

Schlussbericht

(gem. Anlage 2 zu Nr. 8.2 NKBF 2017 stand August 2018)

	GEFÖRDERT VOM  Bundesministerium für Bildung und Forschung
--	--

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Schlussberichts liegt beim Autor.

Zuwendungsempfänger: NaMLab gGmbH Nöthnitzer Straße 64 a, 01187 Dresden	Förderkennzeichen: 03XP0254C
---	--

Vorhabenbezeichnung: Verbundprojekt: KaSiLi – Strukturmechanische Kathodenadaption an Silizium- und Lithium-basierte Anodenwerkstoffe Teilvorhaben: In-situ-Raman - Untersuchungen an anodischen Schutzschichten von Silizium- und Lithium-basierten Anodenwerkstoffen	
---	--

Laufzeit des Vorhabens:

01.11.2019 – 30.04.2023

Berichtszeitraum:

01.11.2019 – 30.04.2023

Berichtersteller:

NaMLab gGmbH

Dr. Matthias Grube

Telefon: +49 (351) 21249900

E-Mail: info@namlab.com

Koordinator:

Dr. Alexander Ruf

NaMLab gGmbH, Nöthnitzerstr. 64a, 01187 Dresden

Telefon: +49 (351) 212499011

E-Mail: alexander.ruf@namlab.com

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzbericht	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	3
1.2.1	Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden	3
1.2.2	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste	4
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.4	Wesentliche Ergebnisse	8
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	9
2	Eingehende Darstellung	9
2.1	Inhaltliche Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten	9
Work package AP 1.4: In-situ-Raman investigation of anodic protective layers at Silicon and Lithium		9
AP 1.4.1: Installation and adaptation of the in-situ-Raman cell		9
AP 1.4.2: Reference measurements: in situ cell		10
AP 1.4.3 post operando und post mortem Raman analysis		19
AP 1.4.4 In-situ Raman-Analysis		22

Anlage: Erfolgskontrollbericht

1 Kurzbericht

1.1 Aufgabenstellung

Im Fokus der Entwicklungen stehen Hochenergiezellen auf Basis von Silizium- und Lithium-Anoden, die eine Steigerung der volumetrischen Energiedichte um bis zu 65 % gegenüber herkömmlichen Lithium-Ionenzellen erlauben. Die deutlichen ladungszustandsabhängigen Volumenänderungen dieser Materialien auf der Mikroskala übertragen sich jedoch auf eine (makroskopische) Dickenänderung der Zellen und führen damit zu großen Herausforderungen bei der Integration der Zellen in Batteriesysteme. Hier setzt das vorliegende Vorhaben mit innovativen Ansätzen zur Reduzierung der Volumenänderungen an.

Gesamtziel des Vorhabens ist die Entwicklung von Hochenergie-Zellen (Li-S und LIB) auf Basis von Lithium- und Silizium-Anoden mit einer Steigerung der Energiedichte gegenüber herkömmlichen Lithium-Ionen-Zellen und mit einer Minimierung der Volumenänderung während des Zyklierens. Ein Teilziel im Verbund das durch die Beteiligung des NaMLab angestrebt wird ist die „Entwicklung hochkapazitiver Si- und Li-basierter Anoden“. Ein wesentlicher Punkt im Betrieb von Li-basierten Batterien mit Bezug auf die Anoden ist die Reaktion der Werkstoffe mit dem Elektrolyten. Im Idealfall bildet sich eine Schutzschicht, die sogenannte „SEI – Solid Electrolyte Interface“, aus, welche die Anode bei weiterem Laden und Entladen vom Elektrolyten chemisch trennt. Dadurch wird eine weitere Zersetzung des Elektrolyten unterbunden und eine langlebige Zyklenstabilität der Zelle gewährleistet. Wenn Si- bzw. Li-basierte Anoden in langlebige Batterien erfolgreich integriert werden, muss dieses Verhalten untersucht, verstanden und kontrolliert werden. Speziell für diese Problematik hat sich die NaMLab gGmbH zum Ziel gesetzt die Messmethode der Raman-Spektroskopie soweit anzupassen, dass es ermöglicht wird die Bestandteile dieser Schutzschichten untersuchen zu können. Hierbei gilt es, denn Messaufbau für die jeweilige analytische Fragestellung soweit zu optimieren, dass das Signal-Rausch-Verhältnis maximiert wird, jedoch weiterhin realistische Messbedingungen beibehalten werden können. Ein weiteres Ziel ist es die Methode und den Messaufbau anzupassen, so-dass Messungen in situ während des Lade- und Entladevorgangs durchgeführt werden können und die SEI-Schicht während ihrer Entstehung untersucht werden kann.

Das dadurch gewonnen Know-How zur Korrelation von strukturmechanischen und elektro-chemischen Veränderungen auf Materialebene wird Zentren übergreifend aktiv in die ExcellBattMat Plattformen eingebracht.

1.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

1.2.1 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Diverse experimentelle Forschungstechniken wurden entwickelt, um die elektrochemische Leistung von Elektrodenmaterialien in wiederaufladbaren Lithium-Batterien besser zu verstehen und weiter zu verbessern. Darunter ist die in-situ-Raman-Spektroskopie eine der fortschrittlichsten Methoden, um den Zusammenhang zwischen strukturellen und elektrochemischen Daten während des Batteriezyklus von Anoden, Anodenschutzschichten und Elektrolyten zu untersuchen [1]. Diese optische Methode ist nicht-destruktiv und bietet eine hohe Empfindlichkeit zur Charakterisierung von Batteriekomponenten selbst auf der Ebene von Molekülen sowie Schichten und Partikeln im Nanometerbereich. In der Batterieforschung fand bisher Raman-Spektroskopie vorwiegend Verwendung um Lithium-Ionen-Batterien mit Graphitanoden zu untersuchen [2-4]. Dennoch wurde bisher in-situ-Raman-Spektroskopie an Silizumanoden von vergleichsweise wenige Arbeitsgruppen durchgeführt, da die Technik komplex ist und die notwendige Expertise sowohl in physikalischer Charakterisierung wie auch in Elektrochemie von Lithium-Ionen-Batterien benötigt wird. Herausforderungen liegen hauptsächlich bei der progressiven Bildung der SEI-Schichten bei der Zyklierung, da die vergleichsweise dicken Schichten das Signal

vom Anodenmaterial blockieren und in einem erheblichen Maß zu einer Steigerung der Hintergrundfluoreszenz führen. Darüber hinaus wird die Intensität des Silizium-Raman-Signals durch die Amorphisierung reduziert. Eine höhere Laserleistung und/oder längere Belichtungszeiten sind erforderlich, um ein qualitativ hochwertiges Signal zu extrahieren, das allerdings bei ungeeigneten Bedingungen zur Zerstörung der Anode und zum Sieden des Elektrolyten durch die Laserbestrahlung führen kann.

In einer Zusammenarbeit zwischen der Degussa AG in Deutschland und des Paul-Scherrer-Institutes in der Schweiz berichteten Holzapfel et al. über die in situ Raman-Mikroskopie an einer Verbundelektrode, die auf der Mischung aus Nano-Silikon und kleinen Graphitpartikel basiert [5]. In dieser Studie wurde ein vollständiges Verschwinden des kristallinen Siliziumsignals bereits bei der ersten Lithierung festgestellt, das auf die Siliziumamorphisierung zurückgeführt wurde. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der ersten Lithierung einer Verbundanode aus mikrokristalline Silizium Partikel auf einer Kohlenstoff Matrix in einer weiteren Studie von der Ford Research and Advanced Engineering und der University of Pittsburgh durch Nanda et al. berichtet [6]. Aufgrund eines niedrigen Signal-Rausch-Verhältnisses konnte jedoch das amorphe Siliziumsignal nicht detektiert werden. Eine verbesserte Auflösung konnte durch oberflächen-verstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) in einer von Hy et al. [7] vorgelegten Studie der National Taiwan University of Science and Technology in Taiwan an einer Siliziumdioxidschicht nachgewiesen werden. Allerdings benötigt die Methode eine Modifikation der Anode durch die direkte Zugabe von Au Nanopartikeln, was den tatsächlichen elektrochemischen Betrieb der Batterie verfälschen kann. In-situ-Raman-Mikroskopie kann weiterhin verwendet werden, um den lithiationsbedingten Stress in Silizium-Nanopartikelanoden zu ermitteln, wie durch Zeng et al. von der Stanford University in USA gezeigt werden konnte [8].

Die Vorarbeiten der KaSiLi Verbundpartner NaMLab gGmbH, Fraunhofer IWS, TU-Dresden und Leibniz IFW an in-situ-Raman-Spektroskopie von Silizium-Nanodraht-Anodenmaterialien belegen die bisher einzige erfolgreiche Studie in dem die Ramansignale aus Elektrolyt, SEI und Li-Si-Legierung während der ersten Zyklen detektiert werden konnten [9]. Obwohl in-situ-Raman-Spektroskopie zuvor für die Silizium-Anoden durchgeführt wurde, ist derzeit keine Studie bekannt, welche vollständige Raman-Spektren von hoher Intensität mit detaillierter Interpretation der strukturellen und elektrochemischen Veränderungen der Batterie gezeigt hat.

Sowohl die Raman-Spektroskopie an sich als auch deren Anwendung für die Analyse von Li-Ionen-Batterien wird seit Jahren in wissenschaftlichen Journalen veröffentlicht. Hierfür sind keine patentrechtlichen Einschränkungen vorhanden. Patentrechtlich geschützt sind spezielle Designs der in-situ-Messzellen. Da die NaMLab gGmbH hierfür auf kommerziell erhältliche Systeme zurückgreift, ist dies ebenso unkritisch. Es besteht folglich keine Einschränkung in der Freiheit des Handelns.

1.2.2 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

- [1] Baddour-Hadjean, R. & Pereira-Ramos, J.-P., Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries. *Chem. Rev.* **110**, 1278–1319 (2010), DOI: [10.1021/cr800344k](https://doi.org/10.1021/cr800344k)
- [2] Sole, C., Drewett, N. E. & Hardwick, L. J., In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite. *Faraday Discuss.* **172**, 223–237 (2014), DOI: [10.1039/C4FD00079J](https://doi.org/10.1039/C4FD00079J)
- [3] Domi, Y. et al., In Situ Raman Study on Reversible Structural Changes of Graphite Negative-Electrodes at High Potentials in LiPF₆-Based Electrolyte Solution. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A2435–A2440 (2016), DOI: [10.1149/2.1301610jes](https://doi.org/10.1149/2.1301610jes)
- [4] Tang, W. et al., In Situ Raman and Nuclear Magnetic Resonance Study of Trapped Lithium in the Solid Electrolyte Interface of Reduced Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **120**, 2600–2608 (2016), DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b12551](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12551)
- [5] Holzapfel, M. et al., Nano silicon for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **52**, 973–978 (2006), DOI: [j.electacta.2006.06.034](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.06.034)

- [6] Nanda, J., Datta, M. K., Remillard, J. T., O'Neill, A. & Kumta, P. N., In situ Raman microscopy during discharge of a high capacity silicon–carbon composite Li-ion battery negative electrode. *Electrochem. Commun.* **11**, 235–237 (2009), DOI: [10.1016/j.elecom.2008.11.006](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.11.006)
- [7] Hy, S. *et al.*, In situ surface enhanced Raman spectroscopic studies of solid electrolyte interphase formation in lithium ion battery electrodes. *J. Power Sources* **256**, 324–328 (2014), DOI: [10.1016/j.jpowsour.2014.01.092](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.092)
- [8] Zeng, Z. *et al.*, In situ measurement of lithiation-induced stress in silicon nanoparticles using micro-Raman spectroscopy. *Nano Energy* **22**, 105–110 (2016), DOI: [10.1016/j.nanoen.2016.02.005](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.005)
- [9] Krause, A., Tkacheva, O., Omar A., Langklotz, U., Giebeler, L., Dörfler S., Fauth F., Mikolajick, T. & Weber W.M., In Situ Raman Spectroscopy on Silicon Nanowire Anodes Integrated in Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **166** (3), pp. A5378-A5385 (2019), DOI: [10.1149/2.0541903jes](https://doi.org/10.1149/2.0541903jes)

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Struktur des Projektes

Arbeitsteilung der Projektpartner (Darstellung der Teilaktivitäten, Vernetzung der Partner untereinander (Funktion im Verbund), gegebenenfalls Zusammenarbeit mit Dritten)

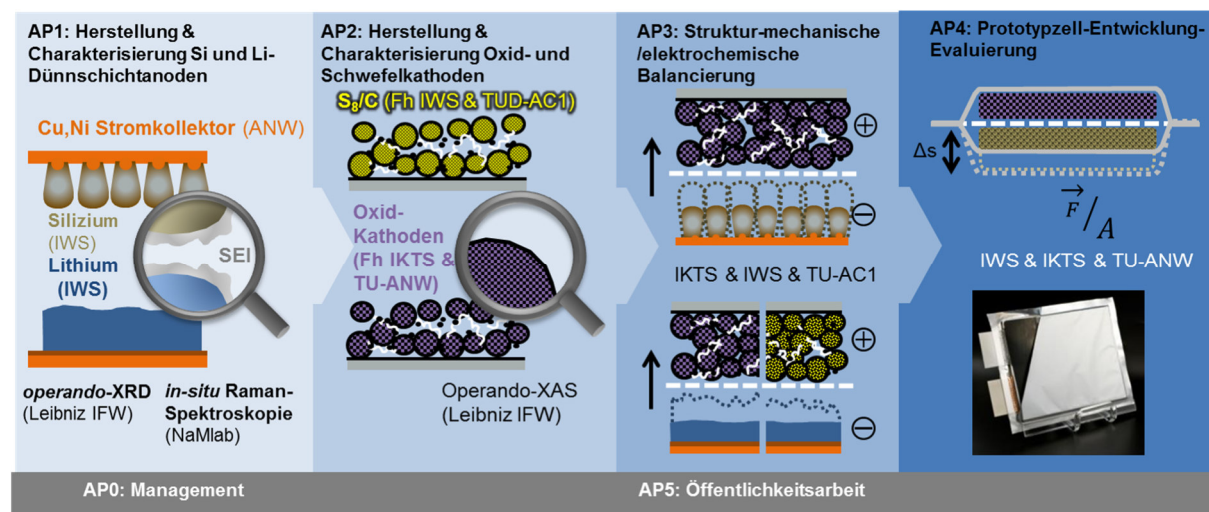


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Aufgabenbereiche innerhalb des Verbundes und die Arbeitsteilung bzw. Zusammenarbeit der einzelnen Projektpartner

Arbeitsplan:

Dargestellt ist die ursprüngliche Planung der Arbeitspakete bzw. Teilarbeitspakete mit Beteiligung der NaMLab gGmbH.

