgeschiedenem Si jedoch deutlich verbessert werden. Selbst nach 1200 Zyklen besitzt das Material noch eine Kapazität von ca. $1,5 \text{ Ah g}^{-1}$. Darüber hinaus konnten keine Risse in der Schicht festgestellt werden, was die hohe Stabilität der Elektrode belegt.

Abstract

The electrodeposition of silicon is a promising alternative to the current highly energy consuming production methods. However, the reduction process is barely understood, and the deposits are contaminated with carbon and oxygen. For the application of this material as high-capacity anodes in lithium-ion batteries, the precise adjustment of the layer properties and chemical composition is required. These parameters are influenced by the used substrate, the stability of the electrolyte and the applied potential. Therefore, this work investigates the reduction of SiCl_4 in different aprotic media (i.e. 1-butyl-1-methyl bis(trifluoromethylsulfonyl)imide – [BMP][TFSI], and sulfolane – SL) using the electrochemical quartz crystal microbalance with dissipation monitoring as main analytical tool for the deposition process. The morphological and chemical characterization is accomplished by scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. The results show a strong decomposition of [BMP][TFSI] during the electroreduction of SiCl_4 independent of the substrate and applied potential. However, the amount of elemental Si differentiates on the single substrates from high at glassy carbon (18.1 at.%) to low at nickel (7.5 at.%). In contrast, the deposition at the metallic electrodes in SL is less impaired by the side reactions at low potentials. XPS analyses reveal double the amount of Si(0) in the layers compared to those from [BMP][TFSI]. On the contrary, on glassy carbon a successful reduction is prevented by the decomposition of SL. In both electrolytes, the roughness and viscoelasticity of Si increase with increasing deposition time ($t > 1$ h). The lithiation and delithiation behavior of the Si deposits in EC/DMC (1:1, v/v) – LiPF_6 electrolyte is investigated by galvanostatic cycling at different specific currents. The data display a fast degradation in capacity due to the high volume expansion during lithiation. By using a porous copper current collector, the cycling stability, rate capability and coulombic efficiency of Si obtained from SL could be clearly improved. Even after 1200 cycles the anode still has a capacity of about 1.5 Ah g^{-1} . In addition, no cracks could be detected in the active material after cycling, confirming the high stability of this electrode.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	ix
Symbol- und Konstantenverzeichnis	xi
1 Motivation und Zielsetzung	1
2 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1 Herstellung von Silicium	5
2.1.1 Industrielle und physikalisch-chemische Verfahren	5
2.1.2 Elektrochemische Abscheidung	6
2.2 Elektrokristallisation	9
2.3 Recycling von ionischen Flüssigkeiten	14
2.4 Lithium-Ionen-Batterien	16
2.4.1 Allgemeiner Aufbau und Funktion	16
2.4.2 Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien	21
3 Experimentalteil	27
3.1 Elektroden- und Elektrolytpräparation	27
3.1.1 Referenzelektroden	27
3.1.2 Arbeits- und Gegenelektroden	29
3.1.3 Elektrolyte und Zellaufbau	30
3.2 Elektrochemische Abscheidung von Silicium	31
3.2.1 Grundlagen der Voltammetrie	31
3.2.2 Grundlagen der Quarzkristallmikrowaage	33
3.2.3 Durchführung der Experimente	37
3.3 Recycling von [BMP][TFSI] Elektrolyten	37
3.4 Chemische und morphologische Analyse	38
3.5 Elektrochemische Charakterisierung der Siliciumkomposite	39
3.5.1 Swagelok- und Knopfzellerfertigung	39
3.5.2 Zellcharakterisierung	40
4 Auswertung und Diskussion	43
4.1 Kalibrierung der Referenzelektroden	43
4.2 Nukleation von Silicium aus [BMP][TFSI]	45
4.3 Elektrochemische Abscheidung von Silicium	51
4.3.1 Untersuchung der Abscheidung in [BMP][TFSI]	51
4.3.2 Untersuchung der Abscheidung in Propylencarbonat	56

4.3.3	Untersuchung der Abscheidung in Sulfolan	57
4.4	Chemische Analyse der Siliciumkompositschichten	64
4.4.1	XPS-Analyse der Schichten aus [BMP][TFSI]	65
4.4.2	XPS-Analyse der Schichten aus Sulfolan	68
4.5	Morphologische Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten	71
4.6	Recycling von [BMP][TFSI]	75
4.7	Elektrochemische Charakterisierung der Siliciumkompositschichten	77
4.7.1	Voltammetrische Untersuchungen	78
4.7.2	Galvanostatische Zyklisierungen	81
4.7.3	Strukturelle Charakterisierung der Anoden nach der Zyklisierung	91
5	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Literaturverzeichnis	I
	Anhang	XVII
	Abbildungsverzeichnis	XXXVII
	Tabellenverzeichnis	XLIII
	Publikationsliste	XLVI
	Danksagung	XLVII
	Erklärung	XLIX

Abkürzungsverzeichnis

AE	Arbeitselektrode
[BMP][TFSI]	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
CE	Gegenelektrode (engl. <i>counter electrode</i>)
CI	Engl. <i>current interrupt</i>
CV	Zyklovoltammetrie (engl. <i>cyclic voltammetry</i>)
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
EQCM	Elektrochemische Quarzkristallmikrowaage (engl. <i>electrochemical quartz crystal microbalance</i>)
fc	Ferrocen
FEC	Fluorethylencarbonat (IUPAC: <i>4-Fluoro-1,3-dioxolan-2-on</i>)
GC	Glaskohlenstoff (engl. <i>glassy carbon</i>)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>)
HTMS	Hochtemperatursalzschnmelze (engl. <i>high temperature molten salt</i>)
IL	Ionische Flüssigkeit (engl. <i>ionic liquid</i>)
KFT	Karl-Fischer-Titration
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LSV	Linear Sweep Voltammetrie (engl. <i>linear sweep voltammetry</i>)
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
PC	Propylencarbonat
pCu	Poröses Kupfer
PTFE	Polytetrafluorethylen (Handelsname <i>Teflon™</i>)
QCM	Quarzkristallmikrowaage (engl. <i>quartz crystal microbalance</i>)
QRE	Quasi-Referenzelektrode (engl. <i>quasi-reference electrode</i>)
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop

RT	Raumtemperatur
SEI	Feststoff-Elektrolyt-Grenzschicht (engl. <i>solid electrolyte interface</i>)
SL	Sulfolan (IUPAC: <i>Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid</i>)
TBACl	Tetrabutylammoniumchlorid
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

Symbol- und Konstantenverzeichnis

A	Nukleationsfrequenz
A_O	Oberfläche
C	Kapazität
C_{SB}	Sauerbreykonstante, Schichtwägemempfindlichkeit (226,01 Hz cm ² μg ⁻¹ für einen 10 MHz Quarz, AT-Schnitt)
c	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
E	Potential
E^0	Standardpotential
E_{EL}	Elektrochemisches Stabilitätsfenster des Elektrolyten
E_{fc}	Redoxpotential von Ferrocen
E_{OC}	Leerlaufspannung
$E_{P(Ox/Red)}$	Peakpotential der Oxidation/Reduktion
F	Faradaykonstante [96485,332 As mol ⁻¹]
f	Frequenz des beladenen Quarzkristalls
f_0	Frequenz des unbeladenen Quarzkristalls
$f_{0,1}$	fundamentale Resonanzfrequenz des unbeladenen Quarzkristalls
Δf^*	komplexe Frequenzänderung
I	Strom
I_{ads}	Strom des Adsorptionsprozesses
I_{max}	Maximalstrom
I_P	Peakstrom
i	$\sqrt{-1}$
k	$\sqrt{8\pi cM/\rho}$
k'	$\frac{4}{3}\sqrt{8\pi cM/\rho}$
L	vertikale Ausdehnung der Schichtraugigkeit
M	molare Masse
M_S	scheinbare molare Masse (QCM)
m	Masse

N	Zahldichte der wachsenden Keime
N_0	Zahldichte der aktiven Zentren für die Nukleation
n	freier Parameter zur Modifikation von Gleichung 4.2.1
p	Parameter zur Bestimmung des Nukleationsmodus (Gl. 2.2.11)
Q	geflossene Ladung
q_{ads}	geflossene Ladung während des Adsorptionsprozesses
R	universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_U	unkompensierter Elektrolytwiderstand
$r_d(t)$	Radius eines Diffusionszylinders
T	Temperatur
t	Zeit
t_{max}	Zeitpunkt des Maximalstroms I_{max}
u	Unsicherheit (Fehlerfortpflanzung, Kap. VIII im Anhang)
w	Dämpfung des beladenen Quarzkristalls
w_0	Dämpfung des unbeladenen Quarzkristalls
$Z_{M,Q}$	mechanische Impedanz des Quarzkristalls ($8,849 \cdot 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1} - 10 \text{ MHz}$, AT-Schnitt)
Z_M^*	mechanische Impedanz des abgeschiedenen Materials
z	Anzahl der übertragenen Elektronen
α	Parameter zur Bestimmung des Nukleationsmodus (Gl. 2.2.17)
β	Transferkoeffizient
γ	von der Wachstumskontrolle, Keimgeometrie und dem Nukleationsmodus abhängiger Parameter (Gl. 2.2.11)
δ	Abklinglänge der Scherwelle
ϵ	Permittivität
ζ	Permeabilitätslänge (horizontale Ausdehnung der Schichtraugigkeit)
η	Überspannung
η_{dyn}	dynamische Viskosität
$\mu_{a/c}$	chemische Potentiale der Anode bzw. Kathode
μ_Q	Schermodul des Quarzkristalls ($2,957 \cdot 10^{10} \text{ N m}^{-2}$)
ν	Vorschubgeschwindigkeit
ρ	Dichte
ρ_Q	Dichte des Quarzkristalls (2648 kg m^{-3})

1 Motivation und Zielsetzung

Reines Silicium ist aufgrund seiner besonderen physikalischen Eigenschaften ein unverzichtbarer Bestandteil in der Photovoltaik- und Halbleitertechnologie [1, 2]. Daneben findet es Anwendung als Legierungs- und Reduktionsmittel in der Stahl- und Aluminiumindustrie [3]. Mit einem Massenanteil von 25,8 % ist Silicium das zweithäufigste Element in der Erdkruste, damit praktisch unerschöpflich, und zeichnet sich durch eine kaum nennenswerte Toxizität für Mensch und Umwelt aus [4]. In der Natur kommt es hauptsächlich als Quarzsand oder in Silicaten vor, wodurch die Herstellung des Reinelements komplex und energieaufwendig ist. So werden bei den industriellen Prozessen bereits im ersten Schritt, der carbothermischen Reduktion von Siliciumdioxid, pro Tonne Si bis zu 13 MWh elektrische Energie benötigt. Zudem entstehen große Mengen an toxischem Kohlenstoffmonoxid [3, 5]. Andere Herstellungsprozesse nutzen die physikalische oder chemische Gasphasenabscheidung, welche aufgrund der notwendigen Edukte und des hohen benötigten Vakuums allerdings nur mit sehr komplexem und teurem Equipment durchgeführt werden können. Hinzukommt, dass sie meist nur auf flächenmäßig kleine Proben beschränkt sind [6–8]. Eine kostengünstigere und umweltfreundlichere Alternative, besonders im Vergleich zur Gasphasenabscheidung, bieten dagegen elektrochemische Methoden. Ihre Vorteile bestehen darin, die Eigenschaften und Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten durch Variation der elektrochemischen Parameter und des Elektrolyten den jeweiligen Anforderungen anzupassen (Kap. 2.1.2). Außerdem ist es möglich, verschiedene Materialien und komplexe Geometrien mit Silicium zu beschichten, und im Fall von Lithium-Ionen-Batterien auf elektrochemisch inaktive Bindemittel zur Elektrodenherstellung zu verzichten [9]. Das negative Standardpotential und die hohe Reaktivität von Si gegenüber Sauerstoff und Wasser setzen jedoch eine Abscheidung aus aprotischen Medien unter Inertatmosphäre voraus. Die Forschung zu diesem Thema hat bisher gezeigt, dass es zwar möglich ist, Silicium aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln abzuscheiden, allerdings waren die Beschichtungen stark mit Kohlenstoff und Sauerstoff verunreinigt. Ein tieferes Verständnis der ablaufenden elektrochemischen Prozesse sowie der Einfluss des Substrats und des Elektrolyten zur Steuerung der Zusammensetzung und Morphologie der Siliciumschichten ist so gut wie nicht vorhanden. Daher bilden ebendiese Analysen den Fokus der vorliegenden Arbeit, wobei sich auf anwendungsrelevante Substrattypen, wie Kupfer oder Nickel für Batterien und Glaskohlenstoff für Sensorapplikationen, beschränkt wird (Kap. 4.2 – 4.5).

Als Elektrolyte eignen sich vor allem ionische Flüssigkeiten (ILs) aufgrund ihres hohen elektrochemischen Stabilitätsfensters, dem geringen Dampfdruck und der meist niedrigen Toxizität. Die schwere Entflammbarkeit im Gegensatz zu herkömmlichen organischen Lösungsmitteln erhöht dazu die Sicherheit bei ihrer Anwendung in verschiedenen Bereichen der Elektrochemie [10]. Allerdings beschränken die hohen Kosten den großtechnischen Einsatz und machen Methoden zur

Aufarbeitung verwendeter Elektrolytlösungen notwendig (Kap. 2.3 und 4.6). Sulfolan (SL) weist ähnliche Vorteile wie die ILs auf. Es kann daher ebenfalls bei Prozessen, die sonst durch die hohe Reaktivität der konventionellen organischen Medien beeinträchtigt werden, zum Einsatz kommen [11]. Der zusätzlich sehr niedrige Preis im Vergleich zu ILs machen es zu einem aussichtsreichen Elektrolyten für die Siliciumabscheidung.

Neben dem Einsatz in der solaren Energiewandlung ist Silicium auch für den Bereich der elektrochemischen Energiespeicherung interessant, da es mit Lithium reversibel LiSi-Legierungen bilden kann. Dadurch eignet es sich als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien¹ (LIB) [12]. Gerade im Zuge der Eindämmung der Folgen des Klimawandels und des sich alle fünf Jahre verdoppelnden Bedarfs an gespeicherter elektrischer Energie (125 GWh in 2020, 220 GWh in 2025 und 390 GWh in 2030) gewinnen LIBs stetig an Bedeutung [13]. Jedoch ist die spezifische Kapazität der aktuell genutzten Graphitanoden (372 mAh g^{-1}) bereits soweit ausgereizt, dass sie die spezifische Energie der LIBs limitieren [14, 15]. Silicium bietet daher aufgrund seiner hohen theoretischen Kapazität von mehr als 4 Ah g^{-1} ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) bei einer noch geringen Lithiierungsspannung² von knapp $0,4 \text{ V vs. Li/Li}^+$ eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Substitution von Graphit [8, 16]. Dadurch können die Zellkapazität und spezifische Energie der LIBs deutlich erhöht werden (Abb. 1.1) [15].

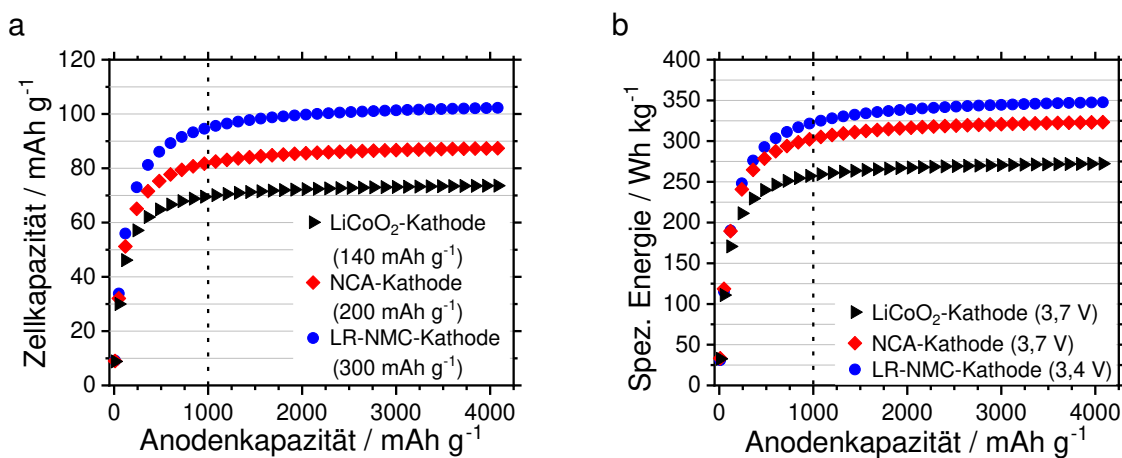


Abbildung 1.1: Zellkapazität (a) und spezifische Energie (b) einer simulierten LIB in Abhängigkeit der Anodenkapazität (in Anlehnung an [15]). LR-NMC steht für *Lithiumreiche*-NMC Kathoden, deren Potential von der genauen Zusammensetzung abhängt – hier im Mittel $3,4 \text{ V}$ nach Ref. [15].

Betrachtet man beispielsweise eine LIB mit einer Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid-Kathode (NCA, 200 mAh g^{-1}) und Graphitanode, liegt die Energiedichte bei einem Wert von ungefähr 265 Wh kg^{-1} , was moderne, kommerziell verfügbare Zellen fast erreichen³. In diesem Fall könnte

¹Als *Batterien* werden in dieser Arbeit sowohl primäre als auch sekundäre galvanische Zellen verstanden.

²Zum Vergleich: Lithiierungsspannung von Graphit $0,1 - 0,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$ [16].

³Panasonic NCR18650B, Energiedichte: 243 Wh kg^{-1} (676 Wh l^{-1}) [17].

die Implementierung eines anderen Anodenmaterials mit einer Kapazität von bereits 1 Ah g^{-1} eine Steigerung von 14 % auf 279 Wh kg^{-1} bewirken [15]. Eine weitere Erhöhung der Anodenkapazität über 1 Ah g^{-1} würde zum jetzigen Zeitpunkt aber nur geringe Verbesserungen mit sich bringen, da dann die Kathodenchemie zum limitierenden Faktor wird.

Die Bildung von LiSi-Legierungen ist zwar schon seit den 1970er Jahren bekannt, jedoch ist der Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien mit einigen Herausforderungen verbunden. Dazu zählen unter anderem die schon erwähnte energie- und kostenintensive Produktion, die hohe Reaktivität des Materials, die hohe Volumenausdehnung während der Lithiierung ($\geq 280 \%$) sowie die langsame Lithiumdiffusion in Silicium [16, 18, 19]. Lösungsansätze, besonders die Strukturierung der Si-Anode, werden seit vielen Jahren untersucht und in der vorliegenden Dissertation ausführlich beschrieben (Kap. 2.4.2). Mittels der Strukturierung des Stromabnehmers in Kombination mit einer elektrochemischen Siliciumbeschichtung könnten zwei der vier genannten Herausforderungen bewältigt werden. Aus diesem Grund soll das Verhalten der in dieser Arbeit hergestellten Schichten in Lithium-Halbzellen (Kap. 4.7) analysiert und im Kontext des bisherigen Standes der Forschung kritisch reflektiert werden.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen kann nicht nur die elektrochemische Herstellung siliciumbasierter Materialien besser verstanden, sondern auch deren Implementierung in Energiespeichern weiter vorangetrieben werden.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung

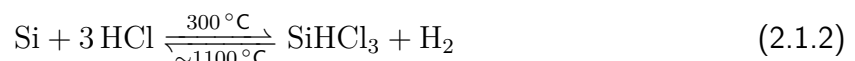
2.1 Herstellung von Silicium

2.1.1 Industrielle und physikalisch-chemische Verfahren

Silicium ist ein wichtiges Material für die Elektronik-, Stahl- und Photovoltaikindustrie sowie zur Energiespeicherung [3, 20, 21]. In isotonenreiner Form (^{28}Si) dient es seit der Neudefinition der SI-Einheiten am 20. Mai 2019 außerdem zur Definition der Einheit Kilogramm [22]. Die großindustrielle Herstellung erfolgt über die carbothermische Reduktion von Quarzsand bei ca. 2000 °C⁴:



Das flüssige Halbmetall sinkt aufgrund der höheren Dichte zum Boden des Ofens und wird dort aus dem Behälter entnommen. Durch Gasspülung bzw. Schlackenbehandlung wird die Reinheit des Materials auf 98,5 – 99,5 % eingestellt (metallurgisches Silicium). Der Energieverbrauch liegt zu diesem Zeitpunkt bei 11 – 13 MWh t⁻¹. Die weitere Aufreinigung ist sowohl auf chemischem als auch metallurgischem Wege möglich. Die *chemische* Aufreinigung wird auch heute noch in Form des *Siemens-Prozesses* durchgeführt (Gl. 2.1.2).



Das gemahlene Rohprodukt wird in einem Reaktor mit Salzsäure bei 300 °C zu Trichlorsilan umgesetzt und dieses durch mehrfache, fraktionierte Destillation bis zum Halbleitergrad gereinigt. Im Siemensreaktor findet anschließend auch die Reduktion zu feinkörnigem, polykristallinem Silicium statt (99,999 99 % Reinheit). Alternativ dazu kann auch ein Fließbettreaktor und Silan zur weiteren Verarbeitung eingesetzt werden. Der große Vorteil dabei ist, dass es sich um einen kontinuierlichen Prozess an Stelle eines Batch-Prozesses handelt, der effizienter geführt werden kann.

Metallurgisch dagegen können sowohl Halbleiter- als auch metallurgisches Silicium weiter aufgearbeitet werden. Am prominentesten ist hierbei das Zonenschmelzverfahren, bei dem eine kleine Schmelzzone durch das Material wandert. Stoffe mit niedrigem Entmischungskoeffizienten diffundieren während der langsamen Rekristallisation in die Schmelze. Die wiederholte Durchführung des Verfahrens führt zu einer Reinheit von 99,999 999 9 %. Eine andere Methode für

⁴Es können auch Aluminium oder Magnesium als Reduktionsmittel und Altglas als Siliciumquelle eingesetzt werden. Das geschieht bisher aber nur im Labormaßstab [5, 23].

solche Stoffe wäre die Säureauswaschung. Elemente mit hohem Entmischungskoeffizienten (B, C, P, O) benötigen andere Techniken, wie zum Beispiel Vakuum- oder Schlackenraffination. Die Waferproduktion findet abschließend über das Czochralskiverfahren statt, bei dem unter Vakuum ein Impfkristall in das verflüssigte Halbmetall getaucht und langsam unter Rotation wieder herausgezogen wird (Siliciumeinkristall). Eine weitere Möglichkeit ist der Bridgmanprozess, bei welchem multikristallines Silicium durch Schmelzen und langsames, kontrolliertes Abkühlen in vertikale Richtung gewonnen wird. Wie beim Zonenschmelzen kann bei beiden Verfahren so die Reinheit weiter gesteigert werden [3, 5].

Die Herstellung dünner Siliciumfilme, auch zur Untersuchung des Verhaltens in Lithium-Ionen-Batterien, erfolgt meist über physikalische bzw. chemische Gasphasenabscheidung. Bei den chemischen Verfahren zersetzt sich das Prozessgas (SiHCl_3 , Si_2H_6 , SiH_4) auf der Oberfläche eines aufgeheizten Substrats zu hochreinem, elementarem Silicium. Über Variation der Temperatur (150 - 1000 °C) lässt sich die Phase amorph (niedrige Temperatur) oder nanokristallin (hohe Temperatur) einstellen. Die physikalischen Prozesse dagegen liefern lediglich amorphes Silicium, allerdings kann die Dicke und Morphologie der Schicht sehr präzise kontrolliert werden. Das Ausgangsmaterial wird durch verschiedene Techniken, wie Gleichstrom- oder Radiofrequenz-Magnetronspütern, thermisches Verdampfen oder durch einen Laserstrahl (gepulste Laserabscheidung), in die Gasphase überführt und kondensiert dann auf dem entsprechenden Substrat [7, 8]. Die Nachteile all dieser Verfahren sind einerseits die benötigten Prozessbedingungen (hohes Vakuum und Temperaturen) sowie die potenziell zum Einsatz kommenden gefährlichen Prozessgase (SiH_4) und andererseits der hohe Materialverbrauch und die niedrige Abscheiderate. Besonders beim Hochskalieren auf ein industrielles Level würde sich das bemerkbar machen [24, 25]. Als vergleichsweise einfache und leicht zu skalierende Alternative bietet sich die elektrochemische Abscheidung an (Kap. 2.1.2).

2.1.2 Elektrochemische Abscheidung

Allgemein besitzt die elektrochemische Siliciumherstellung viele Vorteile. So lassen sich sowohl die Zusammensetzung als auch die Morphologie der Schichten durch Änderung des verwendeten Substrats, der elektrochemischen Parameter, wie zum Beispiel Potential, Strom, geflossene Ladungsmenge, oder des Elektrolyten (Lösungsmittel, Konzentration des Präkursors und Additive), entsprechend einstellen. Auch ein Doping der Schichten ist durch Zusatz der entsprechenden Salze möglich [1]. Außerdem können geometrisch komplexe Bauteile ohne großen Aufwand beschichtet werden [9, 26]. Der erste erfolgreiche Versuch zur Reduktion von Silicium mittels Elektrochemie kann laut Elwell und Rao [27] auf das Jahr 1865 zurückdatiert werden. Als Elektrolyt diente eine Salzsäure aus K_2SiF_6 und KF . Im Vergleich zur Abscheidung bei Raumtemperatur (RT) sind die Schichten aus Hochtemperatursalzsäure (HTMS) zwar sehr rein, jedoch kommt es bei den hohen Temperaturen oft zur Legierungsbildung mit den metallischen Substraten [28–30].

Bei niedrigen Temperaturen ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$) können die anorganischen Hexafluoridosilikatsalze nicht verwendet werden, da ihre Löslichkeit in aprotischen Medien gering ist. Als Alternativen bleiben lediglich die Halogenverbindungen des Siliciums⁵ SiCl_4 und SiBr_4 . Eine weitere Einschränkung stellt die Auswahl des Lösungsmittels dar. Silicium besitzt zum einen ein sehr negatives Standardpotential⁶, zum anderen sind die Beschichtungen und Präkursoren äußerst sensitiv gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff. Daher ist eine Abscheidung nur unter Inertatmosphäre und in aprotischen Medien möglich [31–33].

Seit den 1980er Jahren berichten zahlreiche Publikationen von der erfolgreichen elektrochemischen Abscheidung aus verschiedenen konventionellen organischen Lösungsmitteln, wie Propylencarbonat (PC) [6, 31, 32, 34–36], Acetonitril [2, 34, 37, 38], Dichlormethan [2] und Tetrahydrofuran [34, 39]. Allen gemein ist die Irreversibilität des Prozesses, was aus der Abwesenheit eines Oxidationspeaks in den Zyklovoltammetriemessungen geschlossen werden kann. Weiterhin zeigen die amorphen Schichten ein hohes Maß an Kohlenstoff- und Sauerstoffkontamination durch die Einlagerung von Zersetzungsprodukten des Elektrolyten während der Reduktion von SiCl_4 . Die genaue Zusammensetzung und die Morphologie hängen dabei von den jeweils angewandten Parametern ab. Gerade beim Anlegen sehr negativer Potentiale nimmt die Zersetzungsrate des Elektrolyten derart zu, dass sie die vollständige Reduktion von Silicium verhindert und es in der Schicht nur in höheren Oxidationsstufen zu finden ist [6]. Aufgrund der hohen Reaktivität von Si ist eine exakte Quantifizierung des Si^0 -Gehaltes in den Schichten zudem schwierig. Selbst Niederenergiesputtern bei Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Analysen (XPS) führt schon zu Reaktionen mit vorhandenen Verunreinigungen auf der Oberfläche [41, 42]. Daneben haben auch die verwendeten Substrate einen großen Einfluss, insbesondere auf die Morphologie der Schichten, wie Munisamy und Mitarbeiter [37] herausfanden. Sie erklärten weiterhin, dass die Elektrode während der Abscheidung zunächst mit einer dünnen und isolierenden Schicht Silicium ($\sim 2\text{ nm}$) bedeckt wird, wodurch das weitere Wachstum durch strukturelle Umlagerung und Diffusion des Präkursors über Defekte bestimmt wird. Als Folge entstehen raue Strukturen mit tiefen Rissen. Eine Möglichkeit dem entgegenzuwirken wäre die Anwendung von Pulse-Plating Verfahren [36]. In Abhängigkeit der Frequenz können die Dimensionen der Risse auf ein Minimum reduziert und sogar komplett geschlossene Filme erhalten werden.

Der hohe Dampfdruck, die Toxizität sowie die leichte Entflammbarkeit der konventionellen organischen Medien sind jedoch entscheidende Nachteile bei deren Einsatz. Ionische Flüssigkeiten dagegen besitzen diese Probleme nicht, was ihren Einsatz in der Elektrochemie attraktiv macht. Allgemein sind sie als Salze mit einem Schmelzpunkt kleiner $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ definiert [10, 21]. Ihr ionischer Charakter erlaubt es, auf den Einsatz von Leitsalzen, wie bei den oben beschriebenen Lösungsmitteln üblich, zu verzichten. Weiterhin zeichnen sie sich durch ein sehr hohes elektrochemisches

⁵Das entsprechende Fluorid (SiF_4) ist gasförmig und das Iodid (SiI_4) nicht stabil in den Elektrolyten [31].

⁶Zum Beispiel: $\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Si} + 6\text{ F}^-$, $E = -1,24\text{ V vs. SHE}$ [40].

Stabilitätsfenster aus, welches abhängig von der Zusammensetzung sogar größer als 5 V sein kann. Dabei müssen allerdings auch der Reinheitsgrad und das verwendete Elektrodenmaterial berücksichtigt werden, da diese die Stabilität der Ionen erheblich beeinflussen [43, 44]. Zur Siliciumabscheidung werden in der Forschung meist ILs mit Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid-Anion (TFSI) eingesetzt, da dieses eine hohe (elektro-)chemische und thermische Stabilität und höhere Leitfähigkeit im Vergleich zu beispielsweise BF_4^- oder PF_6^- basierten ILs besitzt [9, 10, 45–47]. Bereits 2001 zeigten Katayama et al. [48], dass Silicium aus ILs abgeschieden werden kann. Sie verwendeten dafür ein in ILs gut lösliches, organisches Hexafluoridosilicatsalz, welches sie aus der Reaktion von Hexafluoridokieselsäure und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid erhielten. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von ungefähr 80 °C könnte es auch selbst als ionische Flüssigkeit angesehen werden. Nachfolgende Veröffentlichungen zu dem Thema nutzten jedoch ausschließlich SiCl_4 als Siliciumquelle. Auch bei diesen Lösungsmitteln spielen Reinheit [49], Art der IL [50] und der Substratyp [51] eine wichtige Rolle bei der Siliciumabscheidung. Einen positiven Effekt bezüglich geringerer Rauheit der amorphen Schichten ergibt sich hier ebenfalls durch eine Art Pulse-Plating. Dabei wurde zwischen den zwei Sekunden andauernden, potentiostatischen Pulsen für drei Sekunden die Spannung abgeschaltet [1]. Trotz der hohen elektrochemischen Stabilität sind die Siliciumschichten aus ILs stark mit Elektrolytmolekülen und deren Zersetzungsprodukten kontaminiert. Das erklärt sich unter anderem dadurch, dass sich das TFSI-Anion bei der Abscheidung zersetzt, während das Kation stabil bleibt, was durch Tiefenprofil-XPS-Messungen nachgewiesen wurde [9]. Zwar ist die Rauheit der Schichten im Vergleich zu den anderen organischen Solventia niedriger, nichtsdestotrotz lagert sich der Elektrolyt durch die Inhomogenität der Oberfläche in Hohlräume der Abscheidung ein [20, 47, 52].

Bei der Untersuchung der elektrochemischen Siliciumabscheidung ist der Reduktionsmechanismus des Präkursors an sich von Interesse, da Tetrachlorsilan nicht ionisch ist. Außerdem zeigt sich in den voltammetrischen Messungen, dass die Elektroreduktion anscheinend in mehreren Schritten abläuft [9, 47, 52, 53]. Erste detaillierte Erklärungsversuche lieferten Wang et al. [54], die mittels Zyklovoltammetrie und Simulationen den Reduktionsmechanismus organisch substituierter Dichlorsilane analysierten. Dabei entsteht durch den Transfer eines oder zweier Elektronen auf das $\text{SiCl}_2\text{RR}'$ -Molekül (R und R' sind organische Reste) und nachfolgender Freisetzung eines Chloridions vermutlich zunächst ein Silylradikal bzw. -anion. Durch Radikalkupplung oder nukleophile Substitution würde im nächsten Schritt eine Si-Si-Bindung generiert. Ein ähnlicher Verlauf ist nach den Ergebnissen von Tsuyuki et al. [53] auch für die Reduktion von SiCl_4 in ionischen Flüssigkeiten anzunehmen. Durch Röntgenreflexionsmessungen und der elektrochemischen Quarzkristallmikrowaage (EQCM) in Kombination mit Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT) zeigten sie, dass sich während der Reduktion ein SiCl_3 -Molekül bildet, welches dann mit einem weiteren SiCl_4 -Molekül zu Hexachlordisilan (Si_2Cl_6) reagiert. Durch weitere Elektronentransfers entsteht schließlich ein polymerartiges Netzwerk, welches sich am

Ende als Silicium auf der Elektrode abscheidet.

Um die Zusammensetzung der Siliciumschichten präzise steuern und sie den entsprechenden Anforderungen (möglichst rein für hochkapazitive Anoden oder dotiert für Solarzellen) anpassen zu können, ist ein tieferes Verständnis der zugrunde liegenden elektrochemischen Vorgänge und Einflussfaktoren notwendig. Diese wurden aber bisher kaum untersucht. Besonders in Bezug auf das hohe Maß an Verunreinigungen, deren Minimierung und im Falle der ILs der hohe Preis, ist die Erforschung neuer Elektrolytsysteme unabdingbar. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit verschiedene Elektrolytsysteme und Substrate mittels einer Kombination von elektrochemischen und spektroskopischen Methoden für die Siliciumabscheidung evaluiert und die Beschichtungen hinsichtlich der qualitativen und quantitativen atomaren Zusammensetzung sowie deren Oberflächenstruktur analysiert. Zusätzlich werden die Schichten durch die elektrochemische Charakterisierung in lithiumionenhaltigen Elektrolyten auf ihre Eignung als Anodenmaterialien in LIBs geprüft.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden im Rahmen der elektrochemischen Abscheidung zunächst die Grundlagen der Elektrokristallisation (Kap. 2.2) erörtert und nachfolgend dazu Recyclingmöglichkeiten der ionischen Flüssigkeiten (Kap. 2.3) aufgezeigt. Danach werden die Grundlagen und Funktionsweise einer LIB anhand ihrer Entwicklung (Kap. 2.4.1) erläutert, bevor die Vorteile und Herausforderungen der Implementierung von Silicium als Anodenmaterial genauer diskutiert werden (Kap. 2.4.2).

2.2 Elektrokristallisation

Ein Ansatz zum besseren Verständnis des Abscheidungsprozesses ist die Untersuchung der Nukleation von Silicium. Durch Kenntnis der Nukleationsmodi können gegebenenfalls Parameter wie zum Beispiel die Korngröße oder Rauheit der Schichten gesteuert werden [55]. Allerdings ist die Keimbildung von einer Reihe an Variablen, unter anderem Stromdichte, Konzentration der Metallionen, Überspannung, Temperatur, pH-Wert, Anwesenheit von Inhibitoren⁷ und Komplexbildnern, und dem Substrat, abhängig [56]. Die Analyse erfolgt durch vergleichende Betrachtung von Elektronenmikroskopaufnahmen der gebildeten Keime mit der Theorie oder der Interpretation des Stromes von Potentialsprungexperimenten mit theoretischen Modellen. Dazu ist auch die Kenntnis ob die Reaktion diffusions- oder kinetisch kontrolliert ist wichtig [55, 57]. Man unterscheidet planare (1D), zylindrische mit radialem Wachstum (2D) und (halb-)kugelförmige (3D) Keimbildung [55]. Im Rahmen dieser Arbeit werden lediglich die Modelle zur 3D-Nukleation unter Diffusionskontrolle von Scharifker und Mostany [58] sowie

⁷Als Inhibitoren bezeichnet man Substanzen, die katalytisch wirksame Stoffe komplexieren, in einer Nebenreaktion selbst reduziert werden und dadurch die Effizienz der Abscheidung verringern und/oder die Überspannung negativ beeinflussen.

Scharifker und Hills [59] vorgestellt. Nach den Ergebnissen der Literatur [29, 60] und der vorliegenden Dissertation sind diese am besten zur Modellierung der Siliciumnukleation geeignet. Für kinetisch kontrollierte Reaktionen und andere Elektrokristallisationsformen sei auf den Artikel von Isaev et al. [57] und die Monographie *Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth* von Alexander Milchev [61] verwiesen.

Der Beginn elektrochemischer Phasenbildung hängt stark von der Überspannung ab. Meist ist die Geschwindigkeit des Ladungstranfers sehr schnell, sodass dieser vernachlässigt werden kann und der Massentransport zum limitierenden Faktor wird. Betrachtet man nun die Bildung eines einzelnen (halbkugelförmigen) Keims, ergibt sich für den Strom I , unter der Annahme einer hemisphärischen Diffusion von Ionen zu dem Keim, die Beziehung nach Gleichung 2.2.1:

$$I = \frac{z F \pi (2 D c)^{3/2} M^{1/2} A_O t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (2.2.1)$$

Dabei sind z und F die Anzahl der übertragenen Elektronen sowie die Faradaykonstante, D ist der Diffusionskoeffizient und c die Konzentration der Metallionen, M die molare Masse und ρ die Dichte des abgeschiedenen Materials, A_O die Elektrodenfläche und t die Zeit [59].

Im Fall von n zufällig verteilten und unendlich weit voneinander entfernten Keimen kann Gleichung 2.2.1 mit dem Faktor n erweitert werden. In der Realität kommt es jedoch durch direkte Nachbarschaft der Nuklei zu einer Überlappung der halbkugelförmigen Diffusionsfelder (Abb. 2.1). Am Ort x nähert sich die Konzentration an reduzierbaren Metallionen so dem Wert

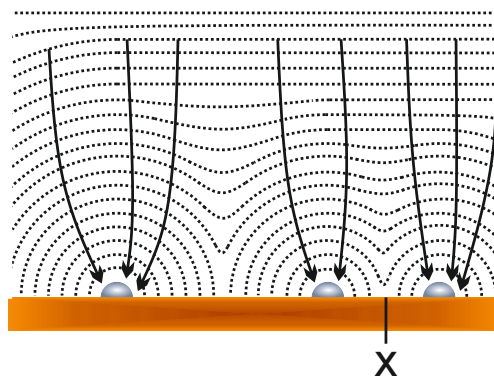


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung wachsender Diffusionsfelder mit Überlappung. Die Pfeile geben die Richtung der Ionendiffusion während des Wachstums zu den einzelnen Nuklei an (in Anlehnung an [59]).

0, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Entstehung eines neuen Keims ebenfalls gegen 0 geht. Gleichung 2.2.1 muss also noch mit einem Korrekturfaktor S versehen werden, der diesen Fall berücksichtigt. Zur mathematischen Bestimmung von S werden die Diffusionszonen vereinfacht als zylindrisch angenommen (Abb. 2.2a) und auseinandergezogen, sodass keine Überlappung mehr besteht (Abb. 2.2b). Dadurch lässt sich ein Faktor S_{ex} berechnen, der mit S über das *Avrami-Theorem* (Gl. 2.2.2) in Zusammenhang steht [59]:

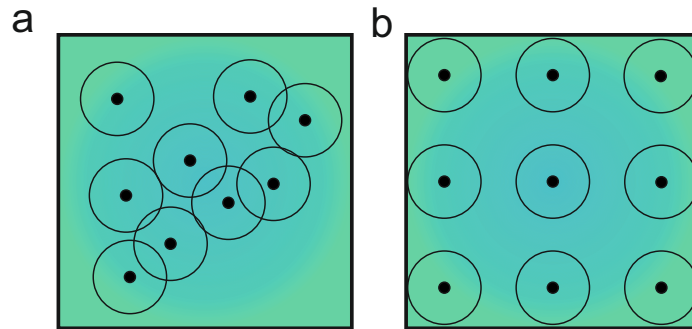


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung (Draufsicht) halbkugelförmiger Keime (Punkte) und deren zylindrischer Diffusionsfelder (Kreise) a) mit und b) ohne Überlappung (in Anlehnung an [59]).

$$S = 1 - e^{-S_{ex}} \quad (2.2.2)$$

Eine weitere Rolle spielt die Anzahl der gebildeten Kristallite mit ihren entsprechenden Diffusionszonen, welche ein Produkt aus der Zahlendichte der aktiven Zentren für die Keimbildung (N_0) und der Nukleationsfrequenz (A) ist (Gl. 2.2.3) [58].

$$N_{0,t} = N_0 e^{-At} \quad (2.2.3)$$

Beide variieren mit der Überspannung. Um einen Zusammenhang zwischen Überspannung und Nukleationskinetik herzustellen, ist die getrennte Bestimmung beider Parameter nötig. Da die Anzahl verfügbarer Zentren in Abhängigkeit der Nukleationsfrequenz exponentiell über die Zeit fällt (Gl. 2.2.3) ergibt sich für die Nukleationsrate:

$$\frac{dN}{dt} = A N_{0,t} = A N_0 e^{-At} \quad (2.2.4)$$

In der Gleichung steht N für die Zahlendichte der wachsenden Keime. Der Radius eines Diffusionszylinders ($r_d(t)$) beträgt dabei:

$$r_d(t) = \sqrt{kDt} \quad (2.2.5)$$

In diesem Zusammenhang steht k für einen element- und konzentrationsabhängigen dimensionslosen Parameter ($k = \sqrt{8\pi cM/\rho}$).

Über diverse mathematische Approximationen und die Poisson-Verteilung [58, 62] lässt sich S_{ex} bestimmen (Gl. 2.2.6).

$$S_{ex} = N_0 \pi k D \left[t + \left(1 - e^{-At/A} \right) \right] \quad (2.2.6)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.2.6 in Gleichung 2.2.2 und Zusammenführen mit Gleichung 2.2.1 ergibt sich für die Strom-Zeit-Abhängigkeit der Nukleation:

$$I = \frac{z F D^{1/2} c A_O}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left(1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k D \left[t - \left(1 - e^{-At} \right) / A \right] \right\} \right) \quad (2.2.7)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können die experimentellen Daten gefittet und damit A , N_0 sowie D ermittelt werden (Kap. 4.2).

Ist der Nukleationsmodus bereits bekannt, vereinfacht sich obige Gleichung wie folgt weiter:

Fall 1: Ist die Keimbildung spontan, d. h. alle aktiven Zentren werden direkt mit Kristalliten besetzt ($A \rightarrow \infty$ und $N = N_0$), konvergiert der Term in eckigen Klammern gegen 0 und es ergibt sich Gleichung 2.2.8.

$$I = \frac{z F D^{1/2} c A_O}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left(1 - \exp \left\{ -N \pi k D t \right\} \right) \quad (2.2.8)$$

Fall 2: Eine progressive Nukleation bedeutet, dass sich die Keime mit der Zeit bilden, wodurch sie sich in der Größe unterscheiden. Nach Scharifker und Hills [59] gilt für die Nukleationsrate dann:

$$N(t) = A N_\infty t \quad (2.2.9)$$

Damit ergibt sich für die Strom-Zeit-Abhängigkeit Gleichung 2.2.10.

$$I = \frac{z F D^{1/2} c A_O}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left(1 - \exp \left\{ \left(-A N_\infty \pi k' D t^2 \right) / 2 \right\} \right) \quad (2.2.10)$$

Der Parameter k' berechnet sich aus $k' = \frac{4}{3} \sqrt{8\pi c M / \rho}$.

Der typische Verlauf eines Nukleationstransienten ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Der erste Bereich beschreibt die Aufladung der Doppelschicht, Adsorptionsphänomene sowie die Entstehung erster Keime. Anschließend steigt der Strom (Bereich 2) aufgrund der Oberflächenvergrößerung durch Wachstum und Bildung neuer Kristallite an und folgt dabei Gleichung 2.2.11 [29, 59]:

$$I = \gamma t^p \quad (2.2.11)$$

Die Variablen γ und p hängen von der Wachstumskontrolle (kinetisch- oder diffusionskontrolliert),

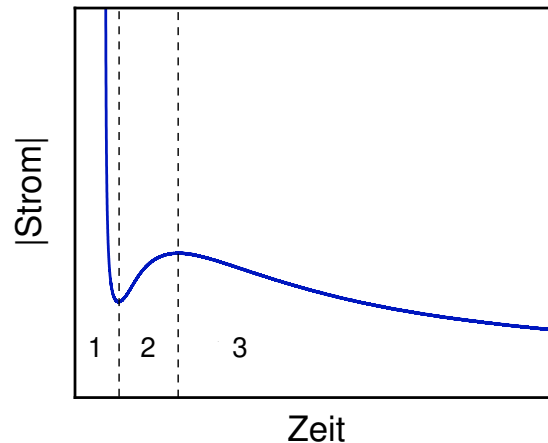


Abbildung 2.3: Typischer Verlauf eines Strom-Transients bei Keimbildungsexperimenten mit Doppelschichtaufladung (1), Stromanstieg aufgrund von Oberflächenvergrößerung (2) und Übergang in den Diffusionsbereich (3).

der Keimgeometrie und dem Nukleationsmodus ab [59]. In volllogarithmischer Darstellung kann über die Steigung (p , $1/2 = \text{spontan}$, $3/2 = \text{progressiv}$) dieser Ströme (Bereich 2) der Nukleationsmodus ermittelt werden. Danach geht der Strom in eine reine Diffusionskontrolle nach der Cottrell-Gleichung (Bereich 3, Gl. 2.2.12) über.

$$I = \frac{z F D^{1/2} c A_O}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (2.2.12)$$

Wie man an Abbildung 2.3 und den Gleichungen 2.2.8 und 2.2.10 sehen kann, durchläuft der Strom in jedem Fall ein Maximum. Auch hier lassen sich die Nukleationsmoden über den Maximalstrom (I_{max}) und die zugehörigen Zeiten (t_{max}) analysieren, indem man die experimentellen mit den theoretischen Kurven in einer dimensionslosen Darstellung (I^2/I_{max}^2 vs. t/t_{max}) vergleicht (s. auch Abb. 4.7, Kap. 4.2). Durch Gleichsetzen der Ableitung des Stromes nach der Zeit für die Gleichungen 2.2.8 und 2.2.10 mit 0 erhält man über Approximationslösungen nach der Newtonmethode die Gleichungen 2.2.13 und 2.2.14 für spontane und 2.2.15 und 2.2.16 für progressive Keimbildung [59].

$$I_{max}^2 t_{max} = 0,1629 (z F c)^2 D \quad (2.2.13)$$

$$\frac{I^2}{I_{max}^2} = \frac{1,9542}{\frac{t}{t_{max}}} \left\{ 1 - \exp \left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \right] \right\}^2 \quad (2.2.14)$$

$$I_{max}^2 t_{max} = 0,2598 (z F c)^2 D \quad (2.2.15)$$

$$\frac{I^2}{I_{max}^2} = \frac{1,2254}{\frac{t}{t_{max}}} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (2.2.16)$$

Dadurch kann unter anderem der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Da die Gleichungen 2.2.13 und 2.2.15 nicht mehr die von der angelegten Spannung abhängigen Variablen A und N bzw. N_∞ enthalten, ist die Konstanz des Produktes $I_{max}^2 t_{max}$ ebenfalls ein Kriterium für den jeweiligen Nukleationsmodus.

Auch Gleichung 2.2.7 kann mit dimensionslosen Koordinaten dargestellt werden, sofern die erste Ableitung über die Zeit mit 0 gleichgesetzt wird. Weiterhin lässt sich dadurch ein dimensionsloser Parameter α (Gl. 2.2.17) definieren, der zur Bestimmung des Nukleationsmodus herangezogen werden kann [58].

$$\alpha = \frac{N_0 \pi k D}{A} \quad (2.2.17)$$

Ein großer Wert für α bedeutet in diesem Fall eine progressive und ein niedriger Wert eine spontane Nukleation (s. auch Abb. 4.7, Kap. 4.2).

Studien zur Nukleation von Silicium bei Raumtemperatur liegen bisher nicht vor. Selbst für HTMS beschränkt es sich auf wenige Artikel [29, 55, 60]. In zwei von drei Fällen handelt es sich um eine spontane 3D Keimbildung unter Diffusionskontrolle [29, 60]. Lediglich Carleton et al. [55] konnten auf Glaskohlenstoff keine massentransferlimitierte Reaktion feststellen. Selbst mit einem Modell, das eine gemischte Kontrolle aus Ladungstransferkinetik und Diffusion berücksichtigt, konnten die erhaltenen Transienten nicht gefittet werden. Sie führten das auf Nebenreaktionen, die mit den bis dahin existierenden Theorien nicht modelliert werden konnten, zurück.

2.3 Recycling von ionischen Flüssigkeiten

Die Synthese und Reinigung von ILs sind äußerst aufwendig, wodurch ihr Preis verglichen mit herkömmlichen organischen Lösungsmitteln sehr hoch ist. Aus wirtschaftlichen und für diese Arbeit in erster Linie Umweltaspekten ist daher die Entwicklung von Recyclingmethoden für verunreinigte Elektrolyte interessant, insbesondere auch im Hinblick auf die eventuelle Hochskalierung einiger Prozesse [63]. Bisher gibt es allerdings nahezu keine Literatur zu dem Thema, abgesehen von der Aufreinigung frisch synthetisierter ILs, z. B. mittels Aussalzen oder Adsorption [10, 63]. Doch selbst das stellt nach wie vor eine große Herausforderung dar [10]. Als Beispiel soll hier 1-Ethyl-2-methylimidazoliumtetrafluoridoborat ([EMIm]BF₄) angeführt werden, für das in Abhängigkeit des Synthese- und Aufbereitungsverfahrens fünf verschiedene Schmelzpunkte

in der Literatur berichtet wurden [64]. Aus diesem Grund sollen zunächst noch einmal die Notwendigkeit hoher Reinheitsgrade und anschließend daran Methoden zum Erreichen dieser in aller Kürze vorgestellt werden.

Der Herstellungsprozess von ILs erfolgt in der Regel über Säure/Base- oder Anionenaustauschreaktionen, wodurch Wasser-, Halogenid- und Silberverunreinigungen entstehen [65]. Diese verengen das elektrochemische Stabilitätsfenster, da sie sich leichter reduzieren bzw. oxidieren lassen als die IL selbst [43]. Wasserverunreinigungen katalysieren zudem Zersetzungsreaktionen der Anionen, vor allem des TFSI-Anions [44, 66]. Weiterhin beeinflussen sie die physikalischen Eigenschaften. So steigt die Viskosität mit höherem Chloridgehalt an und der Schmelzpunkt der IL verändert sich [64]. Reine ILs sind in der Regel farblos [65]. Doch schon geringste Mengen an Verunreinigungen (auf dem ppb-Level) führen zu Verfärbungen [67]. Sie stammen unter anderem aus der Synthese, dem Reinigungs- oder Trocknungsprozess, bei denen es durch Erhitzen zur Zersetzung einzelner Moleküle kommen kann [65, 67]. Das ist aber nur dann ein Problem, wenn bei Experimenten auch Methoden der optischen Spektroskopie zum Einsatz kommen sollen. Es gibt bisher keinen Hinweis darauf, dass Verunreinigungen in dieser Menge die chemischen und physikalischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten signifikant beeinflussen. Um jegliche Kontamination dennoch gering zu halten, sollten bereits hochreine Edukte zur Synthese verwendet werden und diese unter kontrollierten und milden Bedingungen ablaufen [67].

Die weiteren Reinigungsschritte sind abhängig von der jeweiligen IL – hydrophil oder hydrophob, protisch oder aprotisch usw. – und den vorhandenen Kontaminanten [63]. Die einfachste und flexibelste Methode ist die *Extraktion*. So können bei hydrophoben ILs zum Beispiel die Alkalihalogenide mit Wasser entfernt werden [63, 68]. Ihre Anwendung beschränkt sich aufgrund von Emulsionsbildung, geringer Effektivität und dem Verlust von IL-Molekülen aber nur auf die Laborebene [63]. Alternativ können Verunreinigungen mittels *Adsorption* an Aktivkohle, Kieselgel oder Alumina gebunden werden. Hier ist jedoch zu beachten, dass die Adsorbentien oftmals nicht restlos entfernt werden können. Bereits bei Konzentrationen <10 ppm können sie die physikochemischen Eigenschaften erheblich beeinflussen, weshalb eine Mikrofiltration nach deren Anwendung ratsam ist [68]. Weiterhin ist die Effektivität stark von der Kontaminationsart und der Adsorptionsfähigkeit des jeweiligen Reagenz abhängig [63]. Leicht flüchtige Substanzen lassen sich dagegen einfach per *Destillation* abtrennen. Bei protischen ILs ist darauf zu achten, dass auch das konjugierte Säure/Base-Paar unter den angelegten Bedingungen flüchtig sein kann und verloren geht [68]. Weiterhin sollte die Temperatur nicht zu hoch gewählt werden, da das zur Zersetzung einzelner IL-Moleküle führen kann. Andere Möglichkeiten wären *induzierte Phasentrennung* durch Aussalzen oder *membranbasierte Prozesse* wie Nanofiltration, Elektrodialyse oder Umkehrosmose. Selbst eine *Magnetfeldtrennung* oder *Zonenschmelzen* sind bei einigen ILs möglich [63, 68].

2.4 Lithium-Ionen-Batterien

2.4.1 Allgemeiner Aufbau und Funktion

Lithium besitzt zahlreiche Eigenschaften, die es für die elektrochemische Energiespeicherung attraktiv machen. Aufgrund der sehr geringen Dichte von $0,53 \text{ g cm}^{-3}$ erreicht es die höchste theoretische spezifische Kapazität⁸ (3862 mAh g^{-1}) aller bekannten Anodenmaterialien [69, 70]. Außerdem ist Lithium das Element mit dem negativsten Standardpotential⁹, wodurch dessen spezifische Energie die aller anderen Elemente übersteigt. Bereits Ende der 1950er Jahre begann man damit, Lithium-Batterien zu entwickeln [69]. Ein Auslöser war unter anderem die Doktorarbeit von William S. Harris [72] über die Abscheidung von Metallen aus verschiedenen cyclischen Estern. Die intensive Erforschung geeigneter Kathodenmaterialien in den darauffolgenden Jahren führte schließlich zur Vermarktung von Lithium-Primärzellen im Jahr 1973 [12]. Die weitere Entwicklung wurde besonders durch die Suche nach Materialien, die Lithiumionen mit hohen Transferraten reversibel interkalieren können, beeinflusst, wodurch wiederaufladbare Batterien möglich geworden wären. Die Arbeiten von Rüdorff et al. [73] und Whittingham et al. [74] zeigten, dass Titandisulfid (TiS_2) diese Eigenschaften mit sich bringt. Allerdings ist die Zellspannung mit $2,5 \text{ V}$ vergleichsweise gering¹⁰ [75]. Durch die Entdeckung eines lithiierbaren Übergangsmetalloxids (LiCoO_2) durch John B. Goodenough und Kollegen [76] konnte sie auf über 4 V erhöht werden – ein wichtiger Schritt zur Entwicklung der heute existierenden Lithium-Ionen-Batterien.

Aber auch die Anodenchemie stand aufgrund der Neigung von Lithium zur Dendritenbildung, welche bis heute nicht vollständig überwunden werden konnte, und den damit verbundenen Sicherheitsrisiken durch interne Kurzschlüsse im Fokus der Forscher. Ein Durchbruch, kohlenstoffbasierte Materialien als Anoden in LIBs einzusetzen, gelang schließlich 1985 der Gruppe um Akira Yoshino [77]. Mit Hilfe ihrer Entdeckung konnte metallisches Lithium in den Batterien vermieden und die Sicherheit der Zellen enorm gesteigert werden. Dadurch erlangten die LIBs Marktreife und wurden im Jahr 1991 von Sony kommerzialisiert. Die Wichtigkeit dieser Technologie unterstreicht auch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie 2019 an M. Stanley Whittingham, John B. Goodenough und Akira Yoshino [78]. Zwar war die Energiedichte der LIBs anfänglich nicht bedeutend größer als die der damals handelsüblichen Nickelmetallhydridbatterien, jedoch bestachen sie durch ihre überragende Langlebigkeit und dem Fakt, dass sie keinen Batterieträgheitseffekt besitzen [12, 13, 15]. Seitdem wurden diese Batterien aufgrund

⁸Die theoretische spezifische Kapazität ($C_{spez.}$) eines Materials lässt sich mit dem 1. Faraday'schen Gesetz berechnen, wodurch sich nach Umformung $C_{spez.} [\text{mAh g}^{-1}] = \frac{z \cdot F}{3600 \cdot M}$ ergibt. Dabei steht z für die Anzahl der übertragenen Elektronen. Bezieht man in $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ die Masse des Lithiums noch mit ein, beträgt die spez. Kapazität $\approx 2,1 \text{ Ah g}^{-1}$ anstelle der in der Literatur berichteten $4,2 \text{ Ah g}^{-1}$ [8, 16].

⁹ $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$ ($E = -3.045 \text{ V}$ gegen die Standardwasserstoffelektrode [71]).

¹⁰Kathode: LiTiS_2 , Anode: Li-Metall, Elektrolyt: LiClO_4 in Dimethoxyethan und Tetrahydrofuran (30:70).

