

Silizium-Kohlenstoff-Hohlraumstrukturen als Anodenmaterial in Lithium-Ionen- und Lithium-Schwefel-Batterien

Anne Baasner^{1,2}, Susanne Dörfler¹, Holger Althues¹, Stefan Kaskel²

1 Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik IWS, Dresden, Deutschland

2 Professur für anorganische Chemie 1, Technische Universität Dresden, Deutschland

anne.baasner1@tu-dresden.de

Die Nachfrage nach günstigen Batterien mit hohen Energiedichten hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Silizium wird für die nächste Generation von Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien hoch gehandelt. So hat es eine fast zehnmal höhere gravimetrische Kapazität (3590 Ah kg^{-1} $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) als die bisher eingesetzten Graphitanoden (370 Ah kg^{-1}) [1]. Mit Lithium-Schwefel-Batterien ist theoretisch eine weitaus höhere Steigerung der Energiedichten möglich. Allerdings haben gegenwärtige Lithium-Schwefel-Zellen nur eine geringe Zyklenlebensdauer, wofür zum Großteil die hochreaktive Lithiumanode verantwortlich ist. Durch lithiierte Siliziumanoden kann die Bildung von Dendriten und die wiederholte Zersetzungen des Elektrolyten verhindert werden, sodass damit perspektivisch sicherere Lithium-Schwefel Batterien möglich sind [2].

Während der Lithiierung des Siliziums nimmt das Volumen um etwa 400 % zu. Durch die starke Volumenänderung während der Lithiierung/Delithiierung wird das Silizium pulverisiert, verliert damit an mechanischer Stabilität und die SEI (Solid electrolyte interphase) wird aufgebrochen, sodass wiederholt Elektrolyt zersetzt wird. Insgesamt degradiert die Elektrode und die Kapazität nimmt rapide ab [1].

Ein Lösungsansatz sind nanostrukturierte Silizium-Kohlenstoff-Komposite mit einem Hohlraum zwischen Siliziumkern und Kohlenstoffhülle. Durch den Hohlraum kann die Volumenänderung kompensiert und somit die Zyklenstabilität verbessert werden. Im Gegensatz zum Stand einschlägiger Literatur werden in dieser Arbeit keine Silikatemplate verwendet, die mit Flusssäure entfernt werden müssen, um Hohlräume zu generieren [3]. So wird eine leicht aufskalierbare Synthese für Silizium-Kohlenstoff-Hohlraumstrukturen vorgestellt, bei der Schwefel als Hohlraumprecursor eingesetzt und während der Pyrolyse des Silizium-Kohlenstoff-Komposits entfernt wird.

Für die grundlegende elektrochemische Charakterisierung werden die Silizium-Kohlenstoff-Komposit-Elektroden in Halbzellen gegen eine Lithiumanode galvanostatisch zyklert. Diese Halbzelltest in Knopfzellen und in Pouchzellen haben gezeigt, dass die Hohlraumstrukturen im Gegensatz zu reinen Silizium-Nanopartikel und direkt mit Kohlenstoff beschichtete Silizium-Nanopartikel eine höhere Lithiierungskapazität und Zyklenstabilität aufweisen. Durch den Hohlraum zwischen Siliziumkern und Kohlenstoffhülle kann folglich die Volumenänderung besser kompensiert und die Degradation der Elektrode reduziert werden. Für die Verwendung der Hohlraumstrukturen in Lithium-Schwefel Batterien wurden die Silizium-Kohlenstoff-Komposit-Elektroden zunächst prelithiiert und anschließend erfolgreich in Knopfzellen und in Pouchzellen gegen eine Schwefel-Kohlenstoff-Komposit-Elektrode galvanostatisch zyklert, sodass eine prinzipielle Machbarkeit dieses innovativen Zellsystems gezeigt werden kann.

[1] Wu H., Y. Cui, 2012, *Nano Today* (7), 414–429.

[2] Brückner J., S. Thieme, H. T. Grossmann, S. Dörfler, H. Althues, S. Kaskel, 2014, *J. Power Sources*, (268), 82–87.

[3] Liu N., H. Wu, M. T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, Y. Cui, 2012, *Nano Lett.* (12), 3315–3321.