AP 1: Herstellung und Charakterisierung von Si- und Li-basierte Hochenergie-Anoden

Arbeitspaket AP 1.4: In-situ-Raman-Untersuchungen an anodischen Schutz-schichten auf Silizium und Lithium

Im übergeordneten Arbeitspaket AP1: „Herstellung und Charakterisierung von Si- und Li-basierte Hochenergie-Anoden“ werden vom Fraunhofer IWS innovative Beschichtungsverfahren (CVD und PVD für die Silizium-Abscheidung sowie vor allem eine komplett neu entwickelte Methode zur Lithium-Schmelzabscheidung) für die Herstellung von Li/Si-Anoden angewandt, weiterentwickelt und aufskaliert. Hierfür wird durch den Lehrstuhl TU-ANW die Stromkollektor-oberfläche galvanisch modifiziert.

Durch in-situ-Ramanspektroskopie und in-operando-Röntgen-Diffraktometrie werden systematisch Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Anoden und Anodenschutzschichten aufgeklärt.

Sowohl die Silizium- als auch die Lithiumanode erfahren während des Zyklierens drastische Volumenänderungen, die zur kontinuierlichen elektrochemischen Elektrolytzersetzung beiträgt. Aus diesem Grund ist es notwendig, den Elektrolyten mit (fluorhaltigen) Additiven so anzupassen, dass eine stabile Anodenschutzschicht gebildet und damit das Anodenmaterial passiviert wird. Gleichzeitig ist eine übermäßige Gasbildung, die durch solche Additive begünstigt wird, auf Pouchzellniveau unerwünscht. Die meist amorphen Bestandteile dieser Schutzschicht lassen sich mittels Raman-Spektroskopie nachträglich und während des Zyklierens gezielt untersuchen. Durch diese Erkenntnisse können in AP 1.2 und 1.3 Anpassungen bzgl. der Mikrostruktur der Anode und der Zusammensetzung des Elektrolyten vorgenommen werden. Hierbei gilt es, den Messaufbau für die jeweilige analytische Fragestellung soweit zu optimieren, dass das Signal-Rausch-Verhältnis maximiert wird, jedoch weiterhin realistische Messbedingungen beibehalten werden können. Zudem müssen Referenzmessungen für die zu erwartenden Schutzschichtbestandteile aufgenommen werden.

Arbeitsziele des AP 1.4.1: Aufbau und Adaption der Messzelle

Dieses Arbeitspaket ist dem Aufbau bzw. der Anpassung des Messequipments gewidmet. Auch wenn das Raman-Spektrometer als solches am NaMLab vorhanden ist, muss es speziell für die in-situ-Untersuchung sowie die hier verwendeten Materialien angepasst werden. Insbesondere da es sich hier um Materialien handelt, die mit der Luftatmosphäre reagieren, weshalb inerte Bedingungen gewährleistet werden müssen.

Die wissenschaftlich-technischen Arbeitsziele konzentrieren sich auf:

- Aufbau einer Messzelle für inerte Referenzmessungen
- Aufbau einer in-situ-Messzelle
- Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses
- Anpassung des Messaufbaus an aktualisierte Fragestellungen mit zunehmenden Projektfortschritt

Arbeitsziele des AP 1.4.2: Referenzmessungen in-situ-Messzelle

Die Daten einer typischen Raman-Messkampagne zeichnen sich durch ein mannigfaltiges Spektrum an Signalen aus, deren Auswertung je nach Fragestellung umfangreich und hinreichend kompliziert werden kann. Das ist im Wesentlichen darin begründet, dass viele sowohl amorphe als auch kristalline Materialien Raman-aktiv sind. Um das Raman-Spektrum zu verstehen sind ausführliche Referenzmessungen der einzelnen beteiligten Komponenten notwendig. Diese beinhalten die Messzellen selbst, aber auch die Elektrolyte, Anodenmaterialien, Stromsammler, Separatoren und Kathoden (im Betrieb von Vollzellen). Insbesondere ist zu beachten, dass sich die Aktivmaterialien der Anoden und Kathoden selbst während des Ladens bzw. Entladens der Batterie verändern. Dies führt ebenso zu einer Änderung des Raman-Spektrums. Wobei zu beachten ist, dass diese nicht fälschlicherweise einer entstehenden SEI zugeordnet wird.

Die wissenschaftlich-technischen Arbeitsziele konzentrieren sich auf:

- Bestimmung der optimalen Lade- und Entladeparameter
- Bestimmung der Hintergrundsignale der Messzellen
- Separation der Raman-Signale der SEI von denen der Aktiv- und Passivkomponenten

Arbeitsziele des AP 1.4.3: post operando und post mortem Raman-Analysen

Besonders Zellen mit hoher Energiedichte benötigen lange Messzeiten zum Laden und Entladen. Da für in-situ-Messungen mit dem Messaufbau des NaMLab grundsätzlich nur eine Zelle untersucht werden kann, sind Messkampagnen mit unterschiedlichen Zyklieparametern bzw. Langzeitmessungen bis zum Versagen der Batterien am NaMLab aufgrund der zeitlichen Einschränkung ausgeschlossen. Hierfür sind die Projektpartner mit Mehrkanalmessplätzen zum Durchführen von Parallelmessungen hervorragend ausgestattet. Dieses Arbeitspaket dient der Untersuchung von Batterieeinzelkomponenten, welche in Zellen der Projektpartner (Knopf- Swagelok- oder Pouchzellen) installiert waren und verschiedene Zyklieexperimente durchliefen. Dies ist eine Ergänzung zu den in-situ-Experimenten und liefert Informationen zu Degradationsvorgängen gegen Ende der Lebenszeit der Batterien. Zusätzlich können Zell-komponenten untersucht werden, welche in einem anwendungsnahen Szenario wie Pouch-zellen im Einsatz waren.

Die wissenschaftlich–technischen Arbeitsziele konzentrieren sich auf:

- Bestimmung der SEI-Zusammensetzung und Degradationsmechanismen von Batteriekomponenten aus anwendungsnahen Zelltypen
- Bestimmung der SEI-Zusammensetzung und Degradationsmechanismen von Batteriekomponenten aus Langzeitexperimenten

Arbeitsziele des AP 1.4.4: in situ Raman-Analysen

Das Kernstück dieses Teilvorhabens ist die Etablierung und Durchführung von in situ Raman-Messungen um die Entstehung von SEI-Schichten an Anoden zu verstehen, wodurch ein gezieltes Feedback zur Anodenentwicklung in AP 1.2 und AP 1.3 bzw. Zellentwicklung in AP 3 und AP 4 gegeben werden kann. Das AP beinhaltet eine umfassende Erweiterung an Expertise bzgl. der Raman-Analyse von Batteriebestandteilen und der SEI-Bildung während des La-de- bzw. Entladevorganges. Es gilt die Komplexität der physikalischen Charakterisierung (Raman) mit der der Elektrochemie von Lithium-Ionen-Batterien übereinzubringen.

Die wissenschaftlich–technischen Arbeitsziele konzentrieren sich auf:

- Etablierung der in situ Messung
- Zuordnung der Raman-Signale zu den spezifischen Komponenten der SEI
- Identifizierung der Degradationsmechanismen
- Optimierung der Zusammensetzung der Elektrolyte bzgl. Lösungsmitteln Additiven und Leitsalzen für die jeweiligen Anodenstrukturen

Arbeits-, Zeit- und Ressourcenplanung zu AP 1.4

		2019	2020				2021				2022				PM
		Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	
AP 1.4	in-situ Raman Untersuchungen an anodischen Schutzschichten auf Silizium und Lithium Basis														
1.4.1	Aufbau und Adaption der Messzelle	1,5	1	1			0,5	0,5			0,5				5
1.4.2	Referenzmessungen in-situ-Messzelle	0,5	1	1			0,5	0,5			0,5				4
1.4.3	Post operando und post mortem Raman-Analysen		0,5	0,5	1	1	0,5	0,5	1	1	1	1	1	0,5	9,5
1.4.4	in-situ Raman-Analysen		0,5	0,5	2	2	1,5	1,5	2	2	1	2	2	0,5	17,5
	Gesamt PM														36

Ablauf des Vorhabens

Das Projekt war ursprünglich mit einer Laufzeit vom 01.11.2019 bis 31.10.2022 geplant. Durch unvorhersehbare Verzögerungen während des Projektes wurde die Laufzeit kostenneutral bis zum 30.04.2023 verlängert.

Zu Beginn des Projektes gestaltete es sich schwierig geeignetes Personal zu akquirieren. Ursprünglich war geplant einen wissenschaftlichen Berufseinsteiger einzustellen. Leider zeigte keiner der Bewerber die notwendige Qualifikation. Deshalb wurde ein erfahrener Wissenschaftler (Post-Doc) mit Kenntnissen im Bereich der Raman-Spektroskopie als auch der Elektrochemie eingestellt. Das hatte Auswirkungen auf die Zeit- und Kostenplanung. Zum einen konnte der neue Mitarbeiter erst 4 Monate nach Projektstart die Arbeit am Projekt aufnehmen. Daher kam es zu einem deutlichen Zeitverzug. Durch die Vorerfahrungen konnte das jedoch zum Teil aufgeholt werden. Zum anderen konnte sich durch die höheren Personalkosten eines Post-Docs die Bearbeitung des Projektes nicht über 36 PM des ursprünglichen Arbeitsplanes erstrecken. Deutlich stärker wurde der Verlauf des Projektes durch die unerwartet eintretende Covid-19-Pandemie bestimmt. Hierbei kam es zu starken Einschränkung bzgl. des Laborzugangs sowie erhöhten Home-Office-Zeiten im Winter/Frühjahr 2020/2021 und Herbst/Winter 2021/2022. Das bedeutet, dass die experimentelle Arbeit nicht mit der gewohnten und geplanten Effektivität durchgeführt werden konnte. Folglich kam es zu starken Verzögerungen. Auch wenn die Projektlaufzeit verlängert wurde, standen keine zusätzlichen finanziellen Mittel für Personal zur Verfügung, welche die Einschränkungen resultierend aus der Covid19-Pandemie kompensieren konnten. Daher wurden die Arbeitspakete im letzten Projektjahr nur in eingeschränktem Umfang bearbeitet. Des Weiteren wurde bereits in der Planung des Projektes antizipiert, dass die Aufgabe der Zuordnung der Raman-Signale zu den entsprechenden Degradationsmechanismen der Batterien den höchsten Grad an Komplexität in diesem Teilprojekt innehat. Tatsächlich überstieg der Aufwand die ursprüngliche Planung, weshalb auf dieses Thema einer der Schwerpunkte der Arbeit gelegt wurde. Aus diesen Gründen Wurden die Meilensteine zum Teil verspätet oder im Falle des M3 nicht erreicht. Die nur teilweise Erreichung des Meilensteins M3 insbesondere bzgl. der optimalen Anodenstruktur ist auch der pandemiebedingten Einschränkungen bzgl. der Kooperation geschuldet. Da auch die Kooperationspartner unter ähnlichen Einschränkungen zu leiden hatten, war die Anzahl der zur Verfügung gestellten Si-Anoden geringer als ursprünglich geplant.