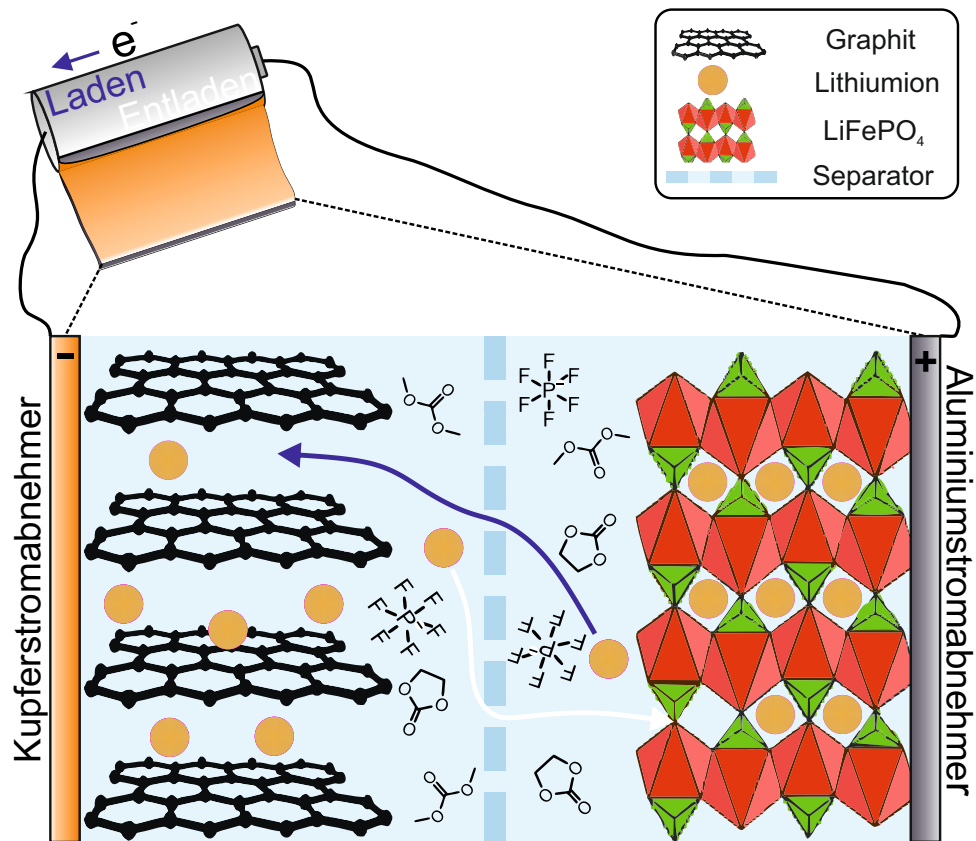
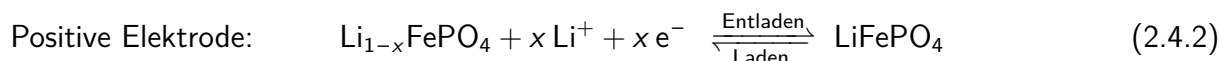
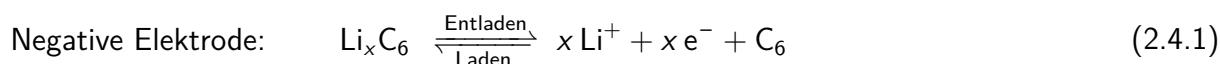


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie und des Lade-/Entladeprozesses.

wachsender Marktanforderungen stetig weiterentwickelt und die Energiedichte stieg über die Jahre fast linear auf momentan 256 Wh kg^{-1} bzw. 697 Wh l^{-1} (Daten für LIB-Rundzellen des Formats 18650¹¹) an [12, 15]. Dabei haben sich der Aufbau und das generelle Funktionsprinzip nicht geändert (Abb. 2.4). Auf den Stromabnehmern der Elektroden befindet sich je ein Gemisch aus den Aktivmaterialien – in diesem Beispiel Graphit für die Anode und Lithiumeisenphosphat für die Kathode – einem polymeren Bindemittel sowie Leitadditiven zur Gewährleistung einer ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit. Die Stromabnehmer bestehen aus Kupfer (Anode) und Aluminium (Kathode), welche sich als stabil unter den jeweils anliegenden Potentialen erwiesen haben [80]. Beide Elektroden sind in einen Elektrolyten eingetaucht, der meist aus einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln und einem leicht dissoziierenden Lithiumsalz besteht. Ein nanoporöser Separator trennt die beiden Halbzellen voneinander. Dieser hält den Abstand zwischen den Elektroden möglichst gering, ohne dass ein Kurzschluss entsteht und verbunden damit das thermische Durchgehen der Batterie [81, 82]. Beim Entladevorgang diffundieren Lithiumionen aus dem Aktivmaterial an der Anode über den Elektrolyten zur Kathode. Folgende Redoxreaktionen finden in der Zelle statt:

¹¹Dieses Format beschreibt zylindrische Zellen. Die ersten beiden Ziffern stehen für den Durchmesser in Millimetern und die nachfolgenden drei Ziffern für die Länge in Zehntel-Millimetern [79]. Die genauen Dimensionen sind herstellerspezifisch.



Dabei ist in Abhängigkeit des jeweils genutzten Elektrodenmaterials $0 < x \leq 1$.

Der zur Wahrung der Ladungsneutralität resultierende Elektronenfluß über die äußeren Leiter wird als Strom technisch genutzt. Im Falle des Aufladens der Batterie laufen die elektrochemischen Reaktionen entsprechend in die entgegengesetzten Richtungen ab.

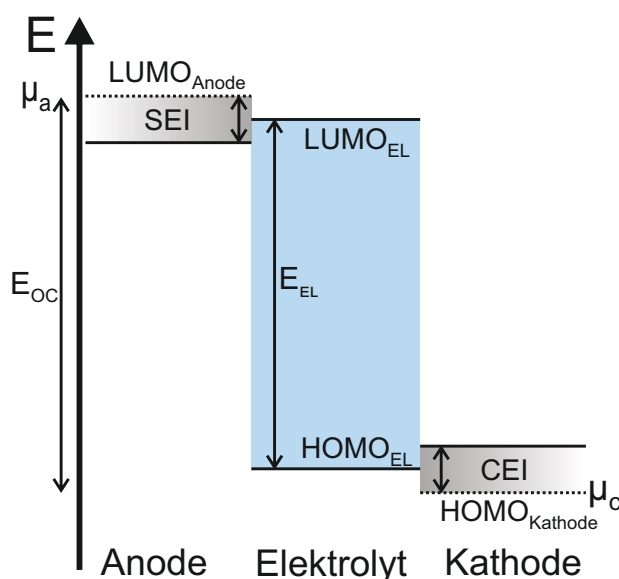


Abbildung 2.5: HOMO-LUMO Schema für die Elektroden und den Elektrolyten einer Lithium-Ionen-Batterie bei Leerlaufspannung (in Anlehnung an [14]).

Die Leerlaufspannung (E_{OC}) einer solchen Zelle ergibt sich aus der Differenz der chemischen Potentiale der Anode (μ_a) und der Kathode (μ_c , Abb. 2.5). Die maximal mögliche Leerlaufspannung wird dabei durch das Stabilitätsfenster (E_{EL}) des Elektrolyten bestimmt, welches durch das Energieintervall zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) festgelegt wird. Zur Entwicklung einer stabilen Batterie muss μ_a unterhalb des LUMOs des Elektrolyten liegen, da dieser andernfalls beim Entladevorgang von der Anode reduziert wird. Gleichzeitig ist es nötig, dass μ_c energetisch oberhalb des HOMOs des Elektrolyten liegt, um dessen fortlaufende Oxidation an der Kathode zu verhindern. Das wird über die partielle Reduktion bzw. Oxidation des Elektrolyten beim ersten Ladevorgang erreicht, wodurch sich eine lithiumionenleitende Passivierungsschicht, die sogenannte **solid-electrolyte interphase**¹² (SEI, Abb. 2.5 grauer Bereich), bildet [79]. Diese

¹²SEI wird in der Regel als Synonym für die Passivierungsschicht zwischen Anode und Elektrolyt verwendet [12]. Für die Kathodenseite dagegen findet sich meist die Bezeichnung *cathode-electrolyte interface* (CEI).

sollte idealerweise den Elektronentransfer zum Elektrolyten hin blockieren, um eine weitere Zersetzung dessen zu verhindern. Neben einer hohen elektrischen Leitfähigkeit, Flexibilität und einer gleichmäßigen Morphologie sollte auch die Lithiumionenleitfähigkeit sehr hoch sein, um der Entstehung von Konzentrationsgradienten und der daraus resultierenden Abscheidung metallischen Lithiums entgegenzuwirken [79, 83]. Mittels verschiedener Elektrolytadditive lässt sich die Zusammensetzung der SEI verändern und den gegebenen Bedingungen anpassen. Beispiele für solche und weitere Additive und deren Verwendung sind in Tabelle 2.1 aufgeführt [12, 84].

Tabelle 2.1: Verschiedene Elektrolytadditive aufgeteilt nach Verwendungszweck.

Verwendungszweck	Beispiele
Anodenpassivierung (Verbesserung der SEI)	Vynylencarbonat, Fluoroethylencarbonat, Phenylethylencarbonat, Acrylonitril, Ethylensulfid, Lithiumbis(oxalato)borat
Kathodenpassivierung (Verbesserung der CEI)	Vynylencarbonat, m-Terphenyl, Biphenyl
Flammenhemmende Stoffe	Hexamethoxycyclotriphosphazen, Tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphat
Leitsalzstabilisierung	Hexamethylphosphoramid, 1-Methyl-2-pyrrolidon

Als **Elektrolyte** finden organische Lösungsmittel bzw. deren Gemische in Kombination mit einem Lithiumsalz Anwendung. Verglichen mit wässrigen Systemen bieten sie ein größeres elektrochemisches Stabilitätsfenster und sind über einen größeren Temperaturbereich flüssig (ca. -43 bis 240 °C für Diethylencarbonat und Ethylencarbonat [79]), was allerdings auf Kosten von Leitfähigkeit und höherer Entflammbarkeit geht [85]. Besonders die Reinheit der Solventia spielt eine wichtige Rolle. So führten neue Prozesse zur Herstellung hochreiner Lösungsmittel in den 1990er Jahren zu einer Erhöhung des Zersetzungspotentials von bisher 4,6 – 4,9 V vs. Li/Li⁺ auf 5,2 – 5,5 V vs. Li/Li⁺ [12]. In der Literatur werden verschiedenste Elektrolytkombinationen diskutiert, die eine Steigerung der Leistung von Lithium-Ionen-Batterien versprechen. Allerdings muss dabei auf die einzelnen Elektrodenmaterialien hinsichtlich der in Abbildung 2.5 diskutierten chemischen Potentialdifferenzen geachtet werden. Aktuell werden meist Mischungen aus zyklischen (Ethylencarbonat) und linearen Carbonaten (Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat) eingesetzt, da die einzelnen Lösungsmittel die grundlegenden Anforderungen an einen idealen Elektrolyten nur unzureichend erfüllen [86]. Diese sind neben einer hohen elektrischen Leitfähigkeit¹³ ein elektrochemisches Stabilitätsfenster größer 4,5 V, ein geringer Dampfdruck, gute Solvatationseigenschaften für die Lithiumsalze (hohe Permittivität¹⁴ ϵ , geringe Viskosität¹⁵ η), thermische und chemische Stabilität, eine geringe Toxizität und niedrige Kosten [79].

¹³Üblicherweise von $3 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ S cm⁻¹.

¹⁴ $\epsilon(\text{EC}) = 90,4$ (bei 40 °C, bei RT Feststoff). Zum Vergleich: $\epsilon(\text{DMC}) = 3,1$ [79, 87].

Als **Lithiumsalz** wird überwiegend Lithiumhexafluoridophosphat (LiPF_6) verwendet, da es neben einer guten Löslichkeit in den organischen Elektrolyten auch eine hohe Stabilität besitzt. Außerdem ist es chemisch weitgehend inert gegenüber den restlichen Zellkomponenten. Nachteile von LiPF_6 sind die thermische Instabilität ab 60 °C und die Neigung zur Bildung von Fluorwasserstoff (HF) bei schon geringsten Wasserverunreinigungen [79, 86, 88, 89]. Andere für Lithium-Ionen-Batterien geeignete Leitsalze sind Lithiumperchlorat (LiClO_4), Lithiumtetrafluoridoborat (LiBF_4), Lithium-bis(oxalato)borat (LiBOB), Lithiumfluoridoalkylphosphat (LiFAP) oder Lithium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (LiTFSI) [79, 90].

Oft wird die Rolle der **Separatoren** in der Forschung vernachlässigt, obwohl in einer typischen 18650 Rundzelle fast $0,1\text{ m}^2$ Separatormaterial (4 – 5 % des Zellgewichts) verbaut sind [12]. Um einen sicheren Betrieb der Batterie zu gewährleisten, dürfen sie weder ihre mechanische und dimensionale Integrität während der Zyklisierung verlieren, noch elektrisch leitfähig sein. Ferner sollten Sie den Ionenfluss im Elektrolyten nicht blockieren und diesem gegenüber inert sein. Kommerziell werden aktuell mikroporöse Polyolefinmembranen mit einer Stärke von $<30\text{ }\mu\text{m}$ und Porengrößen im Bereich $0,03\text{ – }0,1\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt [12].

Den größten Einfluss auf die Erhöhung der Energiedichten von LIBs hat die Weiterentwicklung der Aktivmaterialien. Vor allem im Bereich der **Kathodenmaterialien** brachte intensive Forschung in den letzten Jahren einige Innovationen hervor. Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2) war das erste eingesetzte Übergangsmetallschichtoxid und zeichnet sich durch eine hohe Nennspannung (bis zu 4 V) und Zyklusstabilität aus. Auch heute wird es noch in portablen Endgeräten, wie z. B. Smartphones, eingesetzt [13]. Die theoretische Kapazität ist mit ca. 274 mAh g^{-1} außerordentlich hoch, kann jedoch nur zu etwa 50 % genutzt werden, da es bei tiefen Entladungen ($x > 0,5$ in $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$) durch die Überlappung des $\text{Co}^{3+/4+}:t_{2g}$ -Bandes mit dem $\text{O}^{2-}:2p$ -Band zur Freisetzung von Sauerstoff kommt [79, 85]. Ein anderes Beispiel aus dieser Familie wäre das aktuell überwiegend für elektrische Fahrzeuge eingesetzte Lithium-Nickel-Kobalt-Mangan-Oxid (NMC) [13]. Von der Gruppe um John B. Goodenough wurde weiterhin das bereits genannte Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) als inzwischen prominentester Vertreter der Phosphoolivin-Kathoden beschrieben. Besonders attraktiv ist dieses Material aufgrund der hohen Zyklusfestigkeit sowie der großen und geographisch gleich verteilten Eisenvorkommen. Mit 160 mAh g^{-1} ist dessen nutzbare Kapazität zwar etwas höher als die des LiCoO_2 , jedoch liegt die Nennspannung mit $3,4\text{ V}$ niedriger und damit letztlich auch die Energiedichte der gesamten Zelle [12, 79]. Daneben eignen sich auch Spinelle, wie das LiMn_2O_4 , als Kathoden in LIBs. Eine Zusammenfassung und weitere aktuell genutzte Materialien finden sich in Tabelle 2.2.

Aktuell genutzte und erforschte **Anodenmaterialien** werden mit dem Schwerpunkt auf Silicium in folgendem Unterkapitel diskutiert.

¹⁵ $\eta_0(\text{DMC}) = 0,64\text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\eta_0(\text{DEC}) = 0,8\text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\eta_0(\text{EMC}) = 0,7\text{ mPa}\cdot\text{s}$. Zum Vergleich: $\eta_0(\text{EC}) = 1,9\text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 40 °C [79, 87].

Tabelle 2.2: Kommerziell genutzte Kathodenmaterialien mit spezifischen Kapazitäten und Nennspannungen sowie deren Anwendungsbereiche [12, 13, 79, 91–94].

Material	Spezifische Kapazität [mAh g ⁻¹]	Nennspannung [V]	Anwendungsgebiete
LiCoO ₂	140 - 148	4,0	kleine, tragbare Endgeräte
LiFePO ₄	160 - 165	3,4	Hochleistungselektrowerkzeuge, Elektrofahrzeuge
LiMn ₂ O ₄	100 - 120	4,0 - 4,1	Elektrowerkzeuge, Hochstromzellen
LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ (NMC)	150 - 190	3,7 - 3,8	Elektrofahrzeuge, tragbare Endgeräte
LiNi _x Co _y Al _z O ₂ (NCA)	180 - 200	3,7	Elektrofahrzeuge

2.4.2 Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien

Bisher wird im kommerziellen Bereich fast ausschließlich Graphit verwendet, da es sich durch eine sehr hohe Zyklenfestigkeit¹⁶, ein geringes Potential (0,1 – 0,2 V vs. Li/Li⁺) und einen niedrigen Preis auszeichnet [8, 95]. Zwischen die hexagonalen Schichten lagert sich beim Ladevorgang pro sechs Kohlenstoffatomen ein Lithiumion ein, wodurch sich eine maximale theoretische Kapazität von 372 mAh g⁻¹ (LiC₆) ergibt [95]. Dieser Wert wird inzwischen fast erreicht, sodass zur weiteren Steigerung der Energiedichte von LIBs alternative Materialien zum Einsatz kommen müssen [15, 17].

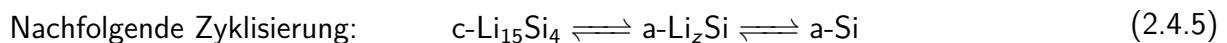
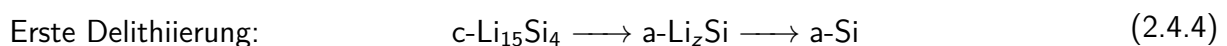
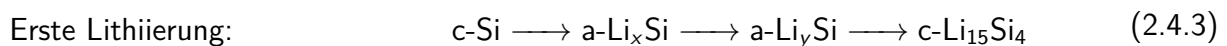
Metallisches Lithium stellt aufgrund der hohen Kapazität (3862 mAh g⁻¹) und des negativsten Potentials die theoretisch beste Alternative dar. Das Problem des Dendritenwachstums und die hohe Reaktivität gegenüber den konventionellen Elektrolyten sind aber immer noch eine große Herausforderung. Die spontane Bildung einer Passivierungsschicht mit hohem Widerstand resultiert in einer geringen Leistungsdichte der Anode. Weiterhin kommt es durch die Volumenausdehnung während der Lithiumabscheidung und -auflösung zum Aufbrechen der SEI und damit zum Kontakt von metallischem Lithium mit dem Elektrolyten. Das kontinuierliche Wachstum der SEI führt zur Bildung von *totem Lithium* und *toter SEI*, wodurch die Zykleneffizienz rapide sinkt [98].

Andere Möglichkeiten wären zum Beispiel Metalloxide in Form von Konversions-, wie SnO₂, oder Interkalationsanoden, wie Titandioxidnanoröhren. Erstere zeigen jedoch mit steigender Zyklenzahl einen schnellen Kapazitätsverlust, während die TiO₂-Nanoröhren ein sehr positives Lithiierungspotential (1,2 – 2,0 V für Anatas) besitzen [12, 99, 100]. Titandioxid bietet sich

¹⁶In Abhängigkeit der Zellchemie und der Zyklierbedingungen können bis zu mehrere tausend Zyklen in Vollzellen erreicht werden [96, 97].

jedoch aufgrund seiner geringen Ausdehnung während der Lithiierung durchaus in Anwendungen, bei denen die Langzeitstabilität gegenüber der Energiedichte eine höhere Bedeutung hat, als Anodenmaterial an [99, 101].

Vergleichsweise hohe Kapazitäten bei gleichzeitig geringen Lithiierungspotentialen zeigen Elemente, die Legierungen mit Lithium bilden. Bereits in den 1970er Jahren wurden solche Systeme erforscht [102]. Als besonders vielversprechend erweist sich Silicium, da die höchstlithiierte und thermodynamisch stabilste Phase ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) eine Speicherkapazität von 4211 mAh g^{-1} besitzt [95, 103]. Bei Raumtemperatur bildet sich $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ allerdings erst nach über 24 Stunden bei 0 V vs. Li/Li^+ [104]. Unter normalen Zyklisierbedingungen erhält man ab Spannungen $< 50 \text{ mV}$ das metastabile $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ [105–107]. Aber selbst dieses besitzt mit 3579 mAh g^{-1} eine etwa zehnmal so große Kapazität wie Graphit [105]. Ferner lassen sich durch das niedrige Lithiierungspotential von Silicium (ca. $0,4 \text{ V vs. Li}/\text{Li}^+$) hohe Energiedichten in den Batterien realisieren [13]. Aufgrund dieser Eigenschaften sowie der kaum nennenswerten Toxizität und großen, gleichmäßig verteilten Vorkommen stellt es eine vielversprechende Alternative zu Graphit dar [8]. Mit die größte Herausforderung bei der Implementierung in LIBs ist die hohe Volumenausdehnung während der Lithiierung (Gl. 2.4.3 – 2.4.5) von circa 280% ¹⁷.



In den vereinfachten Reaktionsgleichungen nach Obrovac et al. [16] stehen *c* für eine kristalline und *a* für eine amorphe Phase. Interessant ist, dass sich kristallines Silicium während der Zyklisierung in amorphes umwandelt und die ursprüngliche Kristallinität nicht mehr erreicht wird [104, 108]. Zudem entstehen bei kristallinen Schichten vermehrt Risse und Brüche während der Zyklisierung, die sich in einer schnell abfallenden Kapazität bemerkbar machen. Die amorphen Strukturen weisen eine höhere Zyklisierfestigkeit auf, was auf die offene und weniger geordnete Struktur dieser Phase zurückgeführt wird. Diese puffert die mechanische Spannung während der Expansion [8, 104]. Jedoch ist auch in diesem Fall die Stabilität der Anoden durch Rissbildung und Ablösung vom Stromabnehmer beeinträchtigt (Abb. 2.6) [109]. Forscher versuchten daher in den letzten Jahren vermehrt Strukturen zu finden, die dieser Ausdehnung standhalten bzw. diese minimieren. Beispiele dafür sind Siliciumnanodrähte und -nanoröhren (Abb. 2.7a, b). Diese zeigten eine gute Zyklenstabilität und hohe Kapazitäten. Die Produktion ist allerdings sehr aufwendig

¹⁷In der Literatur finden sich Werte von 280% bis über 400% , abhängig von Berechnung und zugrunde gelegter Phase ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ oder $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [8, 19, 108]). Zum Vergleich: Die Ausdehnung von Graphit beträgt lediglich ca. 9% [108].

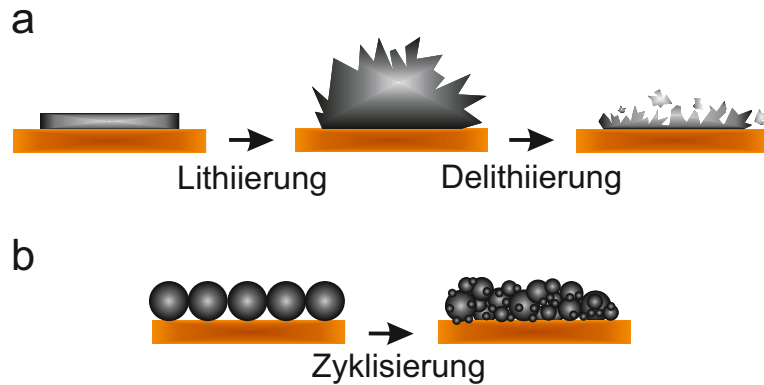


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der morphologischen Änderungen in verschiedenen strukturierten Siliciumanoden während der Zyklisierung: a) dünner Siliciumfilm, b) Siliciumpartikel (in Anlehnung an [109]).

und teuer. Vor allem durch die geringe Beladungsdichte sind sie für einen kommerziellen Einsatz noch nicht nutzbar [110–114]. Andere Ansätze verfolgten das Umschließen von Nanopartikeln mit einer Kohlenstoffhülle (Abb. 2.7c), sogenannte *Yolk-Shell*-Strukturen. Die stabile Zyklisierung (Kapazität: 1500 mAh g^{-1}) mit hohen coulombischen Effizienzen von $99,84 \%$ ¹⁸ bestätigen den Erfolg der Methode. Hinzukommt, dass sich der Prozess mit aktuellen Slurry-Verfahren kombinieren lässt. Allerdings ist auch hier der irreversible Kapazitätsverlust im ersten Zyklus mit 40% noch sehr hoch und die Herstellung vergleichsweise kompliziert [115].

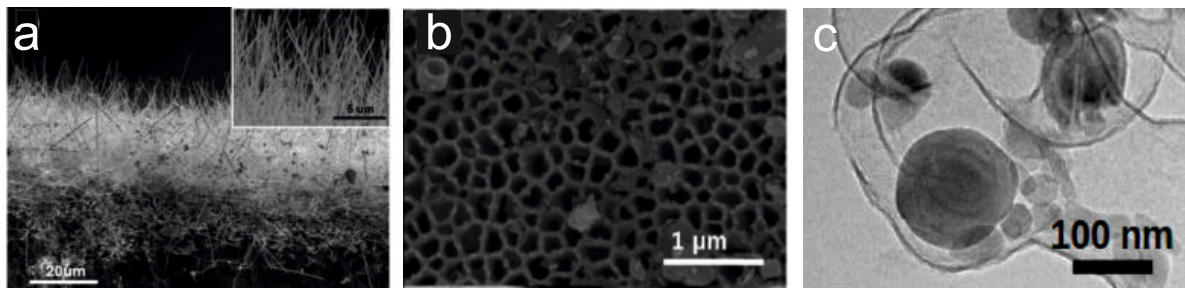


Abbildung 2.7: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Siliciumnanodrähten (a) und Siliciumnanoröhren (b). Bild eines *Yolk-Shell*-Partikels (c) mit Siliciumkern in der Mitte und Kohlenstoffhülle, aufgenommen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (jeweils entnommen aus [116], [111], [115]).

In Anbetracht der hohen Volumenexpansion von Silicium spielt neben der gravimetrischen besonders die volumetrische Energiedichte eine wichtige Rolle. Mit 2194 Ah l^{-1} ist diese ungefähr dreimal so groß wie die von Graphit (719 Ah l^{-1}) [16]. Bezieht man das sowie die um $0,2 - 0,3 \text{ V}$ höhere Lithiierungsspannung in die Berechnung der volumetrischen Zellenergie mit ein, würde die Substitution des Graphits mit Silicium eine theoretische Steigerung dieser von 34% bewirken [16].

¹⁸Die coulombische Effizienz berechnet sich aus dem Verhältnis der Entlade- und der Ladekapazität.

Für einen Vergleich hinsichtlich der Zellenergie zwischen Graphit- und Siliciumanode ist daher nicht nur die Angabe der Elektrodenmasse, sondern auch des Elektrodenvolumens wichtig. Das gilt vor allem für Ansätze, die auf die Bereitstellung von zusätzlichem Raum für die Expansion von Silicium zielen (s. oben). Oftmals fehlen diese Parameter jedoch in der Literatur, weshalb eine vollständige Evaluierung, auch bezüglich eines kommerziellen Einsatzes, kaum möglich ist. Der geringe coulombische Wirkungsgrad zwischen 25 % und 85 % beim ersten Lade-/Entladevorgang¹⁹ ist hauptsächlich durch den Verbrauch von Lithiumionen während der Bildung der SEI und der Entstehung von Lithiumsilicaten (Li_2SiO_5 und Li_4SiO_4) bedingt [115, 117, 118]. Durch die Volumenausdehnung und der damit verbundenen Bildung von Rissen in der SEI, kommt es zum Kontakt von nicht passivierter Oberfläche mit dem Elektrolyten. Die erneute Passivierung verbraucht zusätzlich Lithiumionen. Eine Vorlithierung, beispielsweise während der Synthese der Anoden, könnte dem entgegenwirken und zu einer Steigerung der initialen Effizienzen führen [94, 115]. Weiterhin stiege dadurch die Leitfähigkeit der Elektroden von normalerweise $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ um eine Größenordnung [8, 113]. Eine andere Herausforderung ist die langsame Lithiumdiffusion in siliciumbasierten Materialien ($D = 10^{-14} - 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), weshalb für eine effiziente Zyklisierung Strukturen mit einem großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis benötigt werden [8]. Dadurch würde außerdem die Entstehung von Konzentrationsgradienten im Aktivmaterial und damit verbunden ein Lithiumeinschluss verhindert werden [119]. Das wurde auch durch Tests mit unterschiedlich dicken Siliciumfilmen bestätigt [8, 120–122]. Je dünner die Schichten waren, desto besser war die Zyklenfestigkeit. Nichtsdestotrotz war auch bei diesen bereits nach wenigen Zyklen ein starker Kapazitätsverlust zu beobachten. Hinzukommt, dass die Siliciumfilme mittels gepulster Laserabscheidung, chemischer Gasphasenabscheidung oder Magnetronspütern hergestellt wurden. Diese Techniken benötigen komplexes Equipment und sind kaum skalierbar (Kap. 2.1.1).

Aus diesem Grund wird seit einigen Jahren an elektrochemisch abgeschiedenen Siliciumanoden geforscht. Dabei können dünne Filme hergestellt werden, die für den Einsatz in Mikrobatterien geeignet sind [9]. Zum anderen ist es möglich, ein Si-haltiges Pulver zu erhalten, welches mit den konventionell genutzten Slurry-Methoden weiterverarbeitet werden kann [123]. Durch die Verunreinigung mit Kohlenstoff und Sauerstoff fällt die Kapazität der Schichten zwar geringer aus als die der Gesputterten, doch ist die Langzeitstabilität um einiges höher. Das kann auf die Verringerung der mechanischen Spannung durch die Kontaminanten zurückgeführt werden [9, 33, 35, 38, 118]. Siliciumkompositfilme²⁰ von Vlais et al. [9] zeigten nach 300 Zyklen noch eine Kapazität von $1200 \text{ mAh g}_{\text{Si}}^{-1}$, und die SiOC-Komposite von Momma et al. [35] wiesen selbst nach 4000 Lade- und Entladevorgängen noch Werte von $\sim 900 \text{ mAh g}_{\text{Si}}^{-1}$ auf. In Rückbezug auf Abbildung 1.1 würde bereits eine Anode mit einer Kapazität von 1 Ah g^{-1} eine signifikante

¹⁹Zum Vergleich: Bei Graphit liegt der coulombische Wirkungsgrad im ersten Zyklus bei 90 – 94 % [94].

²⁰Komposit bedeutet dabei das Vorhandensein der Elemente – insbesondere Si, C und O – in verschiedenen Verbindungen und Oxidationsstufen.

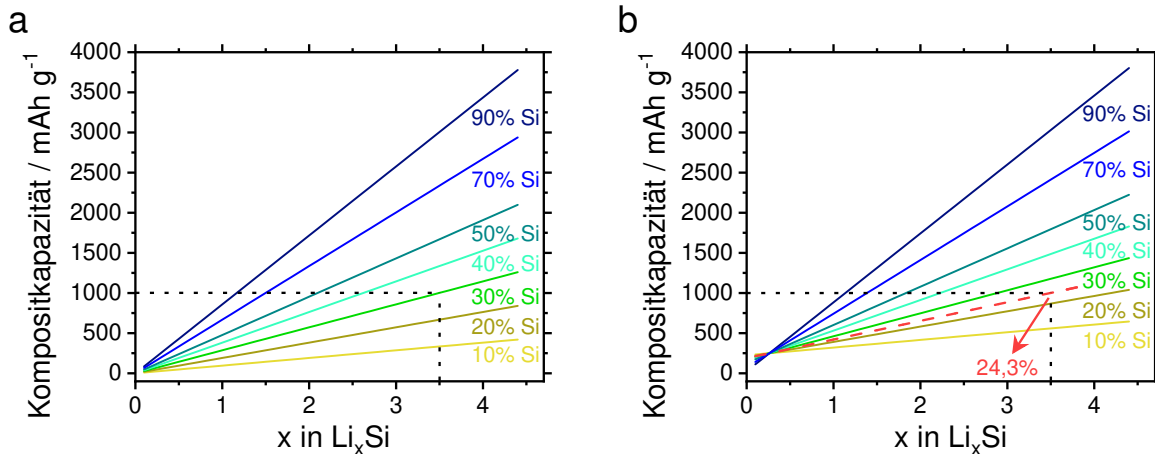


Abbildung 2.8: Geschätzte Kapazität eines Komposits mit verschiedenen Siliciumgehalten als Funktion des Lithiumanteils in Li_xSi . a) Nicht lithierbare Matrix und b) lithierbare SiCO-Matrix mit einer Kapazität von 250 mAh g^{-1} (in Anlehnung an [12]).

Steigerung der spezifischen Energie von Lithium-Ionen-Batterien bewirken. Um das zu erreichen, ist der Siliciumanteil in den bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schichten ausschlaggebend. Abbildung 2.8 zeigt die Kompositkapazität für verschiedene Anteile an elementarem Silicium in Abhängigkeit des Lithiumanteils in der Legierung [12]. Von der Bildung der Phase $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ während der Zyklisierung ausgehend, wäre für den Fall, dass die anderen Elemente und Verbindungen nicht lithierbar sind (Abb. 2.8a), ein Anteil von mindestens 30 gew.% Si^0 nötig, um eine Kapazität von 1000 mAh g^{-1} zu erreichen. Da aber viele Elemente und Verbindungen, so z. B. auch SiO_2 [117], lithierbar sind und zur Gesamtkapazität beitragen, liegt die tatsächlich benötigte Menge niedriger (Abb. 2.8b) [112].

Daraus ergeben sich für die Implementierung von elektrochemisch abgeschiedenem Silicium vorerst zwei wesentliche Aufgaben: zum einen muss für hochkapazitive Schichten die Abscheidung hinsichtlich eines hohen Anteils elementaren Siliciums optimiert werden und zum anderen müssen Strukturen gefunden werden, welche die negativen Auswirkungen der Volumenausdehnung puffern können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im Wesentlichen mit dem Verständnis der elektrochemischen Abscheidung und der Analyse diverser Einflussfaktoren (Kap. 4.2 – 4.5). Im zweiten Teil der Auswertung (Kap. 4.7) wird die Möglichkeit, mit Hilfe eines porösen Kupfersubstrates die Stabilität der Elektrode während der Zyklisierung signifikant zu erhöhen, aufgezeigt.

3 Experimentaltteil

Vorbemerkung: Eine detaillierte Liste aller für diese Dissertation verwendeten Chemikalien und Geräte, inklusive Bezugsquelle, befindet sich im Anhang.

3.1 Elektroden- und Elektrolytpräparation

3.1.1 Referenzelektroden

Im Rahmen der Elektroreduktion von Silicium werden aktuell vorwiegend Pseudo-Referenzelektroden (QRE), meistens Platin- oder Silberdrähte, eingesetzt [6, 10, 35, 36]. Da das entsprechende Redoxsystem allerdings nicht genau bekannt ist, variiert deren Potential in Abhängigkeit des für den elektrochemischen Prozess genutzten Lösungsmittels. Bereits geringe Veränderungen an der Elektrodengrenzfläche, z. B. durch eine erhöhte Löslichkeit oder Reaktivität der oxidierten Spezies im Elektrolyten, beeinträchtigen die Stabilität der QRE [26, 71, 124, 125]. Aus diesem Grund sollten sie unter der Voraussetzung identischer Experimentalbedingungen immer gegen ein Referenzsystem, z. B. Ferrocen-Ferrocenium, kalibriert werden. Eine gute Referenzelektrode (RE) weist nach Butler folgende Kriterien auf [10]:

- konstantes Potential über die Zeit
- Rückkehr zum Ausgangspotential nach Polarisation
- Befolgen der Nernst-Gleichung bzgl. der aktiven Spezies im Elektrolyt
- Aufweisen einer sehr geringen Löslichkeit der Feststoffphase für den Fall einer Elektrode zweiter Art

Gerade der dritte Punkt ist schwer zu bewerkstelligen, da Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten in organischen Medien kaum untersucht sind. Weitere Herausforderungen sind neben der Stabilisierung der Elektrode die geringe Leitfähigkeit organischer Lösungsmittel. Dadurch entsteht ein zusätzlicher, meist unkompensierter Widerstand zwischen Arbeits- (AE) und Referenzelektrode [124]. Für die Bestimmung kinetischer Parameter und der Elektrokristallisation ist ein stabiles Referenzsystem aber unbedingt notwendig. Daher wurden für die Messungen in der vorliegenden Arbeit Silber/Silberchlorid-Elektroden nach Vorbild eines Artikels von Saheb et al. [125] entworfen.

Die Silberdrähte wurden auf einer Länge von 3,5 – 4 cm in einer gesättigten Eisen(III)-chlorid Lösung für fünf Minuten zu Silberchlorid (AgCl) oxidiert und nach Spülung mit destilliertem Wasser und anschließender Trocknung bei 70 °C durch einen Silikonstopfen in ein Glasröhrchen²¹ geführt (Abb. 3.1). Der untere Teil des Röhrchens wurde mittels einer *CoralPor*-Glasfritte²²

²¹Dimensionen Glasröhrchen: Länge = 6,4 cm, Außendurchmesser = 4 mm, Innendurchmesser = 2 mm.

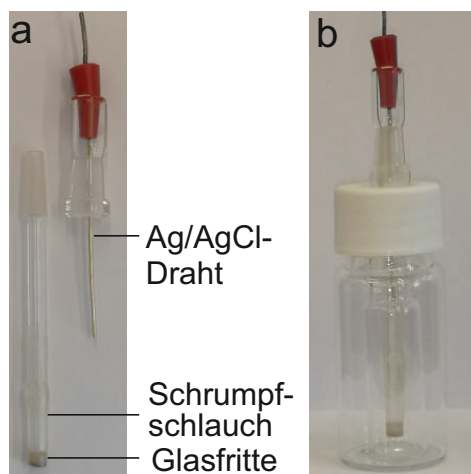


Abbildung 3.1: Fotografien der vor Ort hergestellten Ag/AgCl-Referenzelektroden. Einzelteile (a) und zusammengesetzte Elektrode (b) im Aufbewahrungsgefäß ohne Elektrolyt.

und einem PTFE-Schrumpfschlauch verschlossen. Die weiteren Präparationsschritte erfolgten in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox ($<0,1$ ppm H_2O und O_2). Zur Minimierung des Flüssigkeitsübergangspotentials (engl. *liquid junction potential*) der RE bestand der Elektrolyt aus dem jeweils zur Siliciumabscheidung verwendeten Lösungsmittel - Propylencarbonat, Sulfolan oder 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([BMP][TFSI], Reinheit: 99,5 %) - und $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ Tetrabutylammoniumchlorid (TBACl) als Leitsalz. Dieses wurde im Fall der ionischen Flüssigkeit zunächst in Acetonitril (1 mol l^{-1}) vorgelöst und anschließend im Verhältnis 1:10 verdünnt.

Vor der ersten Anwendung wurden die IL und SL unter Vakuum bei 60°C bis zu einem Wassergehalt von unter 20 ppm^{23} getrocknet. Aufgrund der Hygroskopizität von TBACl erfolgte eine weitere Trocknung der präparierten Lösungen (PC, SL, Acetonitril) mittels Molekularsieb (Porengröße 30 nm) für mindestens zwei Tage, wodurch die Feuchtigkeit auf unter 20 ppm gesenkt werden konnte. Die Überwachung des Wasseranteils wurde durch Karl-Fischer-Titration sichergestellt. Nach dem Zusammenbau dauerte es ungefähr zwei Tage, bis sich ein stabiles Potential eingestellt hat. Danach wurden die Referenzelektroden regelmäßig²⁴ gegen Ferrocen-Ferrocenium ($2,5 \text{ mmol l}^{-1} \text{ fc}$ in [BMP][TFSI], SL/ $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ [BMP][TFSI] oder PC/ $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ Tetrabutylammoniumperchlorat) kalibriert. Das Messprotokoll dazu beinhaltete die Aufzeichnung des Leerlaufpotentials für fünf Minuten mit anschließender Bestimmung des unkompenzierten Widerstandes über die *current-interrupt* Methode des Potentiostaten (VMP3, BioLogic) sowie die eigentliche Kalibrierung mittels Zyklovoltammetrie. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses wurden ab einem späteren Zeitpunkt die Kalibrierungselektrolyte mit je 5 mM fc

²²Glasfritte: $d = 4 \text{ mm}$, Porengröße = 10 nm .

²³Das entspricht umgerechnet einem Wasseranteil von $<0,8 \text{ mmol l}^{-1}$ für die IL bzw. $<0,9 \text{ mmol l}^{-1}$ für SL.

²⁴Zunächst täglich, ab Ende der zweiten Woche alle vier bis fünf Tage.

und fcPF_6 ²⁵ angesetzt.

3.1.2 Arbeits- und Gegenelektroden

Die Arbeitselektroden für die Untersuchung der elektrochemischen Abscheidung von Silicium waren Kupfer- und Nickelbleche sowie eine Glaskohlenstoffplatte. Die Metallsubstrate wurden mit Sandpapier (4000er SiC) geschliffen, jeweils in Ethanol und Aceton für fünf Minuten im Ultraschallbad gereinigt und unter Vakuum getrocknet. Dabei kann die Bildung einer dünnen Oxidschicht auf der Oberfläche nicht gänzlich vermieden werden. Diese kann bei der Reduktion von SiCl_4 als Sauerstoffquelle dienen und die Schichtzusammensetzung an der Grenzfläche der Elektrode beeinflussen. Die Glaskohlenstoffelektrode wurde mit einer wässrigen Aluminiumoxidsuspension (100 g l^{-1} , Korngröße $<20 \text{ nm}$) poliert und in Wasser und Ethanol für fünf Minuten ins Ultraschallbad gegeben, um Partikelrückstände zu entfernen. Die Trocknung erfolgte anschließend unter Vakuum. Für die Tests der Siliciumkompositschichten in LIB-Halbzellen wurden Kupfer- und Nickelfolien als Stromabnehmer verwendet. Die Vorbehandlung der Substrate setzte sich für Kupfer aus dem Eintauchen in 1 mol l^{-1} Schwefelsäure (ca. 20 Sekunden) zur Reduktion der Oxidschicht und dem Schleifen der Nickelfolie mit Sandpapier (4000er SiC) zusammen. Nach gründlichem Spülen mit Ethanol und Aceton wurden die Substrate in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum getrocknet. Das poröse Kupfersubstrat wurde in zwei elektrochemischen Schritten nach einem Verfahren von M. Kurniawan [126] synthetisiert. Der Zellaufbau bestand aus einem in 30-prozentiger Phosphorsäure elektropoliertem Kupferblech (AE, Fläche = 1 cm^2) und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (KCl, gesättigt). Als Elektrolyt diente eine Lösung aus $0,2 \text{ mol l}^{-1} \text{ CuSO}_4$ und 1 mol l^{-1} Schwefelsäure in bi-distilliertem Wasser. Durch Anlegen einer konstanten Stromdichte von -2 A cm^{-2} für 30 Sekunden wurde zunächst eine dendritisch-poröse Kupferstruktur erzeugt. Die Schwefelsäure wird dabei für eine stabile und hohe Wasserstoffproduktion benötigt, um der Entstehung einer homogenen Kupferschicht entgegenzuwirken. Andererseits verhindert sie die Oxidation des Kupfers. Aufgrund der hohen Instabilität der Struktur wurde nach Herauslösen festsitzender Wasserstoffblasen ein zweiter Abscheidungsprozess in demselben Elektrolyten (-20 mA cm^{-2} , 120 min) zur Verstärkung der verzweigten Porenwände durchgeführt. Abschließend wurden instabile Dendriten im Ultraschallbad ($f = 35 \text{ kHz}$, $3 \cdot 5 \text{ min}$) entfernt. Man erhält eine freistehende poröse Kupferstruktur (s. Abb. 3.2).

In allen elektrochemischen Experimenten diente, sofern nicht anders angegeben, ein Platinblech als Gegenelektrode, welches vor jeder Messung in der Bunsenbrennerflamme bis zum Glühen erhitzt wurde.

²⁵Das Syntheseprotokoll für Ferroceniumhexafluoridophosphat befindet sich im Anhang.

3.1.3 Elektrolyte und Zellaufbau

Die Siliciumelektrolyte bestanden aus einer Lösung von je $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ und $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ TBACl}$ in PC oder SL sowie $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ in [BMP][TFSI] (Reinheit: 99 %). Für die Abscheidungsexperimente wurde ein geringerer Reinheitsgrad der IL gewählt, da es sich bei den Verunreinigungen laut Hersteller hauptsächlich um Wasser und Chlorid handelt. Außerdem werden durch den Siliciumpräkursor zusätzlich Chloratome in die Lösung eingebracht und ein analytisch definierter Chloridgehalt spielt hier im Gegensatz zu den Elektrolyten der Referenzelektroden keine Rolle. Nach Zugabe des Siliciumpräkursors wurden die Elektrolyte für mindestens zwölf Stunden gerührt, um eine vollständige Durchmischung der Flüssigkeiten zu erreichen. Die hohe Hydrolyseempfindlichkeit von Tetrachlorsilan erfordert eine möglichst vollständige Trocknung der Lösungsmittel, da bereits Spuren von Wasser zur Bildung von Siliciumdioxid und Chlorwasserstoff führen [37]. Alle Experimente wurden in vor Ort gefertigten PTFE-Zellen (Abb. A1 & A2 im Anhang), bei welchen die AE von unten ($0,23 \text{ cm}^2$ Fläche) bzw. von der Seite ($0,33 \text{ cm}^2$) über einen O-Ring (NB70 für PC und SL, Viton[®] für Versuche in der IL) angeklemt wird, und unter Argonatmosphäre ($<0,1 \text{ ppm H}_2\text{O}$ und O_2) bei RT durchgeführt. Die Ag/AgCl-Referenz wurde so nahe wie möglich an der AE platziert, um den unkompenzierten Widerstand klein zu halten. Zur Sicherstellung eines homogenen elektrischen Feldes wurde die CE genau gegenüber der AE positioniert. Die Kontaktierung der porösen Kupferstruktur erfolgte durch Einklemmen des Substrats zwischen zwei Kupferbleche (Abb. 3.2). Für die Abscheidung wurde die Elektrode zwischen zwei Platinnetze, die einander gegenüberliegend befestigt wurden, in den Elektrolyten eingetaucht.

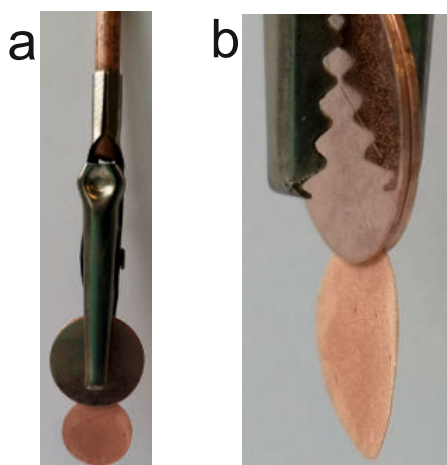


Abbildung 3.2: Fotografien der porösen Kupferelektrode vor der Beschichtung mit Silicium a) gesamte Elektrode und b) vergrößerte Darstellung des porösen Kupfers.

3.2 Elektrochemische Abscheidung von Silicium

3.2.1 Grundlagen der Voltammetrie

Voltammetrische Verfahren erlauben die erste Charakterisierung elektrochemischer Systeme und deren Elektrodenreaktionen. Durch spezielle Experimentführung und mathematische Analysen lassen sich damit auch komplizierte Reaktionen untersuchen. Dafür variiert man das Potential linear mit der Zeit von einem Ausgangswert E_0 zu einem Endwert E_t und zeichnet den Strom auf. Diese Methode wird auch *Linear Sweep Voltammetrie* genannt. Kehrt man im Anschluss wieder zurück zu E_0 wird sie als *Zyklovoltammetrie* bezeichnet. In einem typischen Zyklovoltammogramm (Abb. 3.3) werden am Punkt E_0 , der vor Beginn der Oxidation eines Stoffes R liegt, hauptsächlich nicht-faradaysche Ströme gemessen. Diese Deckschichtströme ergeben sich durch Adsorption von Ionen an der Elektrodenoberfläche und Umladung der elektrochemischen Doppelschicht. Bei Anlegen einer konstanten Spannung fließen sie nur in sehr kurzen Zeiträumen.

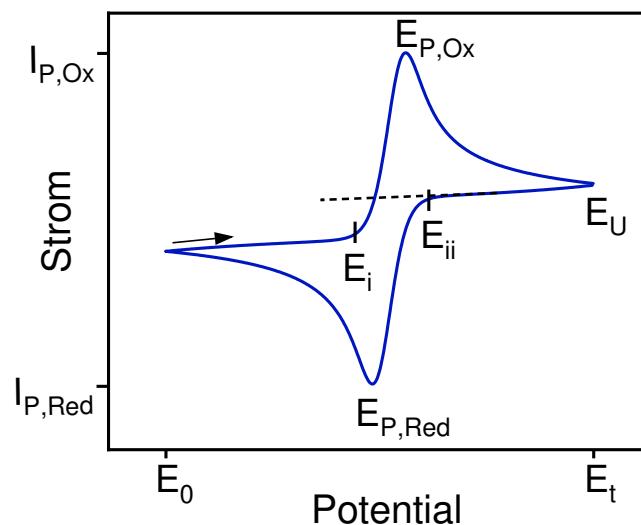


Abbildung 3.3: Zyklovoltammogramm eines reversiblen Ein-Elektronensystems. Der Pfeil gibt die Scanrichtung an.

Da sich bei der Voltammetrie das Potential permanent verändert, werden die Deckschichtströme mit steigender Potentialvorschubgeschwindigkeit (ν) oder auch kleinen Konzentrationen der aktiven Spezies immer bedeutender. Ab dem Punkt E_i beginnt die Oxidation von R , wodurch ein faradayscher Strom fließt. Am Maximum $E_{P,Ox}$ ist die Konzentration $c(R)$ an der Elektrodenoberfläche nahe 0 und weitere Moleküle bzw. Ionen gelangen nur noch über Diffusion dorthin. Mit zunehmend positiveren Potentialen steigt die Konzentration an oxidierte Spezies O an der Elektrode und hemmt den weiteren Massentransport von R , weshalb der Stromfluss

abnimmt. Ändert sich nun die Scanrichtung, kommt es ab dem Potential E_{ij} zur Reduktion von O zu R . Die Form der Kurve ähnelt der der Oxidation aus den gleichen Gründen. Letzteres gilt allerdings nur, wenn das Umkehrpotential E_U mindestens $35/z \text{ mV}$ ²⁶ hinter dem Peakpotential E_P liegt. Durch die Linearität der Peakströme I_P gegen \sqrt{v} kann eine Diffusionskontrolle der ablaufenden Reaktionen nachgewiesen werden. In Abbildung 3.3 ist ein reversibles Ein-Elektron System dargestellt. Diese zeichnen sich durch eine Peaktrennung ($E_{P,Ox} - E_{P,Red}$) von 57 mV ²⁷ [127] und einem Stromverhältnis²⁸ ($I_{P,Ox}/I_{P,Red}$) von 1 bei Raumtemperatur aus. Außerdem ist E_P unabhängig von v . Bei der Charakterisierung der Elektrolytsysteme ist auf eine genügend hohe Leitfähigkeit zu achten, da der unkompensierte Elektrolytwiderstand R_U zwischen der Referenz- und Arbeitselektrode E_P erheblich beeinflusst. Als Folge flacht das Signal ab und die Peakpositionen werden zu positiveren bzw. negativeren Potentialen verschoben. Neben geringen Lösungswiderständen helfen auch sehr kleine Elektrodenabstände und langsame Vorschubgeschwindigkeiten die Auswirkungen von R_U zu reduzieren [71, 128, 129]. Ein typisches Beispiel für ein reversibles System ist das Ferrocenredoxpaar, gegen das die Referenzelektroden in dieser Arbeit kalibriert wurden. Quantitative Analysen von I_P mit Hilfe von Zyklovoltammetrie sind allerdings ungenau, da die Korrektur der Deckschichtströme recht unpräzise ist. Daher sollten hierfür fortgeschrittenere Methoden, wie pulsvoltammetrische Techniken, angewandt werden [71].

Im Fall eines irreversiblen Systems ist entweder nur eine Oxidation oder eine Reduktion in der Strom-Potential-Kurve zu beobachten. Da E_P von der Vorschubgeschwindigkeit abhängt, sollte v entsprechend klein gewählt werden²⁹. Besonders bei irreversiblen, sukzessiven Reaktionen mit mehr als einem Elektron ist eine analytische Betrachtung von Potentialen und Strömen sehr kompliziert. Für solche Fälle wäre der Vergleich des experimentellen Verhaltens mit Vorhersagen aus Simulationen ein weitaus praktischerer Ansatz [71].

Die schrittweise Reduktion (oder Oxidation) einer Substanz kann selbst die qualitative Auswertung voltammetrischer Daten erschweren (Abb. 3.4). Unter der Annahme von drei Reaktionen ($O + e^- \longrightarrow R_a$, $R_a + e^- \longrightarrow R_b$, $R_b + e^- \longrightarrow R_c$), bei denen jeweils ein Elektron übertragen wird, ergeben sich für die Peakauflösung in den I-E Diagrammen mehrere Möglichkeiten. Diese hängen von der Kinetik der einzelnen Schritte ab. Es bilden sich drei getrennte Signale aus, wenn die Reduktionspotentiale E_a^0 , E_b^0 und E_c^0 entsprechend weit voneinander entfernt liegen (Abb. 3.4a). Unterscheiden sie sich dagegen nur um $0 - 100 \text{ mV}$ (Abb. 3.4b), fallen die Peaks zusammen. Das Auftreten lokaler Unebenheiten (Schultern) kann auf die Anwesenheit mehre-

²⁶ z steht in diesem Zusammenhang für die Anzahl der während der Reaktion übertragenen Elektronen.

²⁷Dieser Wert gilt unter den Annahmen $z = 1$, RT , $D_O = D_R$ und dass E_U unendlich weit von E_P entfernt ist [71, 127].

²⁸Da die Deckschichtströme von v abhängen, muss dazu eine Basislinienkorrektur vorgenommen werden, indem am Umkehrpotential eine neue Basislinie angelegt wird (gestrichelte Linie in Abb. 3.3).

²⁹ E_P verschiebt sich mit jeder Verzehnfachung von v um $\frac{1,15 RT}{\beta F} \text{ mV}$ in positive/negative Richtung.

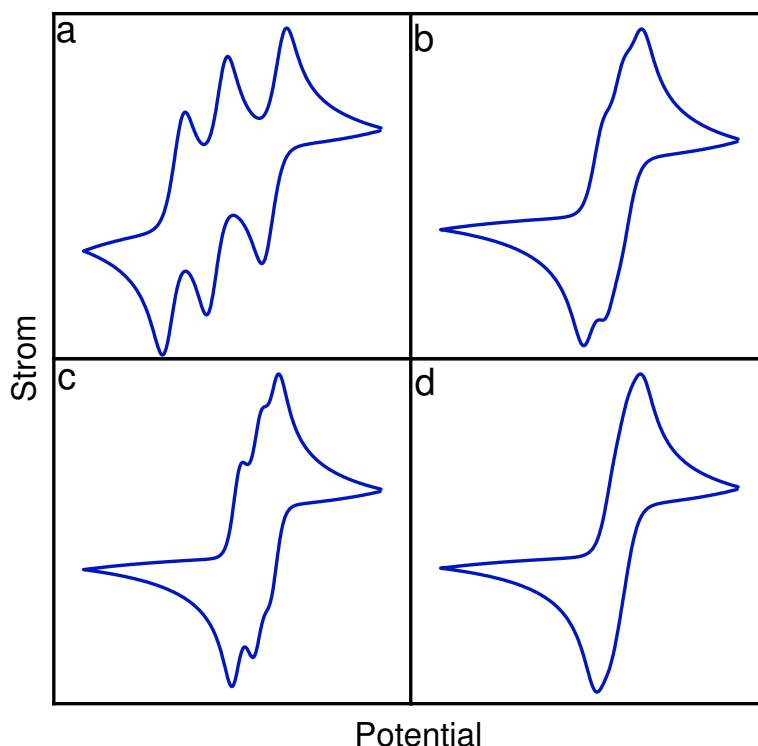


Abbildung 3.4: Zykelvoltammogramme eines reversiblen Drei-Elektronensystems: a) Die Reduktionspotentiale der einzelnen Schritte liegen je 300 mV auseinander, b) ΔE_0 unterscheidet sich nur um je 100 mV, c) wie b) nur mit 50-fach geringerer Vorschubgeschwindigkeit und d) $\Delta E = 0$.

rer Reaktionen hinweisen. Je kleiner ν ist, desto besser können die Signale aufgelöst werden (Abb. 3.4c). Für $E_a^0 = E_b^0 = E_c^0$ tritt nur ein Peak auf (Abb. 3.4d). I_p liegt dann zwischen denen der Einzelschritte [71, 129].

3.2.2 Grundlagen der Quarzkristallmikrowaage

Die Quarzkristallmikrowaage (QCM) bietet die Möglichkeit, die Masse sehr dünner Schichten zu bestimmen. Die genaue Schichtdicke hängt von der Schichtwägempefindlichkeit des genutzten Quarzresonators und der Art des abgeschiedenen Materials ab und kann bis zu 10^{-10} m betragen³⁰. Durch Kopplung mit elektrochemischen Methoden (EQCM) lässt sich so *in-situ* die Abscheidung verschiedener Materialien in Bezug auf Masse und damit Effektivität des Prozesses, Rauheit und Viskoelastizität der Schichten analysieren. Dazu verwendet man piezoelektrische Kristalle, die bei Anregung durch Wechselspannung auf einer bestimmten Frequenz zu oszillieren beginnen und sehr empfindlich auf Änderungen ihrer Umgebung reagieren. Meist kommen Quarze des AT-

³⁰Die Schichtwägempefindlichkeit der Quarze in dieser Arbeit beträgt $226,01 \text{ Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$. Eine glatte Schicht der Dicke 10^{-10} m würde bei einer Dichte von 1 g cm^{-3} ($= 10^{-8} \text{ g cm}^{-2}$ Massenbelegung) eine Frequenzänderung von 2,26 Hz hervorrufen. In der Regel können Frequenzänderungen bis 1 Hz gut aufgelöst werden [130].

Schnitts zum Einsatz, da bei diesen zum einen die Frequenzverschiebung mit der Temperatur (um RT) gering ist und sie zum anderen parallel zur Oberfläche schwingen (Dickenschwingung), wodurch die Energieauskopplung in die sie umgebenden Medien vergleichsweise klein ist [131]. Zur Anregung werden die Resonatoren auf beiden Seiten mit Metallkontakten, in der Regel Gold, bedampft, von denen durch entsprechende Schaltung (Abb. 3.5) einer als Arbeitselektrode in elektrochemischen Experimenten genutzt werden kann. Durch Messung und Umwandlung der

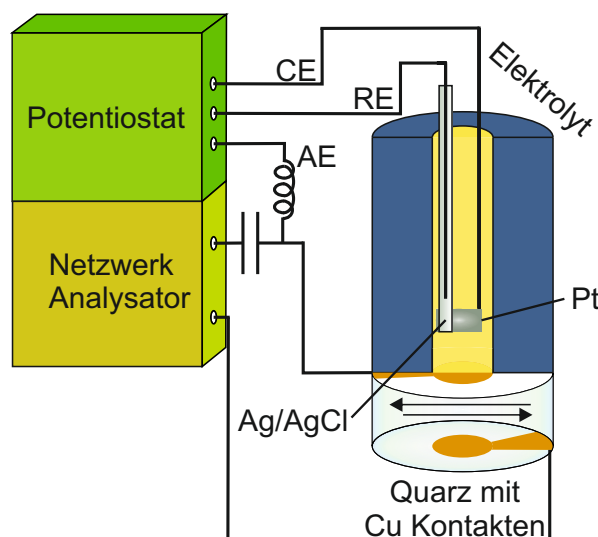


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Aufbaus für die Messungen mit der Quarzkristallmikrowaage.

mechanischen in die elektrische Impedanz können nun mit Hilfe verschiedener physikalischer Modelle die Schichteigenschaften abgeschiedener Werkstoffe untersucht werden [131, 132]. Unter der Annahme eines starren Materials mit glatter Oberfläche ändert sich die Frequenz des Resonators linear mit dessen Dicke. Man kann es quasi als Erweiterung des Quarzes selbst betrachten. Auf dieser Basis entwickelte Sauerbrey [130] eine Gleichung, die es erlaubt, die Frequenzverschiebung in eine Massenänderung umzurechnen (Gl. 3.2.1):

$$\Delta f = -\frac{2 f_0^2 \Delta m}{Z_{M,Q} A_O} = -C_{SB} \frac{\Delta m}{A_O} \quad (3.2.1)$$

Dabei sind f_0 die Frequenz des unbeladenen Quarzes, Δf und Δm die Frequenz- bzw. Massenänderung, A_O die Elektrodenfläche, $Z_{M,Q} = (\mu_Q \rho_Q)^{1/2}$ die mechanische Impedanz des Quarzes ($8,849 \cdot 10^6 \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$ für die in dieser Arbeit eingesetzten Quarze – AT-Schnitt, $f_0 = 10 \text{ MHz}$), mit dem Schermodul (μ_Q) und der Dichte des Quarzes (ρ_Q), und C_{SB} ist die Sauerbreykonstante bzw. Schichtwägeempfindlichkeit ($226,01 \text{ Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$). Diese ist aber nur für Frequenzänderungen von bis zu 3 % der Grundfrequenz des jeweiligen Quarzes gültig [132]. Zusätzlich kann aus dem Verhältnis der Masse zur übertragenen Ladung das scheinbare Molekulargewicht (M_S) der Schicht bestimmt werden (Gl. 3.2.2) [133].

$$\frac{M_S(E)}{z} = F \left(\frac{\partial m}{\partial Q} \right)_E \quad (3.2.2)$$

Hier steht z für die Anzahl der ausgetauschten Elektronen und Q ist die geflossene Ladung. Für elektrochemische Experimente spielt auch der Einfluss von Flüssigkeiten auf die Oszillation des Quarzresonators eine Rolle. Sie führen zu einer Dissipation der Schwingungsenergie in Abhängigkeit ihrer Viskosität und Dichte. Dadurch kann zwar mit Hilfe der QCM und der Kanazawa-Gleichung (Gl. 3.2.3) die dynamische Viskosität eines Elektrolyten bestimmt werden, allerdings nur bei glatten Oberflächen [134, 135].

