

**Mechanische Eigenschaften von  
Lithiumionen  
Batterielektrodenmaterialien bei  
verschiedenen Ladezuständen**

**Dissertation**

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

-

im Promotionsprogramm ProPhys

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

**Eike Epler**

aus Göttingen

Göttingen, 2015

**Betreuungsausschuss:**

Prof. C. A. Volkert  
Institut für Materialphysik  
Georg-August-Universität Göttingen

Dr. C. Nowak  
Institut für Materialphysik  
Georg-August-Universität Göttingen

**Mitglieder der Prüfungskommission:**

Referentin:

Prof. C. A. Volkert  
Institut für Materialphysik  
Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent:

Prof. A. Kwade  
Institut für Partikeltechnik (iPAT)  
Technische Universität Braunschweig

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. A. Pundt  
Institut für Materialphysik  
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. M. Seibt  
IV. Physikalisches Institut - Halbleiterphysik  
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. H. C. Hofsäss  
II. Physikalisches Institut - Kern- und Atomphysik  
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. V. Moshnyaga  
I. Physikalisches Institut - Tieftemperaturphysik  
Georg-August-Universität Göttingen

**Tag der mündlichen Prüfung: 27.07.2015**



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen und Stand der Forschung</b>	<b>5</b>
2.1. Aufbau einer Li-Ionen Batterie und interne mechanische Spannungen . . .	5
2.2. Grundlagen der Elektrochemie . . . . .	9
2.2.1. Thermodynamisches Gleichgewicht . . . . .	9
2.2.2. Kinetik . . . . .	14
2.3. Grundlagen der Mechanik . . . . .	18
2.3.1. Elastizität . . . . .	18
2.3.2. Plastizität . . . . .	22
2.3.3. Tabor-Relation . . . . .	25
2.4. Untersuchte Elektrodenmaterialien . . . . .	26
2.4.1. Silizium . . . . .	26
2.4.2. Graphit . . . . .	47
2.4.3. Glassy Carbon . . . . .	54
2.4.4. Aluminium . . . . .	57
2.4.5. Lithium . . . . .	60
2.5. Elektrolyt . . . . .	60
2.6. SEI . . . . .	61
2.7. Lithium + H <sub>2</sub> O . . . . .	64
2.8. Larché-Cahn Potential . . . . .	65
2.8.1. Herleitung des Zusammenhangs zwischen $E$ und $\sigma$ nach Sethu- raman et al. . . . .	67
2.8.2. Anwendung des Modells auf Säulengeometrie . . . . .	68
<b>3. Geräte, Methoden und Experimente</b>	<b>71</b>
3.1. Geräte . . . . .	71
3.1.1. Nanoindenter . . . . .	71
3.1.2. Elektrochemische Zelle . . . . .	72
3.1.3. Potentiostat . . . . .	74
3.1.4. Rasterelektronenmikroskop (REM) . . . . .	75
3.1.5. Ionenstrahlmikroskop (FIB) . . . . .	75
3.1.6. Transmissionselektronenmikroskop (TEM) . . . . .	76
3.1.7. Glovebox . . . . .	76
3.2. Methoden und Probenpräparation . . . . .	77
3.2.1. Nanoindentierung . . . . .	77
3.2.2. Mikrodruckversuche . . . . .	81

3.2.3.	Materialparameter und -herkunft . . . . .	83
3.2.4.	Probenpräparation . . . . .	84
3.2.5.	Präparation der Mikrodruckversuche . . . . .	86
3.2.6.	Elektrochemische Lithiierung . . . . .	87
3.2.7.	post-mortem: Probenanalysen in REM und TEM . . . . .	87
3.3.	Neuentwicklung von Methoden . . . . .	89
3.3.1.	in-situ: Nanoindentierung und Mikrodruckversuche . . . . .	89
3.3.2.	in-situ: CSM Dilatometer . . . . .	90
3.4.	Durchgeführte Experimente . . . . .	92
3.4.1.	Silizium . . . . .	92
3.4.2.	HOPG . . . . .	95
3.4.3.	Glassy Carbon . . . . .	97
3.4.4.	Aluminium . . . . .	97
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>99</b>
4.1.	Einfluss der Luftfeuchtigkeit . . . . .	99
4.2.	Silizium . . . . .	101
4.2.1.	Kontrollexperimente zur elektrochemischen Legierungsreaktion . . . . .	102
4.2.2.	Messungen der mechanischen Eigenschaften nach initialer Lithiierung mit in-situ Nanoindentierung . . . . .	103
4.2.3.	in-situ Mikrodruckversuche als Vorarbeit für die Dilatometrie-messungen . . . . .	112
4.2.4.	in-situ CSM Dilatometrie an Mikrosäulen . . . . .	120
4.3.	Graphit . . . . .	138
4.3.1.	Festigkeitsbestimmung mit Mikrodruckversuchen nach initialer Interkalation mit Lithium . . . . .	139
4.3.2.	in-situ CSM Dilatometrie an Mikrosäulen . . . . .	143
4.4.	Glassy Carbon . . . . .	149
4.4.1.	Messungen der mechanischen Eigenschaften nach initialer Lithiierung mit in-situ Nanoindentierung . . . . .	149
4.5.	Aluminium . . . . .	154
4.5.1.	Messungen der mechanischen Eigenschaften nach initialer Lithiierung mit in-situ Nanoindentierung . . . . .	154
<b>5.</b>	<b>Diskussion</b>	<b>157</b>
5.1.	Zur Neuentwicklung der in-situ Methoden . . . . .	157
5.2.	Silizium . . . . .	157
5.2.1.	Wachstumsmorphologie der lithiierten Phase . . . . .	158
5.2.2.	Interpretation der in-situ Nanoindentierung anhand eines Schichtmodells . . . . .	169
5.2.3.	Interpretation der in-situ Mikrodruckversuche anhand eines Kompositmodells . . . . .	176
5.2.4.	Kopplung von elektrochemischem Potential und mechanischer Spannung und Erkenntnisgewinn zur Amorphisierungsreaktion anhand der Dilatometriemessungen an Mikrosäulen . . . . .	180