1.4 Wesentliche Ergebnisse

Eines der Hauptziele war die Entwicklung einer in-operando-Messmethode zur Charakterisierung von Degradationsmechanismen basierend auf Raman-Spektroskopie. Hierfür wurde erfolgreich ein Messsystem aufgebaut, welches ermöglicht, die aktiven Komponenten einer Batterie (Anode, Kathode, Elektrolyt) während des Lade- und Entladevorgangs mittels Raman-Spektroskopie zu untersuchen. Sowohl die Batteriemesszelle als auch das Raman-Setup wurde dahingehend optimiert, dass auswertbare Signale von den Batteriekomponenten aufgenommen werden konnten und deren Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert wurde. Es wurden sämtliche Hintergrundsignale identifiziert und vom eigentlichen Messspektrum separiert. Des Weiteren wurden während eines Lade- und Entladezyklus von Si-Anoden Reaktionen des Elektrolyten aufgezeichnet, die in dieser Art und Weise bis dato in operando nicht beobachtet wurden. Zusätzlich wurde gezeigt, dass diese Reaktionen für unterschiedliche Lade-/Entladegeschwindigkeiten zu verschiedenen Batteriespannungen auftreten. Neben der Zersetzung des Elektrolyten konnte auch die Diffusion von Li in und aus der Anode sowie eine Li-Verarmung des Elektrolyten beobachtet werden. Somit ist das wesentliche Ergebnis dieses Projektes erreicht, die erfolgreiche Etablierung der Raman-Spektroskopie als in operando Messmethode zur Charakterisierung von Degradationsmechanismen in Batterien mit Si-Anoden. Das betrifft sowohl die Anoden selbst als auch die Untersuchung des Elektrolyten. Es öffnet die Tür für Projekte zur Materialoptimierung von Anoden, Kathoden und Elektrolyten.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben wurde in Zusammenarbeit mit den Verbundpartnern

- TU Dresden – Anorganische Chemie 1 (AC1)
- TU Dresden – Anorganische Nichtmetallische Werkstoffe (ANW)
- Fraunhofer IWS
- Fraunhofer IKTS
- Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung e.V. (IFW)

durchgeführt. Die Zusammenarbeit in den einzelnen Arbeitspaketen ist in 2 „Eingehende Darstellung“ detailliert beschrieben. Neben der Zusammenarbeit mit den Verbundpartnern wurden Analysen mittels Transmissionselektronenmikroskopie und FIB-SEM beim externen Partner Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS) in Auftrag gegeben.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Inhaltliche Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten

Work package AP 1.4: In-situ-Raman investigation of anodic protective layers at Silicon and Lithium

AP 1.4.1: Installation and adaptation of the in-situ-Raman cell

a) Aims

This work package is dedicated to installing and adapting the measurement equipment. An existing Raman spectrometer has to be modified to fulfil an in situ measurement and to fit the materials investigated in this project. Special care needs to be taken because of the sensitivity of the materials to the ambient environment.

Scientific and technical goals:

- Set up a measurement cell for inert reference measurements
- Set up an in-situ cell
- Optimisation of the signal-to-noise ratio
- Adoption of the setup to updated scientific questions during the progressing project

b) Deliverables and milestones

M1-1.4.1: in situ cell installed, setup optimised

Due date: October 2020

c) Results

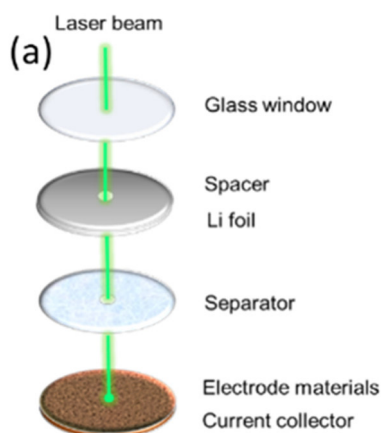


Figure 1: Schematic representation of the proposed configuration of the standard reusable measuring cell.

In previous work, in situ-Raman investigations were done at NaMLab [1]. A homemade coin cell with a glass window was used for that purpose. The Raman cell setup was limited to investigating free-standing electrodes at their backside. Such a cell setup cannot be used for investigating electrode materials, which are coated on foil-based current collectors prepared by our project partners. Therefore, the system had to be enhanced to suit all electrode materials. Figure 1 explains a cell configuration that can fulfil this purpose. In order to adapt the existing Raman system, a dedicated measurement cell from "EL-Cell" and accessories were purchased. The cell itself was modified to fit our system. Additionally, the design of the cell itself was changed in cooperation with EL-Cell in order to enhance the yield of working cells after assembly from initially 20% to more than 90%. Bringing the microscope's focal plane to the electrode's surface was significant. We purchased specific objectives with a long working distance to solve that issue. All the ordered and modified parts were installed, and the in situ Raman system is working reliably now.

Therefore, milestone M1-1.4.1 was reached.

d) Cooperation

Periodic project meetings with all project partners were used to discuss our cell setup. Modifications were done according to the specifications of their electrode materials.

AP 1.4.2: Reference measurements: in situ cell

a) Aims

Many amorphous and crystalline materials are Raman active. In order to understand a Raman spectrum, extensive reference measurements of the individual components are needed. Those are the cell itself, electrolytes, anode materials, current collectors, separators, and cathodes (for full cell operation). Special care has to be taken since the active materials themselves change during charging and discharging. This would result in a change of the spectrum. The change should not be falsely attributed to the growing SEI. Additionally, the parameters of charging and discharging the battery need to be adopted to the Raman measurement (mainly the integration time of the signals).

Scientific and technical goals:

- Determination of optimal charging and discharging parameters
- Determination of background signals of the in situ cell
- Separation of the Raman signals to originate from the SEI and the active and passive components
-

b) Deliverables and milestones

M1-1.4.2: background signals of cell and battery components determined

Due date: October 2020

c) Results

There are three main contributors to be considered when analysing an in-operando Raman spectrum: Raman active signals coming from the in-situ cell itself (housing, entrance window, ...), the electrode material under test (anode or cathode), and the electrolyte. These components were investigated individually and in combination in order to understand which signal of the in-operando Raman spectrum belongs to which component. Additionally, the separation and removal of background signals are possible.

Electrode materials

1- Planar crystalline Silicon and Si-NWs

Raman spectra were collected from Si wafers, Si nanowires (SiNW) grown on Si wafers, and SiNWs on carbon mesh substrates (GDL), respectively. The SiNW-based electrodes were established in previous works at NaMLab [2], [3]. The obtained spectra are presented in Figure 2. It is obvious that a sharp peak is clearly shown at 521 cm^{-1} in all spectra associated with the 1st-order transversal optical (TO) mode of crystalline Si. The presence of peak shoulders located between 450 and 500 cm^{-1} is characteristic of Si-NWs. It is a conglomerate of crystalline nanowires as well as amorphous Si grown on the surface of the substrates.

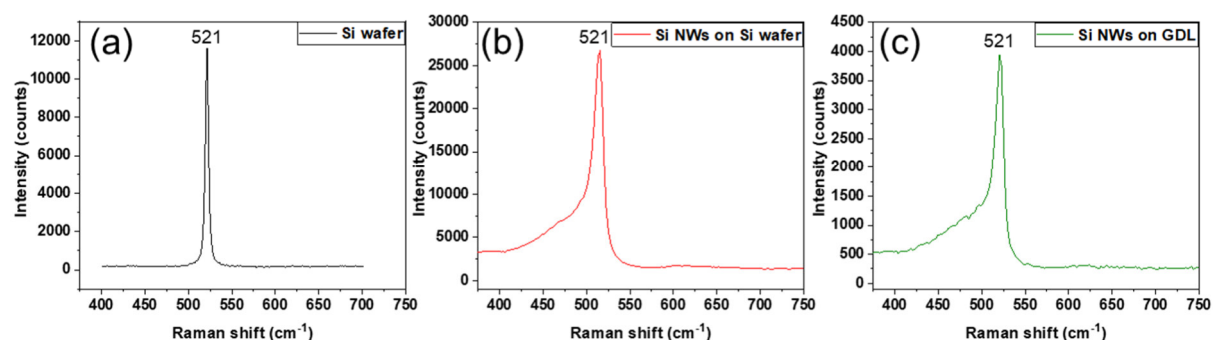


Figure 2: Ex-situ Raman measurement for Si wafer (a); Si NWs fabricated on Si wafer (b) and Si NWs grown on carbon substrates (c).

2- a-Si electrodes deposited on dendritic Cu foil

The Fraunhofer IWS, project partner within "KaSiLi", manufactured larger area anodic electrodes based on 100% Si as active material via sputtering Si on preconditioned Cu current collectors (see the final report of Fraunhofer IWS for further details). Those electrodes consisted of about 6 to 8 μm thick amorphous Si (a-Si) at dendritic Cu sheets of 10 to 18 μm thickness. Figure 3 shows a Raman spectrum

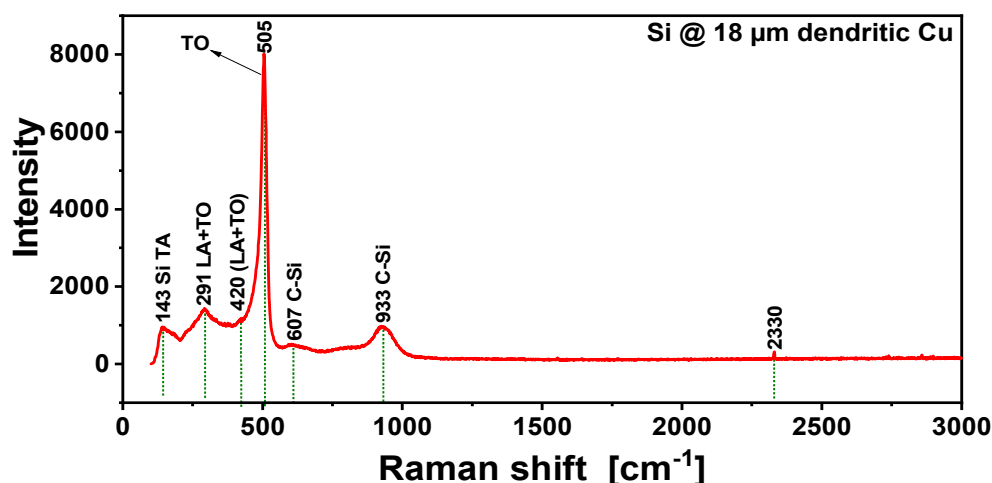


Figure 3: The recorded Raman spectra of pristine a-Si electrode deposited on dendritic Cu sheets.

of a pristine Si electrode conducted outside the in situ Raman cell. The electrode showed a strong peak at 505 cm^{-1} corresponding to first-order optical phonons (transverse optic (TO) and longitudinal optic (LO)) [4]–[6]. A small peak is presented in this spectrum at 625 cm^{-1} , because of two-phonons scattering (optical phonon + acoustical phonon) [5]. The position of this peak coincides with the position of the peak of scattering by wagging vibrations of Si–H bonds [4], [7]. Other Raman peaks also noticed at 143, 291, 420, 625, and 933 cm^{-1} are attributed to transverse optical (TO), longitudinal acoustical (LA), longitudinal optic (LO), TO, two-phonon scattering (2LA), 2TO vibration modes of Si–Si bond, respectively [11]. The peak at 933 cm^{-1} could be attributed to crystalline Si as well. This would have been unexpected. Therefore, GI-XRD and TEM measurements were performed, which were ruling out any crystallinity. The films are purely amorphous.

3- metallic Li deposited directly on current collectors

Besides a-Si electrodes, the Fraunhofer IWS developed electrodes coated with Li metal as an alternative with high capacitance. Here, it is referred to the final report of Fraunhofer IWS for details. Those electrodes were supplied to NaMLab and investigated ex-situ by Raman spectroscopy to confirm the quality of the manufactured metallic lithium electrodes compared to the commercial lithium foil. Figure 4 depicts the recorded Raman spectra of electrodes made of metallic Li applied to a Cu mesh. At varying laser power, different signals appear. Half of the maximum possible laser power (HLP) results in four peaks at 1090 , 1360 , 1580 , and 1850 cm^{-1} . These peaks are attributed to the presence of carbonates, carbon species, and lithium acetylides of the Li_2C_2 type characterized by a $\text{vC}\equiv\text{C}$ [8]. Further increasing the applied laser power to the maximum (FLP) results in the appearance of two new peaks located at 932 and 550 cm^{-1} , which are assigned to the disordered Li_2O phase. These findings revealed that the local heating by laser irradiation induced a transformation of carbonate species into lithium acetylides. Such observation indicates the presence of a passivation layer on the lithium sheet similar to that found on commercial lithium foil [8]. Those layers are mainly formed from lithium oxides or carbides.

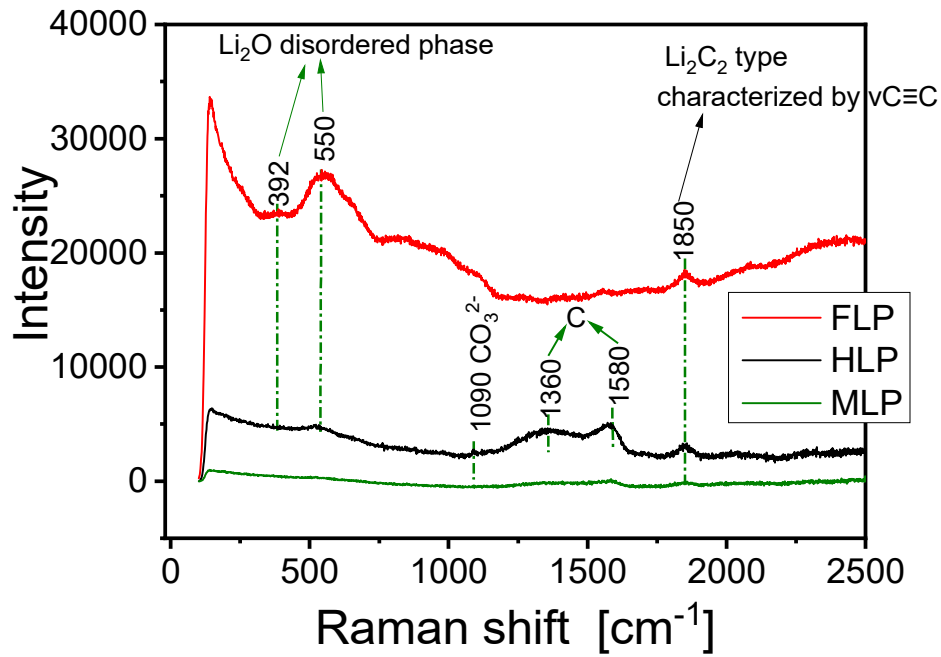


Figure 4: Ex situ Raman spectra of electrodes made of Li coated at a Cu-mesh measured at minimum laser power (MLP), half laser power (HLP), and maximum laser power (FLP).