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \left(\frac{\eta_{dyn} \rho}{\pi Z_{M,Q}^2} \right)^{1/2} \quad (3.2.3)$$

Dabei stehen η_{dyn} für die dynamische Viskosität und ρ für die Dichte der Flüssigkeit. Weiterhin dürfen weder die Morphologie des abgeschiedenen Materials noch dessen viskoelastischen Eigenschaften vernachlässigt werden. Im Fall hoher Rauheiten und/oder Viskoelastizitäten steigt die mechanische Impedanz (Z_M^*) der Schichten an, wodurch es zu einer Dämpfung der Oszillation des Quarzkristalles (Δw) kommt. Es ergibt sich eine komplexe Frequenzänderung (Δf^* , Gl. 3.2.4), die mit Δw und Z_M^* wie folgt in Beziehung steht [20, 132]:

$$\Delta f^* = f - f_0 + i \frac{w - w_0}{2} = \Delta f + i \frac{\Delta w}{2} \quad (3.2.4)$$

und

$$Z_M^* = \frac{\pi Z_{M,Q}}{i f_{0,1}} \Delta f^* \quad (3.2.5)$$

In den Gleichungen stehen w_0 und w für die Dämpfung des unbeladenen und beladenen Quarzes, $i = \sqrt{-1}$ und $f_{0,1}$ ist die fundamentale Resonanzfrequenz des unbeladenen Quarzes. Die einzelnen Werte für den Real- und Imaginärteil in Gleichung 3.2.4 können durch Vermessung des Resonanzsignales (Abb. 3.6) erhalten werden. Dabei gibt die Position des Maximums den Realteil (f) und die volle Breite bei halber Höhe (engl. *full width at half height*) des Signales den Imaginärteil (w) wieder.

Bei Kenntnis von Δw können die viskoelastischen und Rauheitseffekte genauer analysiert werden. Außerdem spielt die Dämpfung für die Anwendung der Gleichung 3.2.1 eine erhebliche Rolle, da diese nur unter der Bedingung $\Delta f \ll \frac{\Delta w}{2}$ gültig ist [130, 133].

Den Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Resonanz eines Quarzkristalls untersuchte zunächst Schumacher [136]. Hierbei sind die Unebenheiten an der Grenzfläche der Abscheidung bedeutend kleiner als die Abklinglänge der Scherwelle (δ) in der Flüssigkeit (Gl. 3.2.6).

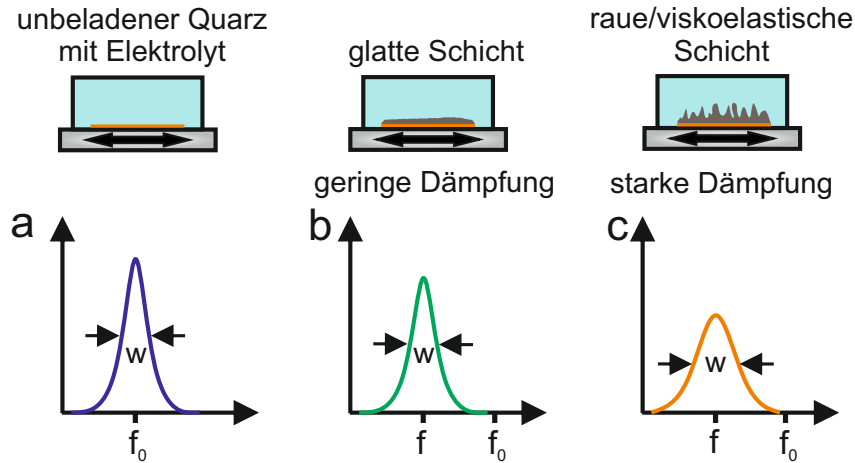


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Quarzkristalls und dessen Resonanzsignal a) ohne Schicht, b) mit glatter Schicht und c) mit rauer Schicht.

$$\delta = \left(\frac{\eta_{dyn}}{\pi \rho f_0} \right)^{1/2} \quad (3.2.6)$$

Der in diesen Unebenheiten eingeschlossene Elektrolyt verursacht dadurch eine Sauerbrey-ähnliche Frequerniedrigung und kann als Teil der Schicht mit starrem Verhalten angesehen werden. Ein anderes Modell stammt von Daikhin et al. [137], welches auch starke Rauheiten der Schichten berücksichtigt. Die Energiedissipation durch die Entstehung einer unebenen Oberfläche wird dabei durch die Einführung zusätzlicher Terme für Δf und w berechnet. Diese erklären die Widerstandskraft, die durch die Wechselwirkung der Flüssigkeit mit einer ungleichmäßigen Schichtgrenzfläche verursacht wird. Gemäß dem Modell ergeben sich für die Frequenzverschiebung und die Breite der Resonanz die Gleichungen 3.2.7 und 3.2.8.

$$\Delta f = -\frac{2 f_0^2 \rho}{(\mu_Q \rho_Q)^{1/2}} \operatorname{Re} \left(\frac{1}{q_0} + \frac{L}{\zeta^2 q_1^2} - \frac{q_2}{W \zeta^2 q_1^2} \right) \quad (3.2.7)$$

$$w = -\frac{4 f_0^2 \rho}{(\mu_Q \rho_Q)^{1/2}} \operatorname{Im} \left(\frac{1}{q_0} + \frac{L}{\zeta^2 q_1^2} - \frac{q_2}{W \zeta^2 q_1^2} \right) \quad (3.2.8)$$

mit

$$q_0 = \left(\frac{i 2 \pi f \rho}{\eta} \right)^{1/2}, \quad q_1 = \sqrt{q_0^2 + \zeta^{-2}}, \quad q_2 = \frac{2 q_0}{q_1} [\cosh(q_1 L) - 1] + \sinh(q_1 L),$$

$$W = q_1 \cosh(q_1 L) + q_0 \sinh(q_1 L)$$

In diesen Gleichungen steht L für die vertikale und ζ für die horizontale Ausdehnung der Porosität der Schicht. Ist die Permeabilitätslänge ζ viel kleiner als δ und L ($\zeta \ll \delta$, $\zeta \ll L$), hängt die rauigkeitsinduzierte Verschiebung von Δf und Δw nicht von der Viskosität der Flüssigkeit ab. Sie

ist lediglich proportional zur deren Dichte. Wie bei dem Modell von Schumacher ergibt sich eine Änderung der Frequenz nach der Sauerbrey-Gleichung, da die in den Oberflächenhohlräumen eingeschlossene Flüssigkeit als Teil der starren Schicht angesehen werden kann, die keinen Einfluss auf die Dämpfung nimmt. Im umgekehrten Fall sind diese Flüssigkeitsdomänen jedoch so groß, dass sie nicht mehr in Phase mit dem Quarzresonator schwingen, was eine Dämpfung des Resonatorsignals bewirkt [132, 137, 138]. Mit Hilfe der vorgestellten Modelle für die Rauheit und Viskoelastizität [20, 138, 139] lassen sich die einzelnen Beiträge zur Dämpfung abschätzen (Kap. 4.5).

3.2.3 Durchführung der Experimente

Die erste Charakterisierung der Siliciumelektrolyte erfolgte sowohl durch Zyklovoltammetrie ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$) als auch durch die Aufnahme von *Linear Sweep* Voltammogrammen bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten ($\nu = 5, 10, 20, 50, 100 \text{ mV s}^{-1}$). Die Abscheidungen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter potentiostatischer Kontrolle bis zu einer Ladung von 1 C cm^{-2} durchgeführt und die Schichten direkt im Anschluss mit Propylencarbonat gespült. Die Schichten für die elektrochemische Charakterisierung als Anodenmaterial wurden mit dem ebenfalls im Batterieelektrolyten enthaltenen DMC gereinigt.

Die Aufnahme der Stromtransienten zur Analyse der Nukleationsmodi erfolgte ebenfalls potentiostatisch für je fünf Minuten pro Überspannung unter Verwendung von Glaskohlenstoffelektroden und der IL [BMP][TFSI] mit 50 bzw. 100 $\text{mmol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$.

Bei einzelnen Abscheidungsexperimenten erfolgte eine Kopplung mit der Quarzkristallmikrowaage, um weitere Informationen über den Abscheidungsmechanismus zu erhalten. Die Quarzresonatoren wurden dafür jeweils mit einer 10 nm Chromunterschicht bedampft, um die Haftung zu verbessern, und 200 nm Nickel bzw. Kupfer. Mittels einer 250B Netzwerkanalysatorcomputerkarte und einer vor Ort programmierten Software wurde die Admittanz des Quarzes aufgenommen und die Frequenz und Dämpfung (volle Breite bei halber Höhe) ausgelesen. Der Aufbau entspricht Abbildung 3.5.

3.3 Recycling von [BMP][TFSI] Elektrolyten

Zur Entwicklung eines Reinigungsverfahrens für [BMP][TFSI] wurden die Lösungen der Referenzelektroden und der Siliciumabscheidung gesammelt. Im ersten Schritt erfolgte unter Rühren die Zugabe der dreifachen Menge bi-distillierten Wassers, um verbliebenes Tetrachlorislan abreagieren zu lassen. Nach Abdekantieren der wässrigen Phase wurde frisches Wasser, ebenfalls im Verhältnis 3:1 (v/v), zugegeben und solange unter Rühren 0,1 mol l^{-1} Natronlauge zugetropft, bis ein pH-Wert von 7 – 8 erreicht wurde. Die dritte Extraktion mit Wasser erfolgte bei ca. 50 °C zur Überführung der restlichen hydrophilen Ionen und Molekü-

le, v. a. jener aus der Neutralisationsreaktion, in die wässrige Phase. Für eine möglichst hohe Effektivität des Trennverfahrens wurde das jeweilige Gemisch für drei Stunden mit dem Magnetrührer kräftig gerührt. Nach Entfernen des Wassers mit Hilfe eines Scheidetrichters,



Abbildung 3.7: Säule zur Reinigung und Filtration von ILs.

wurde die IL mit dem gleichen Volumen Isopropanol zur Verringerung der Viskosität versetzt und ungefähr 7 g Aktivkohle sowie 3 g Kieselgel je 200 ml Lösung (100 ml IL) hinzugegeben. Die Filtration der Lösung erfolgte nach zwölfstündigem Rühren unter leichtem Überdruck. Die dazu verwendete Säule (Abb. 3.7) wurde nach Vorbild von Earle et al. [67] mit einer Höhe von 28 cm (ab Fritte) und einem Innendurchmesser von 3 cm gebaut. Auf eine Glasfritte (Porosität G4) im Inneren wurden als Filtrierhilfsmittel 2 cm hoch Celite 545 und für die weitere Reinigung nochmals 2 cm Kieselgel und 12 cm gekörnte Aktivkohle gegeben. Vor der eigentlichen Filtration wurde die Säule mit 200 ml Isopropanol gespült, um Adsorptionsverluste zu verringern. Mit dem Rotationsverdampfer wurde im Anschluss das Isopropanol abgetrennt und die IL noch drei bis fünf mal mit Wasser (1:2, v/v) im Scheidetrichter gewaschen, um restliche Partikel der Aktivkohle und des Kieselgels zu binden. War eine deutliche Gelbfärbung der ionischen Flüssigkeit zu erkennen, wurde die Reinigung mit den Adsorbentien und der Säule wiederholt. Abschließend wurde die IL unter Vakuum (1 mbar, 60 °C) für mindestens 48 Stunden (erzielter Wassergehalt <20 ppm) getrocknet.

3.4 Chemische und morphologische Analyse

Die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Kompositschichten wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie bestimmt (Kap. 4.4). Die Messungen und das Fitten der experimentellen Daten wurden vom Fachgebiet Technische Physik 1 der Technischen Universität Ilmenau durchgeführt.

Mit Hilfe der XPS können Materialien hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur untersucht werden. Durch die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung von wenigen Nanometern ist die Methode sehr oberflächensensitiv. Die Proben werden mit Röntgenphotonen bestrahlt, wodurch Elektronen aus dem Bindungsgerüst gelöst (photoelektrischer Effekt) und energieaufgelöst detektiert werden.

Durch die hohe Energie der Strahlung werden Elektronen aus den Kernniveaus der einzelnen Elemente herausgelöst, die eine element- und sogar orbitalspezifische Bindungsenergie aufweisen. Anhand der erhaltenen Spektren können dann Rückschlüsse auf das jeweilige Element und dessen Bindungszustände gezogen werden [140].

Nach Abscheidung und Spülen der Siliciumkomposite wurden diese in einer hermetisch abgeschlossenen Transferbox zum Spektrometer transportiert, um eine Kontamination mit Wasser oder Sauerstoff zu verhindern. Das anschließende Einschleusen erfolgte über eine an das Spektrometer angebrachte, mit Argon gefüllte Trockenbox (Carl Roth, Deutschland). Die Analyse der einzelnen Schichten wurde mit einem Specs SAGE Spektrometer (Basisdruck $<10^{-8}$ mbar) bei $6 \cdot 10^{-8}$ mbar unter Verwendung monochromatischer $AlK\alpha$ Strahlung ($h\nu = 1486.7$ eV) und eines Phoibos 150 Elektronenanalysators durchgeführt. Die Übersichtsspektren wurden bei Analysatorpassenergien von 35 eV und die hochauflösenden Spektren bei 13 eV aufgenommen. Bei Letzteren konnte so eine Auflösung von unter 0,8 eV erzielt werden (FWHM von Ag $3d_{5/2}$ einer gesputterten Silberreferenz). Der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und den austretenden Elektronen betrug 0° und es wurde keine Ladungsneutralisation angewendet. Die Profilierung der Proben erfolgte mit Hilfe einer mit Argon betriebenen, differentiell gepumpten IQE 12/38-Ionenquelle³¹. Die Sputterzeit betrug 20 Minuten bei einer Abtragsrate von ungefähr $0,3 \text{ nm min}^{-1}$. Die erhaltenen Spektren wurden durch Subtraktion eines Shirley-Hintergrunds [141] und der Anpassung der Modellkurven (70 % Gauß und 30 % Lorentz) an die experimentellen Daten (Software: CASA XPS, Version 23.16 Dev 52) aufbereitet. Dabei erfolgte die Korrektur der Bindungsenergien anhand des C1s-Signals zu 284,8 eV. Die Quantifizierung (in at.%) wurde mittels der in der Software enthaltenen Scofield Photoionisationsquerschnitte vorgenommen [142].

Für die strukturelle Charakterisierung der elektrochemisch abgeschiedenen Kompositfilme (Kap. 4.5) und des porösen Kupfersubstrates kam ein ultrahochauflösendes Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (S-4800) der Firma Hitachi zum Einsatz.

3.5 Elektrochemische Charakterisierung der Siliciumkomposite

3.5.1 Swagelok- und Knopfzellerfertigung

Die Untersuchung auf elektrochemische Aktivität der Schichten in Lithium-Ionen-Batterien erfolgte sowohl in Swagelok- als auch in Knopfzellen. Die Zellerfertigung wurde in einer weiteren mit Argon gefüllten Handschuhbox ($<0,1 \text{ ppm H}_2\text{O} \ \& \ \text{O}_2$) durchgeführt, in welcher auch die

³¹Quelldruck = $2,2 \cdot 10^{-3}$ mbar, Ionenenergie (Ar^+) = 3 keV, Emissionsstrom = 10 mA, Ionenstrom = 6 μ A, Sputterfläche = $7 \cdot 7 \text{ mm}^2$.

Materialien und Elektrolyte lagerten. Als Gegen- und Referenzelektrode kam metallisches Lithium und als Separator ein Glasfaserseparator der Firma Whatman® zum Einsatz. Als Elektrolyt diente eine Mischung aus $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ LiPF}_6$ in Ethylen- und Dimethylcarbonat (1:1, v/v) mit 10 vol.% Fluorethylencarbonat. Letzteres ist für den Schutz der Elektrodenmaterialien durch Formierung einer stabileren SEI verantwortlich, denn sowohl Silicium als auch Lithium, welches bei der sog. Halbzellzyklisierung oft vernachlässigt wird, sind hochreaktiv gegenüber den konventionellen Carbonatelektrolyten [107, 143–145]. Der Elektrolyt wurde im Überschuss³² eingesetzt, um ein Austrocknen der Zellen durch Reaktion mit dem Elektrodenmaterial zu verhindern.

Die Zyklovoltammogramme wurden in Swagelok®-Zellen (Drei-Elektrodenanordnung) aufgenommen, während die Langzeitzyklisierungen und Ratenexperimente jeweils in Knopfzellen des Formats CR2025³³ realisiert wurden. Neben den Aktivmaterialien (Anode Lithium, Kathode Silicium) wurden hier für eine gleichmäßige Druckverteilung zusätzlich eine Wellenfeder sowie ein Abstandshalter (0,5 mm) auf der Seite der Kathode eingebracht. Das Schließen der Zelle erfolgte mittels einer manuellen, hydraulischen Presse mit einem Pressdruck von ungefähr 1500 psi.

3.5.2 Zellcharakterisierung

Mit Hilfe der Zyklovoltammetrie kann das Potentialintervall der Lithiierung und Delithiierung von Silicium, besonders die Potentialstufen für die Bildung der einzelnen LiSi-Phasen, bestimmt werden. Weiterhin lässt sich die Stabilität der Schichten während der Zyklisierung analysieren. Experimentell wurden dafür jeweils 20 Zyklen in einem Potentialbereich von 0,02 – 1,3 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ aufgenommen (Kap. 4.7.1).

Die Bestimmung der Lade- und Entladekinetiken, der irreversiblen Kapazität im ersten Zyklus und der Langzeitstabilität wurde mit den Knopfzellen (Kap. 4.7.2) durchgeführt. Zur Gewährleistung einer vollständigen Elektrolytbenetzung aller Zellkomponenten sah das Messprotokoll zunächst die Aufnahme des Leerlaufpotentials bis zu einer Änderungsrate von unter $0,1 \text{ mV h}^{-1}$ oder einer maximalen Zeit von acht Stunden vor, ehe die Zyklisierung bei konstantem Strom in einem Spannungsbereich von 0,02 – 1,2 V begann. Für die Langzeitmessungen wurde dabei in den ersten 50 Zyklen ein Strom von $0,36 \text{ A g}_{\text{Si}}^{-1}$ und in den nachfolgenden 200 Zyklen ein Strom von $0,72 \text{ A g}_{\text{Si}}^{-1}$ aufgeprägt. Im Fall der Ratenexperimente betragen die Stromstärken³⁴ für je 15 Zyklen 0,36, 0,72, 1,8, 3,6, 7,2 und $0,36 \text{ A g}_{\text{Si}}^{-1}$. Es wurden keine zusätzlichen Formierungszyklen bei niedrigeren Stromstärken aufgenommen. Die Berechnung der spezifischen Ströme erfolgte dabei unter der Annahme, dass das abgeschiedene Material eine Kapazität von 3579 mAh g^{-1}

³²Volumen pro Swagelokzelle: je 80 – 100 μl (RE, CE), Volumen pro Knopfzelle: 100 - 110 μl .

³³C steht für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien, speziell Lithium-Mangandioxid-Zellen, und R für Rundzelle. Die Abmessungen ergeben sich aus den Ziffern: 20 mm im Durchmesser und 25 Zehntel-Millimeter in der Höhe.

³⁴Umgerechnet in C-Raten entsprechen die Ströme in etwa C/10 ($0,36 \text{ A g}_{\text{Si}}^{-1}$), C/5 ($0,72 \text{ A g}_{\text{Si}}^{-1}$), C/2 ($1,8 \text{ A g}_{\text{Si}}^{-1}$), 1C ($3,6 \text{ A g}_{\text{Si}}^{-1}$), 2C ($7,2 \text{ A g}_{\text{Si}}^{-1}$) (bei Verwendung reinen Siliciums).

(Li₁₅Si₄) aufwies. Die Masse wurde mittels des ersten Faraday'schen Gesetzes und einem Korrekturfaktor für den Siliciumanteil ($\chi = 50 \%$) aus den XPS-Messungen errechnet, um allen Proben einen vergleichbaren Strom aufzuprägen.

4 Auswertung und Diskussion

4.1 Kalibrierung der Referenzelektroden

Aufgrund der unbekanntenen Potentiale der Referenzelektroden und der Potentialabhängigkeit vom Chloridgehalt in der Lösung³⁵, wurden die REs gegen Ferrocen-Ferrocenium kalibriert. Gerade bei der IL, deren Synthese in der Regel über die Halogenidsalze erfolgt, spielt das eine Rolle. In Propylencarbonat und anderen konventionellen organischen Lösungsmitteln ist die Redoxchemie von Ferrocen bereits sehr gut untersucht. Sie folgt dem typischen Verhalten eines reversiblen Ein-Elektronensystems [146–150]. Das ist höchstwahrscheinlich auch für Sulfolan und [BMP][TFSI] anzunehmen, weshalb Ferrocen für die Kalibrierungsexperimente verwendet wurde. Die Ergebnisse der Zyklovoltammetrie in der IL (Abb. 4.1a) zeigen auch in diesem Medium erwartungsgemäß das klassische, reversible Verhalten eines Ein-Elektronen-Systems. Die höheren Ströme ab der sechsten Woche kommen durch die Erhöhung der Ferrocenkonzentration von 2,5 auf 5 mmol l⁻¹ zustande. Allerdings weicht der Abstand der Peakpotentiale trotz der internen IR-Kompensation des Potentiostaten um rund 6 mV von den idealen 57 mV zu höheren Werten hin ab. Die geringe Leitfähigkeit organischer Elektrolyte erschwert eine exakte Bestimmung des unkompenzierten Widerstands (ca. 1,3 kΩ (IL) bis 2,5 kΩ (SL)), was auch aus den Ergebnissen der Literatur ersichtlich ist [148, 151, 152]. Die Ermittlung des Redoxpotentials E_{fc} (Gl. 4.1.1) wird dadurch aber nicht weiter beeinflusst, da der Widerstand $E_{P,Ox}$ und $E_{P,Red}$ um den gleichen Betrag ins Positive bzw. Negative verschiebt [150].

$$E_{fc} = E_{P,Ox} - \frac{\Delta E_P}{2} = \frac{E_{P,Ox} + E_{P,Red}}{2} \quad (4.1.1)$$

Für die in Abbildung 4.1a gezeigte RE ergibt sich ein Wert von $E_{fc,IL} = 545 \pm 2$ mV vs. fc/fc⁺ (Reinheit der IL: 99,5 %). Die erste Ag/AgCl-Elektrode dieser Art wurde noch mit [BMP][TFSI] der Reinheit 99 % angefertigt. Laut Hersteller [153, 154] unterscheiden sich die beiden Reinheitsgrade im Halogenidgehalt, was die Verschiebung des Redoxpotentials von 42 mV zu $E = 503 \pm 2$ mV vs. fc/fc⁺ erklärt. Da mit dieser RE bereits verschiedene Messungen zur Siliciumabscheidung durchgeführt worden waren, sind alle Potentiale in den Veröffentlichungen und dieser Arbeit für eine einheitliche Darstellung entsprechend auf dieses Referenzpotential bezogen. Die IL-Elektrode ist ungefähr sechs Monate lang stabil. Nach dieser Zeit muss meist die Fritte von Feststoffansammlungen befreit werden, was durch Reinigung mit Wasserstoffperoxid (s. Protokoll Kap. II, Anhang) möglich ist.

³⁵Die Abhängigkeit kann mit Hilfe der Nernstgleichung beschrieben werden. Sie lautet für die Ag/AgCl-Elektrode $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(a[Cl^-])$, wobei a für die Aktivität der entsprechenden Spezies steht.

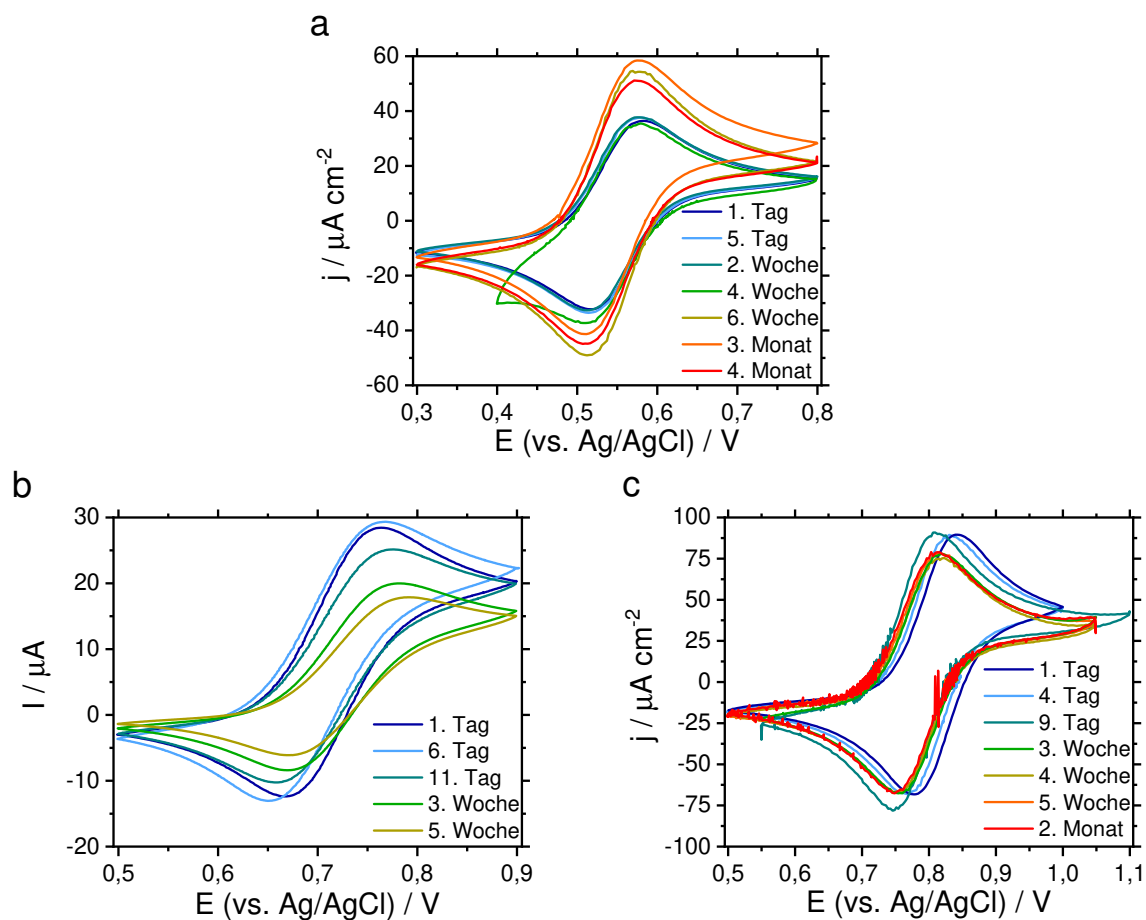


Abbildung 4.1: Kalibrierung der Ag/AgCl-Referenzelektroden in 2,5 bzw. 5 mmol l⁻¹ fc in a) [BMP][TFSI], b) Propylencarbonat und c) Sulfolan (AE, CE = Pt).

Die Elektrode auf Basis von Propylencarbonat ist getrennt von den beiden anderen zu betrachten (Abb. 4.1b). Da in diesem Fall noch ohne die IR-Kompensation des Potentiostaten gemessen wurde, liegen die Positionen von $E_{P,Ox}$ und $E_{P,Red}$ sehr weit auseinander (ca. 110 mV). Weiterhin enthielt die Lösung lediglich Ferrocen. Durch die Diffusion von Ferrocenium nach der Oxidation in den Elektrolyten sinkt die Menge an reduzierbarer Spezies an der Elektrodenoberfläche ab, was sich in einem kleineren kathodischen Strom zeigt. Im Vergleich zur IL-Referenz ist die Stabilität wesentlich schlechter. Das lässt sich bereits am Wert für das gemittelte Redoxpotential ($E_{fc,PC} = 714 \pm 5 \text{ mV}$) erkennen. Innerhalb von nur fünf Wochen verschiebt sich E_{fc} um mehr als 25 mV in den anodischen Bereich, weshalb die RE nach spätestens drei bis vier Wochen erneuert werden muss.

Im Gegensatz zu den anderen Elektrolyten dauert die Einstellung eines stabilen Potentials bei Sulfolan ca. fünf Tage (Abb. 4.1c). Mit $E_{fc,SL} = 785 \pm 5 \text{ mV}$ besitzt sie das höchste Redoxpotential aller drei getesteten Elektroden, wobei ein direkter Vergleich aufgrund der unterschiedlichen Lösungsmittel nur eingeschränkt möglich ist. Auch bei dieser RE ist aufgrund der Abweichung von $\pm 5 \text{ mV}$ von $E_{fc,SL}$ von einer geringeren Stabilität der Elektrode im Vergleich

zur IL-Referenz auszugehen. Das zeigt sich auch in den Zyklovoltammogrammen (Abb. 4.1c, rote Kurve), in welchen man nach spätestens zwei Monaten ein starkes Rauschen in den Kurven erkennt. Danach sollte die Reinigung und ein Wechsel des Elektrolyten der Elektrode erfolgen. Zusammenfassend eignet sich das Silber/Silberchloridsystem für die Herstellung einer stabilen Referenzelektrode zweiter Art in [BMP][TFSI]. Die geringe Schwankung des Potentials erlaubt präzise Messungen zur Bestimmung kinetischer Parameter. Allerdings hängt es stark von der Aktivität der Chloridionen und damit der Reinheit der IL ab. Dieses Problem könnte durch Sättigung der Lösung im Inneren der Elektrode mit Chloridionen umgangen werden. Bei deren Einsatz könnten aber in Abhängigkeit der Reaktionszeit nicht unerhebliche Mengen Chlorid in den Elektrolyten diffundieren. Eine alternative Möglichkeit dazu wäre die Verwendung einer Ag/Ag⁺-Referenz wie sie Snook et al. [124] vorgestellt haben. Wegen der geringen Konzentration an Silbertriflat von nur 10 mmol l⁻¹ ist eine Kontamination des Elektrolyten sehr gering. Die Photosensitivität der Silbersalze macht jedoch eine möglichst dunkle Lagerung der Elektroden erforderlich.

Die Schwankungen der Referenzelektroden mit konventionellen organischen Lösungsmitteln (PC, SL) könnten ebenfalls durch Chloridsättigung minimiert werden. Sie sind zu hoch, um präzise Messungen, z. B. im Rahmen der Elektrokristallisation, durchzuführen. Für die Charakterisierung der neuen Elektrolytsysteme zur Abscheidung von Silicium sind sie aber bei entsprechend hoher Kalibrationsfrequenz (zweimal pro Woche) durchaus ausreichend.

4.2 Nukleation von Silicium aus [BMP][TFSI]

Das Verständnis der grundlegenden Mechanismen bei der elektrochemischen Abscheidung – wie der Keimbildung – ist für die Steigerung des Siliciumgehaltes in den Schichten wichtig. Bei einer spontanen Nukleation führt ein hohes Abscheidungspotential zur gleichzeitigen Besetzung aller aktiven Zentren auf dem Substrat und damit zu einer gleichmäßigen und glatten Oberfläche [155]. Die Entstehung von Hohlräumen, in welchen sich Elektrolytmoleküle sammeln und die Qualität der Schicht mindern, würde dadurch verringert werden. Damit ist die Elektrokristallisation auch für die physikalischen Eigenschaften der Schicht, wie funktionales Verhalten oder Stabilität, von Bedeutung. Die Reaktionskinetik des Systems wurde zunächst mit Hilfe von Zyko- und Linear Sweep Voltammetrie untersucht. Als Arbeitselektrode diente Glaskohlenstoff, um katalytische Effekte durch die Elektrode möglichst auszuschließen. Abbildung 4.2a zeigt das CV in 0,1 mol l⁻¹ SiCl₄ in [BMP][TFSI]. Ab ca. E = -0,9 V ist ein geringer Stromfluss erkennbar, der bei E = -1,7 V stark ansteigt und bei E = -1,84 V ein Maximum erreicht. Anhand der Kurvenform könnte man auf eine Reduktion zu Si⁰ in einem Schritt schließen. Die Ergebnisse von Tsuyuki et al. [53] zum sukzessiven Elektronentransfer während der Elektroreduktion von Tetrachlorsilan legen allerdings die Vermutung nahe, dass sich mehrere Reduktionsschritte überlagern. Weiterhin deutet die Abwesenheit eines Oxidationspeaks auf die Irreversibilität der

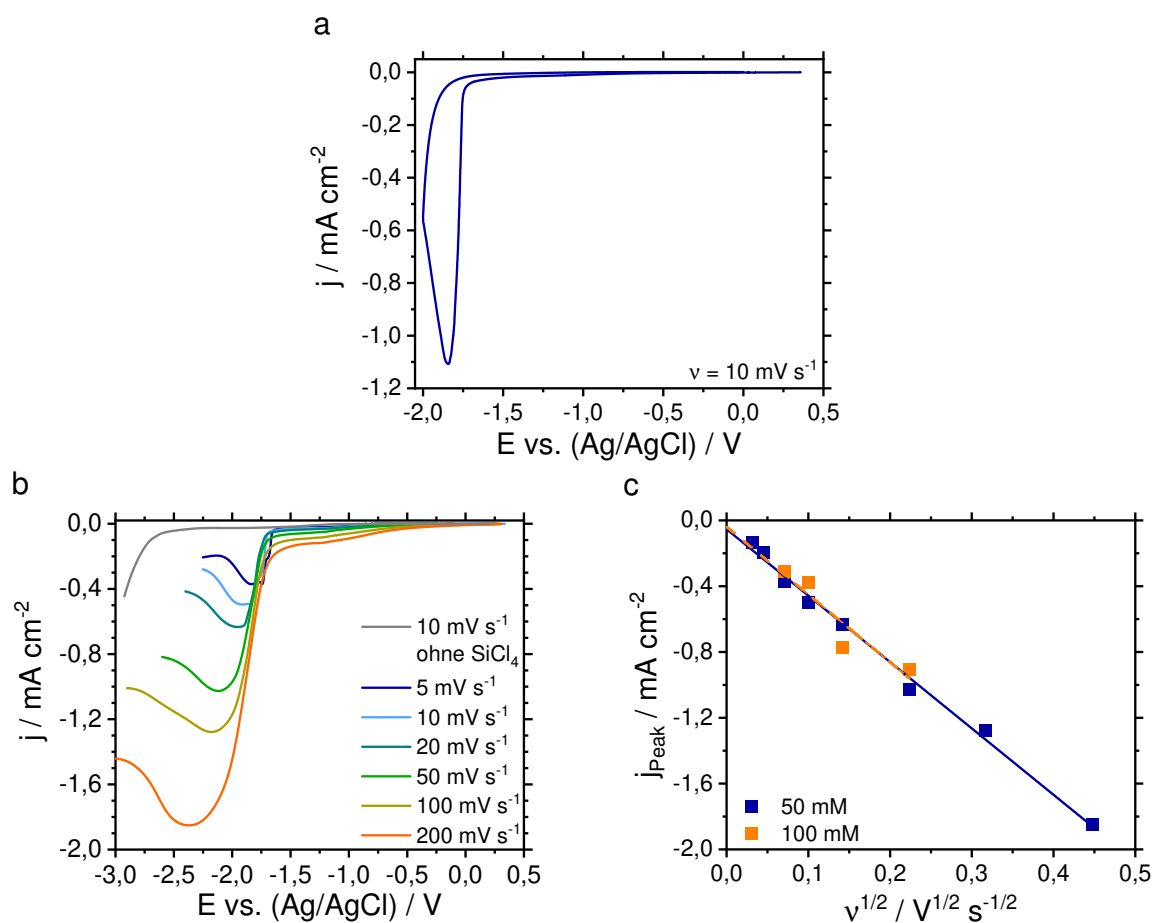


Abbildung 4.2: Ergebnisse der Voltammetrie in [BMP][TFSI] bei unterschiedlichen Bedingungen. a) CV, $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$, b) LSVs ohne (graue Kurve) und mit $50 \text{ mmol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ und c) Abhängigkeit der Strommaxima über \sqrt{v} für 50 und $100 \text{ mmol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$.

Siliciumabscheidung hin, was durch die Literatur bestätigt wird [9, 21, 52, 156]. In der Regel sind elektrochemische Abscheidungen durch die Diffusion von Ionen und weniger durch den Ladungstransfer limitiert [59]. Zur weiteren Analyse wurden daher LSVs in niedrig konzentrierten Lösungen (50 und 100 mmol l^{-1}) mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen (Abb. 4.2b). Auch hier kann der Beginn der Abscheidung anhand des stark ansteigenden Stromes auf $E = -1,7 \text{ V}$ festgelegt werden. Die Verschiebung von E_p mit steigendem v zu negativeren Potentialen ist zudem ein weiterer Indikator für die Irreversibilität der Reaktion. Die Auftragung von I_p gegen $v^{1/2}$ (Abb. 4.2c) führt für beide Konzentrationen zu einer Geraden, wodurch die Diffusionslimitierung der Siliciumreduktion belegt wird [71].

Im nächsten Schritt erfolgte die Aufnahme von Strom-Transienten bei verschiedenen Überspannungen (Abb. 4.3). Auffällig ist, dass die Form der Kurven nicht nur durch die Keimbildung selbst, sondern auch durch weitere Effekte besonders zu Beginn der Experimente beeinflusst wird. Die stark abfallenden Ströme am Anfang, welche meist der Doppelschichtaufladung und Adsorptionsprozessen an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt zugeordnet werden,

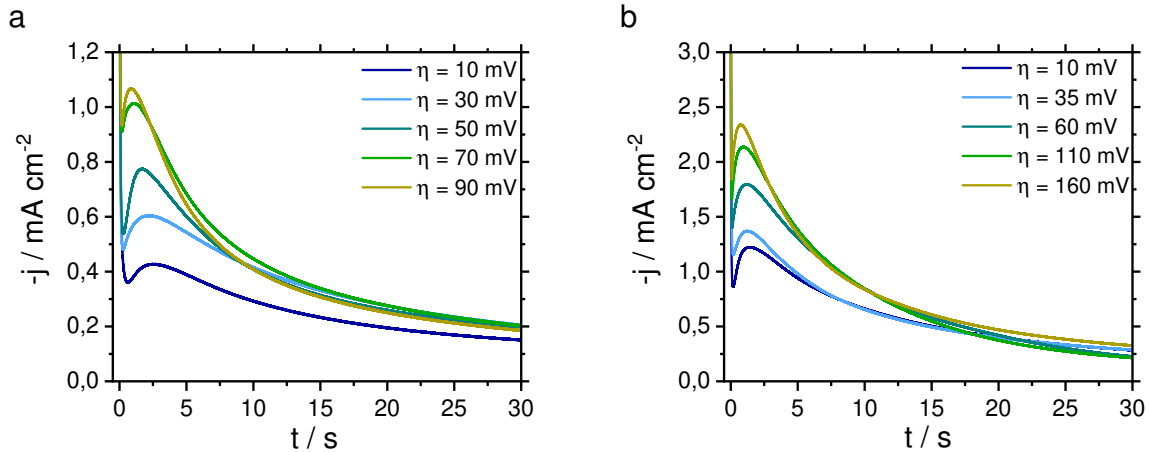


Abbildung 4.3: Strom-Transienten der Siliciumabscheidung bei verschiedenen Überspannungen mit a) $50 \text{ mmol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ und b) $100 \text{ mmol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ in der Lösung.

überlagern deutlich den ansteigenden Strom der Nukleation. Das trifft in der Regel auf fast alle Fälle elektrochemischer Nukleation zu [157, 158]. Phänomenologisch wurden diese Prozesse als eine langmuirartige Adsorption³⁶ mit Kinetik erster Ordnung beschrieben und bereits erfolgreich für die Modellierung von Strom-Transienten in wässrigen Systemen eingesetzt [159–161]. Daneben können auch Prozesse an der Elektrodengrenzfläche, wie zum Beispiel pseudokapazitives Verhalten, Unterpotentialabscheidung (engl. *under potential deposition*) und Passivierung, für den Stromverlauf eine Rolle spielen [162]. Aus diesem Grund ist für die Anwendung der Modelle von Scharifker und Hills bzw. Scharifker und Mostany die Trennung der einzelnen Anteile am Gesamtstrom wichtig. Daher wurde Gleichung 2.2.7 für den Fit um einen Term (Gl. 4.2.1) erweitert, der diese Reaktionen berücksichtigt [159, 161, 162]. Zusätzlich wurden zur Verringerung der Anzahl freier Parameter einzelne Größen zusammengefasst (Gl. 4.2.2).

$$I_{ads} = a \cdot e^{-bt} \quad (4.2.1)$$

$$I = a e^{-bt} + \frac{P_1}{t^{1/2}} \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \left(1 - e^{-P_3 t} \right) / P_3 \right] \right\} \right) \quad (4.2.2)$$

mit

$$a = b q_{ads}$$

Dabei sind q_{ads} die komplette Ladung des Adsorptionsprozesses, und b , P_1 , P_2 und P_3 werden durch die Gleichungen 4.2.3 bis 4.2.7 beschrieben.

³⁶Vollständige, monomolekulare Adsorption. Alle Sorptionsplätze sind gleichwertig und es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den Plätzen oder adsorbierten Teilchen.

$$b = k_a^0 \exp\left[-(1 - \beta) \frac{z F E}{R T}\right] = k_d^0 \exp\left[\beta \frac{z F E}{R T}\right] \quad (4.2.3)$$

$$P_1 = \frac{z F c \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \quad (4.2.4)$$

$$P_2 = N_0 k \pi D \quad (4.2.5)$$

$$P_3 = A \quad (4.2.6)$$

$$k = \left(\frac{8 \pi c M}{\rho}\right)^{1/2} \quad (4.2.7)$$

In den Gleichungen stehen β für den Transferkoeffizienten, R für die universelle Gaskonstante, T für die Temperatur, z für die Anzahl ausgetauschter Elektronen und k_a^0 für die Adsorptionsrate bzw. k_d^0 für die Desorptionsrate von Metalladatomten [160]. Alle Transienten wurden mit Gleichung 4.2.2 vom doppelten des Stroms am Maximum ($2I_{\max}$) bis $5t_{\max}$ gefittet. Damit wurden verhältnismäßig ähnliche Zeitabstände zwischen dem Beginn des Fits ($\approx 0,05t_{\max}$) und t_{\max} erhalten. Jedoch waren die Ergebnisse erst nach einer Modifikation von Gleichung 4.2.1 mit einem Exponenten n zufriedenstellend. Dieser soll in erster Näherung das nicht ideale Doppelschichtverhalten in ILs einbeziehen.

$$I_{ads} = a \exp(-bt^n) \quad (4.2.8)$$

Im Fall von ILs müssen bei der Doppelschichtaufladung auch das Volumen der Spezies, Dispersionswechselwirkungen und elektrostatische Wechselbeziehungen berücksichtigt werden – ganz im Gegensatz zu wässrigen Systemen [163, 164]. Durch diese Effekte erhöht sich die Dauer der Aufladung, wodurch diese in Konkurrenz mit der Siliciumabscheidung steht. Außerdem deuten die geringen Werte von n in einem relativ engen Intervall ($0,1 < n < 0,3$) auf einen von der ersten Ordnung verschiedenen zeitlichen Verlauf der Aufladung hin [165, 166]. Bisher existiert aber keine Theorie, die diese Effekte mathematisch beschreibt. Mit den Werten für a , b und n wurde die Doppelschichtaufladung über die Messzeit extrapoliert (Abb. 4.4) und anschließend vom Gesamtstrom abgezogen. Die resultierenden Kurven (Abb. 4.5) zeigen den charakteristischen Verlauf der Ströme für eine 3D-Nukleation unter Diffusionslimitierung. Da die Keimbildung zudem nicht zeitverzögert beginnt, kann man davon ausgehen, dass der Start der Nukleation nicht vom vorangehenden elektrochemischen Prozess abhängig ist. Zur Überprüfung der analytischen Prozedur wurden die Strom-Transienten nach der Subtraktion nochmals mit dem zweiten Term von Gleichung 4.2.2 gefittet. Die Werte für P_1 bis P_3 blieben fast unverändert,

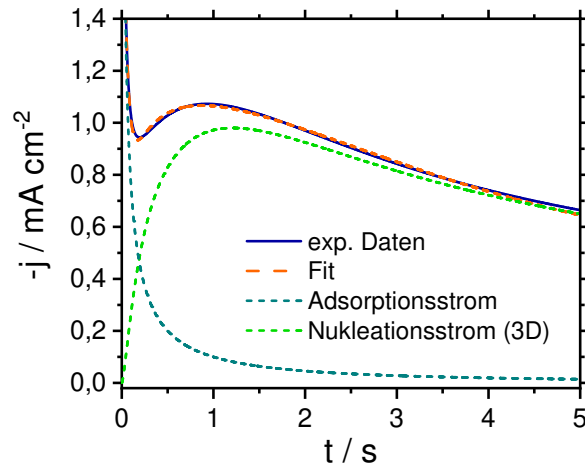


Abbildung 4.4: Experimentelle Daten (blau), gefitteter Strom-Transient (orange, modifizierte Gl. 4.2.2), extrahierter und extrapolierter Adsorptions- (grün, Gl. 4.2.8) und Nukleationsstrom (türkis, zweiter Term Gl. 4.2.2).

weshalb die Validität als gegeben angesehen wird. Ein weiteres Kriterium ist die ermittelte Konstanz von P_1 bei allen Überspannungen, da keine Abhängigkeit zu anderen Variablen besteht. Mithilfe von Gleichung 4.2.4 kann aus P_1 der Diffusionskoeffizient mit einem Wert von $D = (1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ berechnet werden. Der gleiche Wert ergibt sich auch für die Analyse der Strommaxima nach Scharifker und Hills [59]. Um den Zusammenhang zwischen Überspannung und Nukleationskinetik zu untersuchen, wurden die Nukleationsfrequenz A und die Zahlendichte der aktiven Zentren N_0 aus den Fits extrahiert. Die Ergebnisse (Abb. 4.6a) zeigen zum einen den erwarteten linearen Anstieg beider Parameter mit steigender Überspannung und zum anderen höhere Werte für N_0 bei kleineren Konzentrationen von SiCl_4 . Das erscheint zunächst untypisch, stimmt aber mit den Gleichungen 4.2.6 und 4.2.7 überein. Des Weiteren wurde die Anzahl der Kristallite aus einer REM-Aufnahme (Abb. 4.6b, $E = -1,975 \text{ V}$) extrahiert

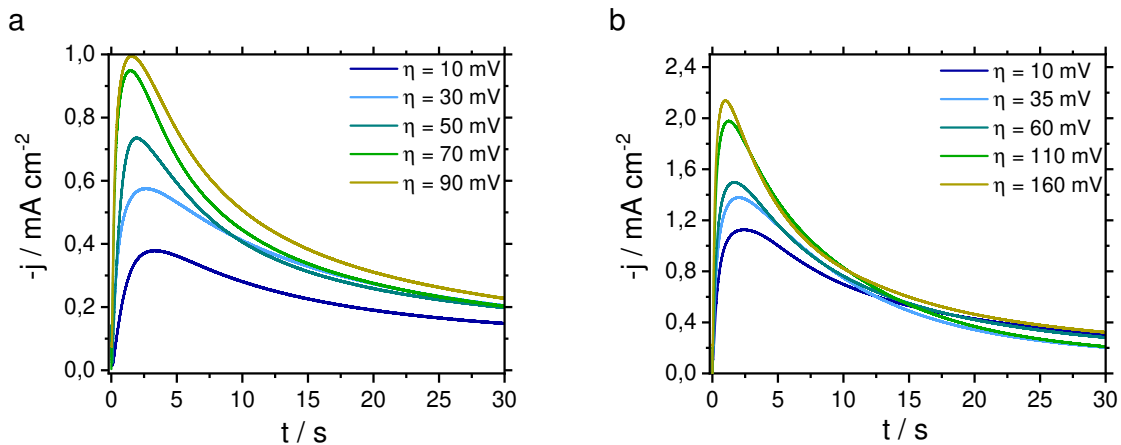


Abbildung 4.5: Strom-Transienten nach Abzug des Adsorptionsstromes bei verschiedenen Überspannungen in a) $50 \text{ mmol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ und b) $100 \text{ mmol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ in [BMP][TFSI].

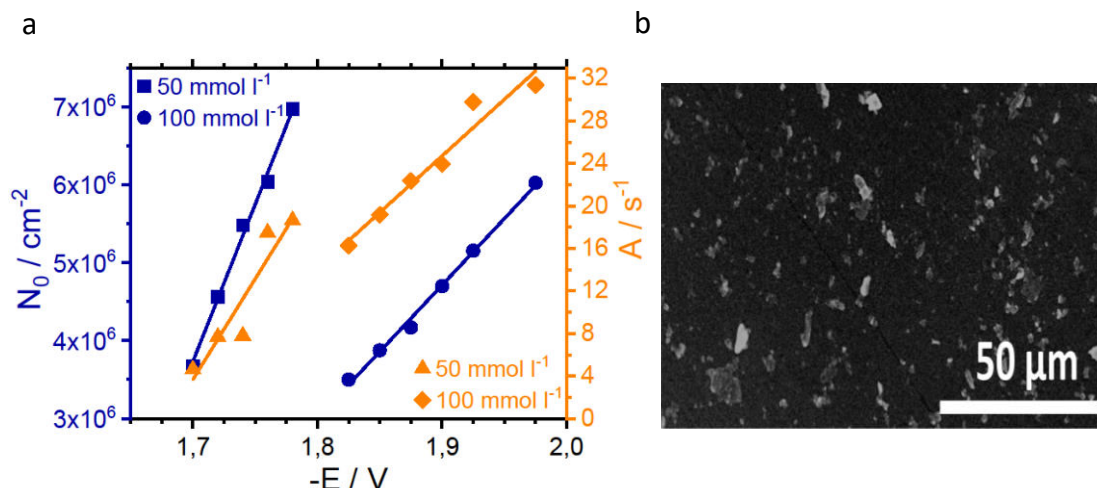


Abbildung 4.6: a) Abhängigkeit von A und N_0 vom Potential. b) REM Aufnahme von bei $E = -1,975 \text{ V}$ abgeschiedenen Siliciumkristalliten ($c = 100 \text{ mmol l}^{-1}$, $t = 100 \text{ s}$).

und mit N_0 zur Validierung der gesamten Analyse verglichen. Die Werte ($N = 3,35 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ und $N_0 = 5,2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$) weisen eine gute Übereinstimmung auf. Die Identifikation des Nukleationsmodus erfolgte durch den Abgleich mit den theoretischen Kurven für die spontane (Gl. 2.2.14, Kap. 2.2) und progressive (Gl. 2.2.16) Keimbildung (Abb. 4.7) [59]. Insgesamt verhält sich die Siliciumabscheidung progressiv und wird mit größerer Überspannung spontan. Die mit steigendem η kleiner werdenden Werte von α und die relativ breite Kristallgrößenverteilung aus Abb. 4.6b bestätigen das.

Aktuell sind keine Studien zur Nukleation von Silicium aus aprotischen Medien (bei RT) bekannt, weshalb ein direkter Vergleich von D , N_0 , A und des Nukleationsmodus nicht möglich ist. Zieht man stattdessen die Ergebnisse von Bieber et al. [29] und Zaykov et al. [60] aus

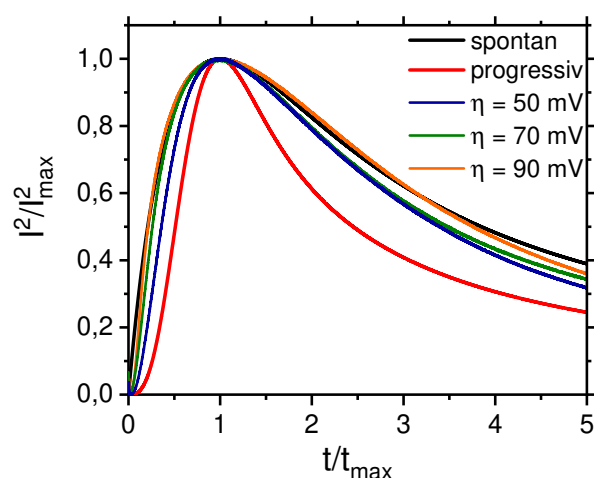


Abbildung 4.7: Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Daten bei verschiedenen η nach dimensionsloser Analyse (Gl. 2.2.14 & 2.2.16, Kap. 2.2) bei. Die Werte für α sind 0,13 (blaue Kurve), 0,07 (grüne Kurve) und 0,06 (orangene Kurve).

HTMS zur näheren Betrachtung heran, ergeben sich einige Unterschiede. Zum einen ist der Nukleationsmodus unterschiedlich (IL – progressiv, HTMS – spontan) und zum anderen zeigen die HTMS-Elektrolyte höhere Werte für den Diffusionskoeffizienten und die Zahldichte der wachsenden Keime ($D = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $N = 42,8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$), was durch die hohen Temperaturen und den damit einhergehenden beschleunigten Siliciumionentransport bedingt sein sollte.

Die Komplexität des Nukleationsverhaltens von Silicium und die fehlenden Informationen zur Kinetik der Doppelschichtaufladung in ILs machen eine Vorhersage für optimierte Abscheidungsbedingungen schwierig. Anhand der vorliegenden Daten kann man für Glaskohlenstoff festhalten, dass eine hohe Überspannung durch den spontanen Charakter der Keimbildung zu einer vergleichsweise glatten Schicht führen kann (s. auch Kap. 4.5). Für die Metallsubstrate ergeben sich zusätzliche Herausforderungen. Die Voltammogramme (Abb. 4.8) zeigen einen sukzessiven Elektronentransfer über einen weiten Potentialbereich und machen so eine exakte Bestimmung des Beginns der Reduktion zu Si^0 schwierig. Durch die Entstehung von Zwischenstufen während der SiCl_4 -Reduktion [53] und auftretenden Nebenreaktionen, kann die Modellierung der einzelnen Transienten schnell zu kompliziert werden, um präzise Aussagen zum ablaufenden Prozess liefern zu können. Da solche Analysen nicht den Fokus dieser Arbeit bilden, werden sie hier nicht weiter verfolgt.

4.3 Elektrochemische Abscheidung von Silicium

Die spätere Implementierung elektrochemisch abgeschiedener Siliciumkompositschichten in Lithium-Ionen-Batterien erfordert die Wahl eines unter den entsprechenden Zyklisierungsbedingungen gegen Korrosion stabilen Substrats. Daher wurden die nachfolgend diskutierten Experimente mit Kupfer als konventionell eingesetztem Stromabnehmer und alternativ dazu Nickel durchgeführt. Letzteres zeigte bei der Zyklisierung von Silicium eine bedeutend niedrigere irreversible Kapazität im ersten Zyklus [167]. Zum Vergleich wird als inertes Material Glaskohlenstoff für die Diskussion herangezogen. Die elektrochemischen Messungen wurden zur Steigerung des Informationsgehaltes bezüglich der Masse-Ladungs-Beziehung mit der Quarzkristallmikrowaage gekoppelt.

4.3.1 Untersuchung der Abscheidung in [BMP][TFSI]

Zu Beginn erfolgte die Analyse der Reduktion von SiCl_4 auf Kupfer mittels Linear Sweep Voltammetrie. In der reinen IL (Abb. 4.8a, orange Kurve) fließt nur ein sehr geringer Hintergrundstrom. Bei ungefähr -1,1 V ist ein Peak zu erkennen (Abb. 4.8a, Einfügung), welcher der Zersetzung

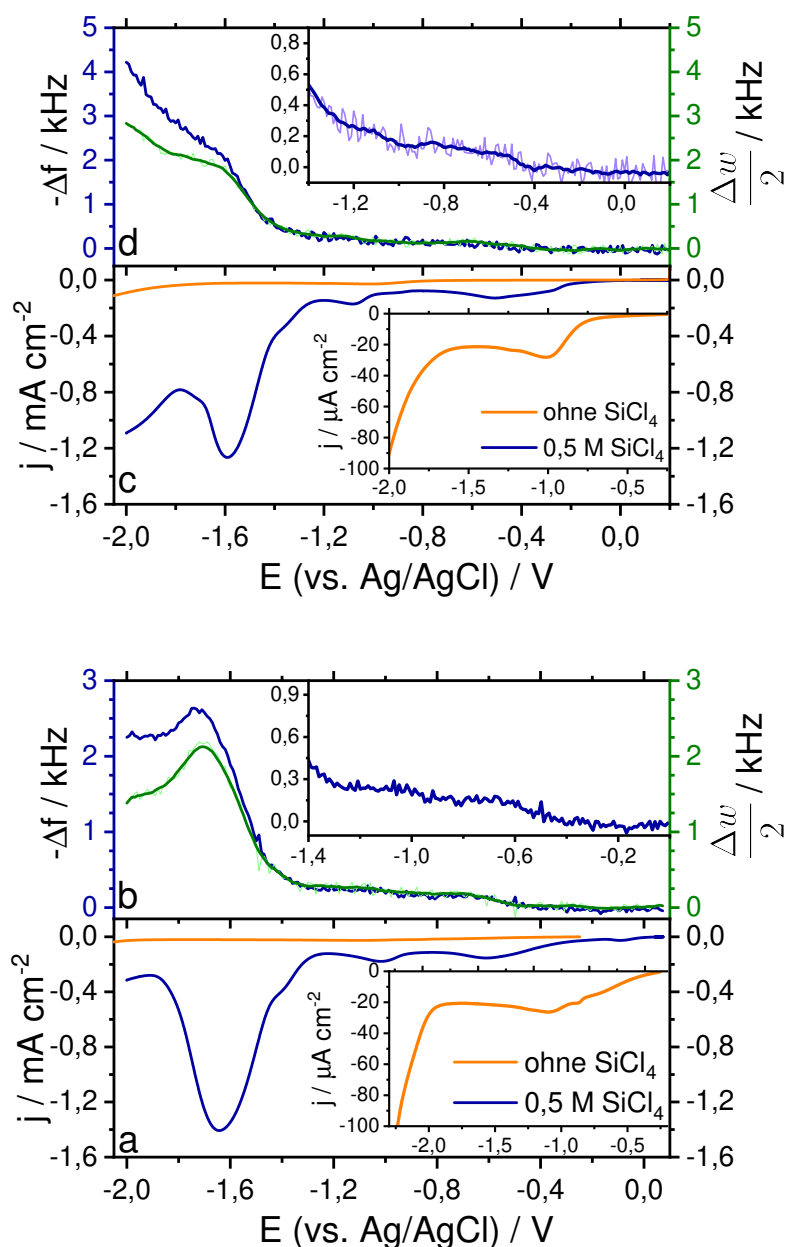


Abbildung 4.8: Linear Sweep Voltammetrie mit parallel durchgeführter QCM Messung auf Kupfer (a, b) und Nickel (c, d) in [BMP][TFSI] mit $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$). Die Einfügungen in a und c zeigen je eine vergrößerte Darstellung des Stromverlaufs der reinen IL und die in b und d eine vergrößerte Darstellung von Δf .

des TFSI-Anions zugeordnet werden kann [44]. Ab $-2,0 \text{ V}$ steigt der Stromfluss aufgrund der Reduktion des BMP-Kations stark an [50]. In Anwesenheit des Präkursors (blaue Kurve) sind verschiedene Signale voneinander abzugrenzen. Der Strom bei $-0,1 \text{ V}$ kann als Reduktion der noch leicht oxidierten Kupferoberfläche interpretiert werden [9], da die parallel durchgeführte QCM-Messung (Abb. 4.8b) eine Frequenzverschiebung von ca. $+52 \text{ Hz}$ zeigt, was mit einer Massenabnahme gleichzusetzen ist. Die weiteren Reduktionen bei $-0,6 \text{ V}$ und $-1,0 \text{ V}$ könnten Adsorptionsprozessen und/oder der partiellen Reduktion von SiCl_4 zu $\text{Si}_x\text{Cl}_{4-y}$ zugeordnet werden

[47, 53]. Das QCM-Signal (Abb. 4.8b, Einfügung) sinkt bei den einzelnen Peaks nur wenig und stagniert anschließend bis zum nächsten Stromanstieg. Würde bei diesen Potentialen eine Abscheidung, z. B. durch Legierungsbildung mit der Kupferelektrode [50], stattfinden, müsste eine kontinuierliche Änderung von Δf zu beobachten sein. Die vorliegenden QCM-Daten stützen dagegen den bereits diskutierten sukzessiven Elektronentransfer (Kap. 2.1.2) von Tsuyuki et al. [53]. Für Potentiale negativer als -1,3 V ist zunächst eine leichte Frequenzabnahme zu erkennen, die ab ungefähr -1,43 V stark zunimmt und auf die Abscheidung von Si zurückzuführen ist. Der starke Anstieg der Dämpfung (Δw) parallel zu Δf ist wahrscheinlich durch die Entstehung einer rauen bzw. viskoelastischen Schicht bedingt. Ähnliche Annahmen wurden auch in der Literatur getroffen [9, 20]. Die Schulter in den voltammetrischen Daten bei -1,4 V legt die Vermutung eines weiteren vorgelagerten Reduktionsschrittes nahe.