5.3.	Graphit . . . . .	193
5.3.1.	Interkalationsreaktion von geordnetem Kohlenstoff (HOPG) . . .	194
5.3.2.	Interkalationsreaktion von wenig geordnetem Kohlenstoff am Beispiel des Glassy Carbons . . . . .	199
5.3.3.	Verformung und Festigkeit von Graphitsäulen . . . . .	200
5.3.4.	Bedeutung der Ergebnisse für den Einsatz von Graphitanoden in Lithiumionen Batterien . . . . .	203
5.4.	Aluminium . . . . .	204
5.4.1.	Elastischer Modul und Härte aus Nanoindentierung . . . . .	204
5.4.2.	Gebildete Mikrostruktur und Wachstumsmorphologie der lithi- ierten Phase . . . . .	204
<b>6.</b>	<b>Fazit</b>	<b>207</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>211</b>
<b>A.</b>	<b>Elektrochemische Zelle für den Nanoindenter</b>	<b>227</b>
A.1.	Spezifikationen Hubtisch Thorlabs Mini Lab Jack L200/M . . . . .	229
A.2.	Spezifikationen und Bedienung des Schrittmotors . . . . .	231
A.3.	Spezifikationen der Indenterspitzen . . . . .	233
A.4.	Die elektrochemische Zelle als Einbaumodul . . . . .	234
A.5.	Implementierung der Hubtischsteuerung in NanoSuite Software . . . . .	235
A.6.	Aufbau der elektrochemischen Zelle . . . . .	239
A.7.	Zusammenbau der elektrochemischen Zelle . . . . .	240
A.7.1.	Einbau der Probe . . . . .	240
A.7.2.	Einbau der Elektroden . . . . .	241
A.7.3.	Einbau in den Nanoindenter und Kontaktierung der Zelle . . . .	241
A.8.	Verwendung der Zelle im Nanoindenter . . . . .	243
A.8.1.	Einbau der passenden Indenterspitze . . . . .	243
A.8.2.	Einbau des passenden Objektivs . . . . .	243
A.8.3.	Messung mit Nanoindentersoftware NanoSuite . . . . .	243
A.8.4.	Kalibrierung von Indenter und Mikroskop (Microscope-to- Indenter Calibration) auf der Referenzprobe . . . . .	243
A.8.5.	Kalibrierung von Indenter und Mikroskop auf der eigentlichen Probe . . . . .	244
A.8.6.	Indentierung der Probe . . . . .	245
<b>B.</b>	<b>Quantifizierung der Elektrochemischen Zelle für den Nanoindenter</b>	<b>247</b>
B.1.	Rahmensteifigkeit eines Indenters . . . . .	247
B.2.	Rahmensteifigkeit des MTS G200 XP mit elektrochemischer Zelle . . .	248
B.3.	Einfluss des Elektrolyten auf die Messung im Nanoindenter . . . . .	250
<b>C.</b>	<b>Übersichtsaufnahme der bei <math>\hat{E} = 80</math> mV lithiierten Probe</b>	<b>253</b>
<b>D.</b>	<b>Kontrollexperimente zum Frühstadium der Lithiierung von Silizium</b>	<b>255</b>