In order to influence the passivation layer at the surface of the metallic Li, the electrodes were stored in different atmospheres (dry air, N₂, CO₂, Ar) immediately after manufacturing. A detailed list of the investigated samples is shown in Table 1. The aim of these Raman measurements is to investigate the interactions between the electrode surfaces and the exposed gases and accordingly identify the appropriate storage conditions.

Table 1: Metallic lithium electrodes stored in different atmospheres

Atmosphere treatment	Current collector
Dry air	Ni
N ₂	Cu
1h CO ₂	Cu
15 min CO ₂	Cu
Ar (Glovebox)	Cu

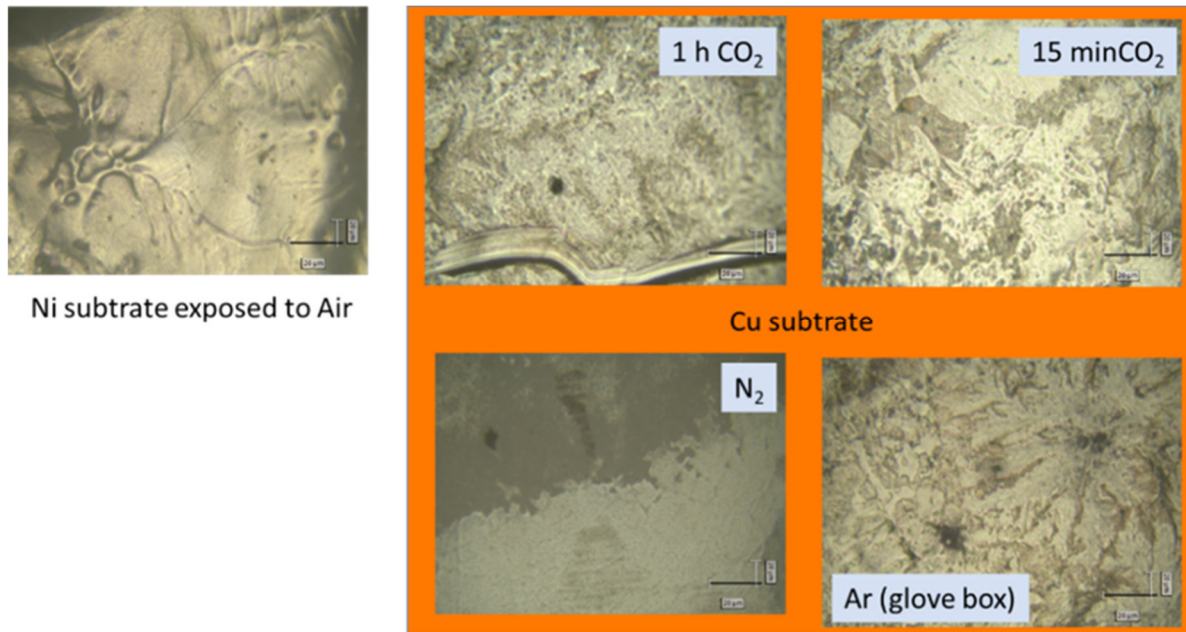


Figure 5: images of Li metal anodes taken by an optical microscope. Anodes deposited on a Cu current collector are indicated by a colored background. The other one is made from a Ni current collector. The different atmospheric treatments are indicated in the pictures.

Figure 5 shows optical microscope images of the investigated electrode surfaces. Some morphological features are clearly shown in the electrode surfaces, such as the inhomogeneous nature of the electrode that is exposed to the N_2 atmosphere, indicated by the bright areas. Crystallite-like structures were observed for the electrodes exposed to the N_2 atmosphere. Such morphological features might be attributed to the different deposition conditions of metallic lithium.

Raman spectra of all samples are presented in Figure 6. Obviously, disordered Li_2O species are detectable in all samples. This is indicated by the signal located at 550 cm^{-1} . The highest signal intensity of Li_2O is obtained for the Li electrode on Ni, which was stored in air. Therefore, oxidation of the highly reactive surface of metallic Li happens during the manufacturing process or sample transfer. It is noticed that on the metallic lithium surface treated in the N_2 atmosphere, two sharp peaks appeared at 599 and 680 cm^{-1} and another two weak peaks located at 1204 and 1274 cm^{-1} , which are assigned to Li_3N phases [9], [10]. Obviously, there is a reaction of the Li with nitrogen happening. Surprisingly, the anode stored in dry air did not show a Li_3N signal. The oxidation of the Li probably happens faster, and so preventing a reaction with N_2 . Therefore, Li_2O prevents the nitridation of Li.

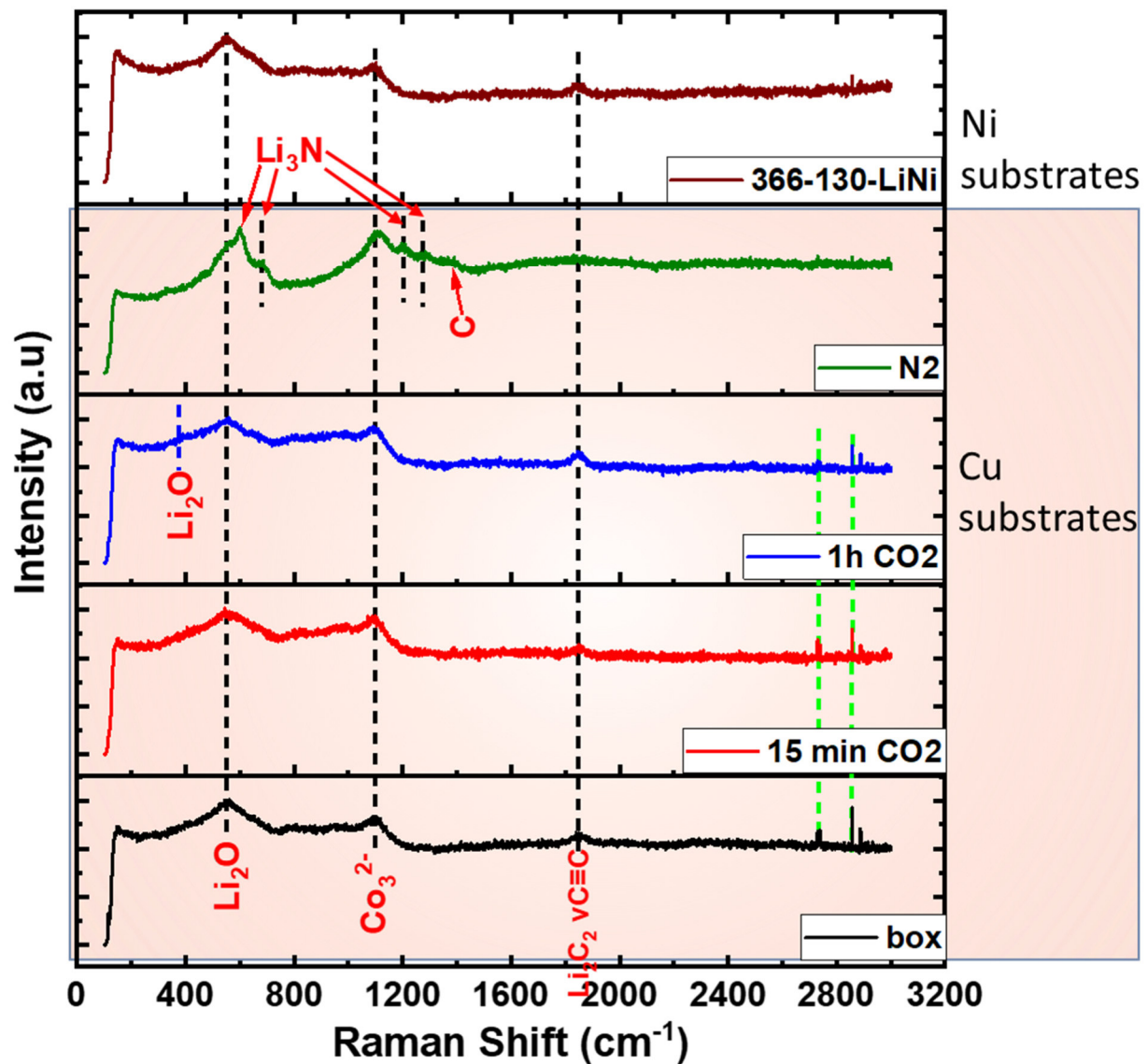


Figure 6: Ex situ Raman investigations of Li metal anodes. Anodes with Cu current collectors are highlighted by and colored background. The remaining spectrum originates from an anode with a Ni current collector.

An additional scientific question was the detection of Li_2C_2 . This is not directly possible, but it can be measured indirectly by a Carbon transformation reaction during exposure to the Raman Laser. No Li_2C_2 is observed for N_2 exposure, indicating the possibility of surface passivation by Li_3N . The strongest formation of Li_2C_2 was happening for electrodes, which were exposed to a pure CO_2 atmosphere for 1 h and to air.

Additionally, carbon was noticed as contaminated from the packaging of all samples [8].

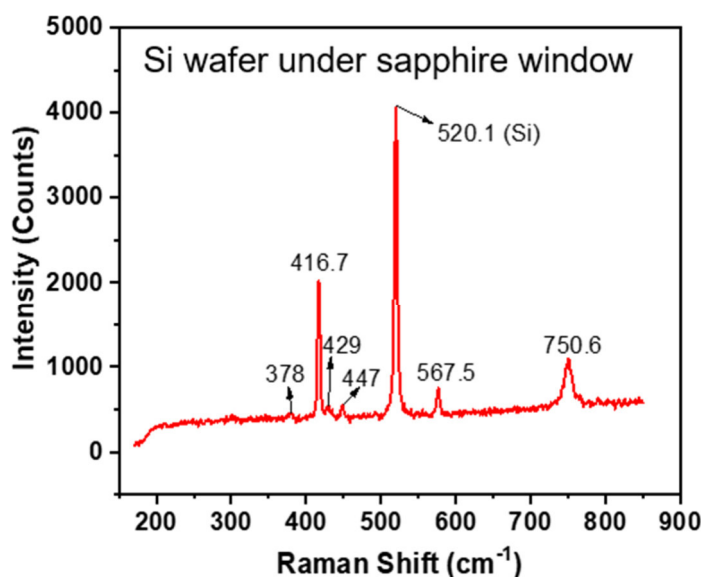


Figure 7: Reference Raman measurements performed on Si wafer under the cell sapphire lid.

Reference measurements of the electrode with cell lid

Reference Raman measurements were performed for the individual cell layers including separator and electrode inside the measuring cell. Figure 7 represents Raman spectra of Si-NWs under a sapphire cell lid. The observed peaks are listed in Table 2. The strong signal at 520 cm^{-1} , which is assigned to the 1st transversal optical (1TO) of crystalline Si, is still visible. Additionally, six pronounced peaks match very well for the Raman spectra of Al_2O_3 (0001). Peaks located at 378 , 416.7 , and 429 cm^{-1} correspond to the transverse optical (TO) modes, while other peaks at 447 , 567.5 , and 750.6 cm^{-1} related to the longitudinal optical (LO) modes [11], [12]. The main peak appears at 416.7 cm^{-1} .

Reference measurements of the assembled cell in the presence of an electrolyte

Raman spectra were collected from the assembled SiNWs in an in-situ Raman cell, including the standard electrolyte LP30 (c.f. Figure 8). Table 2 lists the obtained signals of Figure 6 from 100 to 3000 cm^{-1} . Notably, a weak Raman signal at 520 cm^{-1} is noticed, indicating the crystalline Si NWs. Electrolyte components (PF_6^- anion and EC or DMC solvents) are listed in Table 2. Other peaks located at 473 and 740 cm^{-1} are attributed to the ν_2 (E_g) of LiPF_6 [13], [14]. The observed vibrational modes between 2800 and 3200 cm^{-1} result from C-H bonds of EC/DMC [1]. An unassigned peak located at 2333 cm^{-1} could be related to the electrolyte or results from cosmic rays during Raman measurements. However, we were able to observe a Raman signal of Si electrode. Its intensity is relatively low. Such a low intensity is a result of the limited working distance of the used microscope objectives. Obtaining good focus with a high signal-to-noise ratio requires objectives with a large working distance. Therefore, objectives with larger working distances were acquired. After this modification, the laser could be focused on the anode surface, which led to an improved signal of the Si anode (c.f. Figure 9). It is now possible to solely investigate the electrode-electrolyte interface and the reactions happening inside the electrolyte.

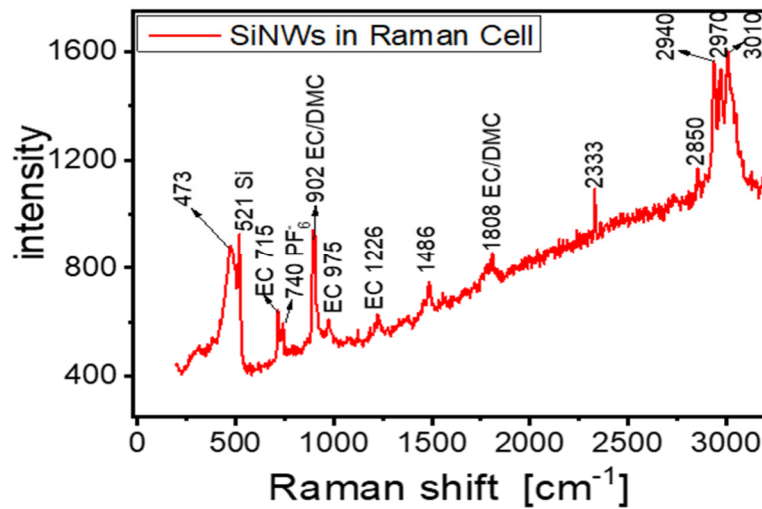


Figure 8: Raman spectra collected from assembled measuring cell using all battery components.