Das LSV an Nickel unterscheidet sich kaum zu dem an Kupfer. Auch hier ist in Abwesenheit von SiCl_4 in der Lösung ein Peak bei -1,0 V zu beobachten (Abb. 4.8c, Einfügung), der wahrscheinlich zur TFSI-Zersetzung gehört. Jedoch ist die Reduktion des Kations der IL zu positiveren Potentialen verschoben. Das Gleiche gilt auch für alle anderen Reduktionssignale mit Tetrachlorsilan in der Lösung (Abb. 4.8c), was auf eine höhere katalytische Aktivität dieses Substrats hindeutet. Die zwei Frequenzplateaus (Abb. 4.8d, Einfügung) und die Peaks im LSV bei -0,5 V und -1,08 V können auch bei Ni auf eine schrittweise Reduktion von SiCl_4 zurückgeführt werden. Ab ca. -1,3 V beginnt die Abscheidung von Silicium.

Nach den QCM-Messungen beginnt die Reduktion von SiCl_4 zu Si^0 für beide Metallelektroden ab ungefähr -1,3 V mit einem maximalen Strom und damit verbunden höchster Abscheiderate um -1,64 V. Um den Einfluss der Überspannung auf den Abscheidungsprozess zu untersuchen, wurden die potentiostatischen Abscheidungen neben -1,64 V auch bei -1,5 V durchgeführt. Abbildung 4.9 zeigt die QCM-Daten bei einem angelegten Potential von -1,5 V für je zwei Stun-

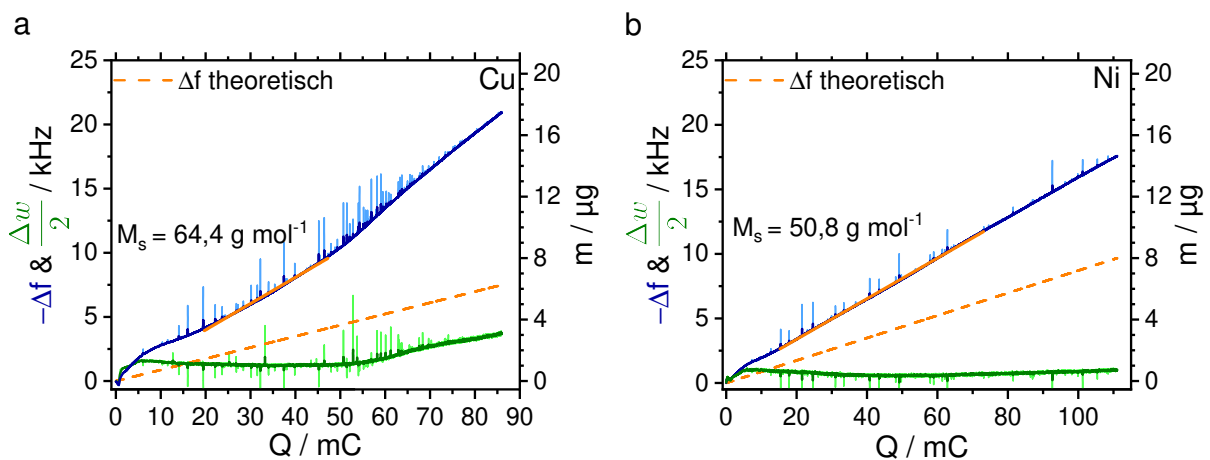


Abbildung 4.9: Änderung der Frequenz (blau) und der Dämpfung (grün) von Quarzkristallresonatoren mit Kupfer- (a) und Nickelkontakten (b) als Funktion der geflossenen Ladung. Die Experimente wurden in $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ in [BMP][TFSI] bei $E = -1,5 \text{ V}$ durchgeführt.

den, aufgetragen über die geflossene Ladungsmenge. Die gemessene Frequenzänderung weicht deutlich von den theoretisch berechneten Werten für Δf ab (gestrichelte Linien in Abb. 4.9), was erste Hinweise auf eine Kontamination der Schichten gibt. Die Dämpfung der QCM bleibt durchgehend fast konstant auf niedrigem Niveau und lässt dadurch einerseits die Entwicklung glatter Oberflächen vermuten und erlaubt andererseits die Anwendung der Sauerbrey-Gleichung (Gl. 3.2.1, Kap. 3.2.2), da $\Delta f \ll \frac{\Delta w}{2}$. Unter der Annahme von $z = 4$ für die Reduktion zu Si^0 ergibt sich für die Abscheidung auf die Kupferelektrode ein scheinbares Molekulargewicht von $M_s = 64,4 \text{ g mol}^{-1}$ und für die Nickelelektrode $M_s = 50,8 \text{ g mol}^{-1}$. Diese Werte weichen erheblich von der molaren Masse reinen Siliciums ($M_{\text{Si}} = 28,1 \text{ g mol}^{-1}$) ab, was die These der starken Verunreinigung der Schichten mit Elektrolytmolekülen oder deren Zersetzungsprodukten stützt.

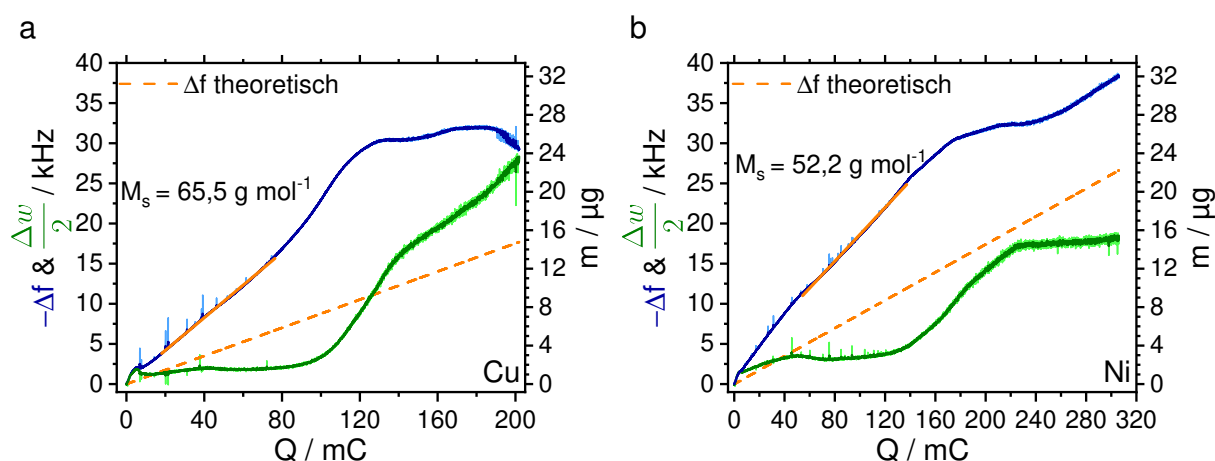


Abbildung 4.10: Frequenz (blau) und Dämpfung (grün) der QCM über die geflossene Ladung während der Abscheidung ($E = -1,64 \text{ V}$) von Silicium auf Kupfer (a) und Nickel (b). Elektrolyt: $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ in $[\text{BMP}][\text{TFSI}]$.

Für die Reduktion bei negativeren Potentialen ($-1,64 \text{ V}$, Abb. 4.10) ändern sich sowohl Frequenz- als auch Dämpfungsverlauf markant. Nach einem fast linearen Abfall geht Δf bei 60 bzw. 75 Minuten (Abb. A4 im Anhang) in ein Plateau über. Anscheinend wird die weitere Abscheidung an diesem Punkt durch die geringe Leitfähigkeit der Siliciumschicht inhibiert. Derartige Kurvenverläufe finden sich auch in der Literatur [9, 20, 47, 168]. Der geringe Frequenzanstieg am Ende des Experimentes mit dem Kupfersubstrat (Abb. 4.10a) ist einer partiellen Ablösung einzelner Partikel von der Elektrode aufgrund geringer Haftung zuzuschreiben [20]. Im Gegensatz zu den vorherigen Messungen (Abb. 4.9) steigt die Dämpfung, bevor Δf einen konstanten Wert erreicht. Die Oszillation des Quarzes wird vor allem durch die viskoelastischen Eigenschaften einer Schicht bzw. deren Rauheit gedämpft (Kap. 3.2.2). Daher ist entweder die Änderung der Morphologie oder der Viskoelastizität der Kompositschicht anzunehmen (s. Kap. 4.5). Die präzise Bestimmung des Molekulargewichts erfordert eine genaue Analyse des Verhältnisses von Δw zu Δf und beschränkt daher die Anwendung der Sauerbrey-Gleichung auf die ersten 50

Minuten der Abscheidung. Interessanterweise unterschieden sich die Werte für M_S der einzelnen Substrate nur sehr wenig von jenen bei $-1,5$ V. Der Einfluss der Überspannung scheint daher, auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Literatur [47], vernachlässigbar zu sein. Auf Kupfer beträgt $M_S = 65,5 \text{ g mol}^{-1}$ und steigt bei späteren Zeiten auf 97 g mol^{-1} an. Es ist damit zwei bis dreieinhalb mal höher als der Wert für Silicium, wodurch eine beträchtliche Verunreinigung mit anderen Elementen (Kap. 4.4.1) zu erwarten ist. In der Literatur finden sich ebenfalls sehr hohe molare Massen [9, 52]. Allerdings war bei diesen Experimenten die Dämpfung derartig hoch, dass nach Angaben der Forscher die berechneten Werte nur als grobe Abschätzung zu verstehen sind. Dennoch stimmen sie gut mit denen der vorliegenden Arbeit überein. Auf Nickel dagegen ist M_S mit $50,2 \text{ g mol}^{-1}$ deutlich niedriger. Das ließe sich durch eine geringere Kontaminierung bzw. einen höheren Gehalt an Si^0 erklären, worauf in Kapitel 4.4 näher eingegangen wird.

Es ist anzunehmen, dass die Reinheit des elektrochemisch abgeschiedenen Siliciums direkt mit der Stabilität des Elektrolyten in Abwesenheit von SiCl_4 korreliert, vorausgesetzt, dass dieses die IL nicht negativ beeinflusst. Aufgrund der niedrigen voltammetrischen Ströme in reinem [BMP][TFSI] (ca. $-20 \mu\text{A cm}^{-2}$, Abb. 4.8) kann es als stabil unter den gegebenen Bedingungen angesehen werden. Das durch die QCM-Messungen nachgewiesene hohe Maß an Verunreinigungen in den Abscheidungen lässt auf eine hohe Zersetzungsrate in Anwesenheit des Präkursors schließen. Das bestätigen auch die Analysen von Vlaic et al. [9] zur Zersetzung des TFSI-Anions während der Reduktion von SiCl_4 . Außerdem lassen sich in den Strom-Transienten bereits erste Anzeichen eines Substrateinflusses erkennen (Abb. 4.11). Glaskohlenstoff zeigt den niedrigsten

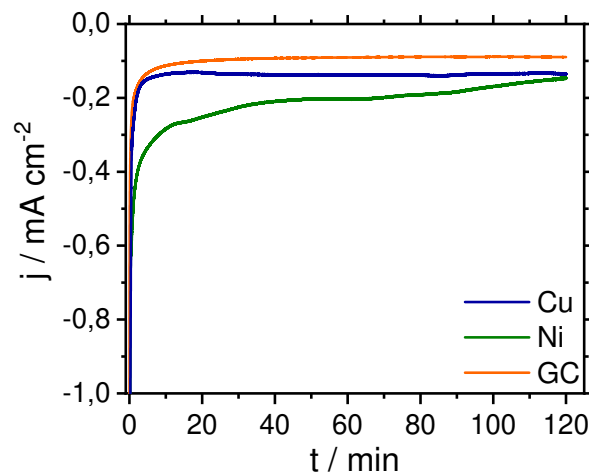


Abbildung 4.11: Strom-Transienten der Abscheidung von Silicium aus $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ in [BMP][TFSI] auf Kupfer, Nickel ($E = -1,64 \text{ V}$) und Glaskohlenstoff ($E = -1,8 \text{ V}$).

Strom. Dieser nimmt fast über die gesamte Messung ab, was sich durch die geringere katalytische Aktivität des Substrats und wahrscheinlich kaum vorhandenen Nebenreaktionen erklären lässt. Für Kupfer und Nickel stagniert Δf ab circa 60 Minuten (Abb. 4.10). Der gleichbleibende bzw.

nur wenig abnehmende Strom unterstützt die Vermutung einer hohen Zersetzungsrate der IL. Dass Nickel dabei eine höhere Stromdichte zeigt, kann auf die beschleunigte Reaktionskinetik auf diesem Substrattyp zurückgeführt werden.

4.3.2 Untersuchung der Abscheidung in Propylencarbonat

Eine günstige Alternative zu [BMP][TFSI] für die elektrochemische Siliciumherstellung ist Propylencarbonat. In der Literatur werden meist galvanostatische Verfahren zur Abscheidung angewendet [33, 35, 36]. Durch die geringere Leitfähigkeit der abgeschiedenen Schichten steigt das Potential zur Aufrechterhaltung der Stromdichte über die Grenzen des elektrochemischen Stabilitätsfensters des Elektrolyten, wodurch im weiteren Verlauf eine starke Verunreinigung mit Kohlenstoff und Sauerstoff resultiert. Eine Erhöhung des Siliciumgehaltes in diesem Lösungsmittel ist aber nur dann möglich, wenn das Abscheidungspotential innerhalb dieser Grenzen bleibt und die Rate der Nebenreaktionen möglichst gering gehalten wird. Aus diesem Grund wurden zunächst LSVs ohne SiCl_4 in der Lösung aufgenommen (Abb. 4.12a, orange und violette Kurven). Ab ca. $-1,63$ V steigt der Stromfluss deutlich an, was auf beginnende Zersetzungsreaktionen

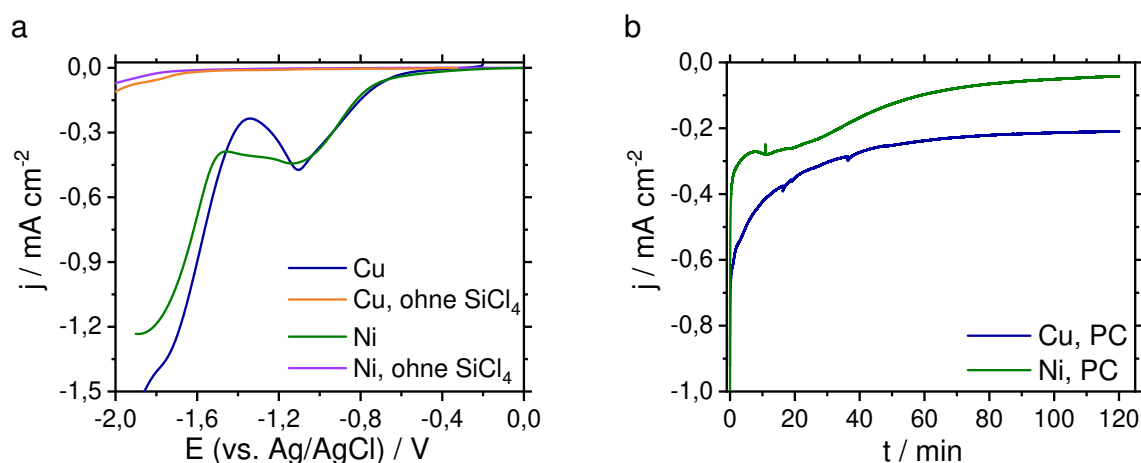


Abbildung 4.12: a) Linear Sweep Voltammogramme mit und ohne $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ in $0,1 \text{ M TBACl}$ in PC ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$). b) Strom-Transienten der potentiostatischen Abscheidung von Silicium.

schließen lässt. Das stimmt auch mit dem elektrochemischen Stabilitätsfenster (Abb. A5 im Anhang) überein. Wird Kupfer als Arbeitselektrode verwendet, ist in Anwesenheit von $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ ein Peak bei $-1,1$ V erkennbar. Dieses ist wahrscheinlich der partiellen Reduktion von SiCl_4 zu $\text{Si}_x\text{Cl}_{4-y}$ zuzuordnen, da potentiostatische Versuche bei dieser Spannung keine Beschichtungen der Substrate zeigten. In der Literatur wird es zwar der Abscheidung von Si^0 [33, 36, 169] zugeordnet, allerdings führten die meisten Autoren ausschließlich galvanostatische Experimente durch, bei welchen das Potential weit negativer als $-1,1$ V lag [33, 35, 36, 121, 170]. Eine genaue Überprüfung dieser These erfordert daher die Anwendung weiterer Untersuchungsmethoden.

Einen ersten Versuch, den Reduktionsmechanismus von Chlorsilanen in konventionellen organischen Lösungsmitteln besser zu verstehen, lieferten Wang et al. [54]. Demnach entstehen während des sukzessiven Elektronentransfers, ähnlich wie bei ILs, hochreaktive Zwischenstufen (s. auch Kap. 2.1.2). Dadurch kann eine Weiterreaktion mit dem Elektrolyten nicht ausgeschlossen werden und eine Vorhersage der einzelnen Reaktionsschritte ist nur schwer möglich. In Rückbezug auf die LSV-Messung auf Kupfer könnte die im weiteren Verlauf auftretende Schulter bei -1,7 V dagegen mit der Bildung von Si^0 zusammenhängen. Die gleichen Beobachtungen wurden für das Nickelsubstrat, abgesehen von dem deutlichen Reduktionssignal bei -1,9 V, gemacht. Aufgrund der Zersetzung des Elektrolyten ab ca. -1,63 V wurde für die potentiostatischen Experimente -1,5 V als Abscheidungspotential gewählt (Abb. 4.12b). Im Gegensatz zu den Daten der Elektrolyse in der IL, sind die Ströme in Propylencarbonat insgesamt höher. Neben der geringeren Viskosität des Lösungsmittels scheinen dafür hauptsächlich Zersetzungsreaktionen verantwortlich zu sein, da es während der Abscheidung zur Bildung von Gasbläschen und einer leichten Braunfärbung der Lösung kam. Die Abnahme des Stromflusses auf Nickel nach 30 Minuten ist daher vermutlich auf eine Passivierung der Oberfläche durch Zersetzungsprodukte zurückzuführen.

Bis -1,63 V sind in Propylencarbonat die voltammetrischen Ströme in Abwesenheit von SiCl_4 niedriger als in der IL. Man könnte folglich bei geringen Überspannungen eine stabile Abscheidung und die Entstehung vergleichsweise reiner Siliciumschichten annehmen. Die hohen reduktiven Ströme nach Zugabe von Tetrachlorsilan und die Verfärbung des Elektrolyten sind jedoch Indikatoren für dessen Instabilität. Somit sollte der Anteil an Fremdatomen in der Schicht sehr hoch sein (Kap. V im Anhang). Hinzukommt, dass die Beschichtung der Metallelektroden mit Silicium unter potentiostatischer Kontrolle nur selten erfolgreich war. Aus diesen Gründen wurden keine weiteren Experimente in PC durchgeführt.

4.3.3 Untersuchung der Abscheidung in Sulfolan

Eine Alternative zu PC stellt Sulfolan aufgrund seiner hohen thermischen und chemischen Stabilität, des geringen Dampfdrucks (3,5 Pa bei 30 °C) und seiner niedrigen Toxizität dar [11]. Diese Eigenschaften machen es zu einem geeigneten Kandidaten für chemische Reaktionen, die durch die Instabilität herkömmlicher Lösungsmittel beeinträchtigt werden. Für die elektrochemische Siliciumabscheidung wurde es bisher noch nicht eingesetzt. Aus diesem Grund wurden für die elektrochemische Charakterisierung des Elektrolyten mit 0,1 mol l⁻¹ TBACl und 0,5 mol l⁻¹ SiCl_4 zunächst Linear Sweep Voltammogramme aufgenommen. Die Ergebnisse auf Glaskohlenstoff (Abb. 4.13) zeigen sowohl ohne als auch mit SiCl_4 einen im Vergleich zu PC (Abb. 4.12) hohen Stromfluss ab -0,23 V. Dieser steigt in Anwesenheit von SiCl_4 (blaue Kurve) ab -1,3 V deutlich an. Dabei ist jedoch über den gesamten Messbereich kein Peak zu beobachten. Zum einen kann dadurch der Beginn der Siliciumabscheidung nicht genau definiert werden und zum anderen deutet das wieder auf eine parallel zur Reduktion stattfindende Zersetzung der Elektrolytlösung

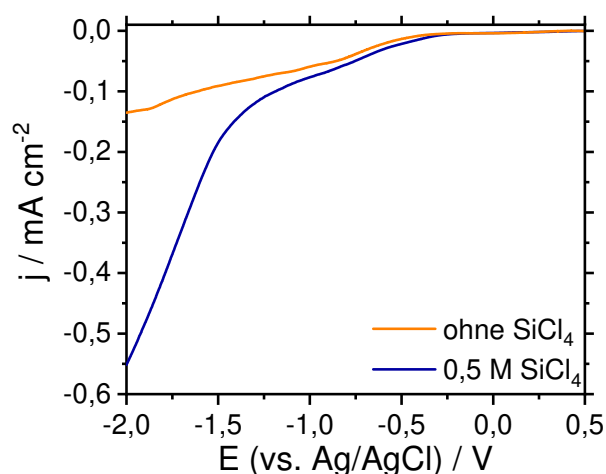


Abbildung 4.13: Linear Sweep Voltammetrie von $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ in Sulfolan mit $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ TBACl}$ als Leitsalz auf Glaskohlenstoff.

hin. Daher wurden die Experimente auf den Metallsubstraten mit der QCM gekoppelt.

Im Gegensatz zu Glaskohlenstoff ist auf Kupfer (Abb. 4.14a) ein geringerer Strom in Abwesenheit von SiCl_4 (orange Kurve) zu verzeichnen. Ist SiCl_4 in der Lösung enthalten (blaue Kurve), kann ein Peak bei $-1,12 \text{ V}$ beobachtet werden. In den QCM-Daten (Abb. 4.14b) lässt sich der steigende Strom ab $-1,4 \text{ V}$ mit einer Massenzunahme und damit dem Beginn der Abscheidung verbinden. Davor ist lediglich ein leichter Frequenzanstieg (Abb. 4.14b, Einfügung) zu beobachten, der sich wie bei der IL (Abb. 4.8, Kap. 4.3.1) auf die Reduktion der oxidierten Elektrodenoberfläche zurückführen lässt. Da sich Δf zwischen $-1,0 \text{ V}$ und $-1,4 \text{ V}$ kaum ändert und ohne den Präkursor bei $-1,12 \text{ V}$ kein Peak auftritt, ist für dessen Entstehung wahrscheinlich die partielle Reduktion von SiCl_4 verantwortlich. Im Bereich sehr negativer Potentiale ($E < -2,0 \text{ V}$) erreicht die Dämpfung mehr als doppelt so hohe Werte wie die Frequenz. Das lässt sich mit der Entstehung einer rauen bzw. viskoelastischen Schicht, unter anderem durch die beginnende Zersetzung des Elektrolyten ($-1,75 \text{ V}$, orange Kurve), erklären.

Ähnlich wie bei der IL zeigt das LSV an Nickel in SL neben dem zu positiveren Potentialen verschobenen Signal ($-0,96 \text{ V}$) kaum einen Unterschied zu Kupfer. Die geringe Frequenzänderung von ca. 70 Hz legt wieder die partielle Reduktion von SiCl_4 zu $\text{Si}_x\text{Cl}_{4-y}$ und/oder Adsorptionsprozesse nahe. Ab ungefähr $-1,3 \text{ V}$ beginnt die Reduktion zu Si^0 . Die Dämpfung der QCM ändert sich im Gegensatz zu den Kupferproben nur wenig, was auf die Entstehung einer starren und glatten Schicht hindeutet.

Im Vergleich zur IL und PC sind die Ströme in Abwesenheit von SiCl_4 höher, $30 - 50 \mu\text{A cm}^{-2}$ gegen $10 - 20 \mu\text{A cm}^{-2}$ für die IL und PC. Das legt die Vermutung nahe, dass bereits bei geringen Potentialen parasitäre Nebenreaktionen auftreten. Da außerdem ab $-1,65 \text{ V}$ die Zersetzung des Elektrolyten beginnt, kann die Abscheidung möglichst reiner Siliciumschichten nur in einem engen Potentialbereich bei sehr geringen Überspannungen durchgeführt werden.

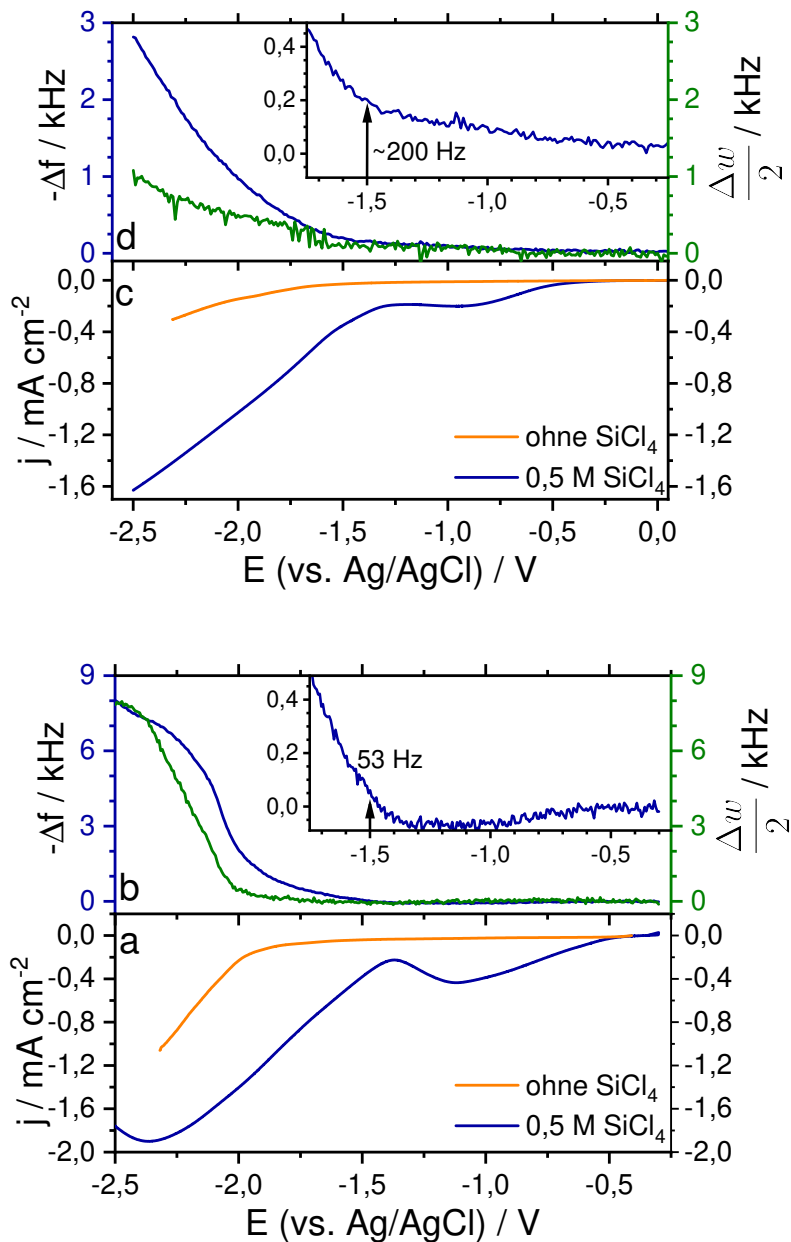


Abbildung 4.14: Ergebnisse der Voltammetrie und EQCM mit Kupfer (a, b) und Nickel (c, d) als Arbeitselektroden (Elektrolyt: $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ TBACl und $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ SiCl_4 in Sulfolan). Die Einfügungen zeigen je eine vergrößerte Darstellung von Δf .

Die Überprüfung dieser These erfolgte mit potentiostatischen Experimenten bei drei verschiedenen Spannungen ($-1,5 \text{ V}$, $-1,8 \text{ V}$, $-2,1 \text{ V}$). Auffällig sind in den Strom-Transienten bei $-1,5 \text{ V}$ sowohl die untypische Form der Kurven als auch die unterschiedlichen Stromdichten an Kupfer (Abb. 4.15). Unter der Annahme einer diffusionskontrollierten Reaktion würde man nach Cottrell (Gl. 2.2.12, Kap. 2.2) einen stetig abfallenden Strom erwarten ($I \rightarrow 0$ für $t \rightarrow \infty$). Im vorliegenden Fall aber steigt er nach den der Doppelschichtaufladung und/oder Adsorptionsvorgängen zuzuordnenden Prozessen wieder an. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist die Oberflächenvergrößerung durch die Bildung und das Wachstum einer dendritischen Schicht. Daneben ist jedoch

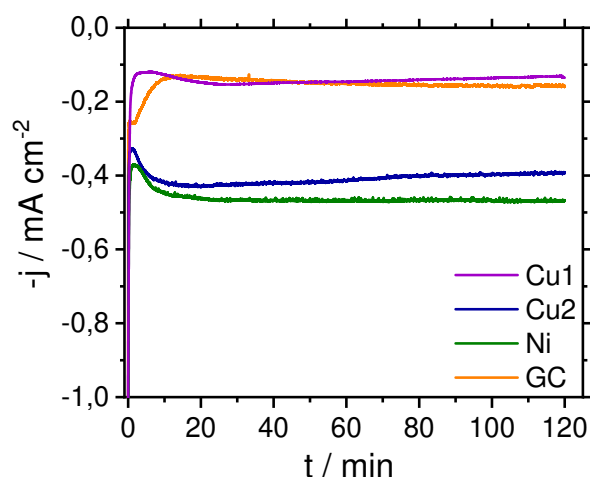


Abbildung 4.15: Strom-Transienten der Abscheidung von Silicium ($0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ in Sulfolan) bei $-1,5 \text{ V}$.

auch aufgrund der hohen Reaktivität von SiCl_4 eine parallel zur Abscheidung stattfindende Zersetzung des Elektrolyten denkbar. Wie bei der IL ist die Stromdichte auf Glaskohlenstoff am kleinsten, was sowohl auf die geringe katalytische Aktivität dieses Materials als auch auf die durch Nebenreaktionen gehemmte Reduktion von SiCl_4 zurückgeführt werden kann.

Mit Hilfe der QCM-Daten kann weitergehend ein tieferes Verständnis der ablaufenden Prozesse und des unterschiedlichen Verhaltens auf Cu erhalten werden. Bei der Probe Cu1 entspricht die Frequenzänderung (Abb. 4.16a, b) innerhalb der ersten sechs Minuten nahezu den theoretisch berechneten Werten. Zwischen sechs und dreißig Minuten steigt die Stromdichte an. Parallel dazu wird auch die Steigung von Δf größer, bevor sie sich einem konstanten Wert ($t > 80 \text{ min}$) annähert. Die Dämpfung ist durchgehend auf sehr niedrigem Niveau, was die Anwendung der Sauerbrey-Gleichung (Gl. 3.2.1, Kap. 3.2.2) erlaubt. Zu Beginn und am Ende des Experimentes ist mit $M_S = 26,8 \text{ g mol}^{-1}$ bzw. $M_S = 29,4 \text{ g mol}^{-1}$ ($z = 4$) die Entstehung fast reinen Siliciums ($M_{\text{Si}} = 28,1 \text{ g mol}^{-1}$) zu erwarten. Das höhere Molekulargewicht von $M_S = 36,5 \text{ g mol}^{-1}$ ($6 < t < 30 \text{ min}$) kommt höchstwahrscheinlich durch den Einschluss von Elektrolytmolekülen zustande. Die Ergebnisse des Experiments lassen somit auf die Bildung einer starren und glatten Siliciumschicht, die kaum durch elektrochemische Nebenreaktionen beeinflusst wird, schließen. Im Gegensatz dazu weisen die Daten der Probe Cu2 (Abb. 4.16c, d), die unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden, auf die Entstehung einer rauen bzw. viskoelastischen Schicht hin. Neben der größeren Stromdichte (Abb. 4.15) steigt zu Beginn ($t > 1,5 \text{ min}$) der Abscheidung die Dämpfung der QCM leicht und ab 50 Minuten stark an. Bis ungefähr 60 Minuten ist $\Delta f \gg \frac{\Delta w}{2}$ allerdings noch erfüllt, weshalb die weitere Analyse mit der Sauerbrey-Gleichung durchgeführt werden kann. Der Frequenzverlauf dagegen endet nach einer anfänglich mit Probe Cu1 übereinstimmenden Entwicklung bei ungefähr 45 kHz in einem Plateau. Die geringe Leitfähigkeit der Schicht könnte ein Grund dafür sein (s. auch Diskussion zu Abb.4.10, Kap. 4.3.1). Dennoch

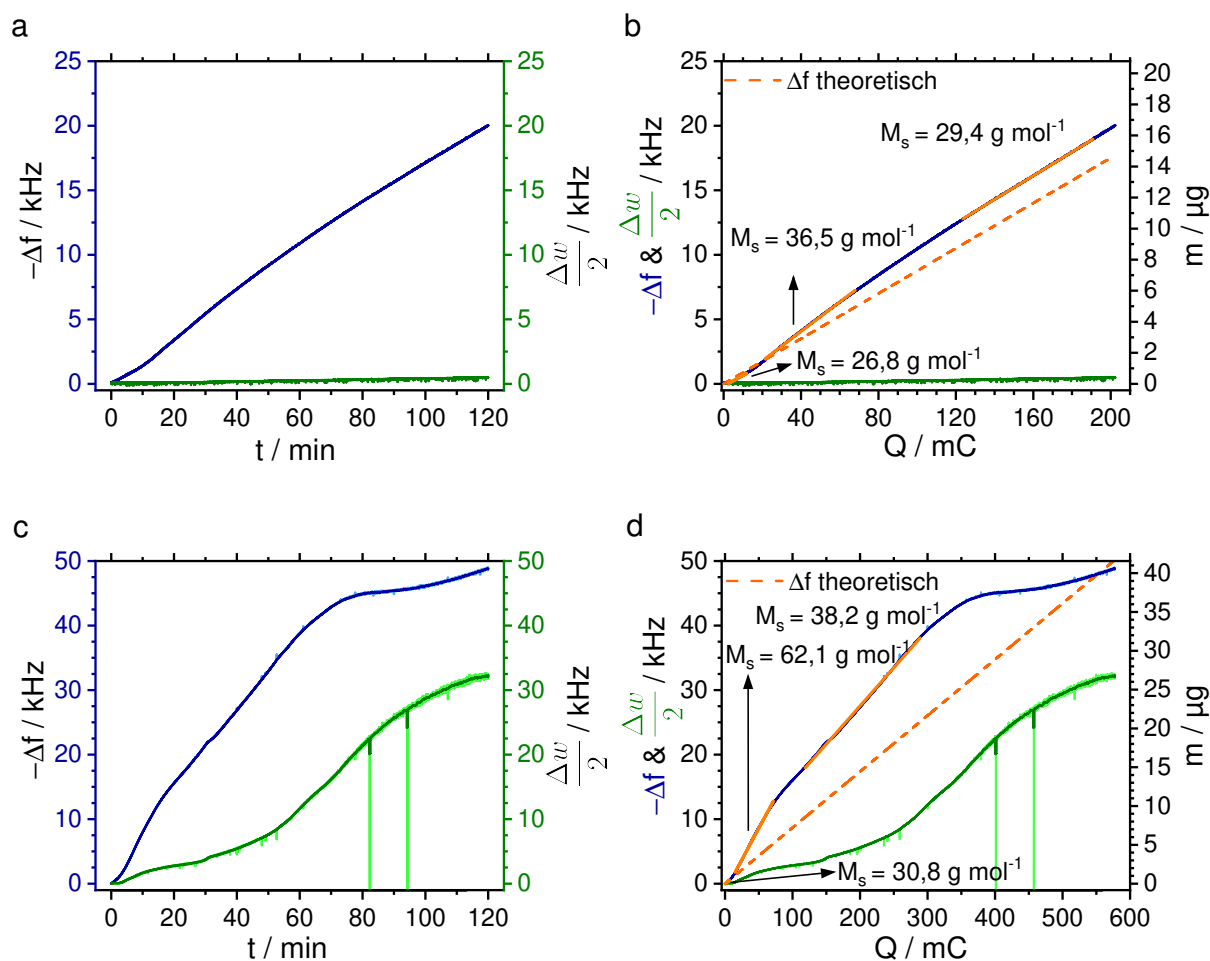


Abbildung 4.16: Änderung der Frequenz (blau) und der Dämpfung (grün) der QCM während der Abscheidung von Silicium aus $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ und $0,1 \text{ M TBACl}$ in Sulfolan ($E = -1,5 \text{ V}$) auf Kupfer mit unterschiedlichen Reaktionsverläufen. Darstellung als Funktion der Zeit (a, c) und der geflossenen Ladung (c, d).

lassen sich beide Experimente miteinander vergleichen. Auch bei dieser Probe fällt Δf zu Beginn nur leicht ab mit einer scheinbaren molaren Masse der Beschichtung von $M_s = 30,8 \text{ g mol}^{-1}$. Im Anschluss daran ändert sich das Molekulargewicht ($M_s = 62,1 \text{ g mol}^{-1}$, $4 < t < 15 \text{ min}$) womöglich durch den Einfluss der Zersetzung der Lösung, bevor ab 20 Minuten ein konstanter Wert erreicht wird ($M_s = 38,2 \text{ g mol}^{-1}$). Die Frequenzverschiebung hängt direkt von der Stromdichte ab und folgt deren Verlauf. Abhängig von auftretenden Nebenreaktionen ändern sich damit bei sonst gleichen Bedingungen die chemischen und morphologischen Eigenschaften der Siliciumschichten. Der genaue Auslöser für die unterschiedlichen Reaktionsverläufe könnte in der Oberflächenchemie der Substrate liegen. Die LSV-Messungen zeigen, dass bei Anlegen eines kathodischen Potentials zunächst die oxidische Oberfläche reduziert wird. Je nach Oxidationsgrad, der Oberflächenänderung und eventuell vorhandener Defekte könnte die Effektivität der nachfolgenden Reaktionen unterschiedlich ausfallen und zu den oben diskutierten Ergebnissen führen. Zur Verifikation oder Falsifizierung dieser These könnte man anstelle eines

Potentialsprungs das Potential langsam vom OCP zu $-1,5\text{ V}$ verschieben, z. B. mit $v = 2\text{ mV s}^{-1}$. Damit wäre eine milde Reduktion der Oxidschicht und langsame Bildung erster Siliciumkeime gewährleistet. Ob diese Methode allerdings auch den Einfluss der Nebenreaktionen bei den für die Experimente in Lithium-Ionen-Batterien genutzten Folien bzw. des porösen Kupfers minimieren könnte, ist aufgrund der hohen Rauheit und dendritischen Morphologie nicht zu erwarten. Die Stromdichte und deren Verlauf für die Beschichtungen dieser Substrate unter Potentialsprungbedingungen entsprechen der Probe Cu2. Im Vergleich zu [BMP][TFSI] sind die Werte für das Molekulargewicht der Kompositschichten aus Sulfolan insgesamt niedriger ($29 - 40\text{ g mol}^{-1}$ gegen $52 - 65\text{ g mol}^{-1}$ bei der IL), weshalb eine höhere Menge elementaren Siliciums und weniger Verunreinigungen angenommen werden können (Kap. 4.4).

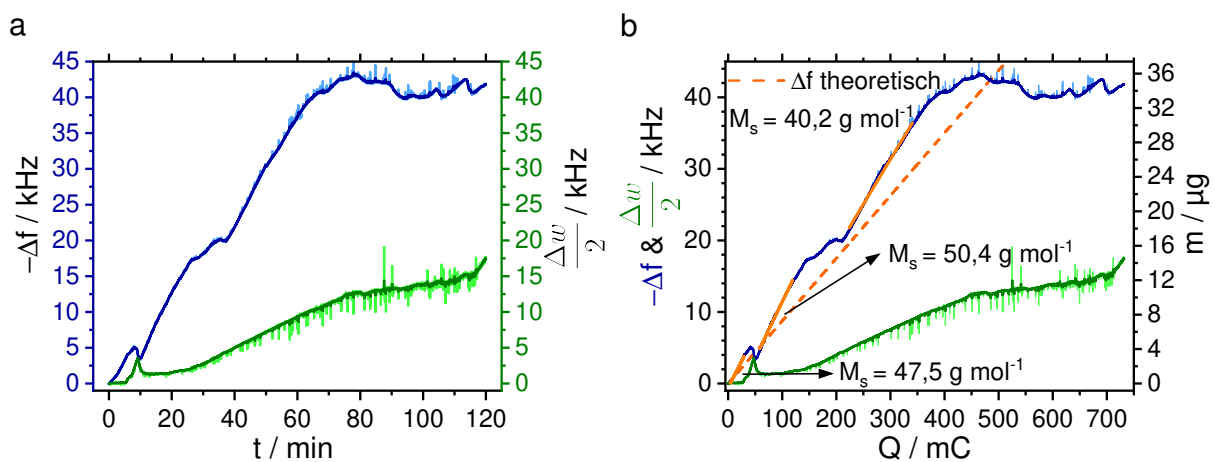


Abbildung 4.17: Änderung der Frequenz (blau) und Dämpfung (grün) der QCM mit Kupferkontakten über die Zeit (a) und die Ladung (b). Als Elektrolyt diente eine $0,5\text{ mol l}^{-1}$ Lösung aus SiCl_4 in Sulfolan, $E = -1,8\text{ V}$.

Der Verlauf von Frequenz und Dämpfung für die Abscheidung bei $-1,8\text{ V}$ ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Auch hier strebt Δf einem Maximalwert von ca. 43 kHz entgegen. Der Anstieg nach acht Minuten und zwischen 70 und 120 Minuten kann auf die Ablösung schlecht haftender Partikel zurückgeführt werden [20]. Dafür spricht auch der Abfall von Δw am Beginn des Experimentes. Die Dämpfung der QCM liegt zwar mit maximal 35 kHz niedriger als bei der Probe Cu2, jedoch ist das hohe Rauschen der Signale bereits ein Hinweis auf die durch parasitäre Reaktionen beeinträchtigte Abscheidung. Das zeigt sich ebenfalls in den hohen Werten für M_s . Während der ersten 40 Minuten der Reduktion von SiCl_4 bei $-2,1\text{ V}$ ist kein Frequenzabfall zu beobachten (Abb. 4.18). Insgesamt ist die Messung durch starke Fluktuationen sowohl im Frequenz- als auch Dämpfungssignal geprägt, wodurch die Bedingung für die Sauerbrey-Gleichung, $\Delta f \gg \frac{\Delta w}{2}$, nicht mehr erfüllt ist. Die Zersetzung der Elektrolytlösung dominiert. Die gleichen Schlüsse können für das Nickelsubstrat schon bei einer angelegten Spannung von $-1,8\text{ V}$ (Abb. 4.18b) gezogen werden. Eine Abscheidung von Silicium war unter diesen Bedingungen nicht möglich.

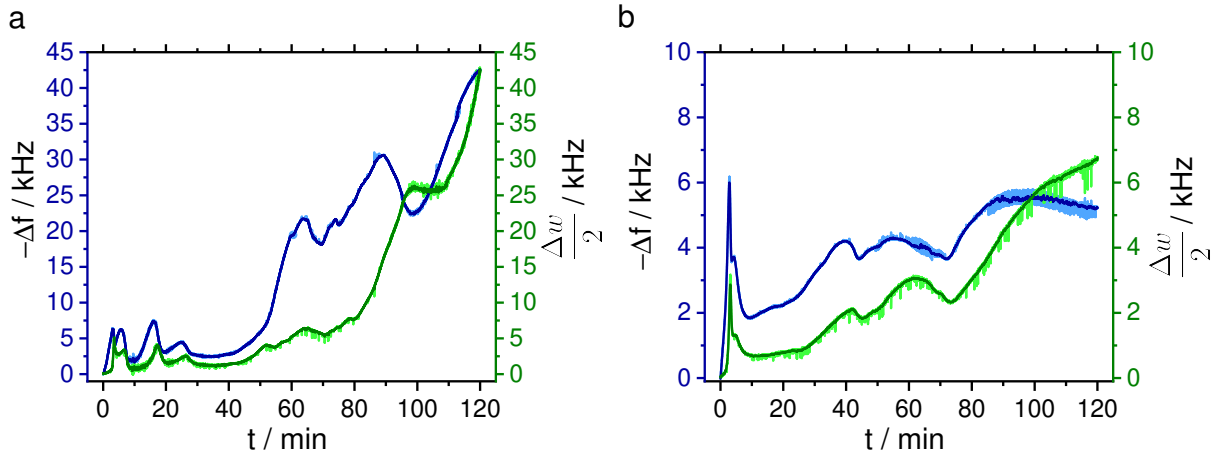


Abbildung 4.18: Frequenz- und Dämpfungsänderung (blau bzw. grün) der QCM während der Abscheidung von Si aus Sulfolan ($c = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$). Die Metallkontakte bestanden aus Kupfer (a, $E = -2,1 \text{ V}$), und Nickel (b, $E = -1,8 \text{ V}$).

Verringert man das Potential auf $-1,5 \text{ V}$, kann schon nach wenigen Minuten die Entstehung einer gelblich-grünen Schicht auf Ni beobachtet werden. Die QCM-Daten (Abb. 4.19) zeigen während der ersten zehn Minuten nur einen leichten Frequenzabfall, der von einer leicht ansteigenden Dämpfung der QCM begleitet wird. Die sich anschließend ändernde Steigung von Δf kann wiederum mit dem Beginn der Elektrolytreduktion erklärt werden, und das Minimum bei $\approx 40 \text{ kHz}$ mit der Limitierung der Abscheidung aufgrund der geringen Leitfähigkeit der Siliciumschicht. Der Anstieg des Frequenzsignals nach 80 Minuten könnte durch die Ablösung von Teilen der Schicht zustande kommen [20], da die Haftung auf den glatten Substraten sehr schlecht ist. Dafür spricht auch die hohe Dämpfung kombiniert mit einem starken Rauschen des Signals von Δw . Von Beginn an kann wegen der steigenden Dämpfung eine Änderung der glatten zu

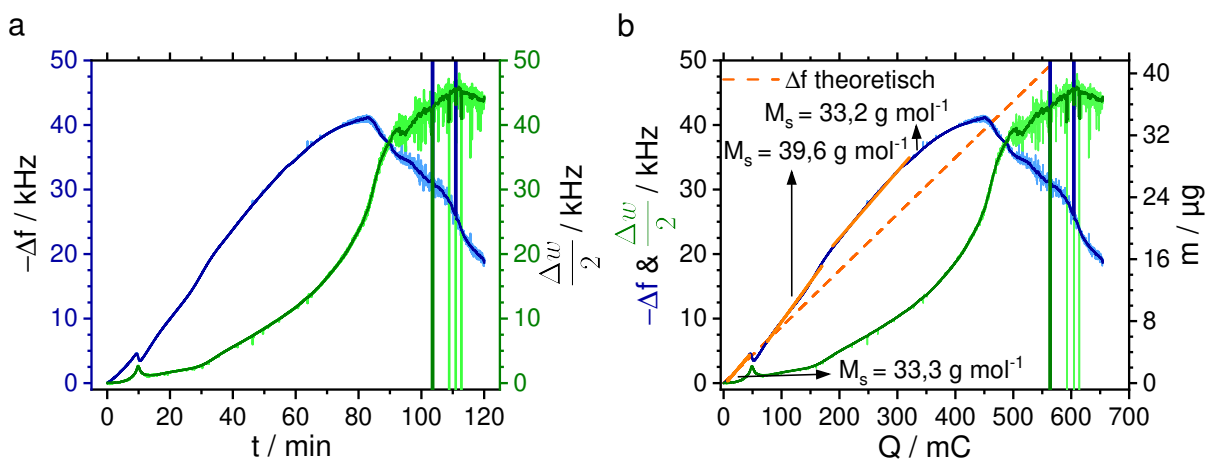


Abbildung 4.19: Änderung von Δf (blau) und Δw (grün) als Funktion der Zeit (a) und der Ladung (b) während der Abscheidung von Si auf Ni ($0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ in Sulfolan, $E = -1,5 \text{ V}$).

einer rauen Oberfläche bzw. der viskoelastischen Eigenschaften des Filmes angenommen werden. Das Verhältnis von Δf und Δw beschränkt die Analyse auf die ersten 50 – 60 Minuten des Experiments. Am Anfang und zwischen 30 und 60 Minuten weicht der Wert für M_5 ($33,3 \text{ g mol}^{-1}$) nur wenig von dem für Silicium ab (Abb. 4.19b). Dazwischen ($10 < t < 30 \text{ min}$) steigt er leicht an und bewegt sich damit innerhalb der Ergebnisse für die beiden Kupferproben (Abb. 4.16). Der Kontaminierungsgrad mit Teilen des Elektrolyts sollte daher vergleichbar sein. Eventuell spielt auch bei diesem Substrattyp die Oberflächenchemie eine Rolle. Obwohl beide Metalle ein ähnliches elektrochemisches Verhalten bei $-1,5 \text{ V}$ zeigen, ist die Stromdichte auf Nickel erhöht, was auf die gleichen Gründe wie bei der IL, einer höheren katalytischen Aktivität von Nickel, zurückgeführt werden kann.

Die Ergebnisse der voltammetrischen Messungen und der QCM weisen auf eine besonders effektive Abscheidung von Silicium aus Sulfolan verglichen mit [BMP][TFSI] oder PC hin. Allerdings scheinen die initialen Prozesse einen starken Einfluss auf die weitere Reaktion zu nehmen. Außerdem belegen die Experimente, dass die Stabilität aller Lösungsmittel durch SiCl_4 erheblich beeinflusst wird. Ein anderer Siliciumpräkursor, wie z. B. 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Hexafluoridosilicat [48], oder die Zugabe von Additiven könnten helfen, die Abscheidung weiter zu optimieren.

Aus praktischer Sicht sind die Limitierung der SiCl_4 -Reduktion und die schlechte Haftung der Schichten auf den glatten Quarzen zunächst nachteilig. Durch Strukturierung der Substrate und der damit verbundenen Oberflächenvergrößerung lässt sich einerseits die Masse an abgeschiedenem Material erhöhen und andererseits die Haftung auf der Elektrode verbessern. Außerdem kann pulverförmiges Si mittels elektrochemischer Methoden hergestellt (Kap. 2.4.2) und für weitere Anwendungen, wie z. B. als Aktivmaterial in LIBs, verwendet werden [123]. Eine schlechte Haftung ist diesbezüglich für eine hohe Ausbeute sogar von Vorteil.

4.4 Chemische Analyse der Siliciumkomposit-schichten

Die elementare Zusammensetzung der Beschichtungen wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Der Fokus lag dabei auf der Analyse der einzelnen Oxidationsstufen und möglichen Verbindungen von Silicium, deren Menge sowie Art und Herkunft der Verunreinigungen. Die vollständige quantitative Analyse aller Proben in tabellarischer Form (Tab. A1, A2 und A3) und die Diskussion der Ergebnisse für die Siliciumabscheidung aus Propylencarbonat (Kap. V) befinden sich im Anhang.

4.4.1 XPS-Analyse der Schichten aus [BMP][TFSI]

Die Übersichtsspektren der Proben aus der IL (Abb. 4.20 und Abb. A6 im Anhang) sehen für alle Substrate sehr ähnlich aus und zeigen die Anwesenheit von Silicium, Fluor, Kohlenstoff, Sauerstoff und geringen Mengen Chlor. Nach dem Sputtern sind zusätzlich Signale für Stickstoff und Schwefel zu erkennen. Aus diesem Grund sind hier exemplarisch nur die Übersichtsspektren auf Kupfer gezeigt. Die der anderen Substrate befinden sich im Anhang.

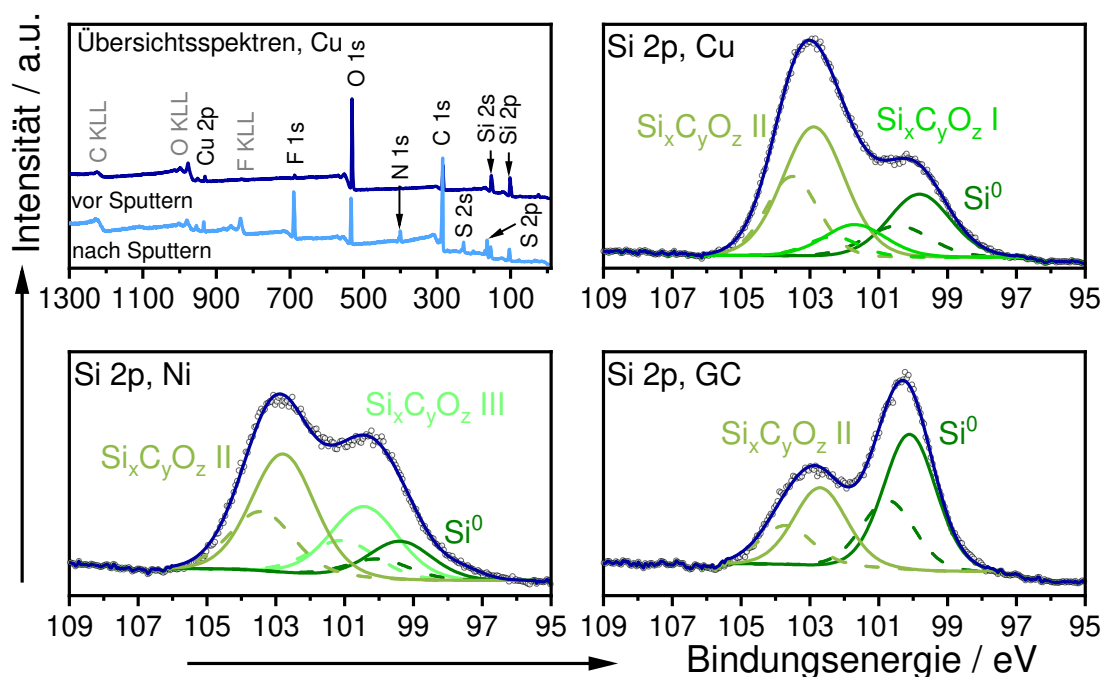


Abbildung 4.20: Übersichtsspektren der Siliciumbeschichtungen aus [BMP][TFSI] ($0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$, $E = -1,64 \text{ V}$, $t = 2 \text{ h}$) auf Kupfer vor und nach dem Sputtern (oben links). Si2p-Kernspektren auf Cu (oben rechts), Ni (unten links) und GC (unten rechts) jeweils vor dem Sputtern. Die experimentellen Daten sind mit Kreisen, der jeweilige Fit in blau, die $2p_{3/2}$ -Komponenten in durchgezogenen und die $2p_{1/2}$ -Komponenten in gestrichelten Linien dargestellt. Bei der Zuordnung in den Si2p-Kernspektren gilt I: $y = z$, II: $y < z$ und III: $y > z$.

Die quantitative Analyse ergab einen hohen Anteil Si (51,5 at.%) in der Schicht, sowie C (23,3 at.%), O (24,3 at.%) und geringe Mengen an F (0,5 at.%) und Cu (0,4 at.%). Fluor und der nach dem Sputtern gefundene Stickstoff können Zersetzungsprodukten des TFSI-Anions zugeordnet werden [9]. Auch Silicium kommt überwiegend in höheren Oxidationsstufen vor (Abb. 4.20, oben rechts). Sie können anhand der Bindungsenergien von $E_{\text{BE}, 2p_{3/2}} = 101,7 \text{ eV}$ und $E_{\text{BE}, 2p_{1/2}} = 102,8 \text{ eV}$ Siliciumatomen, die in einer Matrix aus Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen eingebettet sind, zugewiesen werden [9, 35]. Aufgrund der Komplexität dieser Matrix kann lediglich eine allgemeine Summenformel der Form $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$, mit veränderlichen Parametern y und z , angegeben werden. Besitzen die Variablen den gleichen Wert ($y = z$), ergibt sich eine O-Si-C Struktur ($\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ I in den Abbildungen) mit Silicium in der Oxidationsstufe +II, die

bei niedrigeren Bindungsenergien (101,7 eV) erwartet wird. Dagegen sind die Siliciumatome bei höheren Bindungsenergien (102,8 eV) im Wesentlichen von Sauerstoffatomen umgeben ($\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ II in den Abbildungen) und liegen hauptsächlich als Si^{4+} vor – mit $0 \leq y \leq 1$ und $1 \leq z \leq 2$. Im Fall von reinem Siliciumdioxid, würde man eine Bindungsenergie um 103,5 eV und höher für die $\text{Si}2p_{3/2}$ -Komponente erwarten [171]. Die Entstehung einer SiCO-Matrix wird auch durch die Auswertung der C1s-, 283,1 eV (Si-C Bindung), und O1s-Spektren, 531,4 eV (C-O Bindung), gestützt [41, 123, 172]. Ihren Ursprung haben sie vermutlich in der Reaktion des schrittweise reduzierten SiCl_4 mit Elektrolytmolekülen (Kap. 4.3.1). Das angedeutete Signal bei 99,8 eV ist charakteristisch für die $\text{Si}2p_{3/2}$ -Komponente von Si^0 [168, 171]. Im Vergleich zur Gesamtzusammensetzung beträgt dessen Anteil 14,4 at.%. Die restlichen Signale des Kohlenstoffspektrums, 284,8 eV (C-C Bindung) und 286,6 eV (C-O-C Bindung), gehören vermutlich zum Lösungsmittel PC, welches zum Reinigen der Probe nach der Abscheidung verwendet wurde. Gleiches gilt für Sauerstoff bei 532,6 eV (C-O-C Bindung) [35, 172]. Nach dem Sputtern von 20 Minuten, was umgerechnet einer Tiefe von ca. 6 nm entspricht, steigt der Anteil an Silicium auf 54,7 at.% und der des Sauerstoff auf 28,8 at.% an, während die Menge an Kohlenstoff leicht sinkt. Durch die Anwesenheit eines schwachen Kupfersignales kann als zusätzliche Sauerstoffquelle die Oxidschicht des Substrats (531,9 eV (O-Cu Bindung), O1s-Spektrum) nicht ausgeschlossen werden (Kap. 3.1.2). Nach Entfernen der Oberflächenkontaminationen wäre eigentlich mit steigendem Siliciumgehalt auch eine größere Menge an Si^0 zu erwarten. Allerdings zeigen die $\text{Si}2p$ -Kernspektren aller Proben nach dem Sputtern (Abb. A6 und A7 im Anhang) eine starke Abnahme der Intensität bzw. das Fehlen des Si^0 -Signals. Das lässt sich durch den Beschuss der Schichten mit Ar^+ -Ionen erklären, die eine Reaktion zwischen Silicium und den anderen vorhandenen Elementen auslösen. Eine sputterinduzierte Oxidation von Silicium durch Reaktion mit Verunreinigungen unter Ultrahochvakuumbedingungen und die Entstehung von Si-C Bindungen wurden in der Literatur eingehend untersucht [41, 42, 173]. Diese Ergebnisse belegen die außerordentliche Reaktivität von Si gegenüber dessen Umgebung, wodurch auch eine Reaktion mit dem zum Reinigen verwendeten Lösungsmittel nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Deshalb wird für die Berechnung der Ströme bei der elektrochemische Charakterisierung der Schichten (Kap. 3.5.2 und 4.7.2) der Siliciumanteil nach dem Sputtern als Gesamtsiliciummenge der Beschichtungen verwendet.