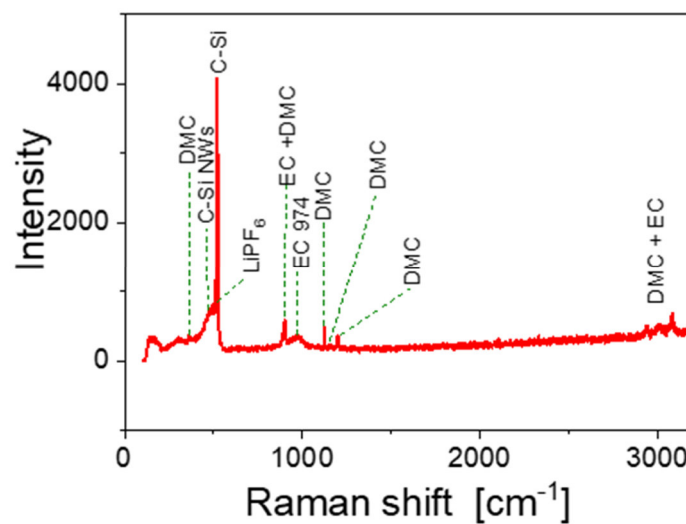


Figure 9: Raman spectra obtained by an objective with increased working distance.

Table 2: Summarized assignments of Raman peaks.

Raman band center (cm ⁻¹)	Assignment	Species of Origin	Ref.
Peaks assigned to sapphire window			
378	TO mode	Al ₂ O ₃	[11], [12]
416	TO mode	Al ₂ O ₃	[11], [12]
429	TO mode	Al ₂ O ₃	[11], [12]
447	LO mode	Al ₂ O ₃	[11], [12]
567	LO modes	Al ₂ O ₃	[11], [12]
750	LO modes	Al ₂ O ₃	[11], [12]

Raman band center (cm ⁻¹)	Assignment	Species of Origin	Ref.
Peaks assigned to Electrolyte components and Si			
473	ν , P-F	LiPF ₆	[13]–[16]
521	1TO	Si	[1]–[3]
715	α , O-C-O	EC	[14]
740	ν , P-F	LiPF ₆	[13]–[15]
902	EC...Li ⁺ & DMC	EC/DMC	[1], [14], [16]
975	ν , C-C	EC	[14], [16]
1226	τ , CH ₂	EC	[14]
1486	δ , CH ₃	EC	[14]
1808	ν , C=O	EC/DMC	[14]
2333	unidentified		
2850	ν , C-H	EC/DMC	[1]
2940	ν , C-H	EC/DMC	[1]
3970	ν , C-H	EC/DMC	[1]
3010	ν , C-H	EC/DMC	[1]
ν = stretching; δ = bending; α = ring breathing; β = ring deformation; τ = twisting; (TO) transverse optical; (LO) longitudinal optical.			

Influence of radiation time on the electrode and electrolyte components

In order to investigate the effect of laser power on the electrolyte aging for a longer measurement time, continuous *operando* Raman measurements were conducted with SiNWs assembled in a standard Raman cell before cycling. The radiation time of all measurements reaches up to 2 h. The measurement focus was adjusted to record signals from the electrode and the electrolyte. As shown in Figure 10, pronounced peaks located at 470 and 520 cm⁻¹ are assigned to LiPF₆ and Si, respectively [1], [13], [14], [17]. DMC can be detected at 902, 920, and 1115 cm⁻¹. At the same time, EC is identified by the signals located at 1229 and 3080 cm⁻¹. No significant change was observed in the spectra compared to the as-assembled cell, indicating the possibility of doing long-term Raman measurements without evaporating or decomposing the electrolyte.

The reference and background signals of the setup, the electrolyte, and various electrodes were identified. Therefore, milestone M1-1.4.2 was reached.

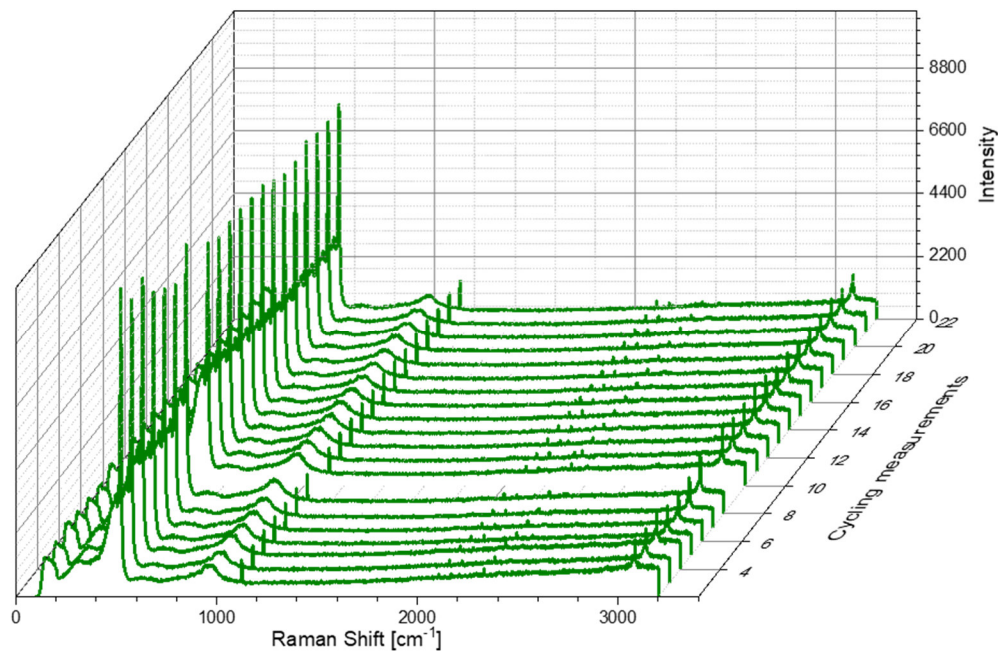


Figure 10: Spectra of cycled Raman measurements for the assembled Si NWs electrode in presence of LP30 battery electrolyte.

d) Cooperation

The Fraunhofer IWS provided anode materials made of Si and Li metal. Those materials were characterised at NaMLab, and the results were discussed in bilateral meetings and KaSiLi project meetings. Additionally, the decision for the appropriate electrolyte composition was part of the discussions.

AP 1.4.3 post operando und post mortem Raman analysis

a) Aims

This work package is dedicated to the investigation of single components of the battery, which were in charging and discharging experiments in the cells of the project partners. This is an addition to the in situ experiments and gains insights into degradation mechanisms at the end of the life of batteries. Additionally, cell components can be investigated, which were used in a scenario closer to the application, like pouch cells.

Scientific and technical goals:

- Determination of SEI composition and degradation mechanisms of components of application-oriented cell types
- Determination of SEI composition and degradation mechanisms of components of long-term experiments
-

b) Deliverables and milestones

M2-1.4.3+1.4.4: Raman signals are attributed to battery and SEI components, degradation mechanisms can be attributed to Raman signals

Due date: October 2021

M3-1.4.3+1.4.4: Optimised electrolyte composition determined, optimised anode structure determined

Due date: October 2022

c) Results

1- Post *operando* Raman measurements

An a-Si electrode (supplied by Fraunhofer IWS) was charged and discharged 5 times by using an LP30 electrolyte (1 M LiPF₆ in ethylene carbonate (EC)/ dimethyl carbonate (DMC) =50/50 (v/v)) containing 10% fluorinated ethylene carbonate (FEC). After those cycles, the electrode was disassembled, and ex-situ Raman measurements were performed without further treatment (c.f. Figure 11). The identified signals are related to a thick SEI layer formed during cycling on the electrode surface. The formation of the SEI was verified by post-mortem SEM investigations (c.f. Figure 13). The analysis of those signals showed that the SEI layer mainly comprises lithium fluoride, fluorophosphate, organic carbonates, and hydrocarbon species.

2- Post mortem Raman measurements

It is interesting to investigate the cycled electrode after further charging and discharging cycles. Therefore, 10 charging and discharging cycles were conducted, and then the cell was opened inside the glovebox. The cycled electrode was washed by DMC to remove the SEI residuals. Once again, the electrode was returned inside the Raman cell to isolate the electrode from exposure to air during conduct-

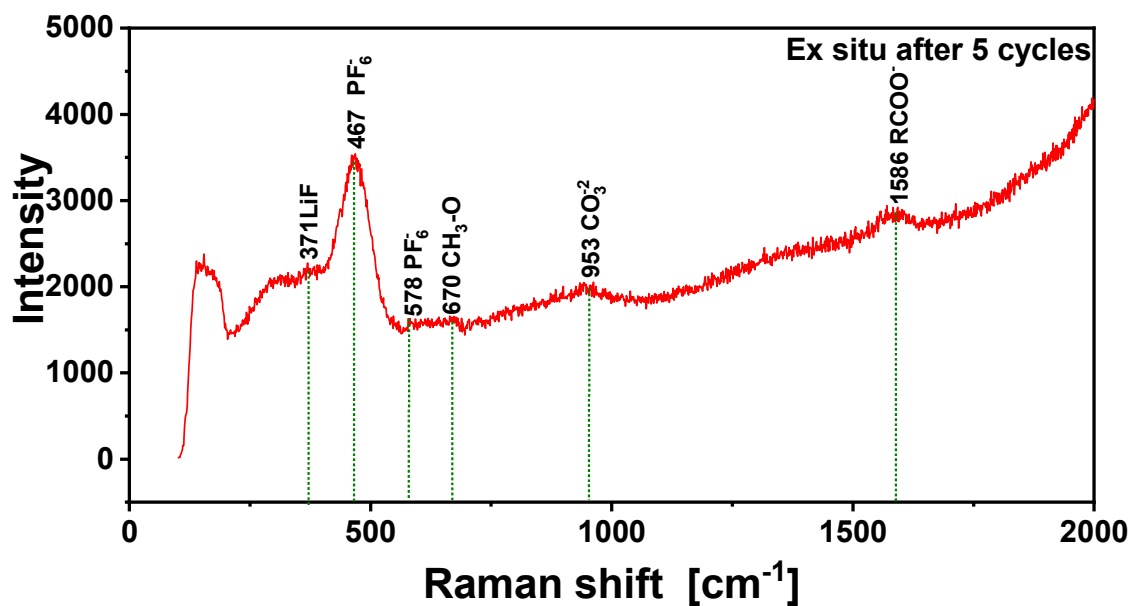


Figure 11: Ex situ Raman spectra of the a-Si electrode collected after 5 discharge/discharge cycles (unwashed).

ing Raman measurements presented in Figure 12b. Compared to the ex-situ measurement of the pristine electrode in Figure 12a, the strong Si peaks vanished after cycling. This indicates the formed SEI layer is too thick to be penetrated by the laser and still covers the electrode surface.

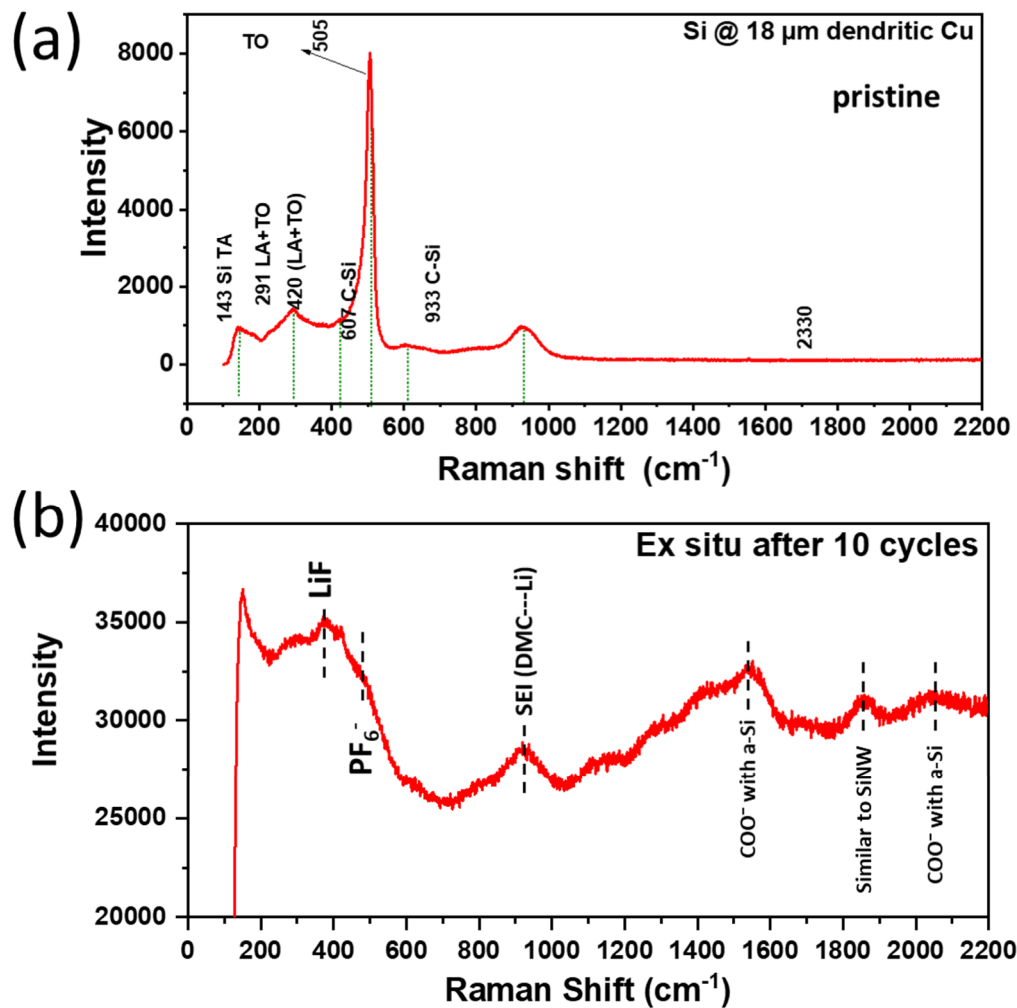


Figure 12: Ex situ Raman spectra of a-Si @ 18µm Cu; (a) pristine electrode and (b) cycled electrode for 10 discharge/discharge cycles then washed with DMC.

Additionally, washing the electrode with DMC does not lead to removing the SEI layer entirely. On the other hand, the spectra of the washed electrode showed LiF and PF_6^- signals or one of the Li_xSi phases [14], which were not observed in the spectra of the unwashed electrode presented in Figure 11.

3- Post mortem SEM analysis

Focused ION BEAM milling (FIB) combined with SEM investigations were performed to reveal the evolution of SEI formation and morphological changes upon cycling. In Figure 13, a cross-section of a cycled a-Si anode is presented. The Cu current collector and the columnar Si anode are clearly visible and distinguishable. Additionally, there is a very thick SEI layer observed. There is a layer of 10 µm thickness, which is directly attached to the Si. Another 15 µm of SEI is formed on top, which is very loose and easily detaches from the surface. Therefore, it is clear that the Raman signal of the Si is hidden during in situ monitoring. This enormous formation of SEI needs to be tackled by material development. This finding was fed back to our partners of the Fraunhofer IWS to adopt the electrode development. The development of an artificial SEI in a future project might be beneficial.

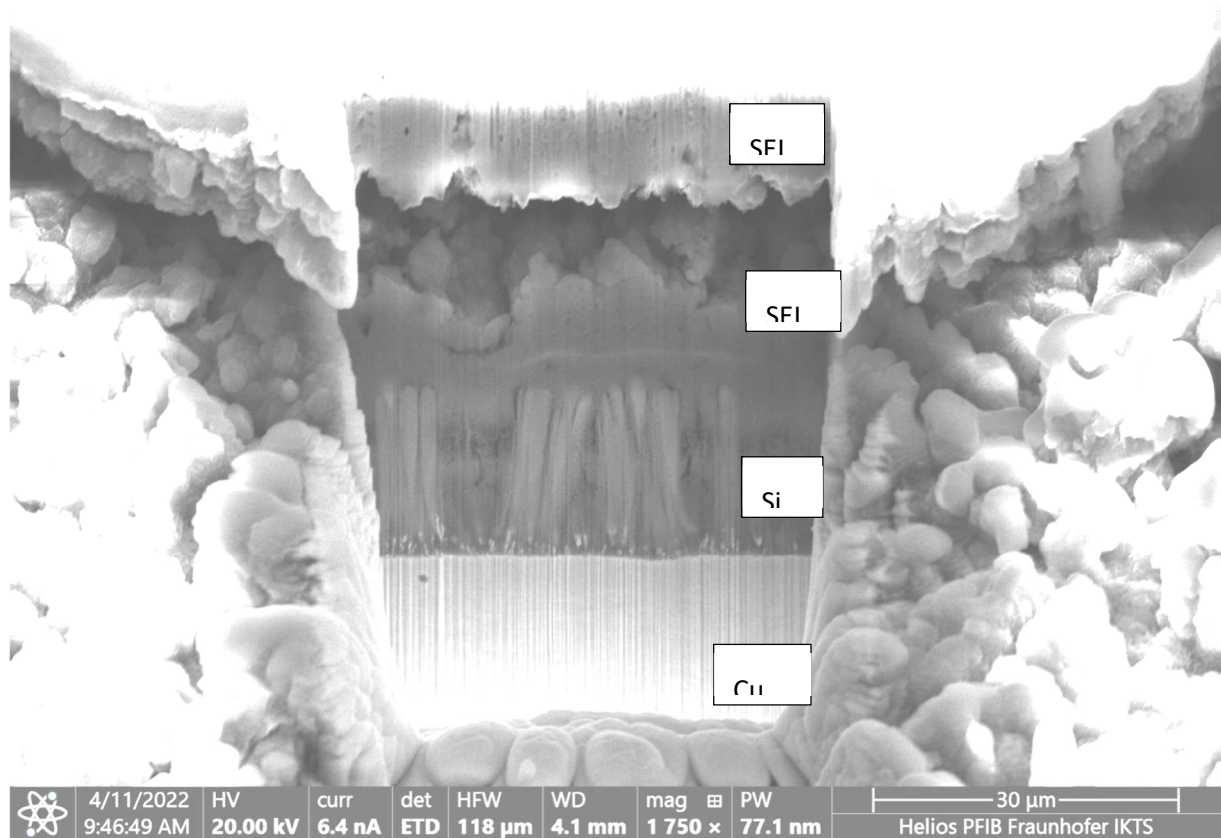


Figure 13: SEM micrograph of a cycled a-Si anode deposited on Cu. The cross section was made by an FIB.

The Raman signals were attributed to the battery and SEI components, and the degradation by a massive formation of SEI was identified. Therefore, milestone M2-1.4.3+1.4.4 is reached, but the investigation of degradation mechanisms is definitely not finished and needs further experiments. Additionally, the electrode fabrication was optimized by Fraunhofer IWS (c.f. final report of Fraunhofer IWS), but the development of electrolyte was not performed. Therefore, M3-1.4.3+1.4.4 reached just partially.

d) Cooperation

NaMLab received Si-based anodes from Fraunhofer IWS for ex-situ measurements. The results have been discussed in the quarterly KaSiLi project meetings as well as bilateral meetings.

AP 1.4.4 In-situ Raman-Analysis

a) Aims

The main task of the project is the establishment and execution of in situ Raman measurements in order to understand the growth of SEI layers at the surface of anodes. This will help to deliver valuable feedback to the development of anode materials in AP 1.2 and AP 1.3 as well as to the cell development in AP 3 and AP 4.

Scientific and technical goals:

- Establishment of in situ measurement
- Identification of Raman signals to belong to SEI components

- Identification of degradation mechanisms
- Optimization of electrolyte composition with respect to additives and conduction salts for the individual anode structures

b) Deliverables and milestones

M1-1.4.4: in situ Raman measurement established

Due date: October 2020

M2-1.4.3+1.4.4: Raman signals are attributed to battery and SEI components, degradation mechanisms can be attributed to Raman signals

Due date: October 2021

M3-1.4.3+1.4.4: Optimised electrolyte composition determined, optimised anode structure determined

Due date: October 2022

c) Results:

General experimental part:

In order to realize Raman measurements of the active components in operando while charging and discharging a battery, an "InVia Raman microscope" of Renishaw is used in combination with a Biologic "SP50" potentiostat. An electrode with 10 mm diameter was assembled into an *in situ* Raman cell (EL-Cell) within an Ar-filled glovebox. The O₂ and H₂O levels were below 0.1 ppm. The electrolyte used consisted of typically 100 µl (if not stated differently) of LP30 containing 10% v/v FEC. Galvanostatic cycling with potential limitation (GCPL) was performed between 1.2 V and 0.02 V vs. Li/Li⁺ with 0.1 mA/cm² constant current. If a different current level was used, it is stated in the diagrams and the text.

1- Electrolyte decomposition upon the formation of SEI layer

In order to investigate the electrolyte decomposition during the electrochemical cycling, we assembled a Raman battery cell with a larger electrolyte volume (200 µl). For this investigation, the laser beam was focused on the electrolyte layer above the electrode surface. Figure 14 represents the obtained Raman spectra during the first lithiation process of an a-Si electrode supplied by Fraunhofer IWS. Looking at the intensity of the recorded signal, we observe they have a slight increase until the discharge voltage dropped to 0.15 V vs. Li/Li⁺. Reducing the discharge voltage results in a significant increase in the intensities of Raman signals. Such signals are ascribed to DMC and EC, indicating that they are the main SEI components [1], [13]–[15]. At this point of lithiation, a large amount of SEI is formed. To ensure that the electrolyte decomposition is not a result of the thermal effect of the laser beam, we performed several Raman measurements at the end of the lithiation processes to monitor the changes in the peak intensities. As shown in Figure 15, no significant change in the peak intensities was detected. Similar measurements were conducted at the end of a delithiation process without observing substantial changes in the signal intensities. Therefore the electrolyte decomposition originates from the electrochemical reactions and leads to a dropping of cell voltage.

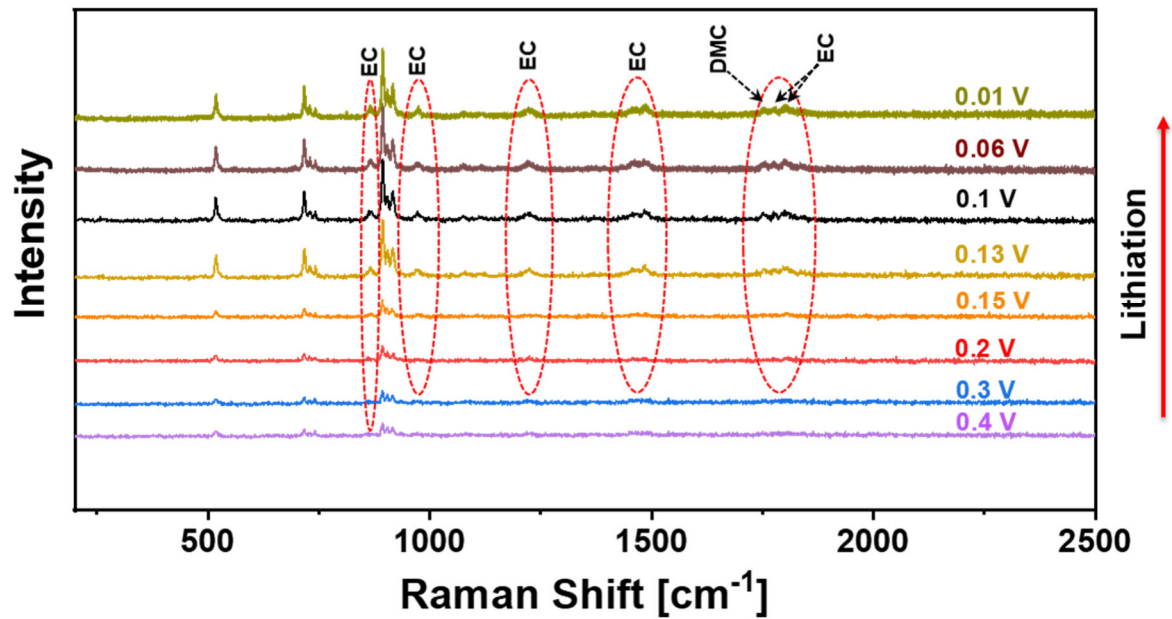


Figure 14: In situ Raman spectra of the a-Si electrode with 200 μL electrolyte collected during the first lithiation cycle. The laser was focused on the electrolyte just above the electrode.

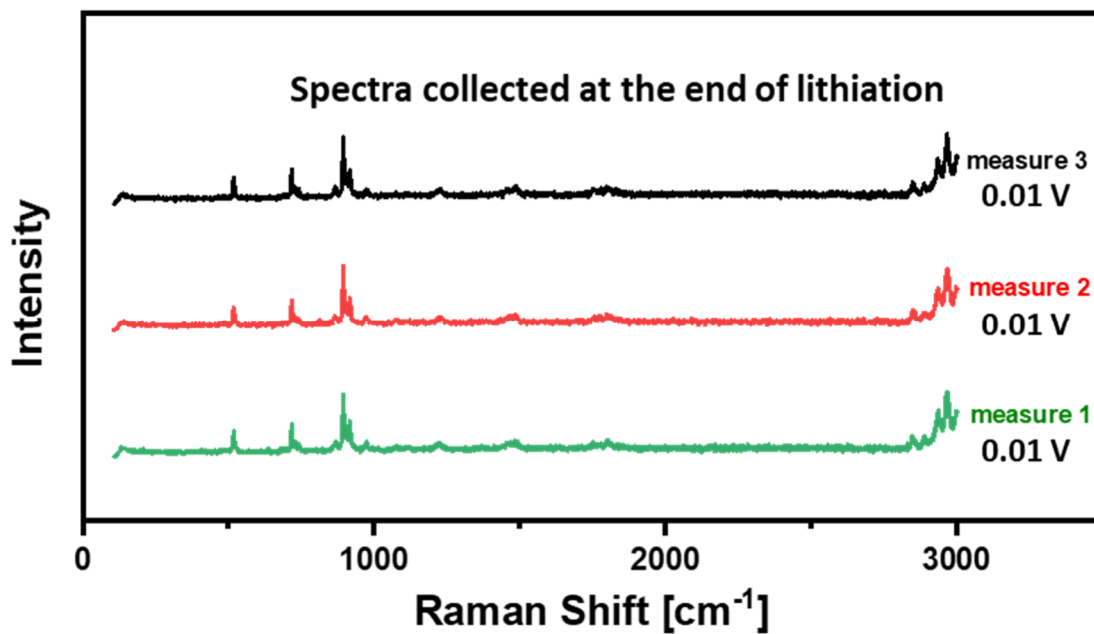


Figure 15: In situ Raman spectra of an a-Si electrode (200 μL electrolyte) collected at the end of lithiation process. No change in signal intensity upon consecutive laser exposure detected. Thus no degradation of electrolyte due to laser irradiation.