Auch die Abscheidung auf dem Nickelsubstrat weist im Übersichtsspektrum (Abb. A6 im Anhang) neben Silicium (45,6 at.%) eine hohe Menge an Sauerstoff (25,3 at.%), Kohlenstoff (27,8 at.%) und eine geringe Menge Fluor (1,1 at.%) auf. Die Breite des Fluorsignals deutet auf ein Vorkommen in unterschiedlichen Verbindungen hin. Zusammen mit dem nach dem Sputtern auftretenden Stickstoffsignal (399,2 eV), welches eindeutig dem TFSI-Anion zuzuordnen ist [9], kann auch hier auf eine Zersetzung des Anions der IL geschlossen werden. Dagegen wurden keine charakteristischen Signale für das BMP-Kation gefunden, weshalb dieses soweit als stabil gelten kann. Im Gegensatz zu Kupfer ist die Menge an Si^0 (7,5 at.%) nur etwa halb so groß

(Abb. 4.21a). Außerdem weisen die beiden anderen Si-Signale bei 100,5 eV und 102,8 eV auf eine veränderte Stöchiometrie der $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ -Verbindungen hin. Neben einer von Sauerstoff dominierten Spezies ($y > z$, 102,8 eV) scheint auch eine mit überwiegend Si-C Bindungen ($y > z$, 100,5 eV – $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ III in den Abbildungen) vorzuliegen [41]. Nach dem Sputtern steigt die Menge an Si auf 53 at.%. Kohlenstoff und Sauerstoff sind wiederum auf PC und $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ zurückzuführen, entsprechend der weiter oben diskutierten Bindungsenergien. Das Auftreten eines Nickelsignales nach dem Sputtern kann bereits aufgrund der Oberflächensensitivität der Methode auf eine inhomogene und mit tiefen Rissen versehene Abscheidung hindeuten (Kap. 4.5).

Die XPS-Ergebnisse der Proben auf den Metallsubstraten stimmen gut mit der Literatur überein [47, 115, 168]. Ferner bekräftigen sie die im vorigen Kapitel aus den QCM-Messungen (Diskussion zu Abb. 4.10 in Kap. 4.3.1) gemachten Annahmen der hohen Kontamination elektrochemisch abgeschiedenen Siliciums, abgesehen von den doch fast gleichen Mengen an Verunreinigungen nach dem Sputtern auf beiden Metallen.

Auf Glaskohlenstoff ist der Anteil an elementarem Silicium mit 18,5 at.% am größten für alle drei untersuchten Substrate. Daneben ist in Abbildung 4.20 (unten rechts) nur ein weiteres Signal bei 103,2 eV (10,7 at.%) zu sehen, welches wahrscheinlich $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ II ($y < z$) zuzuordnen ist. Dazu passen auch die Bindungsenergien der Komponenten in den C1s- (283,5 eV, Si-C) und O1s-Spektren (532,7 eV, C-O). Der restliche Kohlenstoff und Sauerstoff sind hauptsächlich auf die Anwesenheit von PC und Chlorid auf den Siliciumpräkursor selbst zurückzuführen [174, 175]. Anhand der Signale für F, O und N kann auch für das inerte Glaskohlenstoffsubstrat die Zersetzung der ionischen Flüssigkeit parallel zur Reduktion von SiCl_4 nachgewiesen werden. Die einzelnen Bindungsenergien stimmen nicht mit den Erwarteten für eine intakte IL überein [9]. Nach dem Sputtern steigt der Siliciumgehalt lediglich auf 38,7 at.% an, ungefähr 15 at.% weniger als bei Kupfer und Nickel. Das ist mit den gleichzeitig nur wenig abnehmenden Verunreinigungen

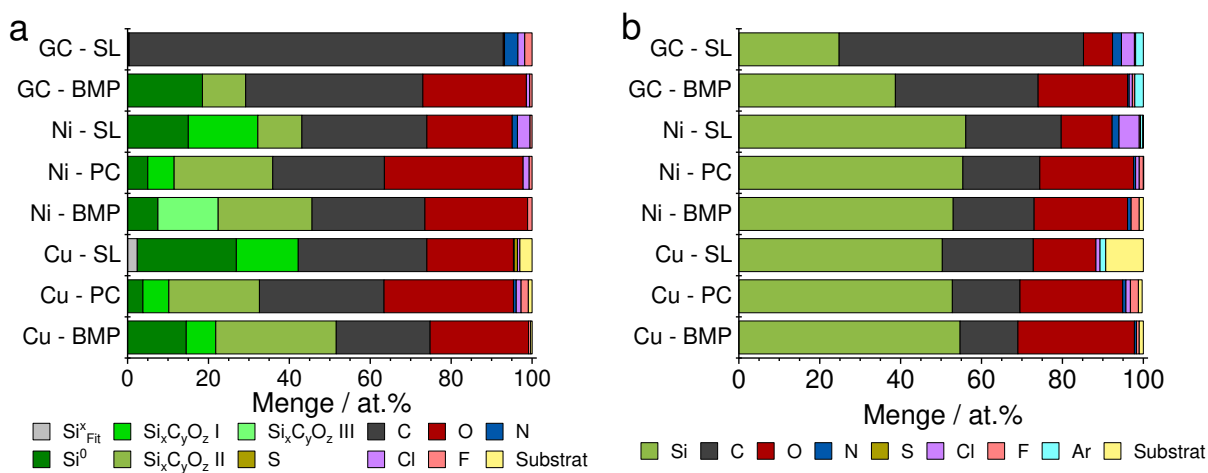


Abbildung 4.21: Quantitative Analyse der XPS-Spektren a) vor, inkl. Detailanalyse der Si2p-Kernspektren, und b) nach dem Sputtern. Bei den Akronymen (GC-SL usw.) gibt der erste Teil das Substrat und der zweite Teil den verwendeten Elektrolyten an.

ebenfalls ein Indiz für die Instabilität von [BMP][TFSI] unter den reduktiven Bedingungen. Die Detektion von Argon in der Schicht begründet sich durch die Sputterprozedur selbst und wurde auch von anderen Forschern beobachtet [41].

4.4.2 XPS-Analyse der Schichten aus Sulfolan

Die Übersichtsspektren der Siliciumabscheidungen auf Cu, Ni und GC stimmen auch für dieses Elektrolytssystem größtenteils überein, weshalb hier wieder nur jene auf Kupfer (Abb. 4.22, oben links) gezeigt werden. Man erkennt deutlich die Signale für Silicium (42,2 at.%), Kohlenstoff

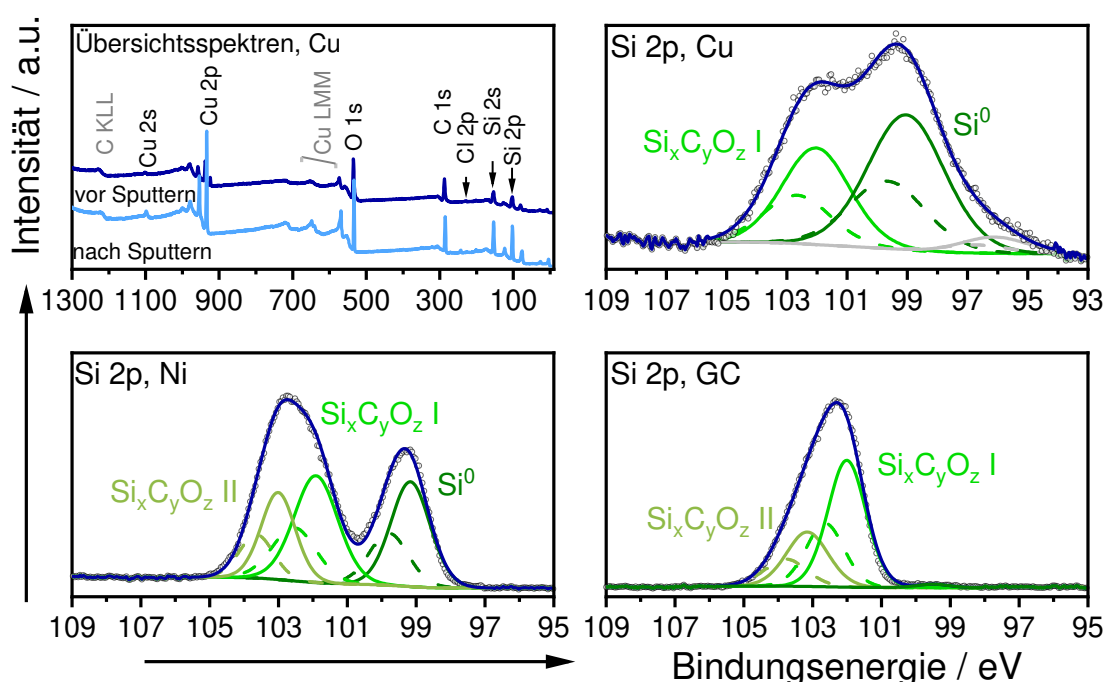


Abbildung 4.22: Übersichtsspektren der Siliciumkompositsschichten aus Sulfolan auf Kupfer ($0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$, $E = -1,5 \text{ V}$, $t = 2 \text{ h}$) vor und nach dem Sputtern (oben links). Die Si2p-Kernspektren vor dem Sputtern sind jeweils oben rechts (Cu), unten links (Ni) und unten rechts (GC) dargestellt. Die experimentellen Daten sind durch Kreise markiert, der jeweilige Fit in blau sowie die $2p_{3/2}$ -Komponenten in durchgezogenen und die $2p_{1/2}$ -Komponenten in gestrichelten Linien. Bei der Zuordnung in den Si2p-Kernspektren gilt I: $y = z$, II: $y < z$ und III: $y > z$.

(31,8 at.%), Sauerstoff (21,4 at.%) sowie Chlor ($<0,6 \text{ at.}\%$) und Kupfer (3,0 at.%). Aus der Analyse des Si2p-Kernspektrums (Abb. 4.22, oben rechts) kann anhand der Bindungsenergien von $E_{\text{BE}, 2p_{3/2}} = 99,0 \text{ eV}$ und $E_{\text{BE}, 2p_{1/2}} = 102,0 \text{ eV}$ die Anwesenheit von elementarem Silicium (24,5 at.%) und einer $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ -Spezies ($y = z$, 15,3 at.%) abgeleitet werden [35, 171]. Für ein optimales Fitergebnis musste allerdings eine zusätzliche Komponente bei 96 eV ($<2,5 \text{ at.}\%$) hinzugefügt werden. Wie bei den Proben aus [BMP][TFSI] sind die Signale in den Kohlenstoff- und Sauerstoffspektren hauptsächlich $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ (282,3 eV – C1s, 531,1 eV – O1s) und Propylencarbonat zuzuordnen [35, 41]. Ein geringer Anteil lässt sich auch auf Sulfolan und TBACI

zurückführen, was durch Spuren von Stickstoff, Schwefel und Chlor ($<0,8$ at.%) belegt wird. Die Anwesenheit eines Kupfersignales weist auch hier auf eine Schicht mit tiefen Rissen hin. Nach dem Sputtern steigt die Menge an Silicium auf 50,3 at.% an, vergleichbar zu den Proben aus der IL. Außerdem sind weder Stickstoff noch Schwefel detektierbar, was Anzeichen für eine gute Stabilität des Elektrolyten sind. Die Positionen um 243 – 245 eV gehören wiederum zu Argoneinlagerungen in der Schicht [41].

Neben 43,1 at.% Si, 30,9 at.% C, 21,1 at.% O und 3,1at.% Cl sind in den Beschichtungen auf Nickel zusätzlich noch 1,4 at.% Stickstoff und $<0,6$ at.% Fluor im Übersichtsspektrum detektierbar (Abb. A7 im Anhang). Fluor ist auf Verunreinigungen im Elektrolyten, wahrscheinlich durch TBACl (Reinheit $\geq 97\%$), zurückzuführen. Aber auch verbliebenes SiCl_4 kann für die Chlorsignale verantwortlich sein. Im $\text{Si}2p$ -Kernspektrum (Abb. 4.22, unten links) sind zwei gut aufgelöste Signale erkennbar, welche sich nach dem Fitten in Si^0 (15,0 at.%) sowie $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ I ($y = z$, 17,2 at.%) und $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ II ($y < z$, 10,9 at.%) aufteilen lassen. Allerdings wäre bei $E_{\text{BE}, 2p_{3/2}} = 101,9$ eV auch eine Silicium-Stickstoff Verbindung denkbar, wofür ebenfalls die Komponente bei 399,3 eV im $\text{N}1s$ -Spektrum sprechen würde [176–178]. Daneben unterstützen die drei verschiedenen Signale im Stickstoffspektrum die bei den QCM-Messungen (Diskussionen zu Abb. 4.16 und 4.19 in Kap. 4.3.3) getroffene Annahme der Elektrolytzersetzung, insbesondere von TBACl, und -einlagerung in die Schicht [179]. Verglichen mit den bisherigen Messungen steigt hier ebenfalls der Siliciumanteil nach dem Sputtern bis auf 56,1 at.% an. Zudem ist wieder ein schwaches Signal des Substrats detektierbar.

Im Gegensatz zu den metallischen Substraten sind im Übersichtsspektrum von Silicium auf Glaskohlenstoff (Abb. A7, oben rechts) vor dem Sputtern fast ausschließlich C (>90 at.%) und Spuren von Si (0,4 at.%), N (3,2 at.%), F, Cl und O (je $<1,8$ at.%) detektierbar. Dieser Umstand kann sowohl durch von der Reinigung verbliebenen Lösungsmittelmolekülen als auch Zersetzungsprodukten erklärt werden, bei denen Kohlenstoff die Hauptkomponente stellt. Silicium (Abb. 4.22, unten rechts) ist lediglich in Oxidationsstufen größer 0 vorhanden. Der beste Fit wurde mit zwei verschiedenen Komponenten erzielt. In Kombination mit den verschiedenen Sauerstoff- und Stickstoffsignalen ist für diesen Fall eine hohe Zersetzungsrate des Elektrolyten wahrscheinlicher, welche die Reduktion von SiCl_4 erheblich beeinträchtigt. Eine exakte Zuordnung der einzelnen Signale ist durch die Auflösungsgrenze der Methode von 0,1 at.% jedoch schwierig. Nach Entfernen der Oberflächenschicht steigt der Siliciumgehalt auf 24,8 at.%, aufgeteilt auf drei $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ -Komponenten ($y > z$, $y \approx z$, $y < z$) [35, 41, 176–178]. Kohlenstoff hat mit 60,4 at.% immer noch den größten Anteil. Dadurch ist ein direkter Vergleich mit den metallischen Substraten kaum möglich. Allerdings ist nach den Ergebnissen der elektrochemischen Messungen davon auszugehen, dass der Gesamtsiliciumanteil deutlich unter den Werten für die Kupfer- und Nickelsubstrate bleiben sollte.

Zusammenfassend kann bedeutend mehr elementares Silicium auf die Metallelektroden, insbesondere Kupfer, aus dem Sulfolanelektrolyten als aus [BMP][TFSI] abgeschieden werden (Abb. 4.21).

Das stimmt auch mit den Messungen der Quarzkristallmikrowaage überein (Abb. 4.10, Kap. 4.3.1 und Abb. 4.16 & 4.19, Kap. 4.3.3). Nach dem Sputtern ist der Siliciumgehalt in den Schichten mit 50 – 56 at.% zwar ungefähr gleich, aufgrund der Verteilung elementaren Siliciums ist jedoch hinsichtlich der elektrochemischen Charakterisierung in LIBs eine höhere Kapazität für Si aus SL zu erwarten (Kap. 4.7.2). Auf GC hängt die elektrochemische Siliciumabscheidung stark vom eingesetzten Elektrolytssystem ab. Das leitet sich aus der geringeren katalytischen Aktivität dieses Substrats ab, wodurch die Reduktion in beiden Elektrolyten in kathodischere Potentialbereiche verschoben ist. In SL kommt es daher gleichzeitig zu einer starken Zersetzung, die die SiCl₄-Reduktion gravierend beeinträchtigt. Dagegen ist die IL elektrochemisch stabiler und erlaubt die Abscheidung von reineren Siliciumschichten.

Zum besseren Verständnis und Vergleich mit Abbildung 2.8 (Kap. 2.4.2) wurden die Werte des Siliciumgehaltes in Gewichtsprozent (Tab. 4.1) umgerechnet. Für den Einsatz in LIBs ist demnach eine Kapazität von weit über 1 Ah g⁻¹ für die Schichten aus SL auf Kupfer zu erwarten, während es für Cu-IL und Ni-SL immerhin noch mindestens 0,6 – 0,8 Ah g⁻¹ sein sollten. Allerdings dürfen die verschiedenen SiCO-Komponenten nicht vernachlässigt werden, da

Tabelle 4.1: Quantitative Analyse der XPS Schichten für Silicium in gew.%³⁷

Probe	Si ⁰	Summe vor Sputtern	Summe nach Sputtern
IL	19,2	68,1	70,2
Cu	SL	35,0	60,5
	PC	5,6	41,7
Ni	IL	10,3	62,8
	SL	20,5	58,8
	PC	7,2	44,4
GC	IL	29,0	45,8
	SL		0,9

sie ebenfalls lithierbar sind und alle Proben einen ähnlichen Siliciumanteil aufweisen [35, 117]. Aus diesem Grund wurden alle Proben auf Cu und Ni, sowohl aus der IL als auch SL, auf ihre Aktivität in lithiumhaltigen Elektrolyten hin untersucht (Kap. 4.7).

³⁷Die Umrechnung von at.% in gew.% lässt sich wie folgt durchführen: $m(i) = \frac{x(i) \cdot M(i)}{N_A}$ und $y(i) = \frac{m(i)}{\sum m} \cdot 100\%$. Dabei stehen $x(i)$ und $y(i)$ für die Anteile des Elementes i in [at.%] bzw. [gew.%] und N_A für die Avogadro-Konstante.

4.5 Morphologische Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten

Im folgenden Unterkapitel wird zu Beginn der Einfluss der Abscheidezeit, auch in Bezug auf die QCM-Dämpfung, diskutiert. Das geschieht beispielhaft an den Proben auf Nickel aus [BMP][TFSI] und Sulfolan. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse mit jenen auf Kupfer und Glaskohlenstoff verglichen. Die Charakterisierung der Abscheidungen aus Propylencarbonat befindet sich im Anhang (Kap. VI).

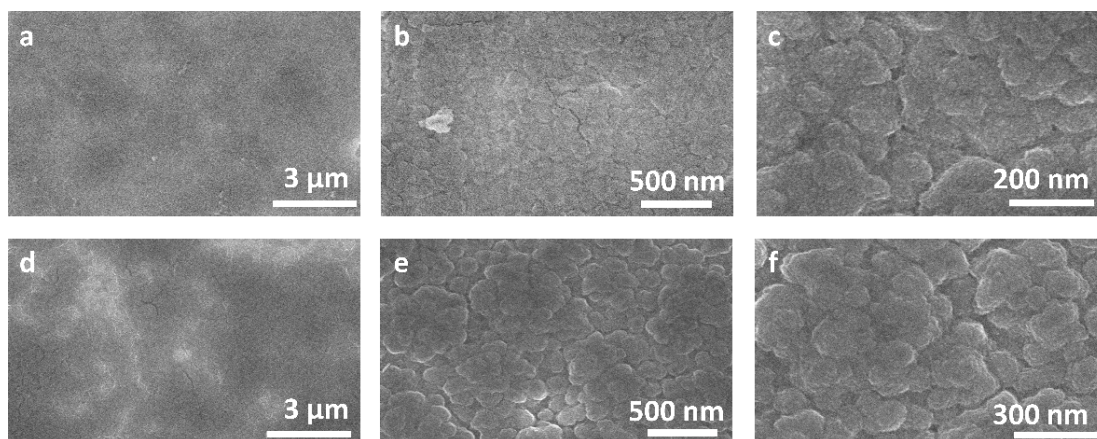


Abbildung 4.23: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) der Siliciumkompositschichten aus [BMP][TFSI] auf Nickel ($E = -1,64 \text{ V}$) nach 50 Minuten, a-c, und 120 Minuten, d-f.

Nach 50 Minuten (Δw_{exp} klein $- 13,8 \text{ kHz}$) ist für die Schichten aus der IL eine glatte Oberfläche mit feinen Rissen erkennbar (Abb. 4.23a – c). Bei hohen Vergrößerungen erscheinen gleichmäßig über die Schicht verteilte, kugelförmige Objekte in der Größenordnung von 70 bis 130 nm. Diese nehmen in ihrer Größe zu (110 – 265 nm), wenn die Zeit der Abscheidung auf zwei Stunden erhöht wird (Abb. 4.23d – f). Weiterhin sind in diesem Fall bereits bei geringen Vergrößerungen erste Risse mit Längen von 0,5 – 0,8 μm und Breiten von 80 – 120 nm zu sehen (Bild unten links).

Die Schichten aus Sulfolan weisen nach 50 Minuten eine sehr glatte Oberfläche auf (Abb. 4.24a – c). Die Analyse der kugelförmigen Gebilde bei hohen Vergrößerungen ergab eine Ausdehnung von 20 – 80 nm mit einer Distanz zu den benachbarten Elementen von unter 30 nm. Damit ist die Oberflächenrauheit geringer als für die Probe aus der IL nach 50 Minuten. Nach zwei Stunden nimmt die Rauheit stark zu (Abb. 4.24d – f). Zwar ist die Struktur selbst noch immer nanoporös, jedoch haben sich viele Risse gebildet. Sie variieren in ihrer Größe um 1,6 – 2,9 μm in der Länge und 350 – 810 nm in der Breite.

Der Ursprung der Dämpfung des Quarzsignals während der Abscheidung liegt entweder in der Viskoelastizität der Schichten, einer rauen Oberfläche oder einer Kombination aus beidem. Die weitere Analyse der Energiedissipation erfolgte daher mit Hilfe eines Modells von

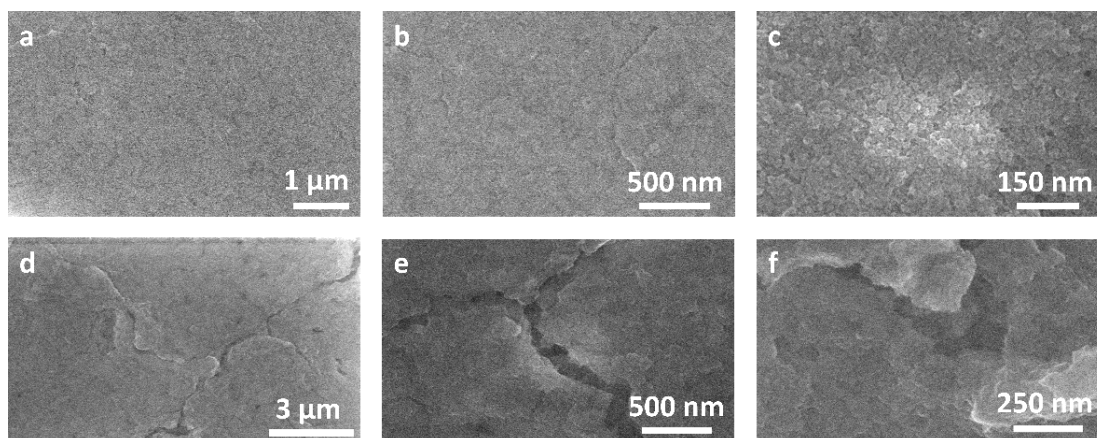


Abbildung 4.24: REM-Aufnahmen der für 50 Minuten (a-c) und 120 Minuten (d-f) abgeschiedenen Siliciumkompositschichten auf Nickel aus Sulfolan ($E = -1,5 \text{ V}$).

Daikhin et al. [137], welches eine Abschätzung des Einflusses der Oberflächenrauheit auf die Dämpfung erlaubt (Kap. 3.2.2). Die Werte für die theoretisch erwartete Dämpfung (Δw_{theo}) in Tabelle 4.2 wurden dabei durch Subtraktion der extrapolierten ($\zeta = 0, L = 0$) viskositätsinduzierten Dämpfung ($w_{0,theo}$) von den jeweils berechneten Werten (w_{theo}) für die einzelnen Elektrolyte und Abscheidungszeiten (ζ, L nach 50 und 120 Minuten) aus Gleichung 3.2.8 erhalten ($\Delta w_{theo} = w_{theo} - w_{0,theo}$). Analog dazu wurde für die Dämpfungsänderung während der Experimente (Δw_{exp}) vorgegangen – Subtraktion der Dämpfung des unbeladenen Quarzes im Elektrolyten (w_0) von den Dämpfungswerten für die jeweiligen Abscheidungszeiten (w_{exp}). Die extrapolierten Daten von $w_{0,theo}$ (SL = 15,7 kHz und IL = 42,7 kHz) liegen nah bei den experimentell bestimmten Werten für w_{exp} (SL = 16,2 kHz und IL = 40,7 kHz), was die Anwendung dieses Vorgehens erlaubt. In Abbildung 4.25 sind die berechneten Werte für w_{theo} ($\hat{=} w$ in Abb. 4.25) der IL (a) und SL (b) als Funktion der lateralen (ζ) und vertikalen Ausdehnung der Porosität (L) dargestellt. Die durchschnittliche Dicke der Beschichtung variiert für kurze Zeiten zwischen 350 und 500 nm und für zwei Stunden um 700 – 1000 nm. Die Werte für ζ dagegen hängen stark vom verwendeten Elektrolytsystem ab und betragen 90 bzw.

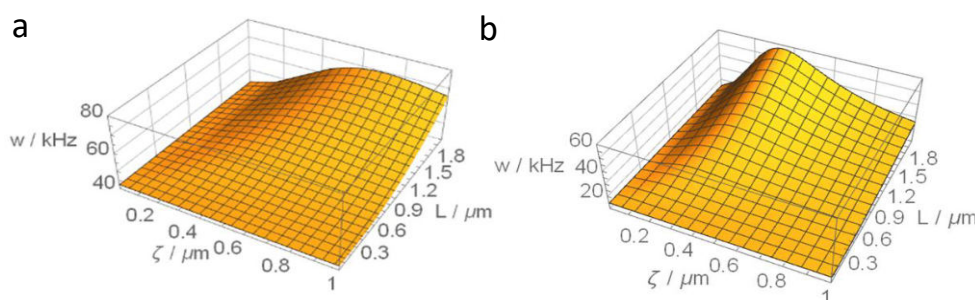


Abbildung 4.25: Theoretische berechnete Dämpfung w ($\hat{=} w_{theo}$ im Text) der Quarzkristallresonatoren in Abhängigkeit der lateralen Rauheit ζ und der Schichtdicke L für [BMP][TFSI] (a) und Sulfolan (b).

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Strukturanalyse der Siliciumkompositschichten auf Nickel sowie die Werte für Δw aus den Experimenten und der Theorie und der Eindringtiefe der Scherwelle δ .

Elektrolyt, Abscheidezeit	Morphologie, ζ (geringe Vergrößerung)	Morphologie, ζ (hohe Vergrößerung)	Δw_{theo} (kHz)*	Δw_{exp} (kHz)	δ (μm)
Sulfolan 50 min	glatt	kugelförmige Objekte Größe: 20 – 80 nm Abstand < 25 nm	0,1	16,4	0,50
Sulfolan 2 h	sehr rau, große Risse Länge: 1,6 – 2,9 μm Breite: 0,35 – 0,81 μm	nanoporös Objektdistanz \leq 300 nm	13,1	52,4	0,50
[BMP][TFSI] 50 min	glatt	sehr geringe Rauheit Objektgröße: 70 – 130 nm Abstand < 90 nm	2,8	13,8	1,28
[BMP][TFSI] 2 h	rau, mit kleinen Rissen Länge \leq 800 nm Breite \leq 120 nm	ungleichförmige Objekte Größe: 110 – 265 nm Distanz < 400 nm	8,7	32,8	1,28

*Die zur Berechnung herangezogenen Werte für L betragen für $t = 50$ min $0,5 \mu\text{m}$ und für $t = 2$ h $1 \mu\text{m}$. Die mit der QCM bestimmte dynamische Viskosität der Elektrolyte (Gl. 3.2.3) beträgt für SL $\eta_{dyn} = 10,2 \text{ mPa s}$ und für die IL $\eta_{dyn} = 74,1 \text{ mPa s}$.

400 nm ($t = 50$ bzw. 120 min) für [BMP][TFSI] und nur 25 bzw. 300 nm für Sulfolan (Tab. 4.2). Im Vergleich mit Abbildung 4.25 und den berechneten Längen für δ (Gl. 3.2.6, Kap. 3.2.2) verursacht die Oberflächenrauheit bei kurzen Abscheidezeiten nur eine geringe Dämpfung, die über jene der Viskosität und Dichte der jeweiligen Lösungen hinausgeht. Zu späteren Zeiten sind die gemessenen Werte jedoch 3,7 (IL) bis 4 mal (SL) höher als berechnet und weichen damit signifikant von der Theorie (Gl. 3.2.8) ab. Das macht deutlich, dass das viskoelastische Verhalten der abgeschiedenen Schichten nicht vernachlässigt werden darf und einen großen Einfluss auf die Energiedissipation der QCM hat, was sich mit der Literatur deckt [20]. Betrachtet man die Oberfläche der Komposite aus SL nach zweistündiger Abscheidung, können bereits bei geringen Vergrößerungen große Risse und Aufplatzungen in den REM-Aufnahmen erkannt werden. Zwar kann man die morphologischen Daten mit der stark erhöhten Dämpfung während des Experimentes in Verbindung bringen, jedoch ist bei dieser Dicke und der Dimension der Risse nach theoretischer Berechnung kein signifikantes Dämpfungssignal zu erwarten (Abb. 4.25). Letzteres ist daher bereits auf die Rauheit im Nanometerbereich (Tab. 4.2) zurückzuführen. Daneben können sich durch den Einbau von Elektrolytmolekülen bzw. deren Zersetzungsprodukte auch viskoelastische Domänen ausbilden, die eine Steigerung von Δw bewirken.

Die Morphologie der Schichten auf Kupfer (120 min., Abb. 4.26a – c) aus der IL ist sehr rau. Die tiefen Einbuchtungen zwischen den einzelnen Elementen ($0,47 - 1,64 \mu\text{m}$) sind im Schnitt

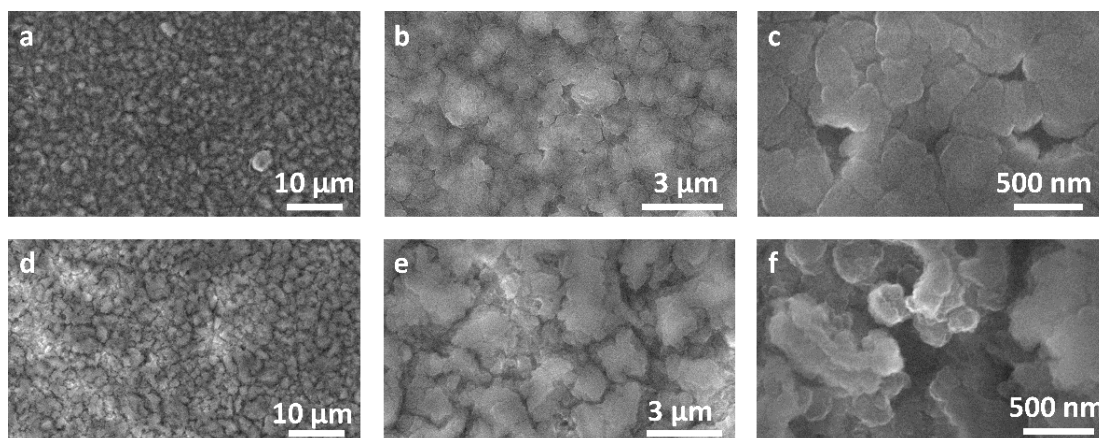


Abbildung 4.26: REM-Aufnahmen der Siliciumkompositschichten nach zwei Stunden auf Kupfer aus [BMP][TFSI], $E = -1,64 \text{ V}$ (a – c), und Sulfolan, $E = -1,5 \text{ V}$ (d – f).

1,1 μm breit. Ähnlich sehen die Strukturen für den Sulfolanelektrolyten aus (Abb. 4.26d – f). Schon bei geringen Vergrößerungen werden für die zweistündige Beschichtung große Risse sichtbar — 2,0 – 3,5 μm in der Länge und 180 – 560 nm in der Breite. Bei näherer Betrachtung erkennt man Hohlräume, in denen sich Elektrolytmoleküle einlagern können. Die Dimensionen der einzelnen Objekte sind mit 1,1 – 1,8 μm und einem Abstand von 1,2 – 2,2 μm viel größer als der Wert für δ (0,5 μm) in diesem Elektrolyten. Im Vergleich mit den Schichten auf Nickel sind die Strukturen im Nanometerbereich in den jeweiligen Elektrolyten sehr ähnlich. Daher kann auch für die Kupferproben eine durch Rauigkeits- und viskoelastische Effekte induzierte Dämpfung der QCM angenommen werden.

Die Abscheidungen auf Glaskohlenstoff sind entsprechend der Beobachtungen bei den elektrochemischen Experimenten sehr unterschiedlich. In der IL entsteht eine glatte und starre Schicht (Abb. 4.27a – c), die auf eine kaum durch Nebenreaktionen beeinflusste Abscheidung von Silicium hindeutet. Bei hohen Vergrößerungen können zusammengewachsene Elemente

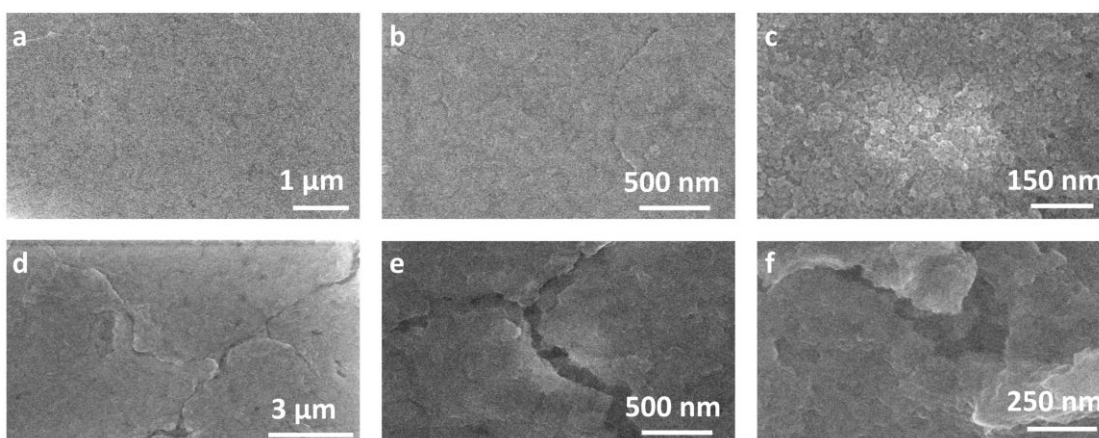


Abbildung 4.27: REM-Aufnahmen von aus a – c) [BMP][TFSI] ($E = -1,8 \text{ V}$, $t = 2 \text{ h}$) und d – f) Sulfolan ($E = -1,5 \text{ V}$, $t = 2 \text{ h}$) abgeschiedenen Siliciumkompositschichten auf Glaskohlenstoff.

(100 – 500 nm) detektiert werden. Weiterhin sind kleinere Risse von 60 – 110 nm in der Breite, vermutlich aufgrund innerer Spannungen, zu erkennen. Dagegen ist die Struktur von Silicium aus Sulfolan (Abb. 4.27d – f) sehr rau und mit großflächig verteilten Rissen ($l = 2,3 - 6,3 \mu\text{m}$, $b = 335 - 750 \text{ nm}$) versehen. Unabhängig davon ist die Schicht im Nanometerbereich sehr glatt. So können bei hohen Vergrößerungen kugelförmige Elemente mit einem Durchmesser von 50 – 150 nm beobachtet werden. Für beide Proben betrug die Abscheidezeit 120 Minuten.

Die Ergebnisse aus [BMP][TFSI] stimmen gut mit der Literatur überein [9, 47, 50, 52]. Lediglich die Partikelgrößen für Silicium auf Gold sind mit unter 100 nm kleiner als bei den in dieser Arbeit untersuchten Substrattypen.

Die Querschnitte auf den Kupferelektroden (Abb. 4.28) zeigen nochmal deutlich die Inhomogenität der Oberfläche. Die Schichtdicke bewegt sich im Bereich von 650 nm bis 1 μm für den [BMP][TFSI]-Elektrolyten bzw. 750 nm bis ca. 1 μm für Sulfolan. Für die Beschichtungen auf Nickel werden aufgrund der ähnlichen Ergebnisse der elektrochemischen Experimente vergleichbare Schichtdicken angenommen. Die rauen Oberflächen sowie die schnelle Oxidation von Silicium an Luft machen eine exakte Bestimmung der Schichtdicke schwierig, vor allem, da der Kontakt mit Sauerstoff beim Transport zum REM nicht vollständig vermieden werden kann. Hinzukommt, dass aufgrund des Ferromagnetismus von Nickel, der die Detektion der Sekundärelektronen im REM beeinträchtigt, keine gut aufgelösten Aufnahmen der Querschnitte erhalten werden konnten. Wegen der schlechten Haftung der Schichten auf GC war eine Präparation von Querschnitten auf diesem Substrat nicht möglich.

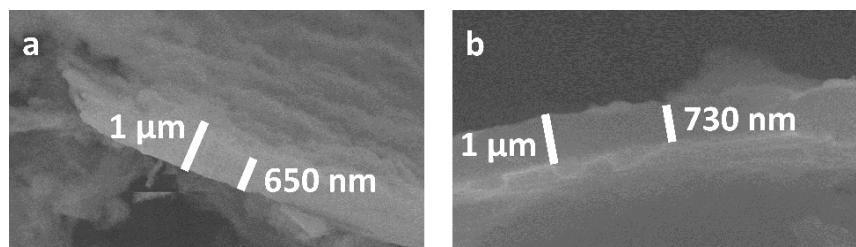


Abbildung 4.28: Querschnitte der abgeschiedenen Kompositschichten auf Kupfer aus a) [BMP][TFSI] ($E = -1,64 \text{ V}$, $t = 2 \text{ h}$) und c) SL ($E = -1,5 \text{ V}$, $t = 2 \text{ h}$).

4.6 Recycling von [BMP][TFSI]

Eine erfolgreiche Aufarbeitung der IL setzt die Kenntnis der beinhalteten Verunreinigungen voraus. Die zu reinigende Lösung in der vorliegenden Arbeit enthält neben den Zersetzungsprodukten der IL noch SiCl_4 und TBACl. Da sich die beiden Stoffe gut in Wasser lösen bzw. damit abreagieren und die IL selbst kaum mit Wasser mischbar ist, bietet sich eine wässrige Extraktion an. Chlorwasserstoffmoleküle, die eventuell weitere Zersetzungsreaktionen von [BMP][TFSI] katalysieren könnten, wurden mit NaOH neutralisiert. Das Produkt NaCl lässt sich ebenfalls

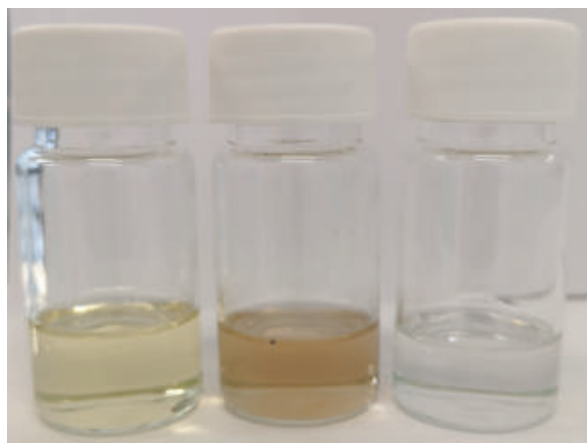


Abbildung 4.29: Fotos der ionischen Flüssigkeit [BMP][TFSI] vor Benutzung (links), nach der Abscheidung (Mitte) und nach Aufreinigung (rechts).

leicht in die wässrige Phase überführen. Verbleibende organische und anorganische Kontaminanten wurden mittels Adsorption an SiO_2 und Aktivkohle entfernt. Die Ausbeute nach Filtration und Trocknung betrug 69 bis 74%, wobei als Basis die Masse der Elektrolytlösung inklusive Verunreinigungen diente. Abbildung 4.29 zeigt Proben der IL vom Hersteller (links), nach den elektrochemischen Experimenten (Mitte) und nach zwei Reinigungsdurchgängen (rechts). Auffällig ist, dass die IL selbst vor der Siliciumabscheidung schon eine Gelbfärbung aufweist, während sie nach der Aufarbeitung farblos ist. Dadurch wird ersichtlich, dass die Reinheit einer IL nicht allein durch deren Färbung bestimmt werden kann. Eine weitere Herausforderung ist die Wahl einer geeigneten Methode zur Überprüfung des Kontaminationsgrades. Selbst Verunreinigungen im ppb-Bereich, die kaum mehr mit NMR-spektroskopischen Verfahren zu detektieren sind, können bereits Farbänderungen (Kap. 2.4) in der IL herbeiführen [67]. Das UV-Vis Spektrum (Abb. A11 im Anhang) zeigt lediglich unterhalb von 700 nm eine unterschiedliche Absorption der einzelnen Proben, was hauptsächlich auf die Färbung zurückgeführt werden kann. Dadurch fallen so gut wie alle optischen Spektroskopiemethoden zur Reinheitskontrolle weg. Da auch keine einheitlichen Schmelzpunkte in der Literatur zu finden sind [180, 181], werden in dieser Arbeit elektrochemische Methoden, vorwiegend die Bestimmung des elektrochemischen Stabilitätsfensters der IL, herangezogen. Dafür wurden mit einer Platinelektrode je ein LSV vom OCP bis +3 V und -3 V aufgenommen (Abb. 4.30). Insgesamt beträgt das elektrochemische Stabilitätsfenster für alle Proben $\approx 5,5$ V (Abb. 4.30a) [43, 181]. Im anodischen Bereich ist für die Probe von IoLiTec (Abb. 4.30b) ein Signal bei 2,2 V sichtbar, das wahrscheinlich der Oxidation von verbliebenen Chloridionen zugeordnet werden kann. Dieses ist bei den gereinigten ILs deutlich schwächer ausgeprägt. Kathodisch können zwei Peaks bei -0,55 V und -1,2 V sowie eine Schulter bei -2,0 V identifiziert werden (Abb. 4.30b, blaue Kurve). Bei -1,2 V findet die TFSI-Zersetzung statt [43, 44]. Anscheinend wird auch dieser Prozess durch den Reinheitsgrad der IL beeinflusst, da die Ströme für die regenerierten Proben niedriger sind. Die anderen Signale könnten durch die Reduktion verbliebener Eduktmoleküle aus der Synthese oder einiger

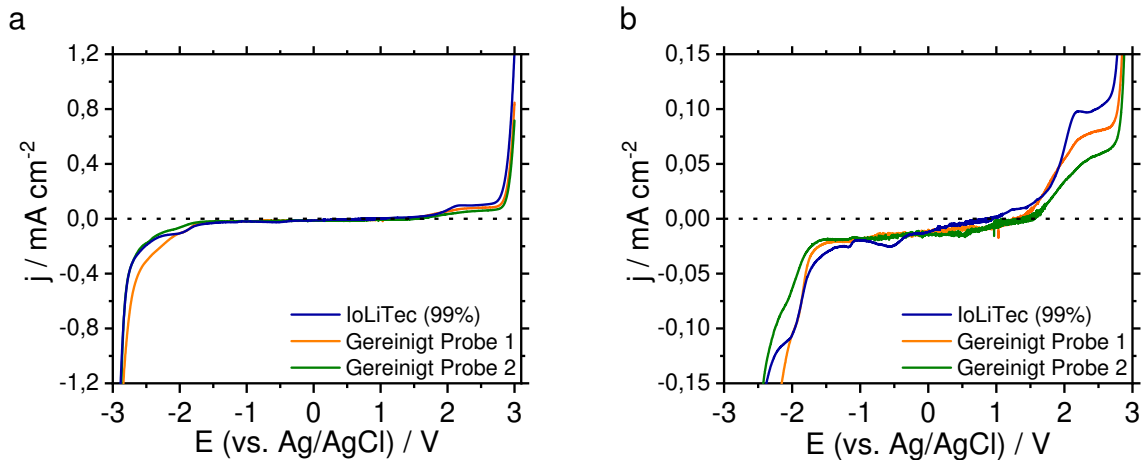


Abbildung 4.30: a) Ergebnisse der Vermessung des elektrochemischen Stabilitätsfensters mittels LSV für eine frische und zwei gereinigte Proben ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$). b) Vergrößerte Darstellung der Strom-Potential-Kurven.

Zersetzungsprodukte zustande kommen.

Die Ergebnisse belegen ein erfolgreiches Recycling der Elektrolyte. Der bei geringeren kathodischen Spannungen ansteigende Strom bei Probe 1 kann mit der Anwesenheit von nicht vollständig entfernter Aktivkohle oder SiO_2 -Partikeln erklärt werden [68]. Diese können Zersetzungsreaktionen katalysieren und im Fall von Kieselgel ist durch die enthaltenen Aluminiumverunreinigungen sogar eine Aluminiumabscheidung möglich [10]. Eine effektive Entfernung der Adsorbentien ist daher besonders wichtig.

Zusammenfassend wurde damit eine erfolgreiche Methode zur Regenerierung benutzter Siliciumelektrolyte entwickelt. Ob sie auch für andere ILs und Elektrolyte angewendet werden kann, hängt von dem jeweiligen System und dessen Verunreinigungen ab. Bei Sulfolan ist die Reinigung um einiges komplizierter, da sich das Lösungsmittel selbst gut mit Wasser mischt. Hier müssen alternative Verfahren zum Einsatz kommen, wie eventuell eine fraktionierte Vakuumdestillation oder osmotische Verfahren.

4.7 Elektrochemische Charakterisierung der Siliciumkompositschichten

Zur Erhöhung der Stabilität der Kompositschichten während der Zyklierung wurde ein poröses Kupfersubstrat als Stromabnehmer hergestellt, das Raum für die Volumenausdehnung (Kap. 2.4.2) während der Lithiierung bereitstellt. Dieses wurde in einem zweiten Schritt elektrochemisch mit dem Siliciumkomposit beschichtet. Abbildung 4.31 zeigt REM-Aufnahmen des frisch abgeschiedenen Kupfers mit und ohne Beschichtung. Die einzelnen Poren erstrecken sich fast gerade und ohne Verzweigungen durch das Substrat. Die Oberfläche und Verteilung der

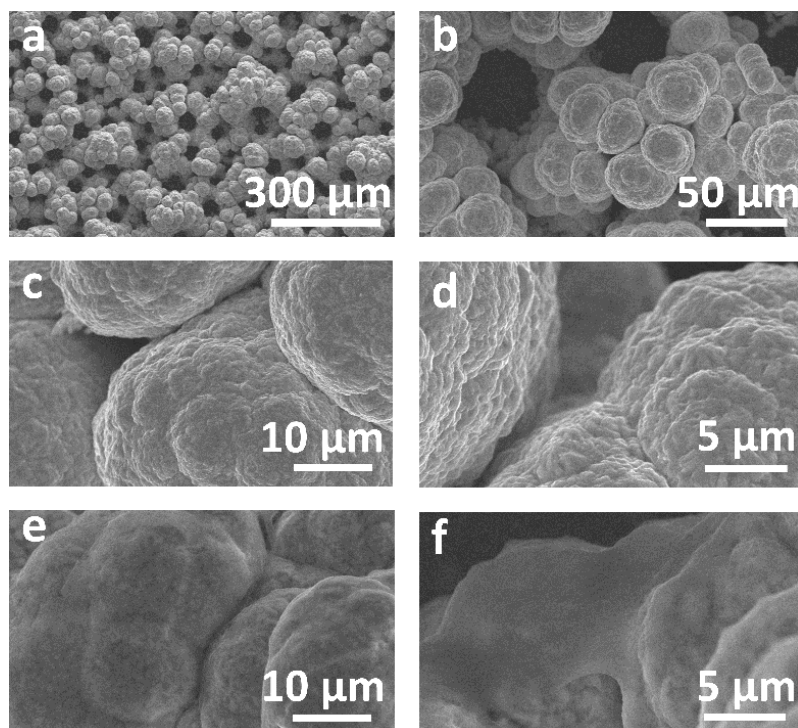


Abbildung 4.31: REM-Aufnahmen des frisch abgeschiedenen porösen Kupfers vor (a – d) und nach der Siliciumbeschichtung ($0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$, $E = -1,5 \text{ V}$) aus Sulfolan (e, f).

Kristalle ist blumenkohllartig (Abb. 4.31a – d) mit kleineren Rissen und Lücken. Über die Variation des angelegten Stroms und der Zeit lassen sich die Porengröße und Dicke der Kupferstruktur variieren. Die Kompositbeschichtung (Abb. 4.31e, f) folgt dieser Struktur überwiegend. Vereinzelt sind kleine Hohlräume zu erkennen, welche zusätzlichen Raum für die Volumenzunahme der LiSi-Legierung bieten. Um die verschiedenen Substrate miteinander vergleichen zu können und Einflüsse unterschiedlicher Schichtdicken auszuschließen, wurde die Abscheidung jeweils bis zu einer Ladung von 1 C cm^{-2} durchgeführt. Für eine Abschätzung der Oberfläche des porösen Kupfers wird es vereinfacht als Zylinder mit glatten Flächen angesehen. Bei einer Höhe und Durchmesser von $1,14 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ und $1,05 \text{ cm}$, einem durchschnittlichen Porendurchmesser von $4,89 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ und der Porendichte von ca. 11600 Poren pro Quadratzentimeter erhält man eine Fläche von $3,41 \text{ cm}^2$. Die Masse des porösen Kupfers³⁸ beträgt im Schnitt 46,5 mg.

4.7.1 Voltammetrische Untersuchungen

Die erste Charakterisierung der Lithierungs- und Delithierungsreaktionen erfolgte mittels Zyklovoltammetrie. Bei allen Proben sind die typischen Signale für die Lithierung und Delithierung des Aktivmaterials zu erkennen (Abb. 4.32). Die detaillierte Diskussion der Ergebnisse erfolgt exemplarisch an der Probe aus [BMP][TFSI] auf Kupfer. Für alle anderen werden nur die

³⁸Zum Vergleich: Die Massen der Metallfolien betragen $m_{\text{Cu}} \approx 10 \text{ mg}$, $m_{\text{Ni}} \approx 21 \text{ mg}$.

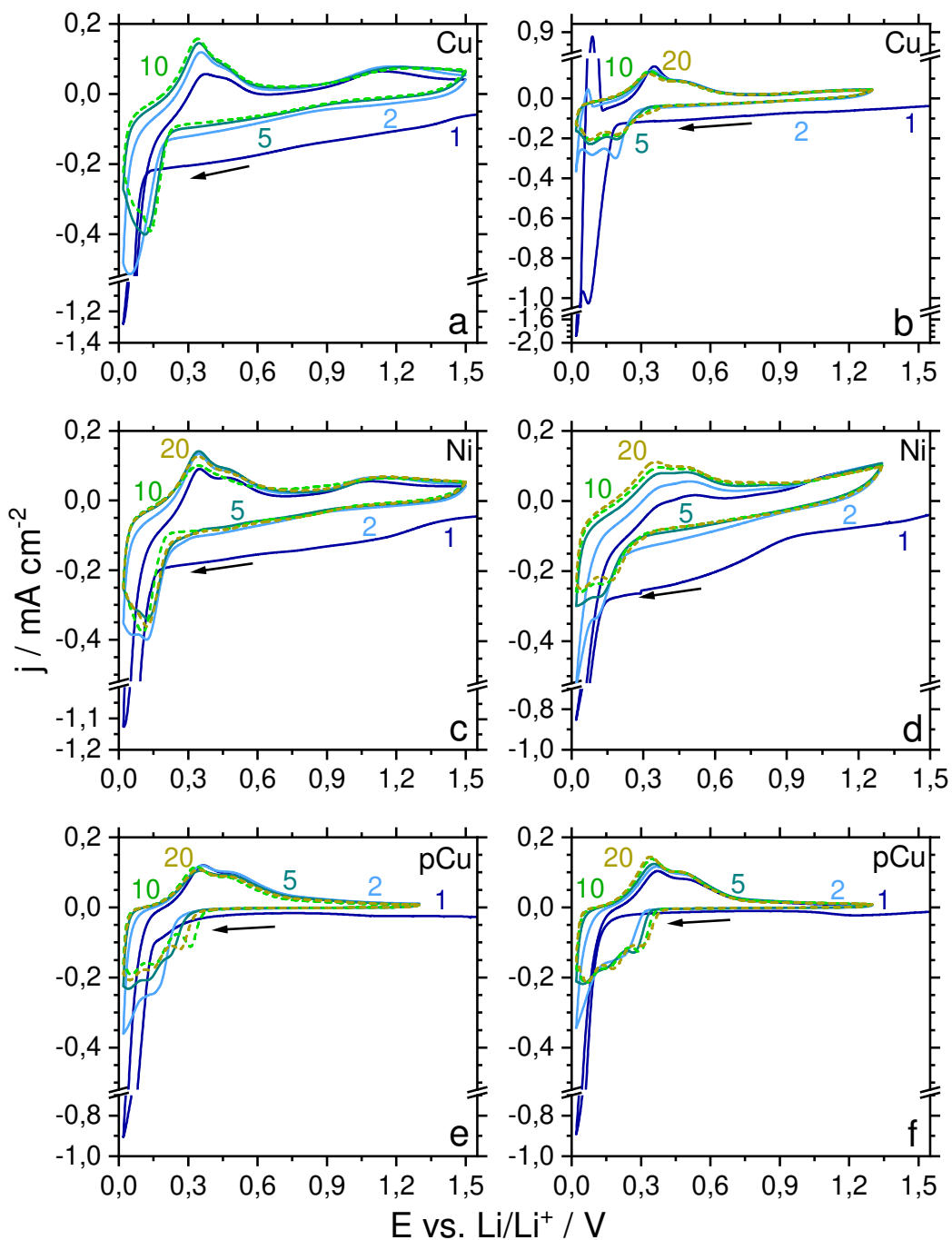


Abbildung 4.32: Zyklovoltammetrie der elektrochemisch abgeschiedenen Siliciumkompositschichten aus [BMP][TFSI] (a, c, e) - $E = -1,64$ V und Sulfolan (b, d, f) - $E = -1,5$ V in $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ LiPF}_6$ in EC:DMC (1:1, v/v) mit 10 vol.% FEC - $\nu = 0,2 \text{ mV}^{-1}$.

wichtigsten Unterschiede dazu erläutert. Zu Beginn des ersten Zyklus (Abb. 4.32a) nimmt der Strom erst nur leicht und ab 140 mV stark ab. Das Minimum wird am Umkehrpotential (20 mV) erreicht. Im Gegensatz zu den nachfolgenden Zyklen beginnt die Legierungsbildung ca. 90 – 110 mV später, was sich mit der zu Anfang geringen Leitfähigkeit des Aktivmaterials begründen lässt [182]. Der kathodische Stromfluss oberhalb von 140 mV ist auf die Passivierung

der Elektrode (SEI-Formation) sowie der Reduktion und Lithiierung von Silicium- und Kupferoxiden zurückzuführen [33, 35, 117, 183]. Die Bildung eines Teils der entstehenden Lithiumsilicate (Li_4SiO_4) ist zwar irreversibel, erhöht jedoch die Ionenleitfähigkeit des Anodenmaterials [118]. Im weiteren Verlauf der Messung sinkt der Reduktionsstrom mit zunehmender Zyklenzahl wahrscheinlich aufgrund der mechanischen Instabilität der Elektrode ab – durch die Volumenexpansion können einzelne Partikel den Kontakt zum Stromabnehmer verlieren. Außerdem vergrößert sich durch entstehende Risse und dem Kontakt zwischen neuer Siliciumoberfläche und Elektrolyt die SEI, und damit der Elektrodenwiderstand [184]. Da sich der Strom kaum ändert, kann nach ungefähr zehn Zyklen ein stationärer Gleichgewichtszustand angenommen werden, bei dem eine konstante Menge an Silicium und dessen Verbindungen an der Zyklisierung teilnehmen. Im anodischen Scan sind zwei Signale bei ungefähr 350 mV und 480 mV zu erkennen, die für die Umwandlung³⁹ von Li_xSi ($x \geq 3,5$) zu Li_ySi ($2 < y \leq 2,5$) und Li_ySi zu a-Si stehen [99, 185]. Die höchstlithiierte Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ entsteht erst unterhalb von 50 mV [185]. Da allerdings nur im zweiten Zyklus ein Signal für die Entstehung dieser Phase beobachtet werden konnte und sich die Schichten zudem aus verschiedenen Siliciumverbindungen zusammensetzen, kann die Existenz von verschiedenen LiSi-Phasen nebeneinander angenommen werden, welche alle bei diesen Potentialen delithiiert werden. Eine eindeutige Zuordnung ist für elektrochemisch abgeschiedenes Silicium daher schwierig. Der breite Peak bei 1,2 V gehört zur Delithiierung von auf der Kupferfolie vorhandenen Kupferoxiden, da dieser bei den frisch abgeschiedenen porösen Substraten (Abb. 4.32e, f) nicht auftritt [183]. Die Heterogenität der einzelnen Proben durch die parallel zur Abscheidung stattfindende Elektrolytzersetzung wird beim Vergleich der verschiedenen CVs derselben Messreihe (Abb. A12 im Anhang) sichtbar. Neben den leicht verschobenen Lithiierungspotentialen deutet das Auftreten mehrerer Peaks im kathodischen Scan, die bestimmten Lithiierungsstufen bzw. LiSi-Phasen zugeordnet werden können [99, 185], auf das Vorhandensein größerer Siliciumcluster hin. Jedoch ist die Stromdichte im Vergleich zur Probe in Abbildung 4.32a um einiges niedriger, weshalb in diesem Fall eine geringere Effektivität der Siliciumabscheidung bezüglich der Masse der Schicht angenommen werden kann. Derartige Effekte spiegeln sich auch in den Entladekapazitäten der einzelnen Proben wider (Kap. 4.7.2). Die Probe auf Nickel aus der IL (Abb. 4.32c) ist im Großen und Ganzen sehr ähnlich zu der auf Kupfer. Die beiden kathodischen Signale im zweiten Zyklus können verschiedenen Stadien der Lithiierung zugeordnet werden. Allerdings zeigt sich, dass die Einstellung eines stationären Gleichgewichtszustandes erst nach bis zu 20 Zyklen erreicht ist.

Die auffälligsten Unterschiede zu den Ergebnissen für das poröse Substrat (Abb. 4.32e) sind einerseits die hohen Oxidationsströme um 1,2 V und andererseits das ohm'sche Verhalten der Proben auf den Metallfolien. Letzteres lässt sich auf einen erhöhten Grenzflächenwiderstand aufgrund der bereits in Kap. 4.5 diskutierten partiellen Ablösung der Schichten von den flachen Substraten zurückführen, welche durch die Volumenexpansion während der Lithiierung noch

³⁹Die genauen Phasenbezeichnungen weichen in der Literatur, u. a. in [99, 185], voneinander ab.

verstärkt wird. Für ersteren Effekt hingegen ist wahrscheinlich die Entstehung von Oberflächenoxiden verantwortlich, was durch die Herstellung der porösen Stromabnehmer direkt vor der Siliciumabscheidung und Lagerung unter Argonatmosphäre bei diesen weitgehend ausgeschlossen werden kann. Daneben erkennt man beim porösen Kupfer im Kathodischen die Bildung der verschiedenen LiSi-Phasen angedeutet: bei ca. 265 mV (Zyklus 20) die Umwandlung von α -Si zu Li_ySi , bei 133 mV von Li_ySi zu Li_xSi und schließlich bei 48 mV die Bildung von $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ [99, 185]. Eine genaue Zuordnung zu einzelnen Phasen ist aber aufgrund der Überlagerung mit den Signalen der Lithiierung der $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ -Spezies nicht möglich [117].