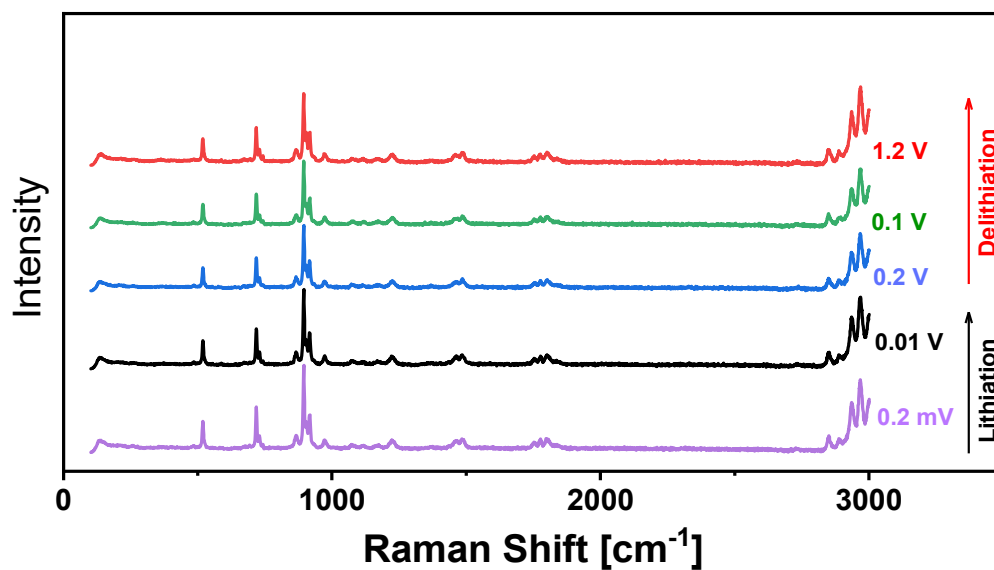


Figure 16: *In situ* Raman spectra of an a-Si electrode with 200 µL electrolyte collected during a 2nd cycle after the cycling presented in **Figure 14**.

The evolution of SEI upon further cycling was investigated. Figure 16 shows the collected *in situ* Raman spectra during the second charging/discharging cycle. The peak intensities in the second cycle are still constant. From these results, we can conclude that SEI formation mainly occurs at the first discharge. Furthermore, a stable formation of SEI can be deduced.

2- Identification of chemical reaction at varying charging and discharging speeds

For experiments presented in this section, the acquisition of Raman signals was focused on the surface of the electrode.

a) Constant current: 0.1 mA/cm²

A sharp and broad peak appears at 475 cm⁻¹, attributed to the vibration mode u(a1g) of LiPF₆ species (c.f. Figure 17). The a-Si signal at 505 cm⁻¹, known from the as-prepared electrode, is likely to be hidden within the peak shoulders of PF₆⁻ between 423 to 537 cm⁻¹.

Signals resulting from ethylene carbonate (EC) can be observed at 718, 870 cm⁻¹ [14], [18], [19]. The changes in EC signals during the lithiation process could be attributed to electrolyte decomposition during the formation of SEI, as the central EC peak at 718 cm⁻¹ vanishes at the end of lithiation. The peak at 1110 cm⁻¹ is related to DMC, another solvent of the electrolyte.

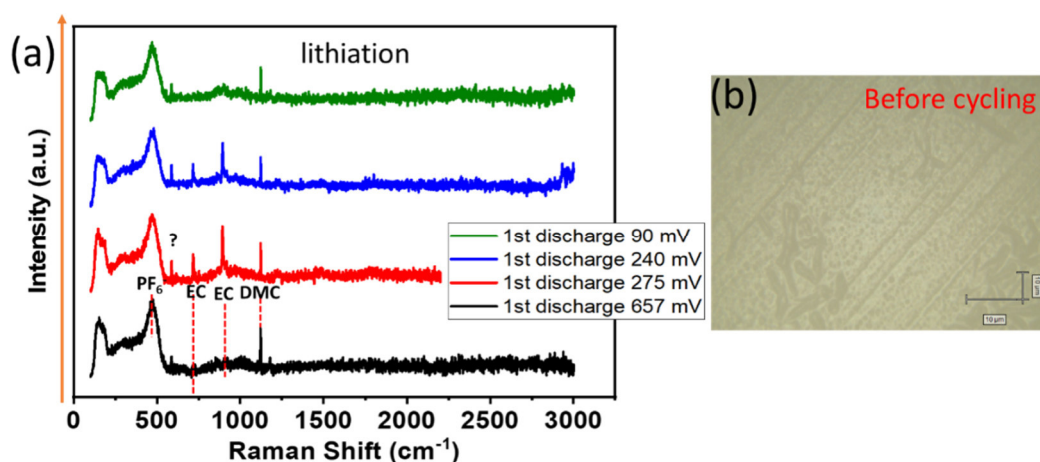


Figure 17: (a) Raman spectra during the 1st discharge of a-Si@18 μ m Cu electrode cycled at a low current rate of 0.1 mA/cm². (b) The optical microscope image of the electrode surface taken before cycling.

Monitoring of the evolution of the relevant peaks was done during continuous cycling. Examples of the 3rd charge and 4th discharge cycles are depicted in Figure 18. During charge, a peak develops, which is related to the interaction between RCOO⁻ groups and a-Si, and is considered to be one of the SEI components. EC peak is not reversibly appearing during the discharge [14]. In the 5th charge cycle (c.f. Figure 19), the peak related to the interaction between RCOO⁻ and a-Si has developed again. Therefore, it is a reversible and continuously happening process. It is a reaction that is just monitored during delithiation at a constant current of 0.1 mA/cm². This is detectable via in situ measurements only.

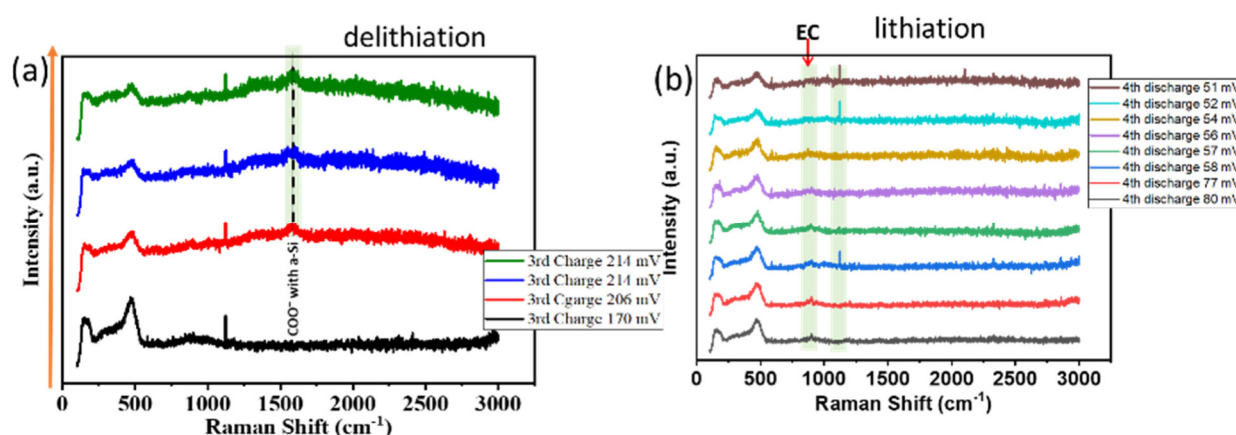


Figure 18: Raman spectra during the 3rd charge (a) and the 4th discharge (b) of a-Si@18 μ m Cu electrode cycled at a low current rate of 0.1 mA/cm².

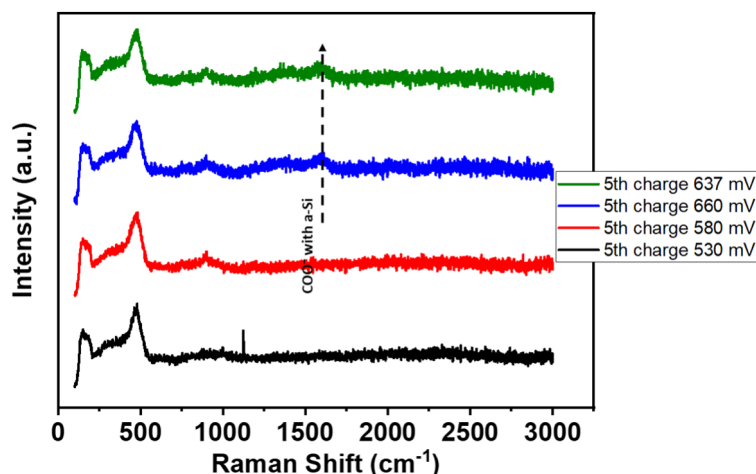


Figure 19: Raman spectrum during the 5th charge.

b) Constant current: 0.3 mA/cm²

In order to monitor the electrode behavior at faster currents, the electrode was cycled further at a current rate of 0.3 mA/cm², and the *in situ* Raman measurements were conducted. Figure 20 a shows the Raman spectra of the 8th charge cycle collected during various delithiation steps indicated by the corresponding potentials. Two peaks seen at 517 and 520 cm⁻¹, respectively, are evolving with charging. These peaks are assigned to DMC or crystalline Si (unlikely). The PF₆⁻ signal at 470 cm⁻¹ (appearing at low rates) has vanished at the end of lithiation process. Optical microscope images at the end of lithiation and at the delithiation show strong defocusing, indicating the large volume change which takes place during lithiation and delithiation processes.

Figure 20 bottom displays the magnified spectral range from 700 to 1300 cm⁻¹, marked with the grey rectangle in the spectrum above. The PF₆⁻ peak located at 742 cm⁻¹ is evolving with delithiation. Two pronounced peaks, 720 and 895 cm⁻¹, are related to the EC species [1], [13]–[15]. Such peaks are diminished starting from the end of discharge (bottom spectrum) towards the charging process. Furthermore, another peak appearing at 905 cm⁻¹ is assigned to the coordination between Li and EC species. A gradual increase in Li...EC coordination is observed over the charging process. This observation indicates that Li is taken from Li_xSi_y and moves into the electrolyte. Compared to the delithiation carried out at a low current rate of 0.1 mA/cm² in Figure 19, this is not seen. The only developing peak over there is related to the interaction between RCOO⁻ and a-Si with an indication for the reaction of COO⁻ with Li. Therefore, a change in Li concentration close to the electrode is observed at elevated currents. Figure 21 shows Raman spectra collected during the 10th discharge cycle at 0.3 mA/cm².

We note that the COO⁻ reaction with a-Si during discharge is noticed below lithiation potential of 220 mV. On the other hand, during charging at a slow current rate, such reaction is detected at a potential above 170 mV (Figure 18 a). Therefore, the current rate is influencing at which potential specific reactions are happening.

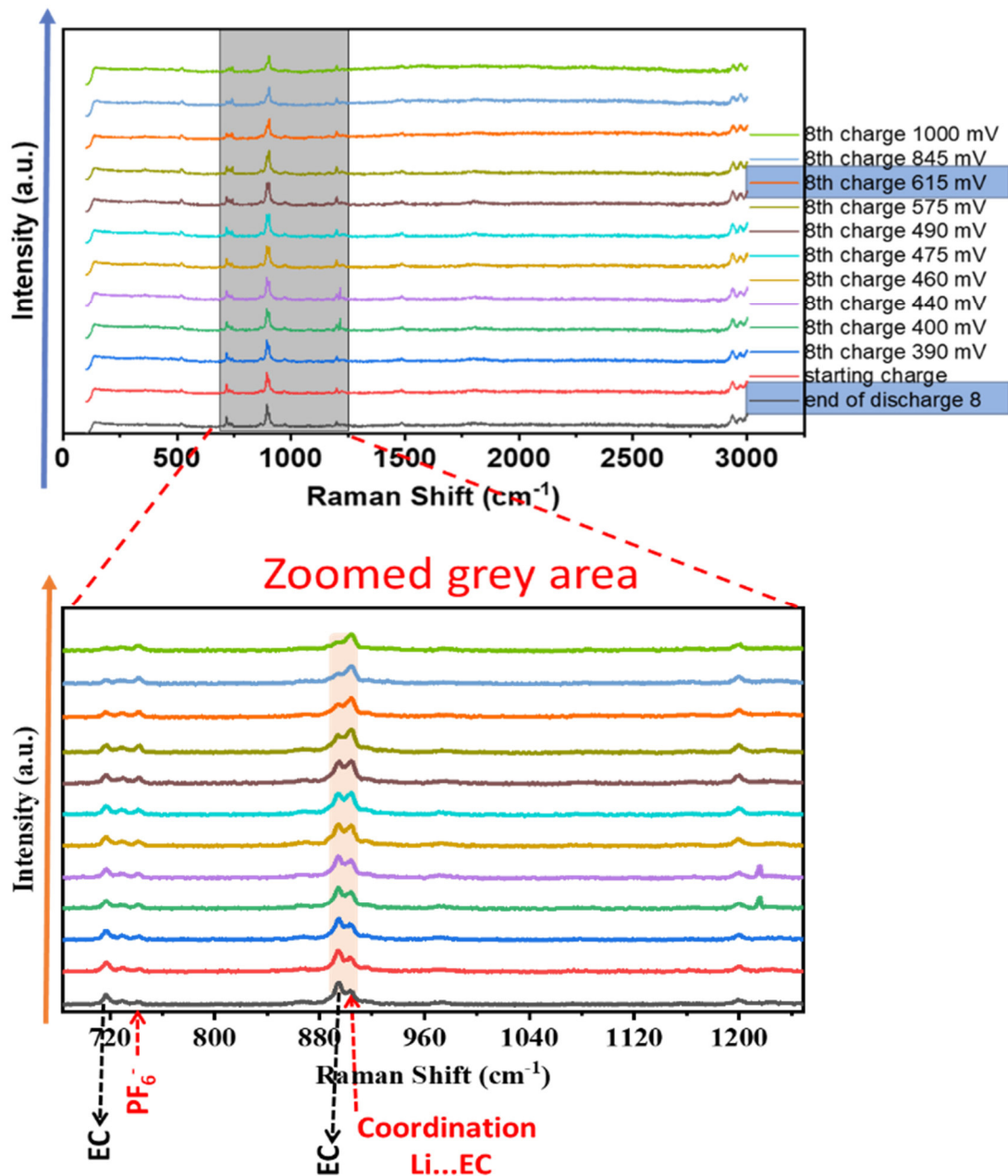


Figure 20: (a) Raman spectra during the 8th charge collected at different potentials.

The milestone M2-1.4.3+1.4.4 is reached with respect to the attribution of Raman signals to battery and SEI components and the detection of degradation mechanisms. Nevertheless, this is just the beginning of a detailed study and its root causes behind.

The milestone M3-1.4.3+1.4.4 was not reached. Due to the complexity of the Raman analysis, an investigation of optimized electrolyte compositions was not possible, even with extending the project timeline.

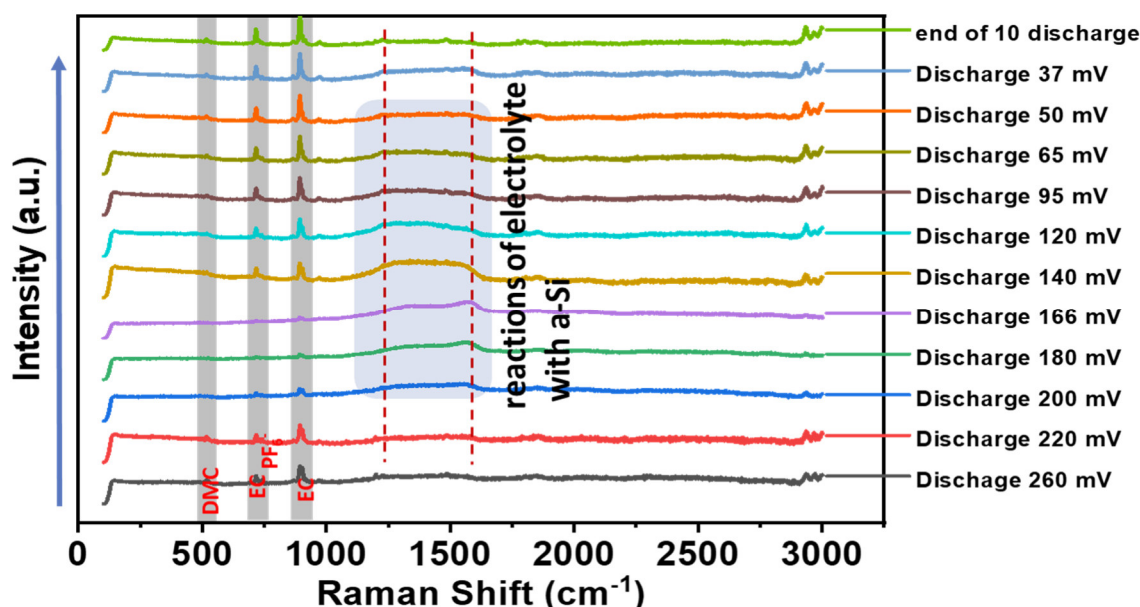


Figure 21: in situ Raman spectra collected during the 10th discharge cycle at 0.3 mA/cm²

d) Cooperation

NaMLab received Si-anodes from Fraunhofer IWS for in situ measurements. The results have been discussed in the quarterly KaSiLi project meetings as well as bilateral meetings.

Literature

- [1] A. Krause *et al.*, "In Situ Raman Spectroscopy on Silicon Nanowire Anodes Integrated in Lithium Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 3, pp. A5378–A5385, Jan. 2019, doi: 10.1149/2.0541903jes.
- [2] A. Krause *et al.*, "High Area Capacity Lithium-Sulfur Full-cell Battery with Preliithated Silicon Nanowire-Carbon Anodes for Long Cycling Stability," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–12, Jun. 2016, doi: 10.1038/srep27982.
- [3] A. Krause, M. Grube, T. Mikolajick, and W. M. Weber, "Comparison of Silicon Nanowire Growth on SiO₂ and on Carbon Substrates," *ECS Trans.*, vol. 70, no. 1, pp. 69–78, Mar. 2015, doi: 10.1149/07001.0069ecst.
- [4] V. A. Volodin and D. I. Koshelev, "Quantitative analysis of hydrogen in amorphous silicon using Raman scattering spectroscopy," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 44, no. 12, pp. 1760–1764, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.4408>.
- [5] J. Saint *et al.*, "Towards a Fundamental Understanding of the Improved Electrochemical Performance of Silicon–Carbon Composites," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 11, pp. 1765–1774, 2007, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200600937>.
- [6] S. Gaisler, S. Olga, R. Sharafutdinov, and B. Kolesov, "Analysis of Raman spectra of amorphous-nanocrystalline silicon films," *Phys. Solid State - PHYS SOLID STATE*, vol. 46, pp. 1528–1532, Aug. 2004, doi: 10.1134/1.1788789.

- [7] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, "Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering," *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 8, pp. 3556–3571, Oct. 1977, doi: 10.1103/PhysRevB.16.3556.
- [8] C. Naudin *et al.*, "Characterization of the lithium surface by infrared and Raman spectroscopies," *J. Power Sources*, vol. 124, no. 2, pp. 518–525, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00798-5.
- [9] H. R. Chandrasekhar, G. Bhattacharya, R. Migoni, and H. Bilz, "Infrared and Raman spectra and lattice dynamics of the superionic conductor Li_3N ," *Phys. Rev. B*, vol. 17, no. 2, pp. 884–893, Jan. 1978, doi: 10.1103/PhysRevB.17.884.
- [10] P. Pattison and J. R. Schneider, "An investigation of the electron density in Li_3N using Compton scattering," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 36, no. 3, pp. 390–398, 1980, doi: <https://doi.org/10.1107/S0567739480000873>.
- [11] S. Kumari and A. Khare, "Optical and structural characterization of pulsed laser deposited ruby thin films for temperature sensing application," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 265, pp. 180–186, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.163.
- [12] C. C. Kuo, W.-R. Liu, W. F. Hsieh, C.-H. Hsu, H. C. Hsu, and L. C. Chen, "Crystal symmetry breaking of wurtzite to orthorhombic in nonpolar a-ZnO epilayers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 1, p. 011905, Jul. 2009, doi: 10.1063/1.3159470.
- [13] L. D. Kock, M. D. S. Lekgoathi, P. L. Crouse, and B. M. Vilakazi, "Solid state vibrational spectroscopy of anhydrous lithium hexafluorophosphate (LiPF_6)," *J. Mol. Struct.*, vol. 1026, pp. 145–149, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.molstruc.2012.05.053.
- [14] Y. Ha *et al.*, "Probing the Evolution of Surface Chemistry at the Silicon–Electrolyte Interphase via In Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 286–291, Jan. 2020, doi: 10.1021/acs.jpclett.9b03284.
- [15] R. Aroca, M. Nazri, G. A. Nazri, A. J. Camargo, and M. Trsic, "Vibrational Spectra and Ion-Pair Properties of Lithium Hexafluorophosphate in Ethylene Carbonate Based Mixed-Solvent Systems for Lithium Batteries," *J. Solut. Chem.*, vol. 29, no. 10, pp. 1047–1060, Oct. 2000, doi: 10.1023/A:1005151220893.
- [16] J. L. Allen, O. Borodin, D. M. Seo, and W. A. Henderson, "Combined quantum chemical/Raman spectroscopic analyses of Li^+ cation solvation: Cyclic carbonate solvents—Ethylene carbonate and propylene carbonate," *J. Power Sources*, vol. 267, pp. 821–830, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.107.
- [17] A. Krause *et al.*, "Surface related differences between uncoated versus carbon-coated silicon nanowire electrodes on performance in lithium ion batteries," *J. Energy Storage*, vol. 27, p. 101052, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101052.
- [18] G. Yang *et al.*, "Electrolyte Solvation Structure at Solid–Liquid Interface Probed by Nanogap Surface-Enhanced Raman Spectroscopy," *ACS Nano*, vol. 12, no. 10, pp. 10159–10170, Oct. 2018, doi: 10.1021/acs.nano.8b05038.
- [19] A. Jarry *et al.*, "The Formation Mechanism of Fluorescent Metal Complexes at the $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{--}\delta$ /Carbonate Ester Electrolyte Interface," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 10, pp. 3533–3539, Mar. 2015, doi: 10.1021/ja5116698.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht		
3. Titel Verbundprojekt: KaSiLi – Strukturmechanische Kathodenadaption an Silizium- und Lithium-basierte Anodenwerkstoffe Teilvorhaben: In-situ-Raman - Untersuchungen an anodischen Schutz-schichten von Silizium- und Lithium-basierten Anodenwerkstoffen			
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Grube, Matthias Dr. Madian, Mahmoud	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.04.2023		
	6. Veröffentlichungsdatum		
	7. Form der Publikation Document Control Sheet		
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) NaMLab gGmbH Nöthnitzer Straße 64 a, 01187 Dresden	9. Ber.-Nr. Durchführende Institution		
	10. Förderkennzeichen 03XP0254C		
	11. Seitenzahl 32		
	12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		
13. Literaturangaben 19		14. Tabellen 3	
15. Abbildungen 22			
16. DOI (Digital Object Identifier)			
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)			
18. Kurzfassung Für die nächsten und übernächsten Generationen von wiederaufladbaren Batterien ist die Materialentwicklung auf Zellebene der kritischste Punkt, um sowohl die Kapazität als auch die Lebensdauer zu erhöhen. Insbesondere Si und Li-Metall stehen als Anodenmaterial im wissenschaftlichen als auch industriellen Umfeld im Fokus der Entwicklung. In diesem Projekt wurden gemeinsam mit den Partnern des Verbundes unter anderem Anoden basierend auf diesen Materialien entwickelt. Die NaMLab gGmbH hat zur Unterstützung dieser Entwicklung eine in operando-Charakterisierungsmethode unter Verwendung von Raman-Spektroskopie aufgebaut. Es wurde im Projekt erfolgreich gezeigt, dass sich mit dieser Methode während des Ladens und Entladens der Batterie Degradationsmechanismen aufspüren lassen. So können Entwicklungszyklen deutlich verkürzt werden. Ferner wurde demonstriert, dass die Charakterisierungsmethode sich ebenso auf Kathoden und den Elektrolyt ausweiten lässt. Zusätzlich ist die Methode nicht auf die hier vorgestellten Materialsysteme begrenzt. Demzufolge ist die NaMLab gGmbH in der Lage die Materialentwicklung von Batteriezellen bis hin zu Vollzellsystemen zu unterstützen.			
19. Schlagwörter Li-Ionen-Batterie, Raman-Spektroskopie, in operando-Ramanspektroskopie, Si-Anoden, Li-Metall, Kathoden, Elektrolyt, Halbzellen, Cyclovoltametrie			
20. Verlag		21. Preis	

Nicht änderbare Endfassung mit der Kennung 1992098-7

Document control sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Veröffentlichung (Publikation)	
3. title Verbundprojekt: KaSiLi – Strukturmechanische Kathodenadaption an Silizium- und Lithium-basierte Anodenwerkstoffe Teilvorhaben: In-situ-Raman - Untersuchungen an anodischen Schutz-schichten von Silizium- und Lithium-basierten Anodenwerkstoffen		
4. author(s) (family name, first name(s)) Dr. Grube, Matthias Dr. Madian, Mahmoud	5. end of project 30.04.2023	6. publication date
	7. form of publication Document Control Sheet	
	8. performing organization(s) name, address NaMLab gGmbH Nöthnitzer Straße 64 a, 01187 Dresden	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	9. originators report no.	
	10. reference no. 03XP0254C	
	11. no. of pages 32	
	13. no. of references 19	
	14. no. of tables 3	
	15. no. of figures 22	
16. DOI (Digital Object Identifier)		
17. presented at (title, place, date)		
18. abstract For the next generation of rechargeable batteries and the one after that, the material development on battery-cell level is the critical point to increase the capacity as well as the lifetime. In particular, Si and Li-metal are in the focus of development as anode materials in both scientific and industrial environments. In this project, anodes based on these materials, among others, were developed together with the partners of the consortium. NaMLab gGmbH has established an in-operando characterization method using Raman spectroscopy to support this development. It has been successfully demonstrated in the project that this method can be used to detect degradation mechanisms during battery charging and discharging. Thus, learning cycles can be significantly shortened. Furthermore, it was demonstrated that the characterization method can be extended to cathodes and the electrolyte as well. Additionally, the method is not limited to the material systems presented here. Consequently, NaMLab gGmbH is able to support the material development of battery cells up to full cell systems.		
19. keywords Li-Ion batteries, Raman spectroscopy, in operando Raman spectroscopy, Si anodes, Li metal, cathodes, electrolyte, half cells cyclovoltametry		
20. publisher	21. price	

Nicht änderbare Endfassung mit der Kennung 1992102-6