Abgesehen von den deutlichen Peaks im ersten Zyklus bei 70 mV und 90 mV zeigt die Probe auf Kupfer aus Sulfolan (Abb. 4.32b) den erwarteten Verlauf für die Zyklisierung einer elektrochemisch abgeschiedenen Siliciumelektrode [9, 109]. Die Abweichungen könnten durch die Kristallinität einiger Siliciumpartikel bzw. starke Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche erklärt werden. Ab dem dritten Zyklus ist der Oxidationspeak kaum mehr erkennbar, vermutlich aufgrund der Umwandlung der kristallinen in die amorphe Phase bzw. der Reaktion des Kohlenstoffs mit dem Elektrolyten oder dem Aktivmaterial.

Die Einstellung eines stationären Gleichgewichts für die Schichten auf Nickel aus Sulfolan (Abb. 4.32d) dauert vergleichsweise lang. Gerade die ersten fünf Zyklen sind sehr unterschiedlich. Der Grund dafür wird auch in diesem Fall in der mechanischen Instabilität des abgeschiedenen Materials liegen.

Dagegen zeigt die Probe auf porösem Kupfer (Abb. 4.32f) schon nach sieben Zyklen eine stabile Lithiierung bzw. Delithiierung. Von der Form her passen die Kurven zu dem entsprechenden Pendant aus der IL (Abb. 4.32e).

4.7.2 Galvanostatische Zyklisierungen

Die weitere elektrochemische Analyse wurde mittels galvanostatischer Zyklisierung durchgeführt. Aufgrund der geringen Massen der Beschichtungen, den Zersetzungsreaktionen und dem eventuellen Verlust einzelner Partikel beim Spülen der Proben wegen der rauen Morphologie ist eine exakte Bestimmung der einzelnen Elektrodenmassen nur schwer möglich. In vielen Veröffentlichungen wird das 1. Faraday'sche Gesetz inklusive Erweiterung um einen Korrekturfaktor für die geringere Stromeffizienz herangezogen, dessen Herleitung und Wert meist nicht erläutert werden. Zudem ist die molare Masse der Schichten durch die Anwesenheit verschiedener Anteile von O und C unbekannt, was zu einer weiteren Ungenauigkeit der Berechnungen führt. Daher werden in dieser Arbeit für eine präzise Analyse die Werte der QCM verwendet. Die Frequenzmessungen erfolgten dabei mit dem reinen Quarz in Argon als Referenz sowie nach der Abscheidung und Spülen mit DMC und einer zweistündigen Trocknung unter Vakuum. Die Ergebnisse sind zusammen mit den berechneten Massen nach Faraday⁴⁰ in Abbildung 4.33 dargestellt. Wird

⁴⁰Als molare Masse wurde jene von Silicium mit $28,1 \text{ g mol}^{-1}$ verwendet.

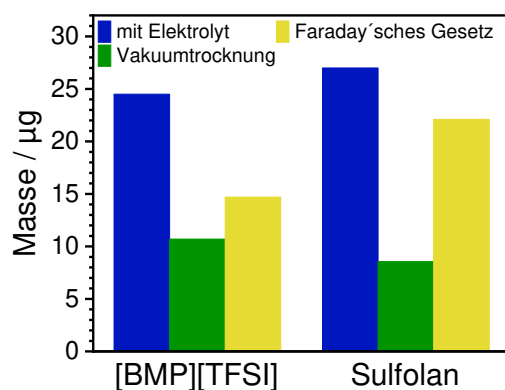


Abbildung 4.33: Vergleich der durch die QCM ermittelten Massen der Siliciumkompositschichten auf Kupfer mit den Berechneten aus dem 1. Faraday'schen Gesetz (100% Effizienz).

SL als Elektrolyt verwendet, haben die Schichten nach dem Trocknen unter Vakuum nur noch ungefähr 32 % ihrer ursprünglichen Masse in Anwesenheit des Elektrolyten. Im Vergleich zu den Berechnungen nach dem Faraday'schen Gesetz sind die Werte ca. 61 % kleiner. Bei der IL verringern sie sich um ca. 56 % bzw. 27 %, wenn die Berechnung über die geflossene Ladung vorgenommen wird. Durch die in den Zwischenräumen der rauen Oberflächen befindlichen Elektrolytmoleküle, welche in Abhängigkeit der Rauheit als Teil der starren Schicht angesehen werden können (Schumacher-Fall, Kap. 3.2.2), erhöht sich die Masse-Ladungs-Beziehung der Komposite in Anwesenheit des Elektrolyten. Zusätzlich können Ablagerung von unter Vakuum flüchtigen Substanzen durch die Zersetzung der Lösungsmittel während der Abscheidung zu einer höheren Masse der Siliciumkomposite vor dem Trocknen führen. Der Unterschied zwischen den einzelnen Medien lässt sich durch verschiedene Dichten der Elektrolyte, Reaktionsverläufe und Eigenschaften der einzelnen Zersetzungsprodukte begründen. Aus diesem Grund wird die Masse nach dem Trocknen als realistische Masse der Abscheidungen angesehen.

Die für die Berechnung der Kapazitäten benötigten Elektrodenmassen in dieser Arbeit ergeben sich somit durch Multiplikation der aus der Ladung berechneten Werte (1. Faraday'sches Gesetz) mit dem jeweiligen elektrolytspezifischen Faktor (0,39 – SL und 0,73 – IL). Der Korrekturfaktor von 0,5, der für die Berechnung der Ströme angewendet wurde, entfällt, da hier die Kapazität der gesamten Elektrode (nicht nur Silicium) betrachtet werden soll. Mit anderen Worten wird die aus den QCM-Ergebnissen erhaltene Masse-Ladungs-Beziehung auf die entsprechende Abscheidung extrapoliert⁴¹. Trotz der Fertigung von Halbzellen werden die Siliciumkomposite im Hinblick auf den Einsatz in Vollzellen auch hier vereinfacht als Anode betrachtet, sodass der Begriff *Laden* mit der Lithiierung und *Entladen* mit der Delithiierung assoziiert wird.

Die Potentialprofile der galvanostatischen Messungen (Abb. 4.34) bestätigen die Ergebnisse

⁴¹Die Masse der einzelnen Elektroden lässt sich so mittels Dreisatz nach $\frac{m_{QCM}}{Q_{QCM}} = \frac{m_{Abscheidung}}{Q_{Abscheidung}}$ berechnen.

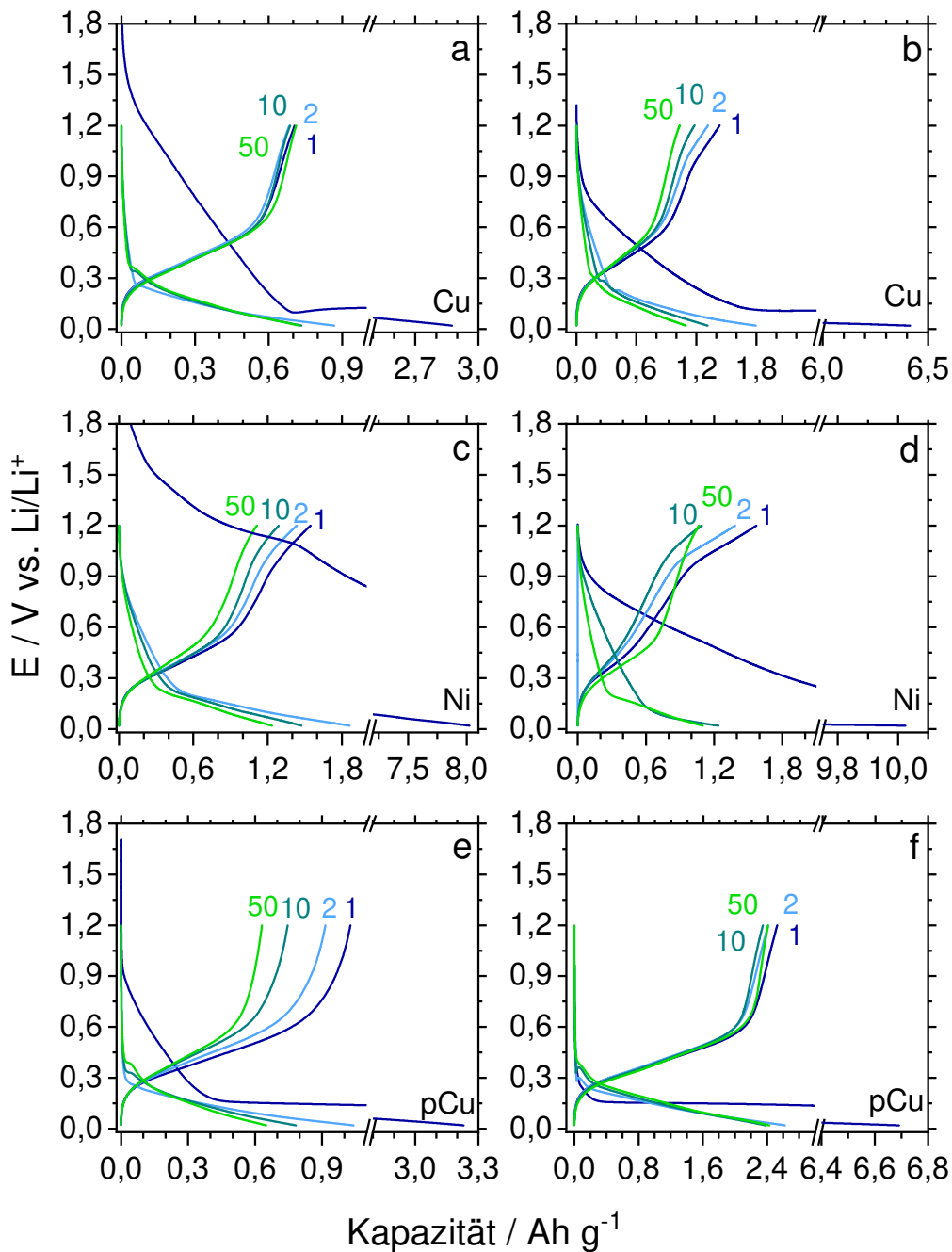


Abbildung 4.34: Darstellung der Spannungsänderung *repräsentativer* Proben über die Kapazität - abgeschieden aus [BMP][TFSI] (a, c, e) und Sulfolan (b, d, f), $j = 0,36 \text{ A g}^{-1}$.

der Zyklovoltammetrie. Der irreversible Kapazitätsverlust im ersten Zyklus ist mit 51 – 76 % sehr hoch. Diese Werte sind typisch für Si in carbonatbasierten Elektrolyten [9, 33, 36, 186]. Zwischen den verschiedenen Proben unterscheidet er sich nur wenig (Tab. 4.3). Vor allem die SEI-Bildung und die Reaktion von Siliciumoxiden zu Lithiumsilicaten sind für diesen Verlust verantwortlich [33, 38, 117]. In den Potentialprofilen macht sich das besonders für die flachen Substrate (Abb. 4.34a – d) bemerkbar, bei welchen die Steigung der Kurven bereits für Span-

Tabelle 4.3: Irreversibler Kapazitätsverlust im ersten Zyklus, mittlerer reversibler Kapazitätsverlust pro Zyklus sowie Kapazitätserhaltung der Siliciumkompositschichten nach der Zyklisierung in %. Die Werte beziehen sich jeweils auf den **Durchschnitt von zwei bis drei Proben**⁴²

Probe	irrev. Verlust 1. Zyklus	rev. Verlust Zyklen 1-9	rev. Verlust Zyklen 10-49	rev. Verlust Zyklen 50-250	Kapazitätserhaltung nach 250 Zyklen
Cu-IL	51,1	1,284	0,069	0,052	75,3
Cu-SL	71,6	1,692	0,287	0,052	63,5
Ni-IL	69,0	1,997	0,280	0,056	59,7
Ni-SL	75,6	3,141	0,430	0,060	42,5
pCu-IL	68,5	1,649	0,105	0,044	72,3
pCu-SL	58,4	0,323	-0,060	0,027	94,3

nungen $\geq 0,9$ V merklich sinkt. Der Effekt nimmt zwar im Verlauf der Zyklisierung ab, jedoch beeinflusst die weitere Passivierung der Elektroden die Form der Graphen. Eine Erklärung dafür ist die Volumenexpansion während der Lithierung. Durch die Bildung von Rissen kommt es immer wieder zur Freisetzung noch nicht passivierter Oberflächen, was zu einem kontinuierlichen Umbau der SEI führt. Das hat zur Folge, dass die Dicke der Passivierungsschicht und deren Widerstand zunehmen und folglich die reversible Kapazität mit der Zeit sinkt [187]. Das könnte unter anderem auch für den leichten Spannungsanstieg ab 100 mV der Proben Cu-IL und Cu-SL (Abb. 4.34a, b) sowie für die lokalen Potentialmaxima (≈ 400 mV) bei den Schichten auf dem porösem Kupfersubstrat verantwortlich sein (Abb. 4.34e, f). Das poröse Kupfersubstrat scheint dennoch erfolgreich die negativen Auswirkungen der Volumenzunahme zu minimieren, denn die Elektroden zeigen bereits ab dem zweiten Zyklus eine vergleichsweise gleichmäßige Lithierung, beginnend ab ca. 300 mV, und Delithierung ab 200 mV. Das wird auch in einem auf die Kapazität normalisierten System (Abb. A13 im Anhang) deutlich. Dagegen ist für die Metallfolien selbst nach zehn, bei Ni sogar nach 50 Zyklen, noch kein stabiles Zyklisierverhalten erkennbar. Diese Ergebnisse stützen die in der Literatur getroffenen Aussagen, dass sich strukturell unmodifizierte Siliciumdünnschichtanoden nur wenig für die Implementierung in LIBs eignen [120, 122, 144]. In Abbildung 4.35 sind die Entwicklungen der Kapazitäten und des Coulombwirkungsgrades über die Zyklenanzahl aufgetragen. Die Proben aus der IL (Abb. 4.35a, c, e) brauchen bei geringen Stromstärken vergleichsweise lange, um eine stabile Zyklisierung mit hohen Coulombeffizienzen zu erreichen, 30 bis 50 Zyklen im Gegensatz zu 7 bis 20 Zyklen für die Schichten aus SL (Abb. 4.35b, d, f). Zudem ist der Kapazitätsverlust innerhalb der ersten 50 Zyklen, abgesehen von der Probe auf Kupfer, ungefähr doppelt so hoch. Der Coulombwirkungsgrad dagegen steigt mit höheren Zyklisierströmen signifikant an und liegt für die flachen Substrate sowie die Probe pCu-IL

⁴²Die Ergebnisse der Proben Cu-IL, Ni-IL und Ni-SL errechnen sich je aus zwei Messungen. Siehe dazu und zur Genauigkeit der Messwerte ($\pm 0,002$ %) auch die Analyse in Kapitel VIII im Anhang.

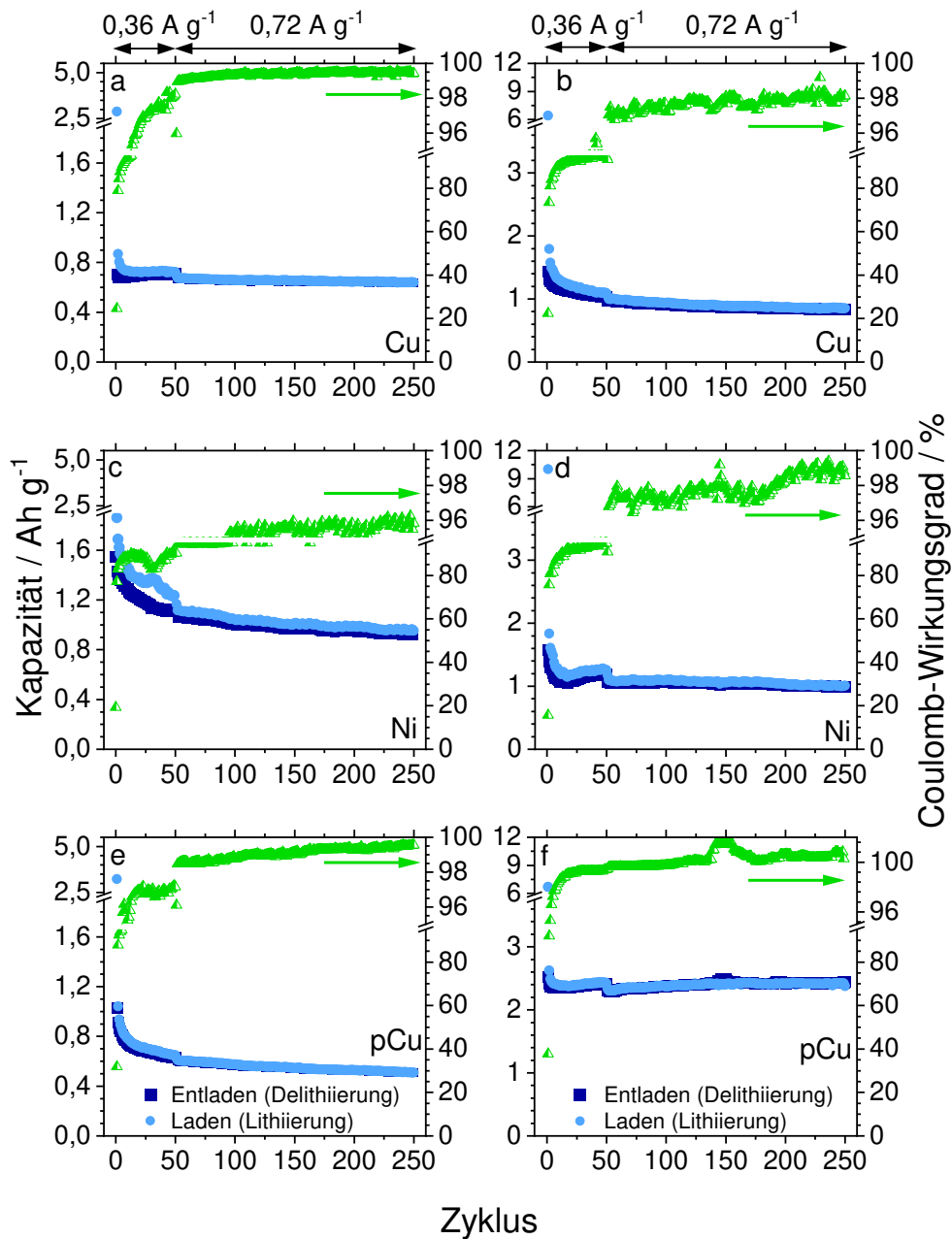


Abbildung 4.35: Entwicklung der Lade- und Entladekapazitäten sowie des Coulomb-Wirkungsgrades repräsentativer Schichten aus [BMP][TFSI] (a, c, e) und Sulfolan (b, d, f) aufgetragen über die Zyklenanzahl.

zwischen 96 % und 99,4 %. Die Proben Cu-SL, Ni-SL und Ni-IL weisen einen für die schlechte Coulomb-Effizienz vergleichsweise kleinen Kapazitätsverlust auf. Daher liegt die Ursache für die geringe Effizienz vermutlich am Verlust von Lithiumionen in der sich kontinuierlich verändernden SEI. Für die Kombination poröses Kupfer – Sulfolanelektrolyt übersteigt sie innerhalb 17 Zyklen den Wert von 99 % und stabilisiert sich mit der Zeit bei ca. 99,8 %. Bestimmte Zyklen zeigen sogar einen Wirkungsgrad über 100 %. Eine Erklärung hierfür wäre die Delithierung von Partikeln, welche zu Beginn aufgrund der Volumenzunahme den Kontakt zum Stromabnehmer verloren

haben. Im Laufe der Zyklisierung könnten sie durch Einbettung in Hohlräume der rauen, porösen Kupferstruktur oder auch Kompositschicht zurückgewonnen werden. Andererseits könnte auch die Rückgewinnung von Lithiumionen aus der SEI oder eine Kombination aus beidem dafür verantwortlich sein [33]. Die anfängliche Zunahme der Kapazität hingegen hängt vermutlich mit der Reduktion von Oxid- und/oder Kohlenstoffverbindungen des Siliciums an der Oberfläche und dem daraus resultierendem Anstieg des Si^0 -Gehaltes zusammen. Bezüglich des Verlusts der Entladekapazitäten über die Zeit müssen die einzelnen Kompositelektroden differenzierter betrachtet werden. Die Proben Cu-SL, Ni-SL und Ni-IL verlieren bereits innerhalb der ersten 50 Zyklen über 25 % ihrer anfänglichen Kapazität (Abb. A15 im Anhang). Die hohe Volumenausdehnung und der damit verbundene Partikelbruch stellt gerade bei Dünnschichtanoden eine große Herausforderung dar und zeigt sich in einer schnellen Degradation der Elektrode [109]. Im Anschluss daran stabilisieren sie sich mit höheren Zyklisierströmen und zeigen über die restlichen 200 Lade-/Entladezyklen eine konstante Abnahme von unter 0,06 % pro Zyklus (Tab. 4.3). Diese Beobachtung kann auch für die verbliebenen drei Elektroden gemacht werden. Während die Messung von pCu-SL schon von Beginn an kaum Kapazitätsverluste aufweist, liegt er bei Cu-IL und pCu-IL immerhin noch bei bis zu 20 % (≤ 17 Zyklen). Nach 250 Durchgängen ist die Kapazitätserhaltung der Elektrodenkombination pCu-SL mit einem Wert von über 94,2 % sehr hoch. Alle anderen unterschreiten nach spätestens 100 Zyklen den für kommerzielle Batterien über mehr als tausend Zyklen geforderten Wert von ≥ 80 % Kapazitätserhaltung [113]. Die einzelnen Kapazitäten hängen stark von der enthaltenen Menge elementaren Siliciums und damit der Effektivität dessen Abscheidung ab (Kap. 4.3). Diese variiert in Abhängigkeit des verwendeten Substrats und Elektrolyten (Kap. 4.4). Vor allem durch parallel stattfindende Zersetzungreaktionen ist eine durchweg einheitliche Zusammensetzung aller Schichten nur schwer

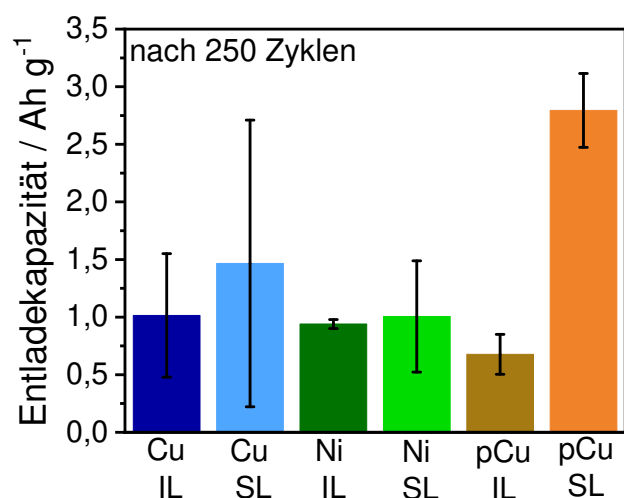


Abbildung 4.36: Mittlere Entladekapazitäten der elektrochemisch abgeschiedenen Siliciumkompositschichten nach 250 Lade-/Entladezyklen – Durchschnitt aus jeweils drei Proben.

zu erreichen. Das spiegelt sich auch in den mittleren Entladekapazitäten wider (Abb. 4.36). Zunächst fallen die großen Variationen der Kapazitäten ins Auge. Der größte Faktor dafür sind wahrscheinlich die Nebenreaktionen während der Abscheidung. Diese führen zu einer unterschiedlichen Effektivität und damit Menge an Aktivmaterial auf dem Substrat innerhalb der Testreihen. Folglich variieren die einzelnen Messungen stark in ihren Kapazitätswerten, da ohne Eliminierung der parasitären Reaktionen keine Massenkonstanz, wie bei den Berechnungen angenommen, vorausgesetzt werden kann. Allerdings können auch unterschiedliche Zelldrücke⁴³ oder Wechselwirkungen von Silicium mit dem Elektrolyten Fehlerquellen sein. Die instabile Zyklierung in Verbindung mit geringen Kapazitätswerten der Probe pCu-IL lässt sich vermutlich

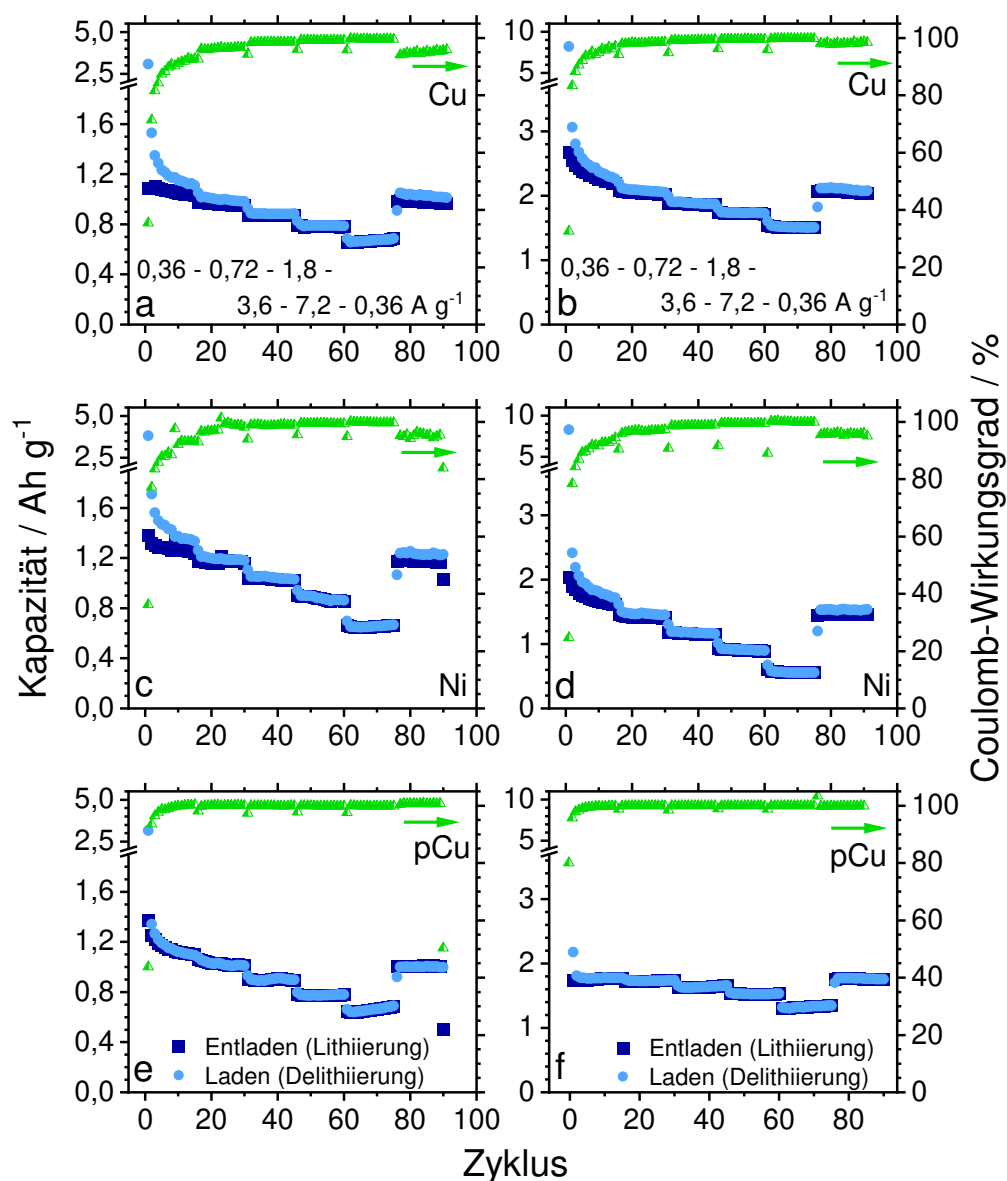


Abbildung 4.37: Ratenfähigkeitstests *repräsentativer* Siliciumkompositschichten aus der IL (a, c, e) und SL (b, d, f) zwischen 0,36 und 7,2 A g^{-1} .

⁴³Die Nutzung eines manuellen Crimpers erschwert das Schließen der Knopfzellen mit exakt gleichem Druck.

mit dem Einschluss von IL-Molekülen in die Schicht durch die raue Oberfläche des porösen Kupfers, wie auch einer schlechten Abscheideeffizienz begründen. Die besten Werte bei einer vergleichsweise geringen Variationsbreite zeigt die Kombination pCu-SL mit $\approx 2800 \text{ mAh g}^{-1}$. Das bedeutend bessere Verhalten gegenüber den Schichten auf den Metallfolien hängt neben der Pufferung der Volumenexpansion wahrscheinlich auch mit einer effektiveren Beschichtung der kaum oxidierten Oberfläche zusammen.

Die oben diskutierten Ergebnisse in Bezug auf den anfänglichen Kapazitätsverlust und der verbesserten Stabilität bei höheren spezifischen Strömen werden auch durch die Ratenfähigkeitstests bestätigt (Abb. 4.37). Der Abfall der Kapazität beim Wechsel der Zyklisierströme von $0,36$ auf $0,72 \text{ A g}^{-1}$ ist in fast allen Fällen moderat, da dadurch die Stabilität und Coulombeffizienz steigen. Selbst bei höheren Strömen können noch Entladekapazitäten von bis zu 74% bezogen auf jene bei Zyklus 15 erhalten werden (Tab. 4.4). Wie bei den Langzeitexperimenten grenzen sich auch in dieser Messreihe die Proben auf dem Nickelsubstrat und porösem Kupfer aus [BMP][TFSI] nach unten hin ab. Die Kupferfolien dagegen zeigen eine stabile Zyklisierung und erreichen fast wieder die ursprünglichen Kapazitätswerte, wenn die Stromstärke zurück auf $0,36 \text{ A g}^{-1}$ gesenkt wird. In dieser Testreihe verhält sich ebenfalls die Kombination aus Silicium aus Sulfolan und porösem Kupferstromabnehmer herausragend. Neben der sich marginal ändernden Kapazität bei Erhöhung der spez. Ströme weisen diese Proben am Ende der Messungen sogar die Gleiche wie zu Anfang auf. Die geringeren Entladekapazitäten mit steigendem Strom können mit der schlechten Leitfähigkeit des Aktivmaterials und der Abwesenheit von Leitadditiven erklärt werden [33].

Tabelle 4.4: Prozentuale Kapazitätserhaltung der in Abb. 4.37 gezeigten, elektrochemisch abgeschiedenen Schichten beim Wechsel der Stromstärke von $0,36$ (Zyklus 15) auf $7,2 \text{ A g}^{-1}$ (Zyklus 60).

Probe	rev. Kapazität [%]		Probe
Cu-IL	63,2	74,2	Cu-SL
Ni-IL	52,7	37,2	Ni-SL
pCu-IL	58,9	74,1	pCu-SL

Aufgrund der außerordentlich hohen Leistung der Kompositschichten aus SL auf porösem Kupfer wurden weitere Zyklisierstests durchgeführt. Dabei wurden im Anschluss an die 250 Zyklen nach dem oben benannten Schema die spezifischen Ströme sukzessive auf bis zu 36 A g^{-1} für jeweils 25 Zyklen erhöht ($3,6 - 7,2 - 18,0 - 36,0 - 3,6 - 0,72 \text{ A g}^{-1}$). Anschließend wurden die Elektroden bei $3,6 \text{ A g}^{-1}$ zyklisiert (Abb. 4.38). Selbst nach 36 A g^{-1} steigt die Kapazität wieder auf ihren ursprünglichen Wert von ca. 2500 mAh g^{-1} bei $0,72 \text{ A g}^{-1}$ an und belegt die hervorragende Ratenfähigkeit der Elektrode. Im weiteren Verlauf ist dann allerdings eine Degradation zu beobachten, die sich wahrscheinlich auf die Vergrößerung der SEI, nicht zuletzt durch den hohen aufgeprägten Strom, zurückführen lässt. Der Verlust pro Zyklus erhöhte sich

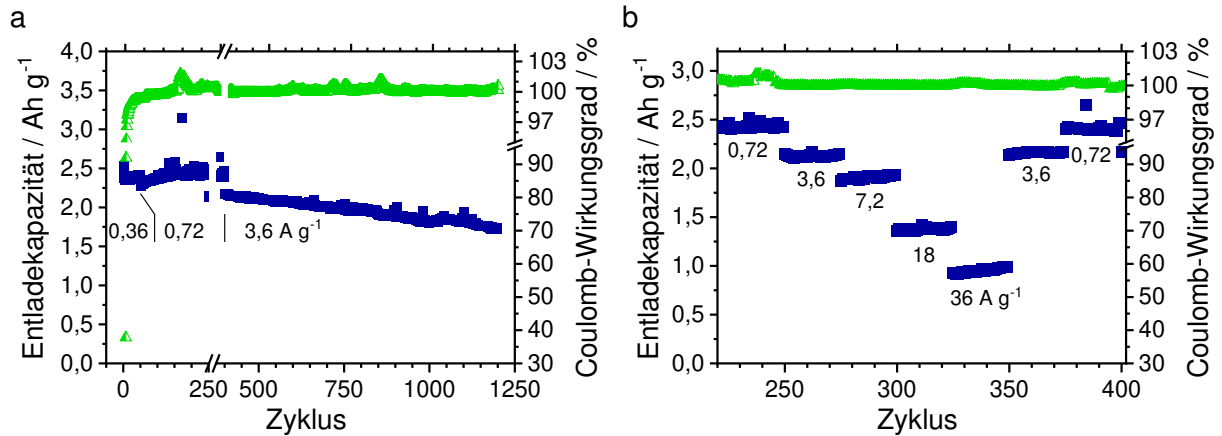


Abbildung 4.38: a) Entwicklung der Entladekapazität und der Coulombeffizienz der Kompositanoden pCu-SL über die Zyklierung. b) Ratenfähigkeitstest der Elektroden.

durchschnittlich auf 0,036 % (Zyklus 400 bis 1200). Dennoch besitzt das Aktivmaterial am Ende von insgesamt 1200 Zyklen selbst bei hohen Stromstärken noch 56 % seiner Ausgangskapazität (Abb. A16 im Anhang), was durchschnittlich 1670 mAh g⁻¹ entspricht. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Herstellung hochkapazitiver Anoden auf Basis von Silicium auf elektrochemischen Wege möglich ist.

Eine direkte Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der Literatur kann nur eingeschränkt erfolgen. Unterschiedliche Elektrolyte zur Abscheidung und Zyklierung, verschiedene Substrate und grob abgeschätzte Korrekturfaktoren zur Berechnung der Elektrodenmasse erschweren eindeutige Aussagen, weshalb an dieser Stelle keine detaillierten Ausführungen dazu gemacht werden. Bezogen auf die Kapazität von Silicium (berechnet wie im überwiegenden Teil der Veröffentlichungen⁴⁴) zeigen sie gleich gute bzw. für pCu-SL überdurchschnittliche Werte (Tab. 4.5).

⁴⁴ $m = \frac{Q \cdot M_{Si}}{z \cdot F} \cdot 50\%$ (aus XPS). Für die Umrechnung der Kapazitäten dieser Arbeit zum Vergleich bedeutet das: Division der Werte durch 2,56 (Sulfolan) bzw. 1,37 (IL) und Multiplikation mit 2 (ungefähr 50 at.% Si).

Tabelle 4.5: Vergleich der Abscheidungsbedingungen elektrochemisch hergestellter Siliciumkomposit-schichten und deren Verhalten in LIBs.

Elektrochemische Abscheidung	Zyklisierbedingungen	Kapazität [mAh g ⁻¹ Si]	Coulombeffizienz
1 mol l ⁻¹ SiCl ₄ , [BMP][TFSI], Effizienzannahme 50 %, Kupferplatte, potentiostatisch [9]	1 mol l ⁻¹ LiPF ₆ , EC/DMC (1:1, v/v), 0,4 – 1,6 A g ⁻¹ , 1 A g ⁻¹	1200 nach 300 Zyklen	25 % (1. Zyklus) ≈99 % im weiteren Verlauf
0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ , 0,1 mol l ⁻¹ TBACl, PC, Effizienzannahme 35 %, Kupferfolie, galvanostatisch [33]	1 mol l ⁻¹ LiPF ₆ , EC/DEC (1:2, v/v), 0,4 A g ⁻¹	1300	35 % (1. Zyklus) ≥99,4 % bis 100 Zyklen
0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ , 0,1 mol l ⁻¹ TBAP, PC, Effizienzannahme unbekannt, strukturiertes Kupfer, galvanostatisch [188]	1 mol l ⁻¹ LiPF ₆ , EC/DMC (1:1, v/v), 50 – 200 μA cm ⁻²	1100-800	95 % (1. Zyklus) 99 % im weiteren Verlauf
0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ , 0,1 mol l ⁻¹ TBACl, PC, Effizienzannahme 35 %, Kupferfolie, galvanostatisch gepulst [36]	1 mol l ⁻¹ LiPF ₆ , EC/DEC (1:1, v/v) + 10 % FEC, 0,3 A g ⁻¹	810 nach 500 Zyklen	≤70 % (1. Zyklus) 99,7 % im weiteren Verlauf
0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ , 0,5 mol l ⁻¹ TBAP, PC, Effizienzannahme ca. 60 %, 70 % Aktivmaterial im Slurry, Kupferplatte, galvanostatisch [123]	1 mol l ⁻¹ LiClO ₄ , PC/EC (1:1, v/v), 0,36 A g ⁻¹ , 7,2 A g ⁻¹	958 nach 440 Zyklen bzw. 616 nach 10000 Zyklen	98 – 99 % für hohe Zyklisierströme

4.7.3 Strukturelle Charakterisierung der Anoden nach der Zyklisierung

Der Einfluss der (De-)Lithierungsprozesse auf die Morphologie der Siliciumkompositschichten wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Nach den Zyklisierungen wurden die Zellen geöffnet, die Elektroden mit DMC gewaschen und nach Trocknen unter Vakuum analysiert. Wie man am Beispiel der Probe Cu-IL (Abb. 4.39) sehen kann, erhöhen sich für die Metallfolien die

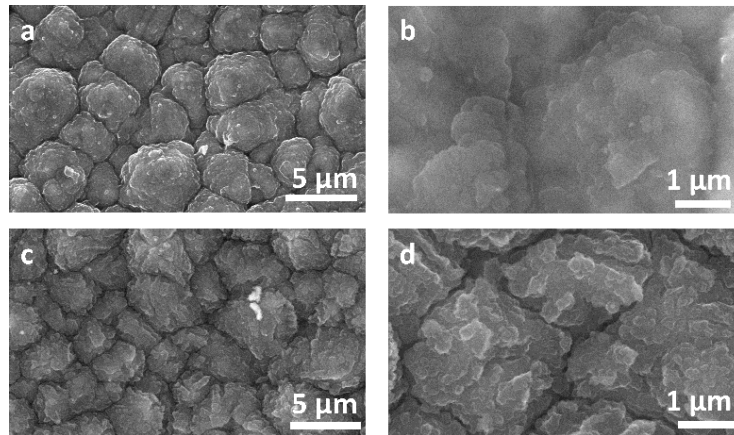


Abbildung 4.39: REM-Aufnahmen der Kompositschicht auf Kupfer, abgeschieden aus [BMP][TFSI] ($Q = 1 \text{ C cm}^{-2}$, $E = -1,64 \text{ V}$), vor (a, b) und nach (c, d) der Zyklisierung.

Rauheit und Porosität der Schichten während der Zyklisierung. Zudem treten vermehrt Risse und Abplatzungen aufgrund der strukturellen Änderungen auf, die den Kapazitätsverlust (Tab. 4.3, Kap. 4.7.2) erklären [9, 33]. Zwischen den einzelnen Substrat- und Elektrolytkombinationen sind dabei kaum Unterschiede zu erkennen (Abb. A17 - A19 im Anhang).

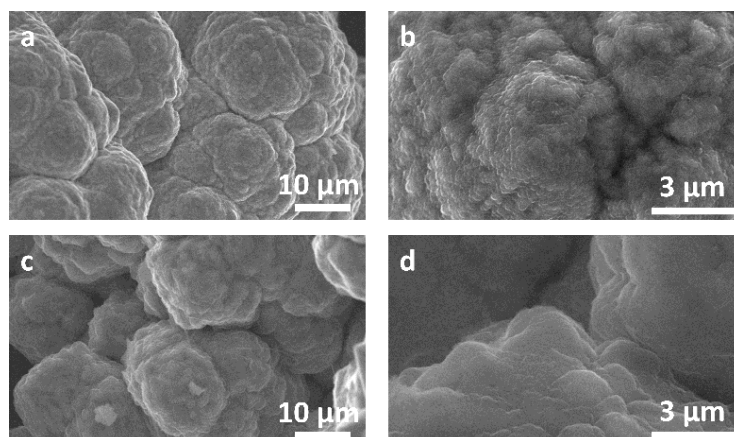


Abbildung 4.40: REM-Aufnahmen der Siliciumschicht aus [BMP][TFSI] ($Q = 1 \text{ C cm}^{-2}$, $E = -1,64 \text{ V}$) auf porösem Kupfer vor (a, b) und nach (c, d) der Zyklisierung.

Dagegen bleiben die Beschichtungen auf dem porösen Kupfer fast vollständig intakt. Die Proben aus der IL (Abb. 4.40) zeigen keine Risse und selbst die Oberflächenbeschaffenheit ändert sich

nur wenig (Nanometer-Skala). Die Oberfläche der Schichten aus SL (Abb. 4.41) ist im Gegensatz dazu mit kleinen kugelförmigen Objekten besetzt. Diese können durch die Volumenzunahme während der Legierungsbildung mit Lithium die Haftung verlieren, sich an anderer Stelle aber in den tiefen Einbuchtungen des Kupfersubstrats oder der rauen Morphologie des Siliciums wieder verhaken, was die lokal größere als 100% Coulombeffizienz (Abb. 4.35 & Tab. 4.3, Kap. 4.7.2) erklären würde.

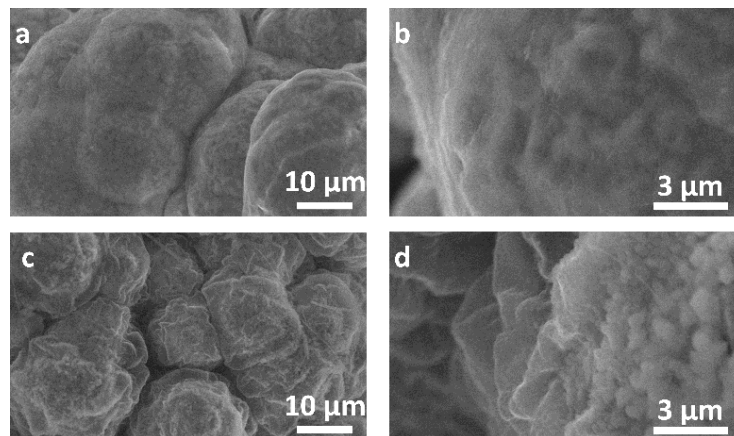


Abbildung 4.41: Morphologische Analyse der Kompositschichten auf porösem Kupfer (SL, $Q = 1 \text{ C cm}^{-2}$, $E = -1,5 \text{ V}$) vor (a, b) und nach (c, d) 1200 Zyklen.

Im Vergleich zu den flachen Substraten wird der Vorteil der Strukturierung des Stromabnehmers (poröses Kupfer) eindeutig. Es bilden sich weder Risse noch Poren in der Kompositschicht, und die Rauheit ändert sich nur wenig. Somit bietet das poröse Kupfersubstrat einen vielversprechenden Ansatz zur Reduktion der negativen Auswirkungen der Volumenexpansion siliciumbasierter Anodenmaterialien.

Insgesamt ist allerdings aufgrund der geringen Abscheidemengen von nur $255 \mu\text{g}$ nach dem Faraday'schen Gesetz (100 % Stromeffizienz) bzw. $95 \mu\text{g}$ bezogen auf die Messungen der QCM eine Erhöhung des Aktivmaterialanteils für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien unbedingt notwendig, da das Substrat eine Masse von $46,9 \text{ mg}$ hat. Das ließe sich zum Beispiel durch die elektrochemische Herstellung eines Siliciumkompositpulvers [123] und der Beschichtung des Substrats mittels konventioneller Slurrymethoden erreichen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Dissertation leistet diverse Beiträge zum Verständnis verschiedener Einflussfaktoren auf die elektrochemische Siliciumabscheidung aus aprotischen Medien. Den Schwerpunkt bildete dabei die Analyse des Reduktionsprozesses von SiCl_4 in der ionischen Flüssigkeit [BMP][TFSI] und Sulfolan (Kap. 4.2 und 4.3). Mit Hilfe der Quarzkristallmikrowaage (Kap. 4.3), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Kap. 4.4) und hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (Kap. 4.5) erfolgte eine detaillierte Charakterisierung der Schichten. Weiterhin wurde das Leistungsvermögen der Siliciumschichten in lithiumhaltigen Elektrolyten im Hinblick auf eine Nutzung als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien untersucht (Kap. 4.7).

Die Daten der QCM-Experimente zeigen unabhängig vom angelegten Potential vor allem für die ionische Flüssigkeit hohe Werte für das scheinbare Molekulargewicht (M_S) der Schichten aufgrund der parallel stattfindenden Zersetzung des Elektrolyten (Kap. 4.3.1). Auf Nickel ist es mit ca. 52 g mol^{-1} zwar um knapp 15 g mol^{-1} niedriger als auf Kupfer, weicht aber immer noch stark von dem theoretischen Wert für Silicium ($28,1 \text{ g mol}^{-1}$) ab. Allerdings zeigen die Ergebnisse der XPS-Analysen, dass die Menge an Si^0 auf dem Kupfersubstrat mit 14,5 at.% doppelt so hoch wie auf Ni ist (Abb. 4.21, Kap. 4.4.1). Weiterhin bestätigen sie für beide Substrate eine hohe Kontamination mit Elektrolytmolekülen. Im Gegensatz dazu ist auf Glaskohlenstoff laut den LSV-Experimenten lediglich ein enger Potentialbereich für die Siliciumabscheidung zu beobachten, was auch mit der geringeren katalytischen Aktivität dieses Substrats gegenüber den Metallelektroden zusammenhängt (Kap. 4.2). Die Interpretation der chronoamperometrischen Daten mit Hilfe der Modelle von Scharifker et al. [58, 59] für die 3D-Nukleation ergab, dass mit steigendem Potential die Keimbildung von einem progressiven in einen spontanen Modus übergeht (Abb. 4.7, Kap. 4.2). Für die vollständige Analyse war es jedoch notwendig, Gleichung 4.2.2 mit einem Exponenten n im ersten Term zu erweitern, um die Doppelschichtaufladung und Adsorptionsphänomene in der IL modellieren zu können. Der Anteil an elementarem Silicium beträgt 18,5 at.% und ist damit der größte für die drei untersuchten Substrate.

Für Sulfolan als Elektrolyt verhindert dessen parallel zur Abscheidung stattfindende Zersetzung eine vollständige Reduktion von SiCl_4 auf Glaskohlenstoff (Kap. 4.3.3). Eine Untersuchung der Nukleation ist daher und aufgrund der nicht perfekten Referenzelektrode auf diesem Substrattyp und in diesem Lösungsmittel bisher nicht möglich. Silicium ist nur in höheren Oxidationsstufen vorhanden. Dagegen ist der Si^0 -Gehalt in den Schichten auf Cu und Ni mit 24,4 at.% bzw. 15,0 at.% ungefähr zweimal so groß wie im Vergleich mit den entsprechenden aus der IL (Abb. 4.21, Kap. 4.4.1 und Kap. 4.4.2). Dieser Vorteil von Sulfolan gegenüber [BMP][TFSI] wird auch durch die QCM-Daten belegt. Die kleineren Werte für M_S zwischen 33 g mol^{-1} (Ni) und 38 g mol^{-1} (Cu) lassen eine stabilere Abscheidung und weniger Nebenreaktionen in diesem Elektrolyten annehmen (Kap. 4.3.3). Dennoch sind auch diese Schichten noch mit Sauerstoff

und Kohlenstoff verunreinigt. Unabhängig von Elektrolyt und Substrat steigt der Si-Gehalt der Beschichtungen nach dem Sputtern auf ca. 50 at.% an. Dieser könnte durch einen nachfolgenden Temperprozess noch weiter erhöht werden [37].

In beiden Elektrolytsystemen nimmt im Verlauf der Abscheidung die Dämpfung der QCM stark zu. Die REM-Aufnahmen zeigen bereits für kurze Abscheidezeiten (50 min) raue Oberflächen im Nanometerbereich (Kap. 4.5). Nach zwei Stunden können zudem große Risse in den Beschichtungen beobachtet werden. Mit Hilfe der Modelle von Daikhin et al. [137] wurde die theoretisch erwartete Dämpfung in Abhängigkeit der Schichtdicke und lateralen Ausdehnung der Rauheit (ζ) bestimmt. Im Vergleich mit den Experimenten sind die berechneten Werte für Δw um den Faktor 3,5 – 4 kleiner. Daher scheinen hauptsächlich die viskoelastischen Eigenschaften die Dämpfung der QCM zu beeinflussen.

Insgesamt beeinträchtigt die hohe Reaktivität des Siliciumpräkursors markant die Stabilität der einzelnen Lösungsmittel. Ohne SiCl_4 im Elektrolyten sind die voltammetrischen Ströme sehr gering. Obwohl SiCl_4 nicht ionisch ist und damit die Leitfähigkeit nicht signifikant erhöht, steigen die Ströme in dessen Anwesenheit stark an. Zwar können mit SL deutlich reinere Beschichtungen verglichen mit [BMP][TFSI] oder PC erhalten werden, dennoch scheint ein Wechsel des Präkursors zu weniger reaktiven Siliciumverbindungen für die weitere Optimierung unumgänglich. Als Alternative würde sich zum Beispiel 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Hexafluorosilicat ($(\text{EMIM})_2\text{SiF}_6$) anbieten [48]. Weiterhin sollte der Einfluss der Anodenreaktion, auch in Bezug auf die Elektrolytalterung, nicht vernachlässigt werden.

Die verbrauchten Elektrolyte auf Basis von [BMP][TFSI] können durch einfache wässrige Extraktions- und Adsorptionsprozesse an Aktivkohle regeneriert werden (Kap. 4.6). Hierbei ist auf eine vollständige Entfernung aller Partikel nach der Reinigung zu achten, da diese die elektrochemischen Eigenschaften bereits in geringsten Mengen beeinflussen können. Im Fall von Sulfolan müssen durch die hohe Wasserlöslichkeit andere Methoden gefunden werden, um eine effektive Reinigung zu erreichen. Bei dem derzeit niedrigen Preis muss jedoch auch auf die Balance zwischen Aufwand bezüglich Kosten und dem Nutzen geachtet werden.

Das Verständnis der grundlegenden Vorgänge während der elektrochemischen Abscheidung von Silicium zur Steuerung der Schichtzusammensetzung war das primäre Ziel der vorliegenden Arbeit. Im Rahmen der Verwendung der Beschichtungen als hochkapazitive Anoden in Lithium-Ionen-Batterien sollte ein möglichst hoher Siliciumanteil, vor allem in elementarer Form, vorliegen. Das beste Ergebnis dazu lieferte der Sulfolanelektrolyt mit Kupfer als Arbeitselektrode. Daneben umfasste die Dissertation die Herstellung eines strukturierten Stromabnehmers, welches die Auswirkungen der Volumenexpansion während der Lithiierung minimieren sollte. Das konnte mit der elektrochemischen Synthese einer freistehenden porösen Kupferstruktur erreicht werden (Kap. 4.7). Die poröse Struktur bietet Raum für die Ausdehnung des Aktivmaterials während der Lithiierung und verringert so mechanische Spannungen im Material, was bei den flachen Stromabnehmern nicht der Fall ist [120, 122, 144]. Zusätzlich erhöht die raue Oberfläche die

Haftung auf dem Substrat. Das Vorhandensein von Kohlenstoff und Sauerstoff in den Beschichtungen ist dabei von Vorteil, da diese Elemente nicht nur die Leitfähigkeit des Aktivmaterials erhöhen, sondern ebenfalls zur Pufferung der Volumenzunahme des Siliciums beitragen [9, 118, 123]. All das zeigt sich unter anderem in der stabileren Zyklisierung der Proben aus Sulfolan auf porösem Kupfer mit nur minimalen Kapazitätsverlusten pro Zyklus. Selbst nach 1200 Zyklen beträgt die Kapazität noch 56 % des Ausgangswertes, im Schnitt 1670 mAh g^{-1} (Kap. 4.7.2). Die Verbesserung des Elektrodendesigns und der Lithiumelektrolyte können dabei helfen, die Stabilität und Langlebigkeit weiter zu erhöhen.

Wider den Erwartungen aus der Literatur [189] konnte durch den Einsatz von Nickelstromabnehmern keine Verbesserung der Zyklisierung und besonders des irreversiblen Kapazitätsverlusts im ersten Zyklus erreicht werden (Tab. 4.3, Kap. 4.7.2). Das hängt einerseits mit der schlechteren Effizienz der Abscheidung zusammen. Andererseits nutzten die Autoren in dem zitierten Artikel Sputtertechniken für die Beschichtung, wodurch es höchstwahrscheinlich zur Bildung intermetallischer Phasen kommt, die nachweislich die Zyklenfestigkeit der Elektroden erhöhen [190, 191]. Die Entstehung solcher Phasen konnte bei der elektrochemischen Siliciumabscheidung bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden.

Als Ausblick müssen nun anschließend an die Ergebnisse dieser Arbeit einerseits die Elektrolyte für die Siliciumabscheidung und andererseits die Geometrie des porösen Kupfers weiter optimiert werden. Vor allem Letzteres ist zur Steigerung der volumetrischen Energiedichte in LIBs unbedingt notwendig, da die recht großen Poren ($48,9 \mu\text{m}$) viel Raum beanspruchen und so das Totvolumen der Zelle vergrößern. Weitere Optimierungsmöglichkeiten liegen in der Vorlithiierung der Aktivmaterialien, um den Verlust von Lithiumionen durch Einschluss in das Volumen der Schicht zu minimieren [119]. Auch alternative Elektrolytsysteme, z. B. auf Basis von Sulfolan, 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluorpropylether und Lithium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid [144] oder 1,3-Dioxolan und Lithium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid [112], können die Zyklenfestigkeit siliciumbasierter Anoden weiter verbessern.

Literaturverzeichnis

- (1) Tsuyuki, Y.; Takai, H.; Fukunaka, Y.; Homma, T. Formation of Si thin films by electrodeposition in ionic liquids for solar cell applications. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, *57*, 08RB11, DOI: 10.7567/JJAP.57.08RB11.
- (2) Bechelany, M.; Elias, J.; Brodard, P.; Michler, J.; Philippe, L. Electrodeposition of amorphous silicon in non-oxygenated organic solvent. *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 1895–1901, DOI: 10.1016/j.tsf.2011.09.026.
- (3) Kakalashvili, B. S.; Tangstad, M. Silicon processing: from quartz to crystalline silicon solar cells. *Chem. Technol.* **2012**, 6–9.
- (4) Binder, H. H., *Lexikon der chemischen Elemente: das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten; mit vielen tabellarischen Zusammenstellungen*; Hirzel: Stuttgart, 1999.
- (5) Riedel, E.; Janiak, C., *Anorganische Chemie*, 7. Aufl.; De Gruyter: Berlin, 2007.
- (6) Nishimura, Y.; Fukunaka, Y. Electrochemical reduction of silicon chloride in a non-aqueous solvent. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 111–116, DOI: 10.1016/j.electacta.2007.06.026.
- (7) Bhushan, B., *Springer Handbook of Nanotechnology*, 3rd ed.; Springer: 2010.
- (8) Salah, M.; Murphy, P.; Hall, C.; Francis, C.; Kerr, R.; Fabretto, M. Pure silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review. *J. Power Sources* **2019**, *414*, 48–67, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.068.
- (9) Vlaic, C. A.; Ivanov, S.; Peipmann, R.; Eisenhardt, A.; Himmerlich, M.; Krischok, S.; Bund, A. Electrochemical lithiation of thin silicon based layers potentiostatically deposited from ionic liquid. *Electrochim. Acta* **2015**, *168*, 403–413, DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.216.
- (10) Abbott, A. P.; MacFarlane, D. R.; Endres, F., *Electrodeposition from ionic liquids*, 2. ed.; Wiley-VCH: 2017, DOI: 10.1002/9783527682706.
- (11) Lagowski, J. J., *The chemistry of nonaqueous solvents III*; Elsevier: 2012, DOI: 10.1016/B978-0-12-433803-6.X5001-9.
- (12) Yoshio, M., *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*; Springer-Verlag New York: 2009, DOI: 10.1007/978-0-387-34445-4.
- (13) Ding, Y.; Cano, Z. P.; Yu, A.; Lu, J.; Chen, Z. Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives. *Electrochem. Energ. Rev.* **2019**, *2*, 1–28, DOI: 10.1007/s41918-018-0022-z.
- (14) Manthiram, A. An Outlook on Lithium Ion Battery Technology. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 1063–1069, DOI: 10.1021/acscentsci.7b00288.

- (15) Placke, T.; Kloepsch, R.; Dühren, S.; Winter, M. Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: The odyssey for high energy density. *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *21*, 1939–1964, DOI: 10.1007/s10008-017-3610-7.
- (16) Obrovac, M. N.; Chevrier, V. L. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11444–11502, DOI: 10.1021/cr500207g.
- (17) Datenblatt zu Batterien des Typs NCR18650B zuletzt aufgerufen am 28.05.2020, <https://datasheetspdf.com/pdf/783876/Panasonic/NCR18650B/1>.
- (18) Tarascon, J. M. The Li-Ion Battery: 25 Years of Exciting and Enriching Experiences. *Electrochem. Soc. Interface* **2016**, *25*, 79–83, DOI: 10.1149/2.F08163if.
- (19) Obrovac, M. N. Si-alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *9*, 8–17, DOI: 10.1016/j.coelec.2018.02.002.
- (20) Ivanov, S.; Vlaic, C. A.; Bund, A.; Efimov, I. In situ analysis of surface morphology and viscoelastic effects during deposition of thin silicon layers from 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Electrochim. Acta* **2016**, *219*, 251–257, DOI: 10.1016/j.electacta.2016.09.156.
- (21) Zein El Abedin, S.; Borissenko, N.; Endres, F. Electrodeposition of nanoscale silicon in a room temperature ionic liquid. *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 510–514, DOI: 10.1016/j.elecom.2004.03.013.
- (22) Härtig, F.; Knopf, D.; Lehrmann, K. Das Kilogramm im neuen SI. *tm-Technisches Messen* **2020**, *87*, 237–247, DOI: 10.1515/teme-2019-0154.
- (23) Li, C.; Liu, C.; Wang, W.; Mutlu, Z.; Bell, J.; Ahmed, K.; Ye, R.; Ozkan, M.; Ozkan, C. S. Silicon Derived from Glass Bottles as Anode Materials for Lithium Ion Full Cell Batteries. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 917, DOI: 10.1038/s41598-017-01086-8.
- (24) Mallet, J.; Molinari, M.; Martineau, F.; Delavoie, F.; Fricoteaux, P.; Troyon, M. Growth of silicon nanowires of controlled diameters by electrodeposition in ionic liquid at room temperature. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3468–3474, DOI: 10.1021/nl802352e.
- (25) Shah, N. K.; Pati, R. K.; Ray, A.; Mukhopadhyay, I. Electrodeposition of Si from an Ionic Liquid Bath at Room Temperature in the Presence of Water. *Langmuir* **2017**, *33*, 1599–1604, DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b03621.
- (26) Borisenko, N.; Zein El Abedin, S.; Endres, F. In situ STM investigation of gold reconstruction and of silicon electrodeposition on Au(111) in the room temperature ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6250–6256, DOI: 10.1021/jp057337d.
- (27) Elwell, D.; Rao, G. M. Electrolytic production of silicon. *J. Appl. Electrochem.* **1988**, *18*, 15–22, DOI: 10.1007/BF01016199.

- (28) Stern, K. H.; McCollum, M. E. *Thin Solid Films* **1985**, *124*, 129–134, DOI: 10.1016/0040-6090(85)90255-X.
- (29) Bieber, A. L.; Massot, L.; Gibilaro, M.; Cassayre, L.; Taxil, P.; Chamelot, P. Silicon electrodeposition in molten fluorides. *Electrochim. Acta* **2012**, *62*, 282–289, DOI: 10.1016/j.electacta.2011.12.039.
- (30) Yasuda, K.; Saeki, K.; Kato, T.; Hagiwara, R.; Nohira, T. Silicon Electrodeposition in a Water-Soluble KF–KCl Molten Salt: Effects of Temperature and Current Density. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, D825–D831, DOI: 10.1149/2.1141816jes.
- (31) Gobet, J.; Tannenberger, H. Electrodeposition of Silicon from a nonaqueous Solvent. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 109–112, DOI: 10.1149/1.2095532.
- (32) Agrawal, A. K.; Austin, A. E. Electrodeposition of Silicon from Solutions of Silicon Halides in Aprotic Solvents. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 2292–2296, DOI: 10.1149/1.2127237.
- (33) Epur, R.; Ramanathan, M.; Beck, F. R.; Manivannan, A.; Kumta, P. N. Electrodeposition of amorphous silicon anode for lithium ion batteries. *Mater. Sci. Eng. B* **2012**, *177*, 1157–1162, DOI: 10.1016/j.mseb.2012.04.027.
- (34) Nicholson, J. P. Electrodeposition of Silicon from nonaqueous Solvents. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, C795–C802, DOI: 10.1149/1.2083227.
- (35) Momma, T.; Aoki, S.; Nara, H.; Yokoshima, T.; Osaka, T. Electrodeposited novel highly durable SiOC composite anode for Li battery above several thousands of cycles. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 969–972, DOI: 10.1016/j.elecom.2011.06.014.
- (36) Gattu, B.; Epur, R.; Shanti, P.; Jampani, P.; Kuruba, R.; Datta, M.; Manivannan, A.; Kumta, P. Pulsed Current Electrodeposition of Silicon Thin Films Anodes for Lithium Ion Battery Applications. *Inorganics* **2017**, *5*, 27, DOI: 10.3390/inorganics5020027.
- (37) Munisamy, T.; Bard, A. J. Electrodeposition of Si from organic solvents and studies related to initial stages of Si growth. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3797–3803, DOI: 10.1016/j.electacta.2010.01.097.
- (38) Zhao, G.; Meng, Y.; Zhang, N.; Sun, K. Electrodeposited Si film with excellent stability and high rate performance for lithium-ion battery anodes. *Mater. Lett.* **2012**, *76*, 55–58, DOI: 10.1016/j.matlet.2012.02.064.
- (39) Vichery, C.; Le Nader, V.; Frantz, C.; Zhang, Y.; Michler, J.; Philippe, L. Stabilization mechanism of electrodeposited silicon thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22222–22228, DOI: 10.1039/c4cp02797c.
- (40) Haynes, W. M., *CRC handbook of chemistry and physics*; CRC press: 2014.

- (41) Pan, J. S.; Wee, A. T. S.; Huan, C. H. A.; Tan, H. S.; Tan, K. L. Argon incorporation and silicon carbide formation during low energy argon-ion bombardment of Si(100). *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2934–2941, DOI: 10.1063/1.361289.
- (42) Bekkay, T.; Sacher, E.; Yelon, A. Surface reaction during the argon ion sputter cleaning of surface oxidized crystalline silicon (111). *Surf. Sci.* **1989**, *217*, L377–L381, DOI: 10.1016/0039-6028(89)90530-X.
- (43) Zhang, J.; Bond, A. M. Practical considerations associated with voltammetric studies in room temperature ionic liquids. *Analyst* **2005**, *130*, 1132–1147, DOI: 10.1039/b504721h.
- (44) Howlett, P. C.; Izgorodina, E. I.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. Electrochemistry at Negative Potentials in Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids. *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1483–1498, DOI: 10.1524/zpch.2006.220.10.1483.
- (45) Homma, T.; Komadina, J.; Nakano, Y.; Ouchi, T.; Akiyoshi, T.; Ishibashi, Y.; Nishimura, Y.; Nishida, T.; Fukunaka, Y. Templated Electrodeposition of Si Nanowires from Ionic Liquid. *ECS Trans.* **2012**, *41*, 9–15, DOI: 10.1149/1.4729177.
- (46) Kowalski, D.; Mallet, J.; Thomas, S.; Nemaga, A. W.; Michel, J.; Guery, C.; Molinari, M.; Morcrette, M. Electrochemical synthesis of 1D core-shell Si/TiO₂ nanotubes for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **2017**, *361*, 243–248, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.003.
- (47) Tsuyuki, Y.; Huynh, T. A. P.; Komadina, J.; Fukunaka, Y.; Homma, T. Electrochemical quartz crystal microbalance, X-ray photoelectron spectroscopy, and Raman spectroscopy analysis of SiCl₄ reduction in ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2015**, *183*, 49–55, DOI: 10.1016/j.electacta.2015.04.167.
- (48) Katayama, Y.; Yokomizo, M.; Miura, T.; Kishi, T. Preparation of a Novel Fluorosilicate Salt for Electrodeposition of Silicon at Low Temperature. *Electrochemistry* **2001**, *69*, 834–836, DOI: 10.5796/electrochemistry.69.834.
- (49) Al-Salman, R.; Zein El Abedin, S.; Endres, F. Electrodeposition of Ge, Si and Si_xGe_{1-x} from an air- and water-stable ionic liquid. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4650–4657, DOI: 10.1039/b806996b.
- (50) Pulletikurthi, G.; Lahiri, A.; Carstens, T.; Borisenko, N.; Zein El Abedin, S.; Endres, F. Electrodeposition of silicon from three different ionic liquids: Possible influence of the anion on the deposition process. *J. Solid State Electr.* **2013**, *17*, 2823–2832, DOI: 10.1007/s10008-013-2185-1.
- (51) Park, J.; Lee, C. K.; Kwon, K.; Kim, H. Electrodeposition of Silicon from 1-butyl-3-methyl-pyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 4206–4214.

- (52) Komadina, J.; Akiyoshi, T.; Ishibashi, Y.; Fukunaka, Y.; Homma, T. Electrochemical quartz crystal microbalance study of Si electrodeposition in ionic liquid. *Electrochim. Acta* **2012**, *100*, 236–241, DOI: 10.1016/j.electacta.2012.07.043.
- (53) Tsuyuki, Y.; Fujimura, T.; Kunimoto, M.; Fukunaka, Y.; Pianetta, P.; Homma, T. Analysis of Cathodic Reaction Process of SiCl₄ during Si Electrodeposition in Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, D994–D998, DOI: 10.1149/2.0761714jes.
- (54) Wang, X.; Yuan, Y.; Cabasso, I. Cyclic Voltammetric Study of Electroreduction of Dichlorosilanes. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, E259–E264, DOI: 10.1149/1.1946427.
- (55) Carleton, K. L. Electrochemical Nucleation and Growth of Silicon in Molten Fluorides. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 782, DOI: 10.1149/1.2119803.
- (56) Winand, R. Electrocrystallization - theory and applications. *Hydrometallurgy* **1992**, *29*, 567–598, DOI: 10.1016/0304-386X(92)90033-V.
- (57) Isaev, V. A.; Zaykov, Y. P.; Grishenkova, O. V.; Kosov, A. V.; Semerikova, O. L. Analysis of Potentiostatic Current Transients for Multiple Nucleation with Diffusion and Kinetic Controlled Growth. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, D851–D856, DOI: 10.1149/2.1061915jes.
- (58) Scharifker, B. R.; Mostany, J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1984**, *177*, 13–23, DOI: 10.1016/0022-0728(84)80207-7.
- (59) Scharifker, B.; Hills, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 879–889, DOI: 10.1016/0013-4686(83)85163-9.
- (60) Zaykov, Y. P.; Zhuk, S. I.; Isakov, A. V.; Grishenkova, O. V.; Isaev, V. A. Electrochemical nucleation and growth of silicon in the KF-KCl-K₂SiF₆ melt. *J. Solid. State Electr.* **2015**, *19*, 1341–1345, DOI: 10.1007/s10008-014-2729-z.
- (61) Milchev, A., *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*; Springer US: New York, 2002, DOI: 10.1007/b113784.
- (62) Avrami, M. Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212–224, DOI: 10.1063/1.1750631.
- (63) Mai, N. L.; Ahn, K.; Koo, Y.-M. Methods for recovery of ionic liquids—A review. *Process Biochem.* **2014**, *49*, 872–881, DOI: 10.1016/j.procbio.2014.01.016.
- (64) Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275–2287, DOI: 10.1351/pac200072122275.

- (65) Wasserscheid, P.; Welton, T., *Ionic liquids in synthesis*; Wiley-VCH: 2003.
- (66) Endres, F.; Zein El Abedin, S.; Borissenko, N. Probing Lithium and Alumina Impurities in Air- and Water Stable Ionic Liquids by Cyclic Voltammetry and In Situ Scanning Tunneling Microscopy. *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1377–1394, DOI: 10.1524/zpch.2006.220.10.1377.
- (67) Earle, M. J.; Gordon, C. M.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; Welton, T. Decolorization of ionic liquids for spectroscopy. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 758–764, DOI: 10.1021/ac061481t.
- (68) Kirchner, B.; Clare, B., *Ionic liquids*; Springer: 2010, DOI: 10.1007/978-3-642-01780-3.
- (69) Schalkwijk, W. A.; Scrosati, B., *Advances in Lithium-Ion Batteries*; Kluwer Academic Publishers: 2002, DOI: 10.1007/b113788.
- (70) Dusastre, V., *Materials for Sustainable Energy*; World Scientific Publishing Co Pte. Ltd.: 2010, DOI: 10.1142/7848.
- (71) Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2. ed.; Wiley-VCH: 2001.
- (72) Harris, W. S., *Electrochemical studies in cyclic esters*; University of California Radiation Laboratory: 1958; Bd. 8381.
- (73) Rüdorff, W.; Hofmann, U. Über Graphitsalze. *Z. anorg. allg. Chem.* **1938**, *238*, 1–50.
- (74) Whittingham, M. S.; Gamble, F. R. The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides. *Mater. Res. Bull.* **1975**, *10*, 363–371, DOI: 10.1016/0025-5408(75)90006-9.
- (75) Whittingham, M. S. Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science* **1976**, *192*, 1126–1127, DOI: 10.1126/science.192.4244.1126.
- (76) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783–789, DOI: 10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- (77) Yoshino, A. The birth of the lithium-ion battery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5798–5800, DOI: 10.1002/anie.201105006.
- (78) The Nobel Prize in Chemistry 2019 zuletzt aufgerufen am 28.05.2020, <https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/press-chemistry-2019-2.pdf>.
- (79) Daniel, C.; Besenhard, J. O., *Handbook of Battery Materials*, 2nd ed.; Wiley: 2012.
- (80) Braithwaite, J. W.; Gonzales, A.; Nagasubramanian, G.; Lucero, S. J.; Peebles, D. E.; Ohlhausen, J. A.; Cieslak, W. R. Corrosion of Lithium-Ion Battery Current Collectors. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 448, DOI: 10.1149/1.1391627.

- (81) Orendorff, C. J. The Role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety. *Electrochem. Soc. Interface* **2012**, *21*, 61–65, DOI: 10.1149/2.F07122if.
- (82) Zhang, S. S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2007**, *164*, 351–364, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065.
- (83) Verma, P.; Maire, P.; Novák, P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6332–6341, DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- (84) Zhang, S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1379–1394, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
- (85) Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries †. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603, DOI: 10.1021/cm901452z.
- (86) Xu, K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4417, DOI: 10.1021/cr030203g.
- (87) Kawamura, T.; Okada, S.; Yamaki, J.-i. Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells. *J. Power Sources* **2006**, *156*, 547–554, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.084.
- (88) Stich, M.; Göttliger, M.; Kurniawan, M.; Schmidt, U.; Bund, A. Hydrolysis of LiPF₆ in carbonate-based electrolytes for lithium-ion batteries and in aqueous media. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 8836–8842, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02080.
- (89) Yang, H.; Zhuang, G. V.; Ross Jr, P. N. Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆. *J. Power Sources* **2006**, *161*, 573–579, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.058.
- (90) Aravindan, V.; Gnanaraj, J.; Madhavi, S.; Liu, H.-K. Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries. *Chemistry* **2011**, *17*, 14326–14346, DOI: 10.1002/chem.201101486.
- (91) Blomgren, G. E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *164*, A5019–A5025, DOI: 10.1149/2.0251701jes.
- (92) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-ion battery materials: Present and future. *Mater. Today* **2015**, *18*, 252–264, DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- (93) Chikkannanavar, S. B.; Bernardi, D. M.; Liu, L. A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2014**, *248*, 91–100, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.052.
- (94) Zhang, H.; Zhao, H.; Khan, M. A.; Zou, W.; Xu, J.; Zhang, L.; Zhang, J. Recent progress in advanced electrode materials, separators and electrolytes for lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 20564–20620, DOI: 10.1039/c8ta05336g.

- (95) Netz, A.; Huggins, R. A.; Weppner, W. Investigations of a number of alternative negative electrode materials for use in lithium cells. *Ionics* **2001**, *7*, 433–439, DOI: 10.1007/BF02373580.
- (96) Ecker, M.; Nieto, N.; Käbitz, S.; Schmalstieg, J.; Blanke, H.; Warnecke, A.; Sauer, D. U. Calendar and cycle life study of Li (NiMnCo) O₂-based 18650 lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2014**, *248*, 839–851, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.143.
- (97) Wang, J.; Liu, P.; Hicks-Garner, J.; Sherman, E.; Soukiazian, S.; Verbrugge, M.; Tataria, H.; Musser, J.; Finamore, P. Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3942–3948, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.134.
- (98) Lang, J.; Song, J.; Qi, L.; Luo, Y.; Luo, X.; Wu, H. Uniform Lithium Deposition Induced by Polyacrylonitrile Submicron Fiber Array for Stable Lithium Metal Anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 10360–10365, DOI: 10.1021/acsami.7b00181.
- (99) Auer, A.; Jonasson, N. S. W.; Apaydin, D. H.; Mardare, A. I.; Neri, G.; Lichtinger, J.; Gernhäuser, R.; Kunze-Liebhäuser, J.; Portenkirchner, E. Optimized Design Principles for Silicon-Coated Nanostructured Electrode Materials and their Application in High-Capacity Lithium-Ion Batteries. *Energy Technol.* **2017**, *5*, 2253–2264, DOI: 10.1002/ente.201700306.
- (100) Ivanov, S.; Grieseler, R.; Cheng, L.; Schaaf, P.; Bund, A. Electrochemical lithiation of Si modified TiO₂ nanotube arrays, investigated in ionic liquid electrolyte. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *731*, 6–13, DOI: 10.1016/j.jelechem.2014.07.038.
- (101) Ivanov, S.; Barylyak, A.; Besaha, K.; Dimitrova, A.; Krischok, S.; Bund, A.; Bobitski, J. Enhanced lithium ion storage in TiO₂ nanoparticles, induced by sulphur and carbon co-doping. *J. Power Sources* **2016**, *326*, 270–278, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.116.
- (102) Dey, A. N. Electrochemical alloying of lithium in organic electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 1547–1549, DOI: 10.1149/1.2407783.
- (103) Wen, C. J.; Huggins, R. A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system. *J. Solid State Chem.* **1981**, *37*, 271–278, DOI: 10.1016/0022-4596(81)90487-4.
- (104) McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Nix, W. D.; Cui, Y. 25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries. *Adva. Mater.* **2013**, *25*, 4966–4985, DOI: 10.1002/adma.201301795.
- (105) Obrovac, M. N.; Christensen, L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A93, DOI: 10.1149/1.1652421.

- (106) Hatchard, T. D.; Dahn, J. R. In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A838–A842, DOI: 10.1149/1.1739217.
- (107) Schiele, A.; Breitung, B.; Hatsukade, T.; Berkes, B. B.; Hartmann, P.; Janek, J.; Brezesinski, T. The Critical Role of Fluoroethylene Carbonate in the Gassing of Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 2228–2233, DOI: 10.1021/acsenergylett.7b00619.
- (108) Kamali, A. R.; Fray, D. J. Review on carbon and silicon based materials as anode materials for lithium ion batteries. *J. New Mat. Electr. Sys.* **2010**, *13*, 147–160.
- (109) Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; Mcllwath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 31–35, DOI: 10.1038/nnano.2007.411.
- (110) Wang, H.; Song, H.; Lin, Z.; Jiang, X.; Zhang, X.; Yu, L.; Xu, J.; Pan, L.; Wang, J.; Zheng, M.; Shi, Y.; Chen, K. Highly cross-linked Cu/a-Si core-shell nanowires for ultra-long cycle life and high rate lithium batteries. *Nanoscale* **2016**, *8*, 2613–2619, DOI: 10.1039/c5nr06985h.
- (111) Park, M.-H.; Kim, M. G.; Joo, J.; Kim, K.; Kim, J.; Ahn, S.; Cui, Y.; Cho, J. Silicon nanotube battery anodes. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3844–3847, DOI: 10.1021/nl902058c.
- (112) Etacheri, V.; Geiger, U.; Gofer, Y.; Roberts, G. A.; Stefan, I. C.; Fasching, R.; Aurbach, D. Exceptional electrochemical performance of Si-nanowires in 1,3-dioxolane solutions: a surface chemical investigation. *Langmuir* **2012**, *28*, 6175–6184, DOI: 10.1021/la300306v.
- (113) Su, X.; Wu, Q.; Li, J.; Xiao, X.; Lott, A.; Lu, W.; Sheldon, B. W.; Wu, J. Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300882, DOI: 10.1002/aenm.201300882.
- (114) Zuo, X.; Zhu, J.; Müller-Buschbaum, P.; Cheng, Y.-J. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review. *Nano Energy* **2017**, *31*, 113–143, DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.11.013.
- (115) Liu, N.; Wu, H.; McDowell, M. T.; Yao, Y.; Wang, C.; Cui, Y. A yolk-shell design for stabilized and scalable li-ion battery alloy anodes. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3315–3321, DOI: 10.1021/nl3014814.
- (116) Ruffo, R.; Hong, S. S.; Chan, C. K.; Huggins, R. A.; Cui, Y. Impedance Analysis of Silicon Nanowire Lithium Ion Battery Anodes. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11390–11398, DOI: 10.1021/jp901594g.

- (117) Sun, Q.; Zhang, B.; Fu, Z.-W. Lithium electrochemistry of SiO₂ thin film electrode for lithium-ion batteries. *App. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 3774–3779, DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.11.058.
- (118) Nara, H.; Yokoshima, T.; Otaki, M.; Momma, T.; Osaka, T. Structural analysis of highly-durable SiOC composite anode prepared by electrodeposition for lithium secondary batteries. *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 403–410, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.143.
- (119) Rehnlund, D.; Lindgren, F.; Böhme, S.; Nordh, T.; Zou, Y.; Pettersson, J.; Bexell, U.; Boman, M.; Edström, K.; Nyholm, L. Lithium trapping in alloy forming electrodes and current collectors for lithium based batteries. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1350–1357, DOI: 10.1039/C7EE00244K.
- (120) Datta, M. K.; Maranchi, J.; Chung, S. J.; Epur, R.; Kadakia, K.; Jampani, P.; Kumta, P. N. Amorphous silicon–carbon based nano-scale thin film anode materials for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4717–4723, DOI: 10.1016/j.electacta.2011.01.124.
- (121) Nara, H.; Yokoshima, T.; Momma, T.; Osaka, T. Highly durable SiOC composite anode prepared by electrodeposition for lithium secondary batteries. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6500, DOI: 10.1039/c2ee03278c.
- (122) Moon, S.-H.; Kim, S.-J.; Kim, M.-C.; So, J.-Y.; Lee, J.-E.; Shin, Y.-K.; Bae, W.-G.; Park, K.-W. Stress-relieved Si anode on a porous Cu current collector for high-performance lithium-ion batteries. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *223*, 152–156, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.10.042.
- (123) Ahn, S.; Nara, H.; Momma, T.; Osaka, T. Fabrication of powdered Si-OC composite by electrodeposition harvesting method as a long-cycle-life anode material for lithium-ion batteries. *Mater. Lett.* **2019**, *251*, 184–187, DOI: 10.1016/j.matlet.2019.05.057.
- (124) Snook, G. A.; Best, A. S.; Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. Evaluation of a Ag|Ag+ reference electrode for use in room temperature ionic liquids. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1405–1411, DOI: 10.1016/j.elecom.2006.07.004.
- (125) Saheb, A.; Janata, J.; Josowicz, M. Reference Electrode for Ionic Liquids. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 405–409, DOI: 10.1002/elan.200503435.
- (126) Kurniawan, M. Galvanische Herstellung freistehender poröser Kupferschichten. *ZVO Report* **2019**, *5*, 56, https://www.zvo.org/fileadmin/zvo/ZV0report/2019_DS/PDF/ZV0-Report_05-2019.pdf.
- (127) Savéant, J.-M.; Costentin, C., *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*, 2. ed; John Wiley & Sons Inc.: 2019, DOI: 10.1002/9781119292364.

- (128) Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206, DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- (129) Hamann, C. H.; Vielstich, W., *Elektrochemie*, 4. Aufl.; Wiley-VCH: 2005.
- (130) Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206–222, DOI: 10.1007/BF01337937.
- (131) Hillman, A. R. The EQCM: Electrogravimetry with a light touch. *J. Solid State Electr.* **2011**, *15*, 1647–1660, DOI: 10.1007/s10008-011-1371-2.
- (132) Bund, A.; Schwitzgebel, G. Investigations on metal depositions and dissolutions with an improved EQCMB based on quartz crystal impedance measurements. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3703–3710, DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00463-1.
- (133) Bund, A.; Peipmann, R. Application of PEDOT layers for the electrogravimetric detection of sulphate and phosphate in aqueous media. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3772–3778, DOI: 10.1016/j.electacta.2007.10.028.
- (134) Kanazawa, K. K.; Gordon, J. G. The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid. *Anal. Chim. Acta* **1985**, *175*, 99–105, DOI: 10.1016/S0003-2670(00)82721-X.
- (135) Daikhin, L.; Urbakh, M. Effect of Surface Film Structure on the Quartz Crystal Microbalance Response in Liquids. *Langmuir* **1996**, *12*, 6354–6360, DOI: 10.1021/1a950763d.
- (136) Schumacher, R.; Borges, G.; Kanazawa, K. The quartz microbalance: a sensitive tool to probe surface reconstructions on gold electrodes in liquid. *SSurf. Sci. Lett.* **1985**, *163*, L621–L626, DOI: 10.1016/0167-2584(85)90839-4.
- (137) Daikhin, L.; Gileadi, E.; Katz, G.; Tsionsky, V.; Urbakh, M.; Zagidulin, D. Influence of roughness on the admittance of the quartz crystal microbalance immersed in liquids. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 554–561, DOI: 10.1021/ac0107610.
- (138) Bund, A.; Schneider, M. Characterization of the viscoelasticity and the surface roughness of electrochemically prepared conducting polymer films by impedance measurements at quartz crystals. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, E331–E339, DOI: 10.1149/1.1497173.
- (139) Bund, A.; Schwitzgebel, G. Viscoelastic properties of low-viscosity liquids studied with thickness-shear mode resonators. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2584–2588, DOI: 10.1021/ac9711798.
- (140) Watts, J. F.; Wolstenholme, J., *An introduction to surface analysis by XPS and AES*; Wiley: 2003.
- (141) Shirley, D. A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709, DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709.

- (142) Scofield, J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron. Spectrosc.* **1976**, *8*, 129–137.
- (143) Dalavi, S.; Guduru, P.; Lucht, B. L. Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A642–A646, DOI: 10.1149/2.076205jes.
- (144) Piwko, M.; Thieme, S.; Weller, C.; Althues, H.; Kaskel, S. Enabling electrolyte compositions for columnar silicon anodes in high energy secondary batteries. *J. Power Sources* **2017**, *362*, 349–357, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.046.
- (145) Liu, B.; Zhang, J.-G.; Xu, W. Advancing lithium metal batteries. *Joule* **2018**, *2*, 833–845.
- (146) Armstrong, N. R.; Quinn, R. K.; Vanderborgh, N. E. Heterogeneous Charge Transfer Rates of the Ferrocene Oxidation in Sulfolane. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 646–649, DOI: 10.1149/1.2132903.
- (147) Zara, A. J.; Machado, S. S.; Bulhões, L. O. S.; Benedetti, A. V.; Rabockai, T. The electrochemistry of ferrocene in non-aqueous solvents. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *221*, 165–174, DOI: 10.1016/0022-0728(87)80254-1.
- (148) Bond, A. M.; Oldham, K. B.; Snook, G. A. Use of the Ferrocene Oxidation Process To Provide Both Reference Electrode Potential Calibration and a Simple Measurement (via Semiintegration) of the Uncompensated Resistance in Cyclic Voltammetric Studies in High-Resistance Organic Solvents. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3492–3496, DOI: 10.1021/ac000020j.
- (149) Tachikawa, N.; Katayama, Y.; Miura, T. Electrode kinetics of some iron complexes in an imide-type room-temperature ionic liquid. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, F211–F216, DOI: 10.1149/1.2777110.
- (150) Tsierkezos, N. G. Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K. *J. Solution Chem.* **2007**, *36*, 289–302, DOI: 10.1007/s10953-006-9119-9.
- (151) Gagne, R. R.; Koval, C. A.; Lisensky, G. C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854–2855, DOI: 10.1021/ic50211a080.
- (152) Tsierkezos, N. G.; Ritter, U. Electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry of ferrocene in acetonitrile/acetone system. *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 409–417, DOI: 10.1007/s10800-009-0011-3.
- (153) Analysenzertifikat für [BMP][TFSI], Reinheit 99% zuletzt aufgerufen am 23.07.2020, https://iolitec.de/sites/iolitec.de/files/CoA/IL_0035_Specifications_HP.pdf.

- (154) Analysenzertifikat für [BMP][TFSI], Reinheit 99,5% zuletzt aufgerufen am 23.07.2020, https://iolitec.de/sites/iolitec.de/files/CoA/IL_0035_Specifications_UP.pdf.
- (155) Bieber, A. L.; Massot, L.; Gibilaro, M.; Cassayre, L.; Chamelot, P.; Taxil, P. Fluoroacidity evaluation in molten salts. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5022–5027, DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.099.
- (156) Nishimura, Y.; Fukunaka, Y.; Nishida, T.; Nohira, T.; Hagiwara, R. Electrodeposition of Si Thin Film in a Hydrophobic Room-Temperature Molten Salt. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, D75–D79, DOI: 10.1149/1.2952190.
- (157) Shrestha, S.; Biddinger, E. J. Palladium electrodeposition in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide ionic liquid. *Electrochim. Acta* **2015**, *174*, 254–263, DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.164.
- (158) Reyna-González, J. M.; Reyes-López, J. C.; Aguilar-Martínez, M. Silver and silver–copper electrodeposition from a pyridinium-based ionic liquid. *Electrochim. Acta* **2013**, *94*, 344–352, DOI: 10.1016/j.electacta.2012.09.035.
- (159) Romero-Romo, M.; Aldana-González, J.; Botello, L. E.; Montes de Oca, M. G.; Ramírez-Silva, M. T.; Corona-Avendaño, S.; Palomar-Pardavé, M. Electrochemical nucleation and growth of Cu onto Au nanoparticles supported on a Si (111) wafer electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *791*, 1–7, DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.03.003.
- (160) Hölzle, M.; Retter, U.; Kolb, D. The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au (111). *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *371*, 101–109, DOI: 10.1016/0022-0728(93)03235-H.
- (161) Barradas, R.; Bosco, E. A kinetic model of multilayer adsorption in electrochemical phase formation. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1985**, *193*, 23–26, DOI: 10.1016/0022-0728(85)85049-X.
- (162) Ivanov, S.; Tsakova, V. Silver electrocrystallization at polyaniline-coated electrodes. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 913–921, DOI: 10.1016/j.electacta.2003.09.044.
- (163) Kornyshev, A. A. Double-layer in ionic liquids: Paradigm change? *J. Chem. Phys. B* **2007**, *111*, 5545–5557, DOI: 10.1021/jp067857o.
- (164) Baldelli, S. Surface structure at the ionic liquid-electrified metal interface. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 421–431, DOI: 10.1021/ar700185h.
- (165) Petrucci, R. H.; Cunningham, C. M.; Moore, T. E., *General chemistry*; Macmillan New York: 1989.
- (166) Murzin, D. Y. On Langmuir kinetics and zero order reactions. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1815–1816, DOI: 10.1016/j.catcom.2008.02.016.

- (167) Al-Maghrabi, M. A.; van der Bosch, N.; Sanderson, R. J.; Stevens, D. A.; Dunlap, R. A.; Dahn, J. R. A New Design for a Combinatorial Electrochemical Cell Plate and the Inherent Irreversible Capacity of Lithiated Silicon. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, A42–A44, DOI: 10.1149/1.3552918.
- (168) Zhang, J.; Chen, S.; Zhang, H.; Zhang, S.; Yao, X.; Shi, Z. Electrodeposition of crystalline silicon directly from silicon tetrachloride in ionic liquid at low temperature. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 12061–12067, DOI: 10.1039/C5RA23085C.
- (169) Li, W.; Guo, X.; Lu, Y.; Wang, L.; Fan, A.; Sui, M.; Yu, H. Amorphous nanosized silicon with hierarchically porous structure for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Mater.* **2017**, *7*, 203–208, DOI: 10.1016/j.ensm.2017.02.003.
- (170) Lv, R.; Yang, J.; Wang, J.; NuLi, Y. Electrodeposited porous-microspheres Li–Si films as negative electrodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3868–3873, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.101.
- (171) Ohishi, K.; Hattori, T. Periodic Changes in SiO₂ / Si (111) Interface Structures with Progress of Thermal Oxidation. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, L675, DOI: 10.1143/JJAP.33.L675.
- (172) Ram, P.; Singh, J.; Ramamohan, T. R.; Venkatachalam, S.; Sundarsingh, V. P. Surface properties of electrodeposited a-Si : C : H : F thin films by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, DOI: 10.1023/A:1018653631062.
- (173) Lamontagne, B.; Sacher, E.; Wertheimer, M. R. Silicon-carbon reaction provoked by the sputter cleaning of lightly contaminated crystalline silicon. *Appl. Surf. Sci.* **1991**, *52*, 71–76, DOI: 10.1016/0169-4332(91)90116-2.
- (174) Wang, K.; Ross Jr, P. N. XPS and UPS characterization of the reactions of Al (111) with tetrahydrofuran and propylene carbonate. *Surf. Sci.* **1996**, *365*, 753–768, DOI: 10.1016/0039-6028(96)00762-5.
- (175) Zhang, J.; Kang, J.; Hu, P.; Meng, Q. Surface modification of poly (propylene carbonate) by oxygen ion implantation. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 5436–5441, DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.12.023.
- (176) Wittberg, T.; Hoenigman, J.; Moddeman, W.; Cothorn, C.; Gullett, M. AES and XPS of silicon nitride films of varying refractive indices. *J. Vac. Sci. Technol.* **1978**, *15*, 348–352, DOI: 10.1116/1.569544.
- (177) Maillot, C.; Roulet, H.; Dufour, G. Thermal nitridation of silicon: an XPS and LEED investigation. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1984**, *2*, 316–319, DOI: 10.1116/1.582816.
- (178) Deng, Z.-W.; Souda, R. XPS studies on silicon carbonitride films prepared by sequential implantation of nitrogen and carbon into silicon. *Diam. Relat. Mater.* **2002**, *11*, 1676–1682, DOI: 10.1016/S0925-9635(02)00143-7.

- (179) Sieklucka, B.; Dziembaj, R.; Witkowski, S. XPS evidence for the photoproduction of tungsten (VI) cyano complexes in charge-transfer photochemistry of W (CN) 83- ion in non-aqueous solvents. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 5–8, DOI: 10.1016/S0020-1693(00)82970-9.
- (180) Choudhury, A. R.; Winterton, N.; Steiner, A.; Cooper, A. I.; Johnson, K. A. In situ crystallization of low-melting ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16792–16793, DOI: 10.1021/ja055956u.
- (181) Technisches Datenblatt für [BMP][TFSI] zuletzt aufgerufen am 23.07.2020, <https://iolitec.de/sites/iolitec.de/files/2017-05/TDS%20IL-0035%20BMPyrr%20BTA.pdf>.
- (182) Schmuck, M.; Balducci, A.; Rupp, B.; Kern, W.; Passerini, S.; Winter, M. Alloying of electrodeposited silicon with lithium—a principal study of applicability as anode material for lithium ion batteries. *J. Solid State Electr.* **2010**, *14*, 2203–2207, DOI: 10.1007/s10008-008-0763-4.
- (183) Chen, C.-Y.; Sano, T.; Tsuda, T.; Ui, K.; Oshima, Y.; Yamagata, M.; Ishikawa, M.; Haruta, M.; Doi, T.; Inaba, M.; Kuwabata, S. In situ Scanning Electron Microscopy of Silicon Anode Reactions in Lithium-Ion Batteries during Charge/Discharge Processes. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 36153, DOI: 10.1038/srep36153.
- (184) Polat, B. D.; Keles, O.; Chen, Z. H.; Amine, K. Si–Cu alloy nanowires grown by oblique angle deposition as a stable negative electrode for Li-ion batteries. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 6207–6219, DOI: 10.1007/s10853-016-9918-3.
- (185) Loveridge, M. J.; Lain, M. J.; Johnson, I. D.; Roberts, A.; Beattie, S. D.; Dashwood, R.; Darr, J. A.; Bhagat, R. Towards High Capacity Li-ion Batteries Based on Silicon-Graphene Composite Anodes and Sub-micron V-doped LiFePO₄ Cathodes. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 37787, DOI: 10.1038/srep37787.
- (186) Nguyen, C. C.; Song, S.-W. Interfacial structural stabilization on amorphous silicon anode for improved cycling performance in lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3026–3033, DOI: 10.1016/j.electacta.2009.12.067.
- (187) Taiwo, O. O.; Loveridge, M.; Beattie, S. D.; Finegan, D. P.; Bhagat, R.; Brett, D. J.; Shearing, P. R. Investigation of cycling-induced microstructural degradation in silicon-based electrodes in lithium-ion batteries using X-ray nanotomography. *Electrochim. Acta* **2017**, *253*, 85–92, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.08.161.
- (188) Hang, T.; Mukoyama, D.; Nara, H.; Yokoshima T. and Momma, T.; Li, M.; Osaka, T. Electrochemical impedance analysis of electrodeposited Si–O–C composite thick film on Cu microcones-arrayed current collector for lithium ion battery anode. *J. Power Sources* **2014**, *256*, 226–232, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.065.

- (189) Markevich, E.; Sharabi, R.; Borgel, V.; Gottlieb, H.; Salitra, G.; Aurbach, D.; Semrau, G.; Schmidt, M. A. In situ FTIR study of the decomposition of N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquid during cathodic polarization of lithium and graphite electrodes. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2687–2696, DOI: 10.1016/j.electacta.2009.12.030.
- (190) Jeong, J.-S.; Chae, M.-R.; Park, H.-B.; Im, Y.-M.; Ahn, H.-J.; Nam, T.-H.; Kim, K.-W.; Cho, G.-B. Annealing effect on electrochemical properties of patterned Si film electrodes for thin-film batteries. *Curr. Appl. Phys.* **2018**, *18*, S28–S32, DOI: 10.1016/j.cap.2017.11.011.
- (191) Huang, X.; Pu, H.; Chang, J.; Cui, S.; Hallac, P. B.; Jiang, J.; Hurley, P. T.; Chen, J. Improved cyclic performance of Si anodes for lithium-ion batteries by forming intermetallic interphases between Si nanoparticles and metal microparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11965–11970, DOI: 10.1021/am403718u.

Anhang

Kapitel I: Chemikalien und Geräte

Liste der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Verwendung
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [BMP][TFSI] (Reinheit: 99 %)	IoLiTec (Heilbronn, Deutschland)	Siliciumelektrolyt
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [BMP][TFSI] (Reinheit: 99,5 %)	IoLiTec (Heilbronn, Deutschland)	Referenzelektroden
4-Fluoro-1,2-dioxolan-2-on (Fluorethylencarbonat, FEC)	TCI Chemicals	Additiv im Batterieelektrolyt
Aktivkohle	Carl Roth (Karlsruhe, Deutschland)	Reinigung IL
Ammoniak (25 %)	Carl Roth (Karlsruhe, Deutschland)	Reinigung Glasfritten
Celite 545 Filtrierhilfe	Sigma Aldrich	Reinigung IL
Dimethylcarbonat (DMC)	Alfa Aesar	Batterieelektrolyt
Ethylencarbonat (EC)	Alfa Aesar	Batterieelektrolyt
Ferrocen (fc)	Merck	Kalibrierung Referenzelektroden
Ferrocenhexafluoridophosphat (fcPF ₆)	synthetisiert (Kap. II)	Kalibrierung Referenzelektroden
Isopropanol	Carl Roth (Karlsruhe, Deutschland)	Reinigung IL
Kieselgel (SiO ₂ , Partikelgröße 40 – 63 µm, Porengröße 60 Å)	Sigma Aldrich	Reinigung IL
Kupfersulfat-Pentahydrat	Fluka	poröses Kupfersubstrat
Lithiumfolie	Alfa Aesar	Lithium-Halbzellen
Lithiumhexafluoridophosphat (98 %)	Alfa Aesar	Batterieelektrolyt, Synthese von fcPF ₆
Natronlauge (0,1 mol l ⁻¹)	Merck	Reinigung IL
Phosphorsäure (85 %)	Fluka	poröses Kupfersubstrat
Propylencarbonat (PC, 99 %)	Alfa Aesar	Referenzelektroden, Siliciumelektrolyt

Schwefelsäure (96 %)	ChemSolute	poröses Kupfersubstrat
Sulfolan (SL, 99 %)	Alfa Aesar	Referenzelektroden, Siliciumelektrolyt
<i>tert</i> -Butanol (99,5 %)	Alfa Aesar	Synthese fcPF_6
Tetrabutylammoniumchlorid (TBACl, ≥ 97 %)	Sigma Aldrich	Referenzelektroden, Leitsalz Siliciumelektrolyt
Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP, ≥ 98 %)	Sigma Aldrich	Leitsalz Siliciumelektrolyt (PC)
Tetrachlorsilan (99 %)	Alfa Aesar	Siliciumelektrolyt
Wasserstoffperoxid (30 %)	Carl Roth (Karlsruhe, Deutschland)	Reinigung Glasfritten

Liste der verwendeten Geräte

Gerät / Material	Hersteller	Verwendung
250B Netzwerkanalysator PCI Computerkarte	Saunders & Associates Inc.	EQCM Experimente
CTS Lab Zelltestsystem	BasyTec GmbH (Asselfingen, Deutschland)	Knopfzellzyklisierung (zusätzlich zum BioLogic-System)
Glasfritten (CoralPor)	BioLogic, Vertrieb durch: GAMEC-Analysentechnik	Referenzelektroden
Glasröhrchen inkl. Silikonstopfen	Glaswerkstatt TU Ilmenau	Referenzelektroden
Handschuhbox (GP Campus), H ₂ O und O ₂ Gehalt <0,1 ppm	GS Systemtechnik GmbH (Ganderkesee, Deutschland)	Batteriezellfertigung
Handschuhbox (mBraun UNilab LMF auto), H ₂ O und O ₂ Gehalt <0,1 ppm	mBraun Inertgas-Systeme GmbH (Garching, Deutschland)	Referenzelektroden, Si-Abscheidung
Hydraulische Presse MSK-110	MTI Corp. (Richmond, Kalifornien, USA)	Schließen der Knopfzellen
Karl-Fischer Titrator (Metrohm 831 KF Coulometer)	Metrohm	Bestimmung des Wassergehaltes der Elektrolyte
O-Ringe NB70	Winkler und Stiefel (Ilmenau, Deutschland)	Elektrochemische Zellen
O-Ringe Viton	Winkler und Stiefel (Ilmenau, Deutschland)	Elektrochemische Zellen
Potentiostat VMP3 mit 5 A Booster	BioLogic Scientific Instruments	Elektrochemische Experimente
PTFE-Schrumpfschlauch	BioLogic, Vertrieb durch: GAMEC-Analysentechnik	Referenzelektroden
PTFE-Schrumpfschlauch	RS Components GmbH (Mörfelden-Walldorf, Deutschland)	Referenzelektroden
Quarz (AT-Schnitt, $f_0 = 10$ MHz)	Vectron International	EQCM Experimente
Rotationsverdampfer	Büchi Labortechnik GmbH (Essen, Deutschland)	Reinigung [BMP][TFSI]
Whatman® Glasfaserseparatoren (binderfrei, GF/C)	Sigma Aldrich	Separatormaterial

Kapitel II: Syntheseprotokolle und Technische Zeichnungen

Syntheseprotokoll Ferroceniumhexafluoridophosphat

Die Synthese von fcPF_6 wurde nach einer Methode von Jahn et al.ⁱ durchgeführt. 30 mmol Ferrocen wurden in 10 ml konz. Schwefelsäure für 45 Minuten gerührt. Anschließend wurde das blau-schwarze Gemisch langsam in eine Lösung aus 5 g *tert*-Butanol in 170 ml Wasser überführt und für weitere 15 Minuten gerührt. Nach Filtration und Abkühlung auf 0 °C erfolgte die Zugabe des Filtrats zu einer Lösung aus 60 mmol LiPF_6 (in der Literatur: KPF_6) in 235 ml Wasser. Das Gemisch wurde unter ständigem Rühren für 60 Minuten bei 0 °C gehalten. Es bildete sich ein blauer Niederschlag. Dieser wurde zweimal mit je 40 ml eiskaltem Wasser, 50 ml Ethanol sowie Diethylether, bis Letzterer farblos war, gewaschen und abschließend für zwölf Stunden bei 70 °C getrocknet. Ausbeute: 80,3 %.

Anmerkung: Für ionische Flüssigkeiten bietet sich auch fcTFSI an (hier nicht durchgeführt). Die Synthese ist bei Daeneke et al.ⁱⁱ beschrieben.

Reinigungsprotokoll Glasfritten

Die Reinigung der Glasfritten für die Referenzelektroden erfolgte nach einer Methode zur Reinigung von Siliciumwafern. Dazu wurden fünf Teile destilliertes Wasser mit einem Teil Ammoniak (25 %) auf ca. 70 °C erhitzt und mit einem Teil Wasserstoffperoxid (30 %) versetzt. Ab dem Aufsteigen von Gasbläschen erfolgte die Zugabe der Fritten für 15 Minuten. In Abhängigkeit des Grades der Verschmutzung wurde diese Prozedur mehrmals wiederholt bevor sie mit destilliertem Wasser und Aceton gespült und bei 75 °C über Nacht im Trockenschrank getrocknet wurden.

ⁱJahn et al., Eur. J. Org. Chem., **2001**, 2001, 3333 (DOI: 10.1002/1099-0690(200109)2001:17<3333::AID-EJOC3333>3.0.CO;2-A).

ⁱⁱDaeneke et al., Energy Environ. Sci., **2012**, 5, 7090-7099 (DOI: 10.1039/c2ee21257a).

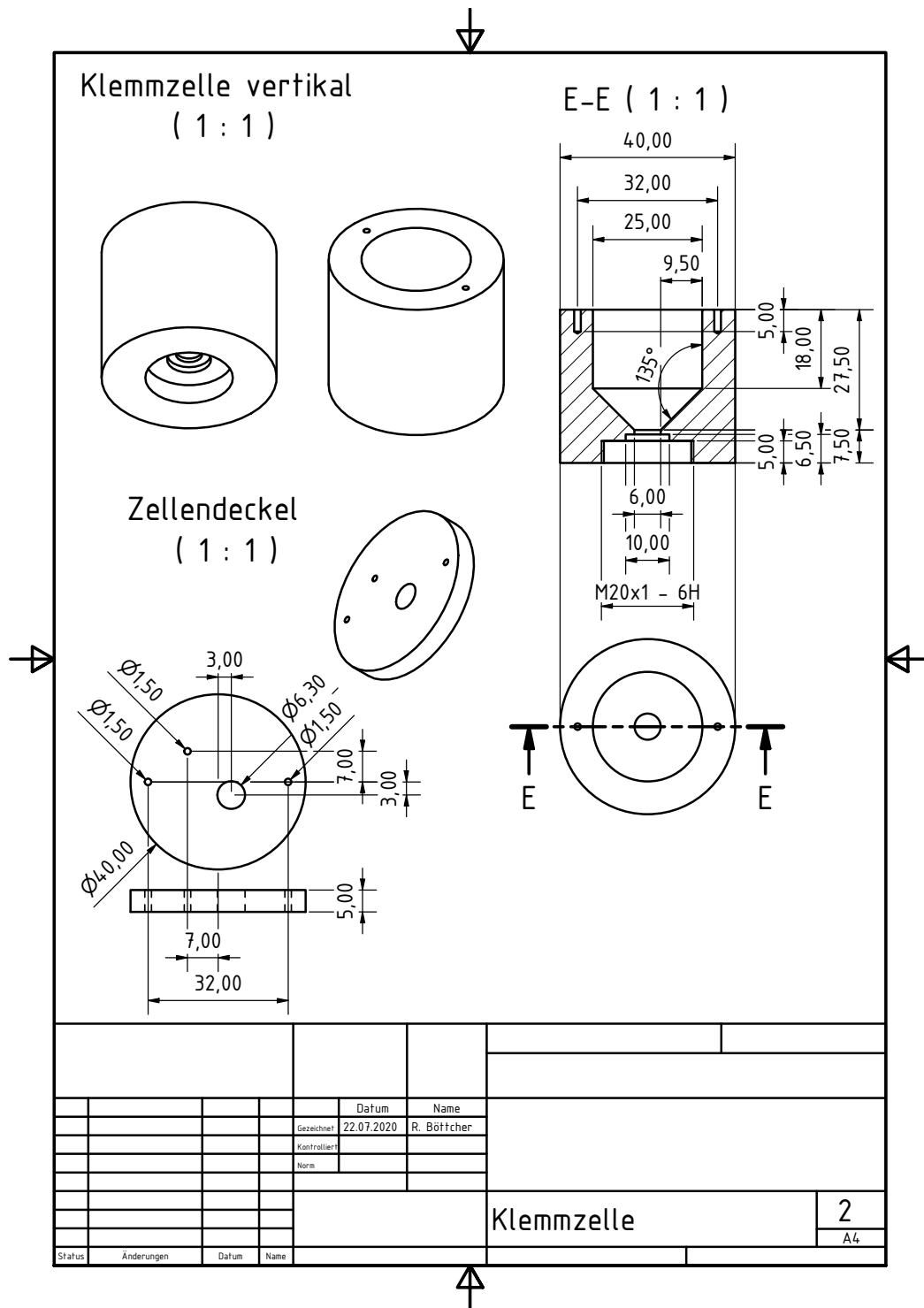


Abbildung A2: Technische Zeichnung der zur Abscheidung verwendeten Teflonzelle – Anklempen der AE von unten.

Kapitel III: Referenzelektroden

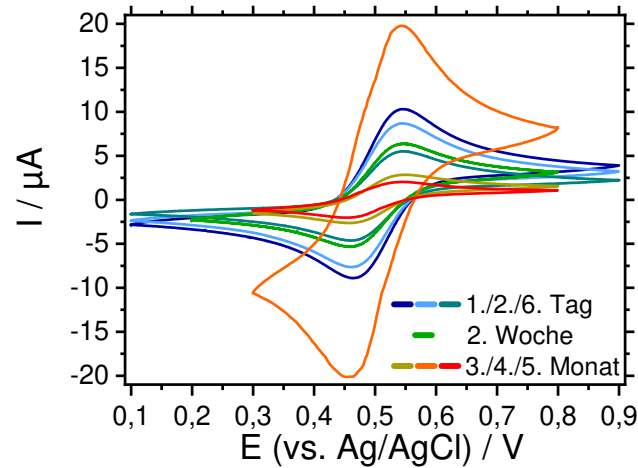


Abbildung A3: Zyklovoltammogramme von $2,5 \text{ mol l}^{-1}$ fc in [BMP][TFSI]. AE/CE: Pt, RE: Ag/AgCl, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Die unterschiedlichen Ströme in der Abbildung kommen durch unterschiedliche Eintauchtiefen des zu Anfang noch verwendeten Platindrahtes zustande.

Kapitel IV: Elektrochemische Abscheidung von Silicium

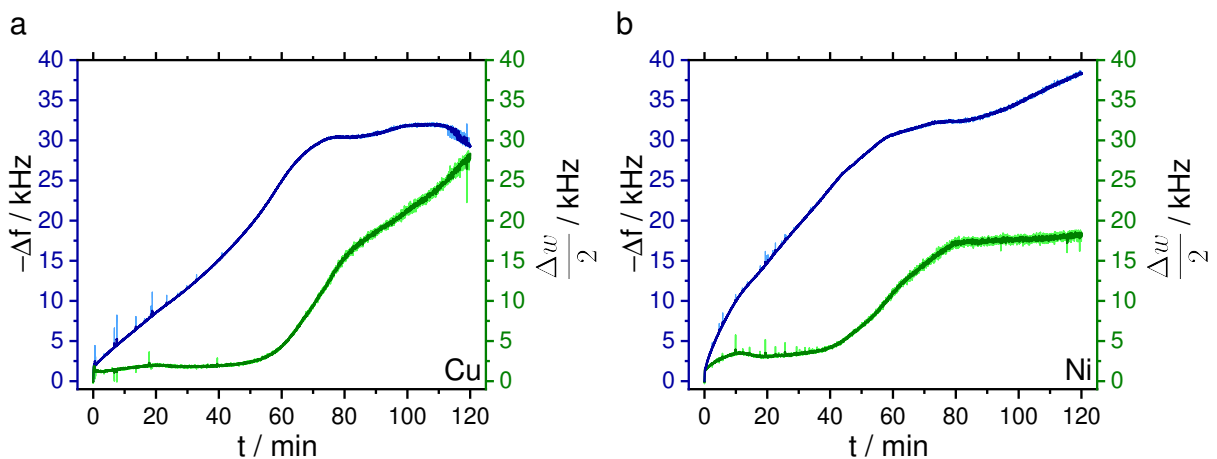


Abbildung A4: Änderung der Frequenz (blau) und Dämpfung (grün) als Funktion der Zeit während der Abscheidung von Silicium ($E = -1,64 \text{ V}$) auf Kupfer (a) und Nickel (b). Elektrolyt: $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ SiCl_4 in [BMP][TFSI].

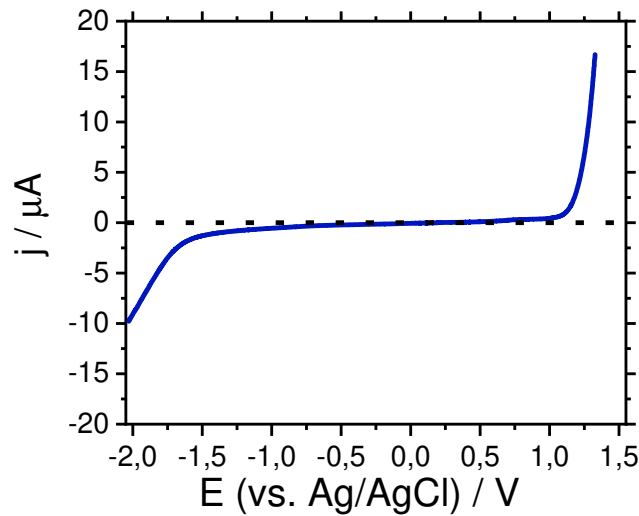


Abbildung A5: Vermessung des elektrochemischen Fensters von $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ TBACl in Propylencarbonat (AE: Pt, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$).

Im kathodischen Bereich erkennt man ab $-0,2 \text{ V}$ einen leichten Stromfluss, welcher ab $-1,6 \text{ V}$ stark ansteigt. Dieses Potential kann als kathodische Grenze definiert werden. Im Anodischen kann der Stromfluss ab $1,1 \text{ V}$ sowohl der Oxidation von Chlorid als auch des Lösungsmittels zugeordnet werden und stellt damit die anodische Grenze des elektrochemischen Stabilitätsfensters dar.

Kapitel V: XPS-Charakterisierung

Quantitative Analyse der Schichten aus [BMP][TFSI] und Sulfolan

Im Folgenden sind jeweils die Übersichtsspektren je für die Proben auf Nickel und Glaskohlenstoff, die Si2p-Kernspektren nach dem Sputtern für alle Substrate und die quantitativen Auswertungen der XPS-Analysen angegeben. In den Abbildungen sind die experimentellen Daten durch Kreise markiert, der jeweilige Fit in blau sowie die $2p_{3/2}$ -Komponenten in durchgezogenen und die $2p_{1/2}$ -Komponenten in gestrichelten Linien. Zur besseren Übersicht wurden in den Tabellen einzelne Signale, die als zusammengehörig angesehen werden, zusammengefasst. Für diese wird ein Bindungsenergieintervall in Abhängigkeit der Spektren angegeben. Die Summen können aufgrund des Rundens der Ergebnisse leicht von 100% abweichen. Die Signale für die Kernniveaus $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ wurden ebenfalls zusammengenommen ($\frac{2p_{1/2}+2p_{3/2}}{2}$).

Die in Kapitel 4.4.2 diskutierte hohe Kohlenstoffkontaminierung der Probe aus Sulfolan auf Glaskohlenstoff überlagerte alle weiteren Signale, sodass im Übersichtsspektrum lediglich ein starker Kohlenstoffpeak zu sehen war. Aus diesem Grund ist das Spektrum vor dem Sputtern hier nicht gezeigt.

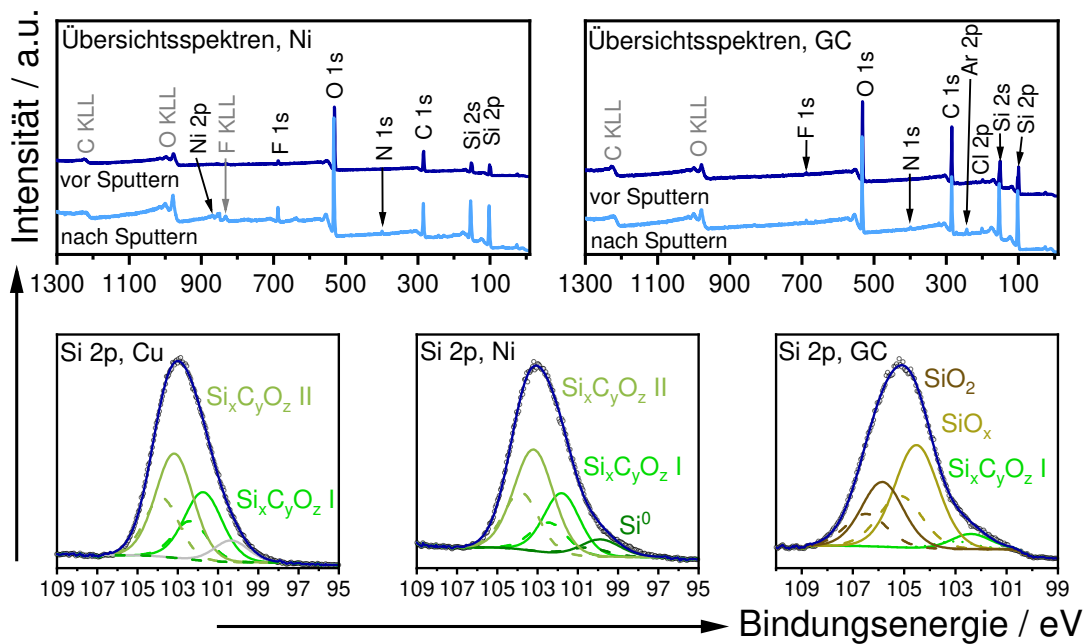


Abbildung A6: Übersichtsspektren der Siliciumkompositschichten aus $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ in $[\text{BMP}][\text{TFSI}]$ auf Nickel (oben links) und Glaskohlenstoff (oben rechts) vor und nach dem Sputtern. Die Si2p-Kernspektren nach dem Sputtern sind jeweils unten links (Cu), unten mittig (Ni) und unten rechts (GC) dargestellt. Die Abscheidungspotentiale betragen $-1,64 \text{ V}$ (Cu, Ni) und $-1,8 \text{ V}$ (GC). Bei der Zuordnung in den Si2p-Kernspektren gilt I: $y = z$, II: $y < z$ und III: $y > z$.

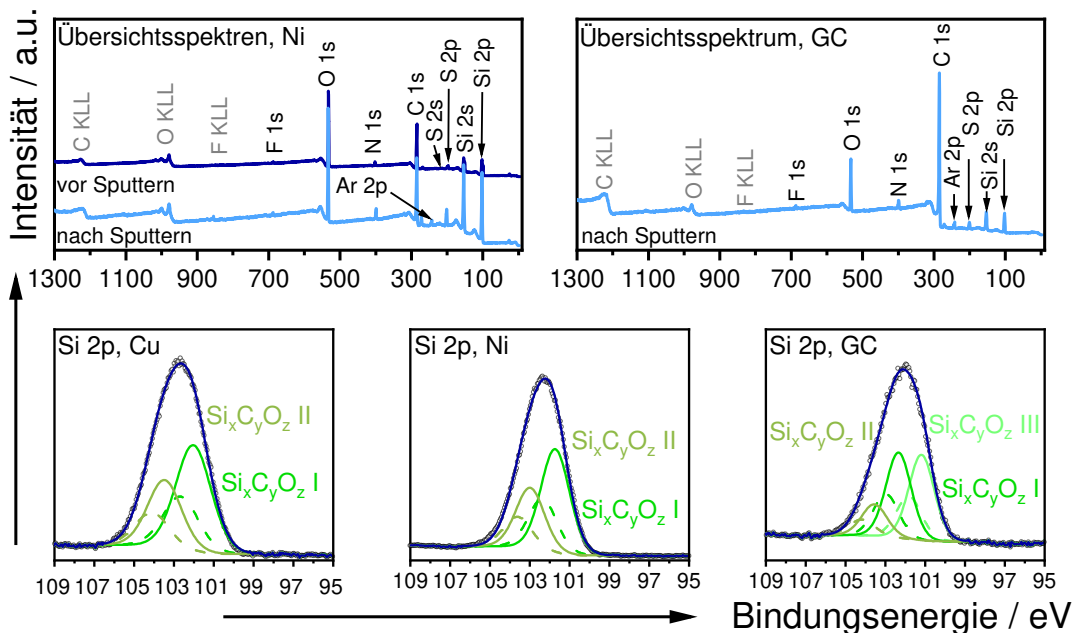


Abbildung A7: Übersichtsspektren der elektrochemisch abgeschiedenen Siliciumkompositschichten aus $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ in Sulfolan auf Nickel vor und nach dem Sputtern (oben links) und Glaskohlenstoff (oben rechts) nach dem Sputtern. Darunter sind die Si2p-Kernspektren nach dem Sputtern auf Kupfer (links), Nickel (mittig) und Glaskohlenstoff (rechts) dargestellt. Die Abscheidungspotentiale betragen je $-1,5 \text{ V}$. Bei der Zuordnung in den Si2p-Kernspektren gilt I: $y = z$, II: $y < z$ und III: $y > z$.

Tabelle A1: Quantitative XPS-Analyse der Kompositschichten abgeschieden aus [BMP][TFSl] vor und nach dem Sputtern. Die Menge ist jeweils in at.% angegeben.

Element	BE / eV	Kupfer		Nickel		Glaskohlenstoff	
		vor Sput.	nach Sput.	vor Sput.	nach Sput.	vor Sput.	nach Sput.
Si2p	97,5 - 100,3		1,6*	0,3*			
	99,7 - 100,3	14,5		7,5	5,2	18,5	
	100,9			14,9			
	102,0 - 102,7	7,3	21,0		17,0		3,0
	103,1 - 103,5	29,8	32,1	23,2	30,8	10,7	
	104,8						22,4
	106,1						13,4
C1s	281,2				0,7		
	282,8 - 283,5	2,1		3,3	1,9	1,1	
	284,8	14,1	14,3	16,9	10,4	19,0	2,7
	285,4 - 285,9				6,2	16,0	
	286,3 - 286,9	7,0		7,7		7,7	5,1
	287,6 - 287,8				0,8		18,0
	288,8						9,5
O1s	529,7				0,8		
	530,3 - 530,6			8,0		1,3	
	531,4	6,8					
	531,6 - 531,9		6,7		3,3	5,4	
	532,1 - 532,8	17,6		17,3		18,8	1,6
	533,3 - 533,4		22,0		19,1		
	534,2 536,0						2,8 17,6
N1s	398,9 - 399,2		0,5		0,9		
	401,9						0,4
Cl2p	199,6					0,8	
	204,0						0,8
F1s	685,1			0,1	0,1		
	687,1 - 687,8		0,7	0,6	1,9	0,6	
	688,1 - 688,5	0,5		0,3			
	690,0						0,6
Ar2p	244,7						2,1
Substrat		0,4	1,0		1,0		

*Für den bestmöglichen Fit musste eine zusätzliche Komponente eingefügt werden.

Tabelle A2: Quantitative XPS-Analyse der Kompositsschichten abgeschieden aus Sulfolan vor und nach dem Sputtern. Die Menge ist jeweils in at.% angegeben.

Element	BE / eV	Kupfer		Nickel		Glaskohlenstoff	
		vor Sput.	nach Sput.	vor Sput.	nach Sput.	vor Sput.	nach Sput.
Si2p	96,4	2,5*					
	99,4 - 99,9	24,4		15,0			
	101,7 - 102,5	15,3	31,4	17,2	35,3	0,3	11,2
	102,9 - 103,8		19,0	10,9	20,8	0,1	10,2
	104,2 - 104,5						3,4
C1s	282,3	5,2					
	284,8	20,7	10,9	24,7	14,9	72,2	46,0
	285,9 - 286,3		8,6	6,2	5,7	20,3	14,4
	286,7 - 287,3	6,0	3,0		3,0		
O1s	529,0	1,2					
	531,1	4,4					
	532,4			21,1		0,3	
	532,8 - 533,3	15,8	10,3		10,6		5,5
	533,8 - 534,3		5,2		2,1		1,8
N1s	397,8			0,1			
	398,8 - 399,3			0,2	1,2	0,6	1,5
	400,0 - 400,1				0,5		0,6
	400,9	0,3					
	402,1 - 402,2			1,1		2,6	
S2s	227,7	0,8					
Cl2p	197,9 -198,0			2,0			0,1
	199,6	0,6					
	200,8 - 201,3			1,1	5,0	1,7	3,1
	201,9		1,0				
F1s	686,9 - 687,6			0,3	0,2	0,3	0,3
	688,1 - 689,0			0,2	0,1	1,5	0,1
Ar2p	243,2 - 244,2		1,4		0,6		1,9
Substrat		3,0	9,3		0,1		

*Für den bestmöglichen Fit musste eine zusätzliche Komponente eingefügt werden.

XPS-Analyse der Kompositschichten aus Propylencarbonat

Die Übersichtsspektren der Schichten aus Propylencarbonat (Abb. A8) zeigen für beide Substrate die Anwesenheit aller im Elektrolyten vorhandenen Elemente in ähnlichen Mengen. Die Signale für Stickstoff und Chlor sind dem Leitsalz TBACl und dem Präkursor SiCl_4 zuzuordnen. Das Fluorsignal stammt wahrscheinlich von Verunreinigungen im Elektrolyten (TBACl, Reinheit $\geq 97\%$). Die genaue Zuordnung der einzelnen Komponenten befindet sich in Tabelle A3. Silicium

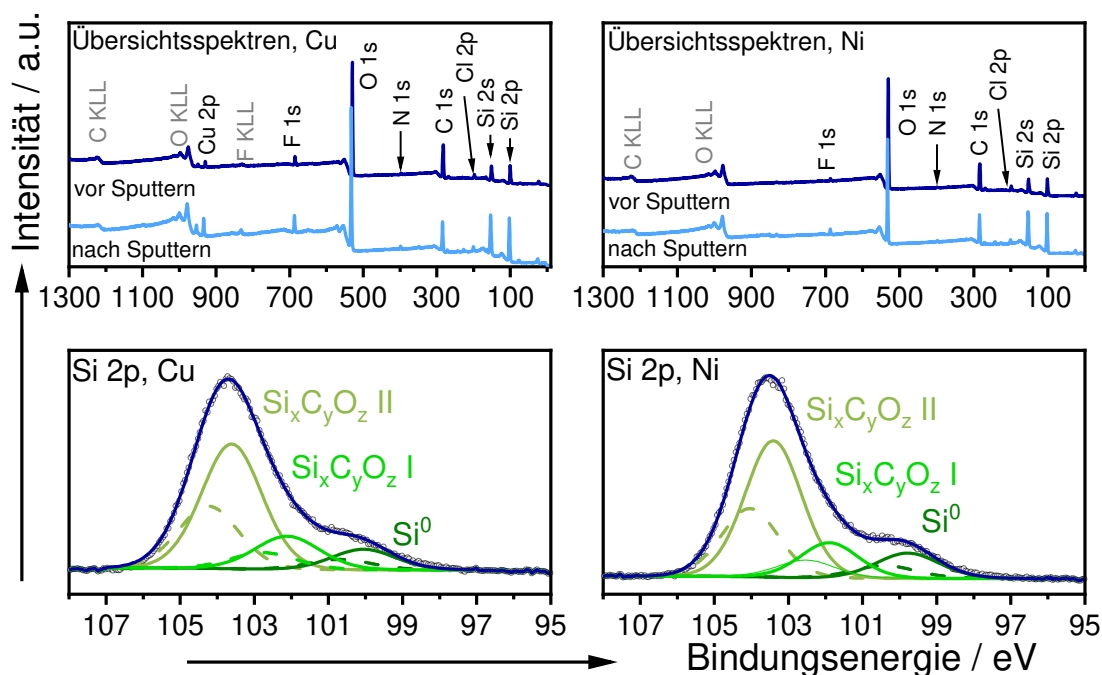


Abbildung A8: Übersichtsspektren der Siliciumkompositschichten aus $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$ in Propylencarbonat ($E = -1,5 \text{ V}$) auf Kupfer (oben links) und Nickel (oben rechts) vor und nach dem Sputtern. Die Si2p-Kernspektren vor dem Sputtern sind jeweils unten links (Cu) und unten rechts (Ni) dargestellt. Bei der Zuordnung in den Si2p-Kernspektren gilt I: $y = z$, II: $y < z$ und III: $y > z$.

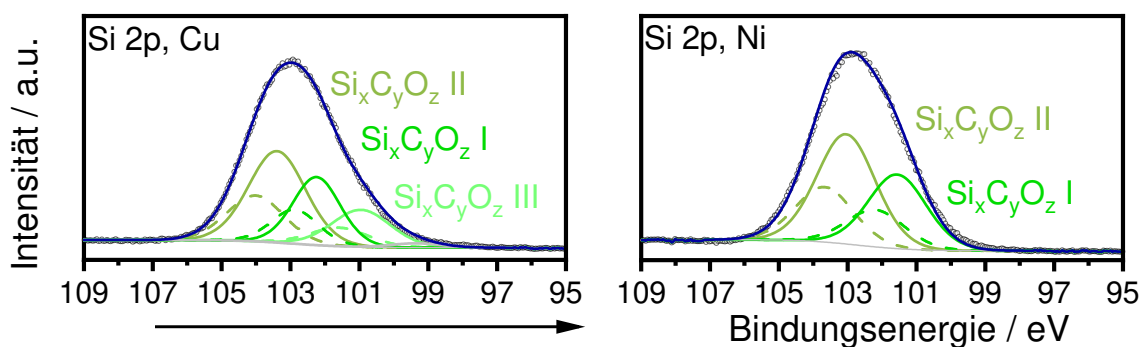


Abbildung A9: Si2p-Kernspektren der Siliciumkomposite aus PC auf Kupfer (links) und Nickel (rechts) nach dem Sputtern. Bei der Zuordnung in den Si2p-Kernspektren gilt I: $y = z$, II: $y < z$ und III: $y > z$.

Tabelle A3: Quantitative XPS-Analyse der aus Propylencarbonat abgeschiedenen Kompositschichten vor und nach dem Sputtern. Die Menge ist jeweils in at.% angegeben.

Element	BE / eV	Kupfer		Nickel		Komponente
		vor Sput.	nach Sput.	vor Sput.	nach Sput.	
	99,3		0,4*			
Si2p _{3/2} **	99,8 - 100,6	3,8		5,0		Si ⁰
	101,0		10,8			Si _x C _y O _z (y > z)
	101,6 - 102,2	6,4	16,1	6,4	22,3	Si _x C _y O _z (y = z)
	103,0 - 103,6	22,4	25,9	24,5	33,0	Si _x C _y O _z (y ≪ z)
C1s	282,5 - 282,7	2,8		1,5	1,0	Si-C (Si _x C _y O _z)
	284,8	18,6	16,7	17,0	16,7	C-C (PC)
	286,5 - 287,1	9,1		8,6	1,3	C-O-C (Si _x C _y O _z , PC)
	288,3 - 288,9	0,4		0,5		O-C=O (PC)
O1s	529,8 - 530,8	4,2		8,5		M-O (Metalloxid)
	531,4 - 531,7	19,7	4,9		1,6	C-O (Si _x C _y O _z , PC)
	532,2 - 533,1	8,2	20,5	25,8	21,1	C-O-C, C=O (PC)
	535,2				0,4	O-F _x (aus Zersetzung)
N1s	398,8 - 399,3	0,6	0,8		0,5	(TBACl)
Cl2p	200,3 - 201,2	1,2	1,1	1,5	0,9	(TBACl, SiCl ₄)
F1s	685,2 - 685,7	0,2	0,4			(Verunreinigungen)
	686,7 - 687,3	0,7	1,1	0,7	1,0	(Verunreinigungen)
	687,8 - 688,1	0,7	0,6			(Verunreinigungen)
	688,8	0,1				(Verunreinigungen)
Substrat		0,9	0,9		0,1	

*Für den bestmöglichen Fit musste eine zusätzliche Komponente eingefügt werden.

**Da die Zuordnung der einzelnen Siliciumkomponenten über die Bindungsenergie des 2p_{3/2}-Orbitals von Si erfolgt, sind zur besseren Übersicht dessen Werte hier angegeben. Die Menge in at.% bezieht sich dennoch auf die Summe aus den 2p_{3/2}- und 2p_{1/2}-Orbitalen.

(Abb. A8 unten) kommt hauptsächlich als Sauerstoffverbindung mit nur wenig Kohlenstoffanteil (Si_xC_yO_z mit y ≪ z) vor. Die Bindungsenergien für die 2p_{3/2}-Komponenten liegen nämlich fast an der für SiO₂ [171]. Ein geringer Anteil von jeweils 6,4 at.% passt von den Bindungsenergiepositionen her auch zu Si_xC_yO_z-Spezies mit y ≈ z. Für elementares Silicium liegen die Bindungsenergien der 2p_{3/2}-Komponenten (Cu – 100,2 eV, Ni – 99,9 eV) fast schon zu hoch, sodass eine höhere Oxidationsstufe (Si_xC_yO_z mit y > z) nicht ausgeschlossen werden kann. Außerdem sind die Mengen mit 3,8 at.% (Cu) und 5,0 at.% (Ni) so klein, dass ein Einsatz als hochkapazitive Anoden in LIBs nicht möglich ist. Nach dem Sputtern steigt der Siliciumanteil auf über 50 at.%, vergleichbar mit denen aus [BMP][TFSI] und Sulfolan, an.

Die XPS-Analysen bestätigen die Annahmen der elektrochemischen Untersuchungen, dass die Zersetzung des Elektrolyten die Abscheidung von Silicium stark beeinträchtigt. Eine Steigerung des elementaren Siliciumanteils ist dadurch kaum möglich, weshalb aus diesem Lösungsmittel keine weiteren Abscheidungen durchgeführt wurden.

Kapitel VI: Morphologische Charakterisierung der Schichten aus Propylencarbonat

Wie bei den XPS-Analysen wird hier kurz auf die Proben aus Propylencarbonat eingegangen. Die Abscheidungen sind im Vergleich zu denen aus der IL und SL sehr dünn. Eine genaue Bestimmung der Schichtdicke war nicht möglich. Auf Kupfer (Abb. A10a, b) sind sehr feinkörnige Strukturen im Bereich von 300 – 580 nm zu erkennen. Kleinere, homogen über die Probe verteilte Risse und Unebenheiten deuten auf eine brüchige Schicht hin.

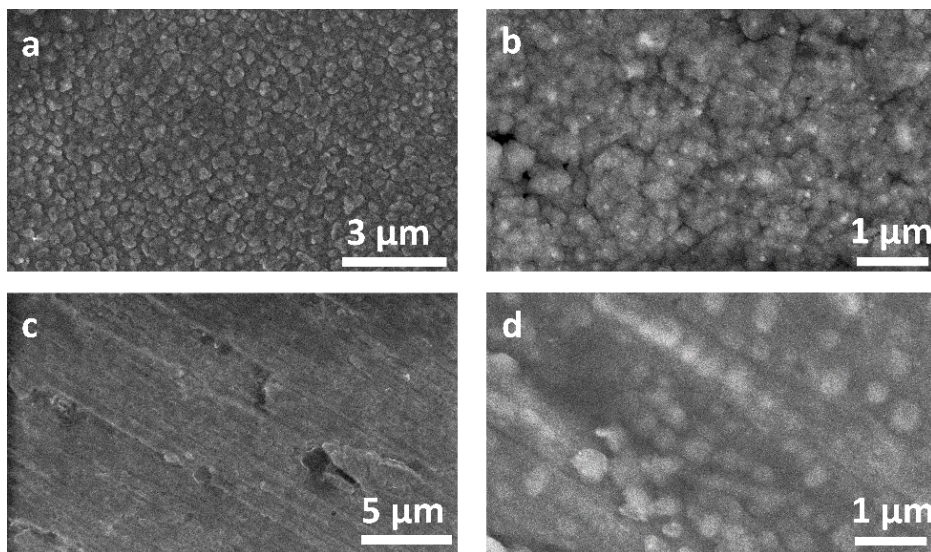


Abbildung A10: REM-Aufnahmen der Abscheidungen aus Propylencarbonat ($E = -1,5 \text{ V}$, $t = 2 \text{ h}$) auf Kupfer (a, b) und Nickel (c, d).

Die Risse in der Schicht sind bei der Probe auf Nickel größer (Abb. A10c, d) und der Form nach vermutlich auf hohe innere Spannungen zurückzuführen. Bei hohen Vergrößerungen (Abb. A10d) werden kugelförmige Objekte mit einem Durchmesser von 260 – 470 nm sichtbar. Verglichen mit den anderen Elektrolyten (Kap. 4.5) sind diese Schichten selbst nach zwei Stunden Abscheidung recht glatt. Das hängt vermutlich mit der geringeren Effektivität der Abscheidung aufgrund der starken Zersetzung des Elektrolyten zusammen. Aus diesem Grund wird ihre Charakterisierung in Lithium-Ionen-Batterien nicht weiter verfolgt.

Kapitel VII: Recycling von [BMP][TFSI]

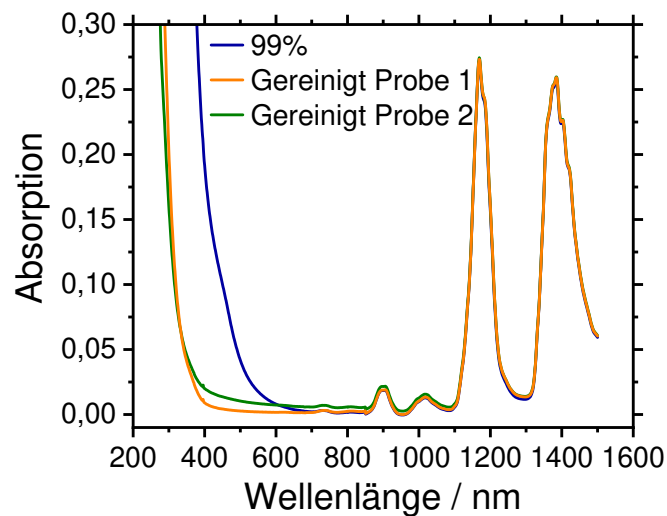


Abbildung A11: UV-Vis Spektren der neuen ionischen Flüssigkeit von IoLiTec (blau) und der aufgearbeiteten Elektrolyte.

Kapitel VIII: Elektrochemische Charakterisierung der Kompositschichten in LIBs

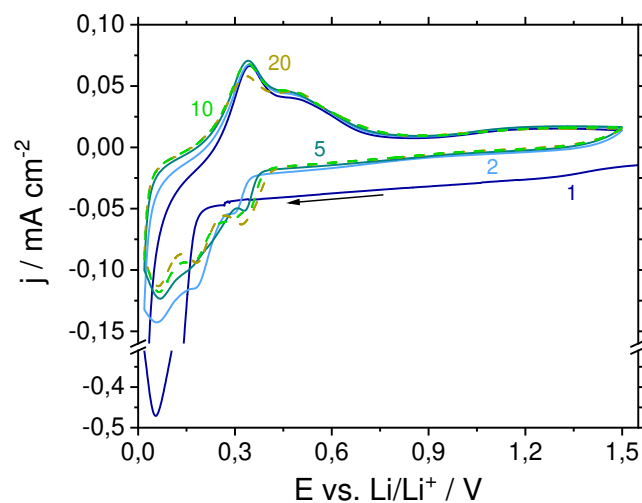


Abbildung A12: Zyklovoltammogramm aus der Messreihe der Kompositschichten aus [BMP][TFSI] auf Kupferfolie ($E = -1,64$ V) – aufgenommen in $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ LiPF}_6$ in EC:DMC (1:1, v/v) mit 10 vol.% FEC ($\nu = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$).

Jeweils eine der Langzeitzyklisierungen der Proben Cu-IL, Ni-IL und Ni-SL brachen nach ungefähr 180 Zyklen vorzeitig ab. Ein Grund dafür könnte ein Kurzschluss sein. Daher sind in Tabelle A4

nochmal alle Berechnungen für jeweils drei Proben pro Testreihe bis zu einer Zyklenzahl von 150 aufgeführt. Verglichen mit den im Haupttext genannten Werten (Tab. 4.3) ergeben sich nur sehr kleine Abweichungen, was auch aus Abbildung A14 ersichtlich wird. Die allgemeinen Aussagen bezüglich des hohen irreversiblen Kapazitätsverlusts im ersten Zyklus, der Stabilisierung bei höheren Stromstärken und die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung bzw. Masse der einzelnen Proben bleiben dadurch unverändert bestehen.

Tabelle A4: Irreversibler Kapazitätsverlust im ersten Zyklus, mittlerer reversibler Kapazitätsverlust pro Zyklus sowie Kapazitätserhaltung der Kompositanoden nach der Zyklisierung in Prozent [%]. Die Werte beziehen sich jeweils auf den **Durchschnitt von drei Proben**.

Probe	irrev. Verlust 1. Zyklus	rev. Verlust Zyklen 1-9	rev. Verlust Zyklen 10-49	rev. Verlust Zyklen 50-150	Kapazitätserhaltung nach 150 Zyklen
Cu-IL	58,7	0,954	0,151	0,069	77,9
Cu-SL	71,6	1,692	0,287	0,091	64,6
Ni-IL	63,6	1,744	0,275	0,085	62,1
Ni-SL	73,9	2,594	0,335	0,099	44,0
pCu-IL	68,5	1,649	0,105	0,067	74,2
pCu-SL	58,4	0,323	-0,060	0,021	97,7

Die Genauigkeit der angegebenen Werte ergibt sich aus der Auflösung des Potentiostaten bzw. Batteriezyklierers und der aufgeprägten Ströme. Die Unsicherheit ($u_{\Delta C}$) der Kapazitätsabnahme pro Zyklus (ΔC) errechnet sich aus den Unsicherheiten der einzelnen Messwerte.

$$\Delta C = C_{N-1} - C_N \quad (\text{A1})$$

Dabei steht N für die Anzahl der Lade-/Entladezyklen. Diese Messwerte sind mit den Unsicherheiten u_{C_N} und $u_{C_{N-1}}$ behaftet. Nach der Fehlerfortpflanzung ergibt sich daraus für $u_{\Delta C}$ Gleichung A2.

$$u_{\Delta C} = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta C}{\partial C_{N-1}} \cdot u_{C_{N-1}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial C_N} \cdot u_{C_N}\right)^2} = \sqrt{(u_{C_{N-1}})^2 + (-u_{C_N})^2} \quad (\text{A2})$$

Da die Unsicherheiten auf der Auflösung der verwendeten Geräte beruhen und sich während der Zyklisierung nicht ändern, gilt $u_{C_N} = u_{C_{N-1}}$. Gleichung A2 vereinfacht sich dadurch zu:

$$u_{\Delta C} = \sqrt{2u_{C_N}^2} = \sqrt{2}u_{C_N} \quad (\text{A3})$$

Die Auflösung des BioLogic-Systems beträgt 0,76 nA, was bei einem aufgeprägten Strom von mindestens 3 μA einer Unsicherheit von $3,6 \cdot 10^{-4} \mu\text{A}$ entspricht. Analog ergibt sich für das BasyTec-System mit einer Auflösung von 50 nA und einem Zyklierstrom von mindestens 45 μA eine Unsicherheit von $1,6 \cdot 10^{-3} \mu\text{A}$. Für die Prozentangaben in den Tabellen 4.3 und A4 ergibt sich damit eine Genauigkeit von 0,002 %.

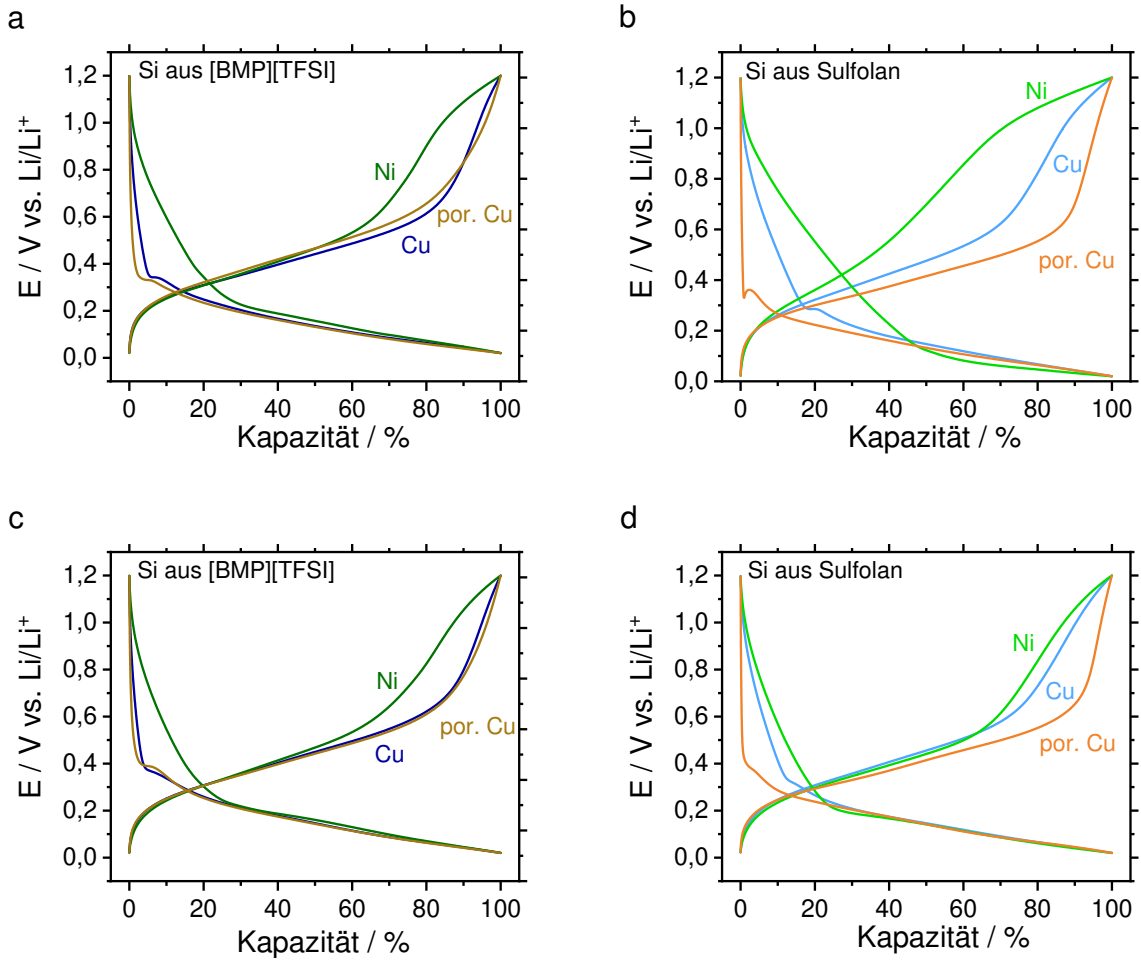


Abbildung A13: Auf die Kapazität normalisierte Potentialprofile der galvanostatischen Zyklierung repräsentativ ausgewählter Siliciumkompositschichten nach jeweils 10 (a, b) und 50 (c, d) Zyklen ($j = 0,36 \text{ A g}^{-1}$).

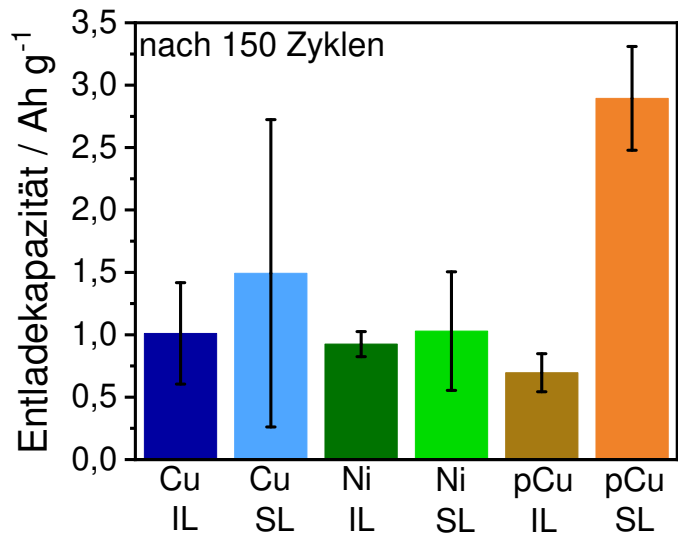


Abbildung A14: Mittlere Entladekapazitäten der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten nach 150 Lade-/Entladezyklen – Durchschnitt aus je drei Proben.

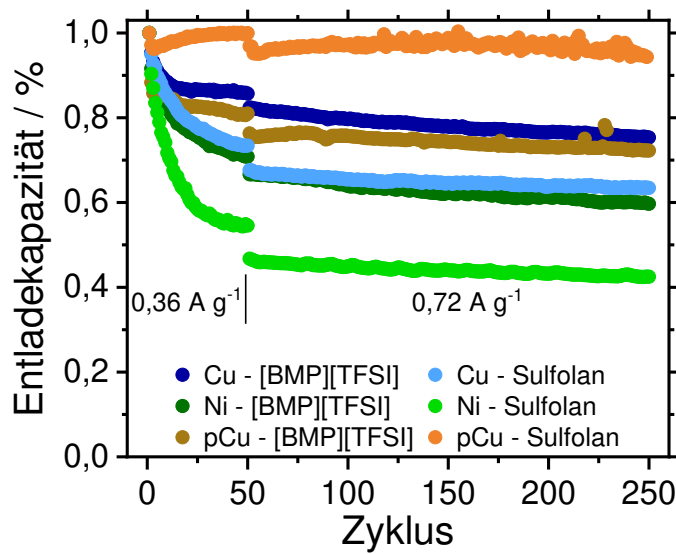


Abbildung A15: Normalisierte Entladekapazitäten der Elektroden bezogen auf die Zyklenanzahl – Durchschnitt aus je drei Proben.

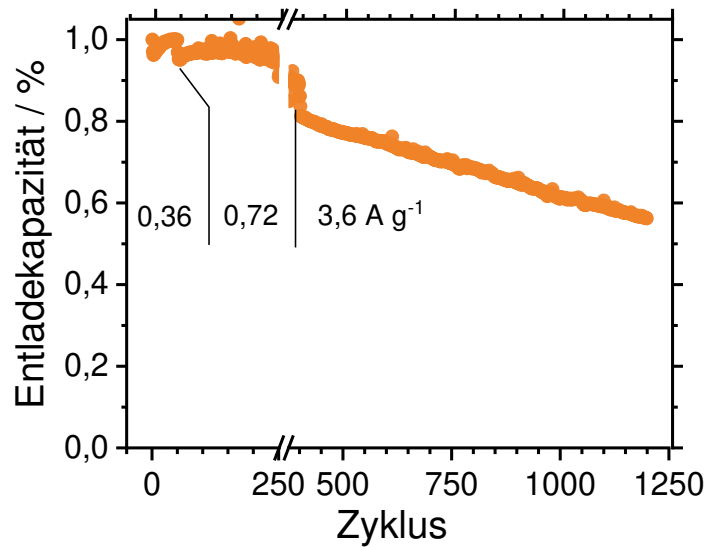


Abbildung A16: Normalisierte Entladekapazitäten der Kompositschichten pCu-SL – Durchschnitt aus drei Proben.

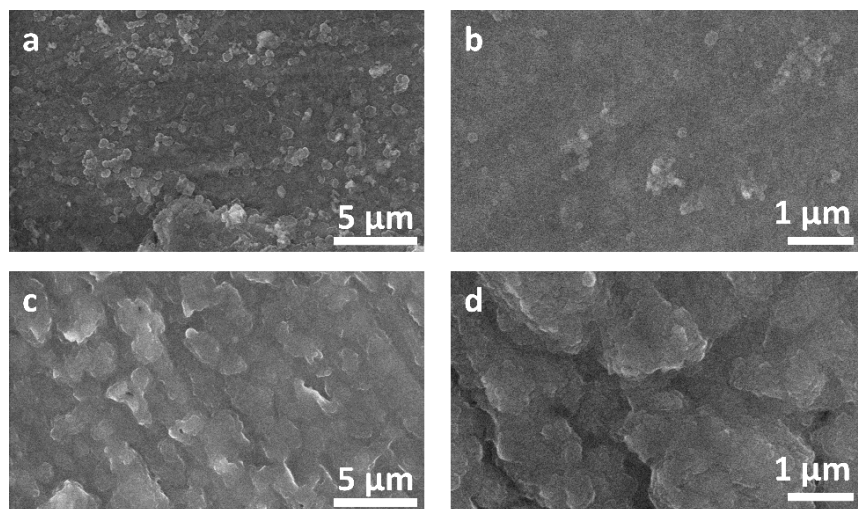


Abbildung A17: REM-Aufnahmen der Kompositschicht auf Nickelfolie ([BMP][TFSI], $Q = 1 \text{ C cm}^{-2}$, $E = -1,64 \text{ V}$) vor (a, b) und nach (c, d) der Zyklierung.

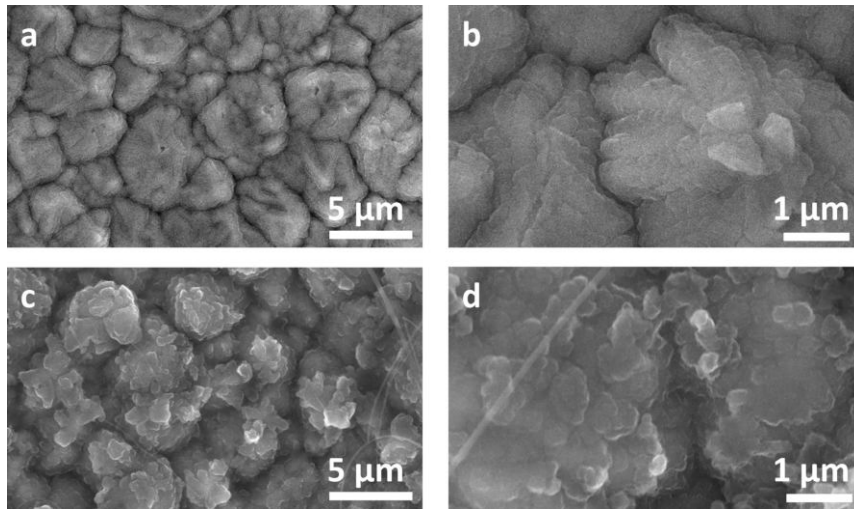


Abbildung A18: REM-Aufnahmen der Siliciumkompositschicht auf Kupferfolie (SL, $Q = 1 \text{ C cm}^{-2}$, $E = -1,5 \text{ V}$) vor (a, b) und nach (c, d) der Zyklisierung.

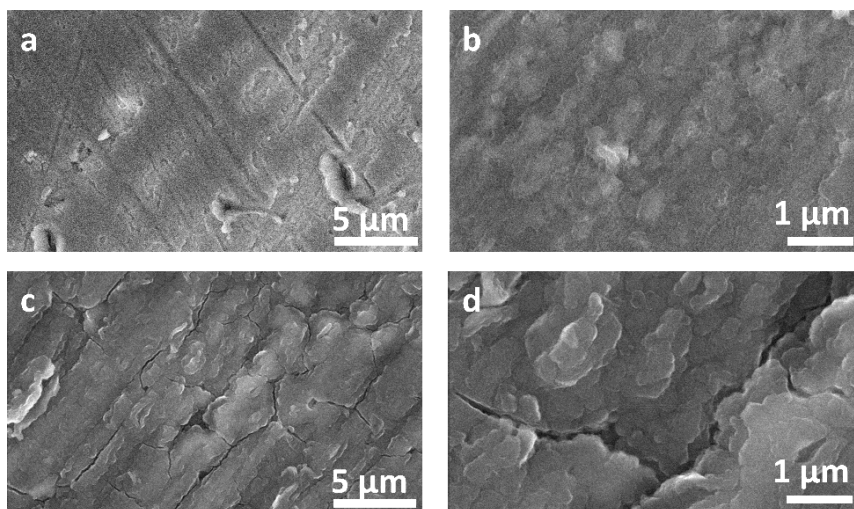


Abbildung A19: REM-Aufnahmen der Kompositschicht auf Nickelfolie (SL, $Q = 1 \text{ C cm}^{-2}$, $E = -1,5 \text{ V}$) vor (a, b) und nach (c, d) der Zyklisierung.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zellkapazität (a) und spezifische Energie (b) einer simulierten LIB in Abhängigkeit der Anodenkapazität (in Anlehnung an [15]). LR-NMC steht für <i>Lithiumreiche</i> -NMC Kathoden, deren Potential von der genauen Zusammensetzung abhängt – hier im Mittel 3,4 V nach Ref. [15].	2
2.1	Schematische Darstellung wachsender Diffusionsfelder mit Überlappung. Die Pfeile geben die Richtung der Ionendiffusion während des Wachstums zu den einzelnen Nuklei an (in Anlehnung an [59]).	10
2.2	Schematische Darstellung (Draufsicht) halbkugelförmiger Keime (Punkte) und deren zylindrischer Diffusionsfelder (Kreise) a) mit und b) ohne Überlappung (in Anlehnung an [59]).	11
2.3	Typischer Verlauf eines Strom-Transienten bei Keimbildungsexperimenten mit Doppelschichtaufladung (1), Stromanstieg aufgrund von Oberflächenvergrößerung (2) und Übergang in den Diffusionsbereich (3).	13
2.4	Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie und des Lade-/Entladeprozesses.	17
2.5	HOMO-LUMO Schema für die Elektroden und den Elektrolyten einer Lithium-Ionen-Batterie bei Leerlaufspannung (in Anlehnung an [14]).	18
2.6	Schematische Darstellung der morphologischen Änderungen in verschiedenen strukturierten Siliciumanoden während der Zyklisierung: a) dünner Siliciumfilm, b) Siliciumpartikel (in Anlehnung an [109]).	23
2.7	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Siliciumnanodrähten (a) und Siliciumnanoröhren (b). Bild eines <i>Yolk-Shell</i> -Partikels (c) mit Siliciumkern in der Mitte und Kohlenstoffhülle, aufgenommen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (jeweils entnommen aus [116], [111], [115]).	23
2.8	Geschätzte Kapazität eines Komposits mit verschiedenen Siliciumgehalten als Funktion des Lithiumanteils in Li_xSi . a) Nicht lithiierbare Matrix und b) lithiierbare SiCO-Matrix mit einer Kapazität von 250 mAh g^{-1} (in Anlehnung an [12]).	25
3.1	Fotografien der vor Ort hergestellten Ag/AgCl-Referenzelektroden. Einzelteile (a) und zusammengebaute Elektrode (b) im Aufbewahrungsgefäß ohne Elektrolyt.	28
3.2	Fotografien der porösen Kupferelektrode vor der Beschichtung mit Silicium a) gesamte Elektrode und b) vergrößerte Darstellung des porösen Kupfers.	30
3.3	Zyklovoltammogramm eines reversiblen Ein-Elektronensystems. Der Pfeil gibt die Scanrichtung an.	31

3.4	Zyklovoltammogramme eines reversiblen Drei-Elektronensystems: a) Die Reduktionspotentiale der einzelnen Schritte liegen je 300 mV auseinander, b) ΔE_0 unterscheidet sich nur um je 100 mV, c) wie b) nur mit 50-fach geringerer Vorschubgeschwindigkeit und d) $\Delta E = 0$	33
3.5	Schematische Darstellung des Aufbaus für die Messungen mit der Quarzkristallmikrowaage.	34
3.6	Schematische Darstellung des Quarzkristalls und dessen Resonanzsignal a) ohne Schicht, b) mit glatter Schicht und c) mit rauer Schicht.	36
3.7	Säule zur Reinigung und Filtration von ILs.	38
4.1	Kalibrierung der Ag/AgCl-Referenzelektroden in 2,5 bzw. 5 mmol l ⁻¹ fc in a) [BMP][TFSI], b) Propylencarbonat und c) Sulfolan (AE, CE = Pt).	44
4.2	Ergebnisse der Voltammetrie in [BMP][TFSI] bei unterschiedlichen Bedingungen. a) CV, 0,1 mol l ⁻¹ SiCl ₄ , b) LSVs ohne (graue Kurve) und mit 50 mmol l ⁻¹ SiCl ₄ und c) Abhängigkeit der Strommaxima über \sqrt{v} für 50 und 100 mmol l ⁻¹ SiCl ₄	46
4.3	Strom-Transienten der Siliciumabscheidung bei verschiedenen Überspannungen mit a) 50 mmol l ⁻¹ SiCl ₄ und b) 100 mmol l ⁻¹ SiCl ₄ in der Lösung.	47
4.4	Experimentelle Daten (blau), gefitteter Strom-Transient (orange, modifizierte Gl. 4.2.2), extrahierter und extrapolierter Adsorptions- (grün, Gl. 4.2.8) und Nukleationsstrom (türkis, zweiter Term Gl. 4.2.2).	49
4.5	Strom-Transienten nach Abzug des Adsorptionsstromes bei verschiedenen Überspannungen in a) 50 mmol l ⁻¹ SiCl ₄ und b) 100 mmol l ⁻¹ SiCl ₄ in [BMP][TFSI].	49
4.6	a) Abhängigkeit von A und N_0 vom Potential. b) REM Aufnahme von bei $E = -1,975$ V abgeschiedenen Siliciumkristalliten ($c = 100$ mmol l ⁻¹ , $t = 100$ s).	50
4.7	Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Daten bei verschiedenen η nach dimensionsloser Analyse (Gl. 2.2.14 & 2.2.16, Kap. 2.2) bei. Die Werte für α sind 0,13 (blaue Kurve), 0,07 (grüne Kurve) und 0,06 (orangene Kurve).	50
4.8	Linear Sweep Voltammetrie mit parallel durchgeführter QCM Messung auf Kupfer (a, b) und Nickel (c, d) in [BMP][TFSI] mit 0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ ($v = 10$ mV s ⁻¹). Die Einfügungen in a und c zeigen je eine vergrößerte Darstellung des Stromverlaufs der reinen IL und die in b und d eine vergrößerte Darstellung von Δf	52
4.9	Änderung der Frequenz (blau) und der Dämpfung (grün) von Quarzkristallresonatoren mit Kupfer- (a) und Nickelkontakten (b) als Funktion der geflossenen Ladung. Die Experimente wurden in 0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ in [BMP][TFSI] bei $E = -1,5$ V durchgeführt.	53
4.10	Frequenz (blau) und Dämpfung (grün) der QCM über die geflossene Ladung während der Abscheidung ($E = -1,64$ V) von Silicium auf Kupfer (a) und Nickel (b). Elektrolyt: 0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ in [BMP][TFSI].	54

4.11	Strom-Transienten der Abscheidung von Silicium aus 0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ in [BMP][TFSI] auf Kupfer, Nickel (E = -1,64 V) und Glaskohlenstoff (E = -1,8 V).	55
4.12	a) Linear Sweep Voltammogramme mit und ohne 0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ in 0,1 M TBACl in PC (ν = 10 mV s ⁻¹). b) Strom-Transienten der potentiostatischen Abscheidung von Silicium.	56
4.13	Linear Sweep Voltammetrie von 0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ in Sulfolan mit 0,1 mol l ⁻¹ TBACl als Leitsalz auf Glaskohlenstoff.	58
4.14	Ergebnisse der Voltammetrie und EQCM mit Kupfer (a, b) und Nickel (c, d) als Arbeitselektroden (Elektrolyt: 0,1 mol l ⁻¹ TBACl und 0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ in Sulfolan). Die Einfügungen zeigen je eine vergrößerte Darstellung von Δf.	59
4.15	Strom-Transienten der Abscheidung von Silicium (0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ in Sulfolan) bei -1,5 V.	60
4.16	Änderung der Frequenz (blau) und der Dämpfung (grün) der QCM während der Abscheidung von Silicium aus 0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ und 0,1 M TBACl in Sulfolan (E = -1,5 V) auf Kupfer mit unterschiedlichen Reaktionsverläufen. Darstellung als Funktion der Zeit (a, c) und der geflossenen Ladung (c, d).	61
4.17	Änderung der Frequenz (blau) und Dämpfung (grün) der QCM mit Kupferkontakten über die Zeit (a) und die Ladung (b). Als Elektrolyt diente eine 0,5 mol l ⁻¹ Lösung aus SiCl ₄ in Sulfolan, E = -1,8 V.	62
4.18	Frequenz- und Dämpfungsänderung (blau bzw. grün) der QCM während der Abscheidung von Si aus Sulfolan (c = 0,5 mol l ⁻¹). Die Metallkontakte bestanden aus Kupfer (a, E = -2,1 V), und Nickel (b, E = -1,8 V).	63
4.19	Änderung von Δf (blau) und Δw (grün) als Funktion der Zeit (a) und der Ladung (b) während der Abscheidung von Si auf Ni (0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ in Sulfolan, E = -1,5 V).	63
4.20	Übersichtsspektren der Siliciumbeschichtungen aus [BMP][TFSI] (0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ , E = -1,64 V, t = 2h) auf Kupfer vor und nach dem Sputtern (oben links). Si2p-Kernspektren auf Cu (oben rechts), Ni (unten links) und GC (unten rechts) jeweils vor dem Sputtern. Die experimentellen Daten sind mit Kreisen, der jeweilige Fit in blau, die 2p _{3/2} -Komponenten in durchgezogenen und die 2p _{1/2} -Komponenten in gestrichelten Linien dargestellt. Bei der Zuordnung in den Si2p-Kernspektren gilt I: y = z, II: y < z und III: y > z.	65
4.21	Quantitative Analyse der XPS-Spektren a) vor, inkl. Detailanalyse der Si2p-Kernspektren, und b) nach dem Sputtern. Bei den Akronymen (GC-SL usw.) gibt der erste Teil das Substrat und der zweite Teil den verwendeten Elektrolyten an.	67

4.22	Übersichtsspektren der Siliciumkompositschichten aus Sulfolan auf Kupfer (0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ , E = -1,5 V, t = 2h) vor und nach dem Sputtern (oben links). Die Si2p-Kernspektren vor dem Sputtern sind jeweils oben rechts (Cu), unten links (Ni) und unten rechts (GC) dargestellt. Die experimentellen Daten sind durch Kreise markiert, der jeweilige Fit in blau sowie die 2p _{3/2} -Komponenten in durchgezogenen und die 2p _{1/2} -Komponenten in gestrichelten Linien. Bei der Zuordnung in den Si2p-Kernspektren gilt I: y = z, II: y < z und III: y > z.	68
4.23	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) der Siliciumkompositschichten aus [BMP][TFSI] auf Nickel (E = -1,64 V) nach 50 Minuten, a-c, und 120 Minuten, d-f.	71
4.24	REM-Aufnahmen der für 50 Minuten (a-c) und 120 Minuten (d-f) abgeschiedenen Siliciumkompositschichten auf Nickel aus Sulfolan (E = -1,5 V).	72
4.25	Theoretische berechnete Dämpfung w ($\hat{=}$ w_{theo} im Text) der Quarzkristallresonatoren in Abhängigkeit der lateralen Rauheit ζ und der Schichtdicke L für [BMP][TFSI] (a) und Sulfolan (b).	72
4.26	REM-Aufnahmen der Siliciumkompositschichten nach zwei Stunden auf Kupfer aus [BMP][TFSI], E = -1,64 V (a – c), und Sulfolan, E = -1,5 V (d – f).	74
4.27	REM-Aufnahmen von aus a – c) [BMP][TFSI] (E = -1,8 V, t = 2 h) und d – f) Sulfolan (E = -1,5 V, t = 2 h) abgeschiedenen Siliciumkompositschichten auf Glaskohlenstoff.	74
4.28	Querschnitte der abgeschiedenen Kompositschichten auf Kupfer aus a) [BMP][TFSI] (E = -1,64 V, t = 2 h) und c) SL (E = -1,5 V, t = 2 h).	75
4.29	Fotos der ionischen Flüssigkeit [BMP][TFSI] vor Benutzung (links), nach der Abscheidung (Mitte) und nach Aufreinigung (rechts).	76
4.30	a) Ergebnisse der Vermessung des elektrochemischen Stabilitätsfensters mittels LSV für eine frische und zwei gereinigte Proben ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$). b) Vergrößerte Darstellung der Strom-Potential-Kurven.	77
4.31	REM-Aufnahmen des frisch abgeschiedenen porösen Kupfers vor (a – d) und nach der Siliciumbeschichtung (0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ , E = -1,5 V) aus Sulfolan (e, f). . . .	78
4.32	Zyklovoltammetrie der elektrochemisch abgeschiedenen Siliciumkompositschichten aus [BMP][TFSI] (a, c, e) - E = -1,64 V und Sulfolan (b, d, f) - E = -1,5 V in 1 mol l ⁻¹ LiPF ₆ in EC:DMC (1:1, v/v) mit 10 vol.% FEC - $\nu = 0,2 \text{ mV}^{-1}$	79
4.33	Vergleich der durch die QCM ermittelten Massen der Siliciumkompositschichten auf Kupfer mit den Berechneten aus dem 1. Faraday'schen Gesetz (100% Effizienz).	82
4.34	Darstellung der Spannungsänderung <i>repräsentativer</i> Proben über die Kapazität - abgeschieden aus [BMP][TFSI] (a, c, e) und Sulfolan (b, d, f), $j = 0,36 \text{ A g}^{-1}$	83
4.35	Entwicklung der Lade- und Entladekapazitäten sowie des Coulomb-Wirkungsgrades <i>repräsentativer</i> Schichten aus [BMP][TFSI] (a, c, e) und Sulfolan (b, d, f) aufgetragen über die Zyklenanzahl.	85

4.36	Mittlere Entladekapazitäten der elektrochemisch abgeschiedenen Siliciumkomposit- schichten nach 250 Lade-/Entladezyklen – Durchschnitt aus jeweils drei Proben.	86
4.37	Ratenfähigkeitstests <i>repräsentativer</i> Siliciumkompositsschichten aus der IL (a, c, e) und SL (b, d, f) zwischen 0,36 und 7,2 A g ⁻¹	87
4.38	a) Entwicklung der Entladekapazität und der Coulombeffizienz der Kompositanoden pCu-SL über die Zyklisierung. b) Ratenfähigkeitstest der Elektroden.	89
4.39	REM-Aufnahmen der Kompositsschicht auf Kupfer, abgeschieden aus [BMP][TFSI] (Q = 1 C cm ⁻² , E = -1,64 V), vor (a, b) und nach (c, d) der Zyklisierung.	91
4.40	REM-Aufnahmen der Siliciumschicht aus [BMP][TFSI] (Q = 1 C cm ⁻² , E = -1,64 V) auf porösem Kupfer vor (a, b) und nach (c, d) der Zyklisierung.	91
4.41	Morphologische Analyse der Kompositsschichten auf porösem Kupfer (SL, Q = 1 C cm ⁻² , E = -1,5 V) vor (a, b) und nach (c, d) 1200 Zyklen.	92
A1	Technische Zeichnung der zur Abscheidung verwendeten Teflonzelle – Anklemmen der AE von der Seite.	XXI
A2	Technische Zeichnung der zur Abscheidung verwendeten Teflonzelle – Anklemmen der AE von unten.	XXII
A3	Zyklovoltammogramme von 2,5 mmol l ⁻¹ fc in [BMP][TFSI]. AE/CE: Pt, RE: Ag/AgCl, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$	XXIII
A4	Änderung der Frequenz (blau) und Dämpfung (grün) als Funktion der Zeit während der Abscheidung von Silicium (E = -1,64 V) auf Kupfer (a) und Nickel (b). Elektrolyt: 0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ in [BMP][TFSI].	XXIII
A5	Vermessung des elektrochemischen Fensters von 0,1 mol l ⁻¹ TBACl in Propylencar- bonat (AE: Pt, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$).	XXIV
A6	Übersichtsspektren der Siliciumkompositsschichten aus 0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ in [BMP][TFSI] auf Nickel (oben links) und Glaskohlenstoff (oben rechts) vor und nach dem Sputtern. Die Si2p-Kernspektren nach dem Sputtern sind jeweils unten links (Cu), unten mittig (Ni) und unten rechts (GC) dargestellt. Die Abscheidungs- potentiale betragen -1,64 V (Cu, Ni) und -1,8 V (GC). Bei der Zuordnung in den Si2p-Kernspektren gilt I: y = z, II: y < z und III: y > z.	XXV
A7	Übersichtsspektren der elektrochemisch abgeschiedenen Siliciumkompositsschichten aus 0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ in Sulfolan auf Nickel vor und nach dem Sputtern (oben links) und Glaskohlenstoff (oben rechts) nach dem Sputtern. Darunter sind die Si2p-Kernspektren nach dem Sputtern auf Kupfer (links), Nickel (mittig) und Glaskohlenstoff (rechts) dargestellt. Die Abscheidungspotentiale betragen je -1,5 V. Bei der Zuordnung in den Si2p-Kernspektren gilt I: y = z, II: y < z und III: y > z.	XXV

A8	Übersichtsspektren der Siliciumkompositschichten aus 0,5 mol l ⁻¹ SiCl ₄ in Propylen-carbonat (E = -1,5 V) auf Kupfer (oben links) und Nickel (oben rechts) vor und nach dem Sputtern. Die Si2p-Kernspektren vor dem Sputtern sind jeweils unten links (Cu) und unten rechts (Ni) dargestellt. Bei der Zuordnung in den Si2p-Kernspektren gilt I: y = z, II: y < z und III: y > z.	XXVIII
A9	Si2p-Kernspektren der Siliciumkomposite aus PC auf Kupfer (links) und Nickel (rechts) nach dem Sputtern. Bei der Zuordnung in den Si2p-Kernspektren gilt I: y = z, II: y < z und III: y > z.	XXVIII
A10	REM-Aufnahmen der Abscheidungen aus Propylencarbonat (E = -1,5 V, t = 2 h) auf Kupfer (a, b) und Nickel (c, d).	XXX
A11	UV-Vis Spektren der neuen ionischen Flüssigkeit von IoLiTec (blau) und der aufgearbeiteten Elektrolyte.	XXXI
A12	Zyklovoltammogramm aus der Messreihe der Kompositschichten aus [BMP][TFSI] auf Kupferfolie (E = -1,64 V) – aufgenommen in 1 mol l ⁻¹ LiPF ₆ in EC:DMC (1:1, v/v) mit 10 vol.% FEC (v = 0,2 mV s ⁻¹).	XXXI
A13	Auf die Kapazität normalisierte Potentialprofile der galvanostatischen Zyklisierung repräsentativ ausgewählter Siliciumkompositschichten nach jeweils 10 (a, b) und 50 (c, d) Zyklen (j = 0,36 A g ⁻¹).	XXXIII
A14	Mittlere Entladekapazitäten der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten nach 150 Lade-/Entladezyklen – Durchschnitt aus je drei Proben.	XXXIV
A15	Normalisierte Entladekapazitäten der Elektroden bezogen auf die Zyklenanzahl – Durchschnitt aus je drei Proben.	XXXIV
A16	Normalisierte Entladekapazitäten der Kompositschichten pCu-SL – Durchschnitt aus drei Proben.	XXXV
A17	REM-Aufnahmen der Kompositschicht auf Nickelfolie ([BMP][TFSI], Q = 1 C cm ⁻² , E = -1,64 V) vor (a, b) und nach (c, d) der Zyklisierung.	XXXV
A18	REM-Aufnahmen der Siliciumkompositschicht auf Kupferfolie (SL, Q = 1 C cm ⁻² , E = -1,5 V) vor (a, b) und nach (c, d) der Zyklisierung.	XXXVI
A19	REM-Aufnahmen der Kompositschicht auf Nickelfolie (SL, Q = 1 C cm ⁻² , E = -1,5 V) vor (a, b) und nach (c, d) der Zyklisierung.	XXXVI

Tabellenverzeichnis

2.1	Verschiedene Elektrolytadditive aufgeteilt nach Verwendungszweck.	19
2.2	Kommerziell genutzte Kathodenmaterialien mit spezifischen Kapazitäten und Nennspannungen sowie deren Anwendungsbereiche [12, 13, 79, 91–94].	21
4.1	Quantitative Analyse der XPS Schichten für Silicium in gew.% ³⁷	70
4.2	Zusammenfassung der Strukturanalyse der Siliciumkompositschichten auf Nickel sowie die Werte für Δw aus den Experimenten und der Theorie und der Eindringtiefe der Scherwelle δ	73
4.3	Irreversibler Kapazitätsverlust im ersten Zyklus, mittlerer reversibler Kapazitätsverlust pro Zyklus sowie Kapazitätserhaltung der Siliciumkompositschichten nach der Zyklisierung in %. Die Werte beziehen sich jeweils auf den Durchschnitt von zwei bis drei Proben ⁴²	84
4.4	Prozentuale Kapazitätserhaltung der in Abb. 4.37 gezeigten, elektrochemisch abgeschiedenen Schichten beim Wechsel der Stromstärke von 0,36 (Zyklus 15) auf 7,2 A g ⁻¹ (Zyklus 60).	88
4.5	Vergleich der Abscheidungsbedingungen elektrochemisch hergestellter Siliciumkompositschichten und deren Verhalten in LIBs.	90
A1	Quantitative XPS-Analyse der Kompositschichten abgeschieden aus [BMP][TFSI] vor und nach dem Sputtern. Die Menge ist jeweils in at.% angegeben.	XXVI
A2	Quantitative XPS-Analyse der Kompositschichten abgeschieden aus Sulfolan vor und nach dem Sputtern. Die Menge ist jeweils in at.% angegeben.	XXVII
A3	Quantitative XPS-Analyse der aus Propylencarbonat abgeschiedenen Kompositschichten vor und nach dem Sputtern. Die Menge ist jeweils in at.% angegeben.	XXIX
A4	Irreversibler Kapazitätsverlust im ersten Zyklus, mittlerer reversibler Kapazitätsverlust pro Zyklus sowie Kapazitätserhaltung der Kompositanoden nach der Zyklisierung in Prozent [%]. Die Werte beziehen sich jeweils auf den Durchschnitt von drei Proben	XXXII

Publikationsliste

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden folgende Fachartikel veröffentlicht.

S. Link, S. Ivanov, A. Dimitrova, S. Krischok, A. Bund

**Electrochemical deposition of silicon from a sulfolane-based electrolyte:
Effect of applied potential**

Electrochem. Commun. 103 (2019) 7-11. doi: 10.1016/j.elecom.2019.04.008

S. Link, S. Ivanov, A. Dimitrova, S. Krischok, A. Bund

**Understanding the initial stages of Si electrodeposition under diffusion kinetic
limitation in ionic liquid-based electrolytes**

J. Cryst. Growth. 531 (2020) 125346. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125346

S. Link, A. Dimitrova, S. Krischok, A. Bund, S. Ivanov

**Electrogravimetry and Structural Properties of Thin Silicon Layers Deposited in
Sulfolane and Ionic Liquid Electrolytes**

ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 51, 57526 - 57538 doi: 10.1021/acsami.0c14694

S. Link, M. Kurniawan, A. Dimitrova, S. Krischok, A. Bund, S. Ivanov

**Enhanced cycling performance of binder free silicon-based anode by application of
electrochemically formed microporous substrate**

Electrochim. Acta (2021), 138216, doi: 10.1016/j.electacta.2021.138216

Weiterhin wurde ein elektronischer Artikel publiziert:

A. Bund, S. Link, S. Ivanov

Electrochemical deposition of silicon from organic electrolytes

in: Website JEPT – Journal of Electrochemistry and Plating Technology (www.jept.de),
07.05.2019 doi: 10.12850/ISSN2196-0267.JEPT6610

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn **Prof. Dr. Andreas Bund** für die Übernahme der Betreuung dieser Arbeit, die Freiheit bei der Gestaltung der Dissertation sowie seinen zahlreichen Gutachten für die Stipendien. Die Freundlichkeit und der Respekt, mit denen er jeder Person gegenübertritt, führen zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre und man fühlt sich stets willkommen. Äußerst bewundernswert ist, dass er trotz seiner vielen Aufgaben allen Doktoranden und Studierenden immer mit einem offenen Ohr begegnet, was allein bei einer Zahl von mehr als 20 Promotionsstudierenden schon eine enorme Herausforderung darstellt.

Außerdem möchte ich Herrn **PD Dr. Svetlozar Ivanov** für die praktische Begleitung der Dissertation danken. Seine Einführung und Ratschläge zum Thema Arbeiten und Veröffentlichungen im wissenschaftlichen Kontext lehrten mich in den letzten 3 Jahren sehr viel und führten zum Gelingen dieser Promotion. Bedanken möchte ich mich auch für die regen fachlichen und menschlichen Diskussionen auf Augenhöhe und der selbstlosen Überlassung eines Arbeitsplatzes in seinem Büro.

Ein herzlicher Dank geht weiterhin an das **Cusanuswerk - Bischöfliche Studienstiftung** und die **Technische Universität Ilmenau** für das Promotions- bzw. Abschlussstipendium, ohne deren finanzielle und ideelle Unterstützung die Durchführung dieser Promotion schlicht nicht möglich gewesen wäre.

Allen **Kolleginnen und Kollegen des Fachgebiets ECG** danke ich für die herzliche Aufnahme, diverse Hilfestellungen im Rahmen der Arbeit und die familiäre Atmosphäre.

Darüber hinaus sei ein Dankeschön an **Dr. Anna Dimitrova** für die Durchführung und Evaluation der XPS-Messungen ausgesprochen.

Den Korrekturlesern **Florian Homberg** und **Patrick Gräb** sowie aus dem Fachgebiet ECG **René Böttcher, Sebastian Mai, Dr. Michael Stich** und **PD Dr. Svetlozar Ivanov** sei ein herzlicher Dank für eure Mühen und Anmerkungen zur Verbesserung dieser Dissertation gesagt.

Schließlich danke ich vor allem **meiner Familie** für die moralische, ideelle und geistliche Unterstützung in den letzten Jahren.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen:

— — —

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß §7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahren zur Folge hat.

Ort, Datum

Steffen Link