<b>E. Reproduzierbarkeit der neu entwickelten CSM Dilatometer Methode</b>	<b>257</b>
E.1. Wiederholte Messung der Ausdehnung bei konstanter Haltekraft . . . .	257
E.2. Wiederholte Messung der relativen Steifigkeit bei konstanter Haltekraft	258

# 1. Einleitung

Die Energiewende, Entwicklungen in der Elektromobilität und auch der stetige Leistungszuwachs von portablen, elektronischen Geräten verlangen nach mobilen Energiespeichern, welche die Leistungsfähigkeit und Einsetzbarkeit der etablierten Systeme deutlich übersteigen. Dies begründet einen Forschungsbedarf für die Entwicklung von Batteriesystemen mit neuartigen Materialkombinationen. Die realistischsten Chancen für eine zeitnahe und signifikante Verbesserung der geforderten technischen Eigenschaften bei gleichzeitiger Eindämmung von Gefährdungspotentialen und Erhöhung der Wirtschaftlichkeit zeigt derzeit das System der Lithiumionen Batterien [1]. Allerdings weist dieser Batterietyp eine hohe technische Komplexität auf, sodass der Bedarf an Forschung und Entwicklung in mehreren Fachrichtungen vorhanden und zudem zu koordinieren ist. Aus diesem Grund wurde für die Zusammenführung von Kompetenzen aus Physik, Chemie und Ingenieurwesen das Graduiertenkolleg GEENI<sup>1</sup> geschaffen. Diese Arbeit ist innerhalb dieses Graduiertenkollegs entstanden und wurde durch das Projekt D17 gefördert.

Der Fokus dieser Arbeit richtet sich gezielt auf die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von einkristallinen Aktivmaterialien während der elektrochemischen Zyklierung unter anwendungsnahen Bedingungen.

Gemessen an der Anzahl an erschienenen Veröffentlichungen zu verschiedensten Elektrodenmaterialien nimmt das Verständnis der mechanischen Eigenschaften bisher eine eher untergeordnete Rolle ein<sup>2</sup>. Zum einen gibt es noch immer offene Fragen zum mechanischen Verhalten von kommerziell bereits genutzten Materialien. Zum anderen wurde für potentielle neue Materialien, welche sonst exzellente Kennwerte für den Einsatz als Elektrodenmaterialien aufweisen, gezeigt, dass die mechanische Degradation bei der Zyklierung den Flaschenhals für eine erfolgreiche Einführung darstellt. Das Wissen um die mechanischen Eigenschaften ist somit unerlässlich für eine erfolgreiche

---

<sup>1</sup>GEENI - Graduiertenkolleg Energiespeicher und Elektromobilität Niedersachsen, <http://www.geeni.de>

<sup>2</sup>Beispielsweise generiert die Suchmaschine <http://scholar.google.com> zum Begriff „lithium ion battery electrochemistry“ 128 000 Treffer, zum Begriff „lithium ion battery mechanics“ aber nur ca. ein Sechstel der Treffer.

Einführung besserer Elektrodenmaterialien.

Aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen (elektro-) chemischen und mechanischen Parametern wurde für eine belastbare Untersuchung der Materialien in dieser Arbeit eine gekoppelte Methode gewählt. Diese Methode wurde eigens neu entwickelt. Ziel der Neuentwicklung ist eine universelle Einsetzbarkeit der Methode, da bekannte Untersuchungsmethoden auf spezielle Elektrodengeometrien angewiesen und die Auswahlmöglichkeiten an Materialien dadurch stark eingeschränkt sind. Um eine kalibrierte, mechanische Messung durchführen zu können, fiel die Wahl des Messgerätes auf einen Nanoindenter, in welchen eine elektrochemische Zelle integriert wurde. So können die Materialien auf derselben Längenskala untersucht werden wie sie in kommerziellen Batterien verbaut werden. Um den Bedingungen in der Batterie so nahe wie möglich zu kommen, ist das Elektrodenmaterial dabei vollständig und zu jedem Zeitpunkt von einem Elektrolyten umgeben.

Der Messaufbau erlaubt die Erweiterung etablierter Messmethoden, wie Nanoindentierung [2] oder Mikrodruckversuche [3, 4], um die Möglichkeit der elektrochemischen Manipulation der Probe. So können elastischer Modul, Härte und Fließspannung bei unterschiedlichen Ladezuständen gemessen werden. Durch zeitliche Synchronisation von Nanoindenter und elektrochemischer Kontrolle kann zusätzlich das mechanische Verhalten im zeitlichen Verlauf während einer Reaktion untersucht werden. Das ist auf dieser Längenskala aus der Literatur so bisher nicht bekannt und ermöglicht eine völlig neuartige Untersuchung bekannter und neuer Materialien. Zusätzlich erlaubt der Aufbau auch die experimentelle Untersuchung der Kopplung zwischen elektrochemischem Potential des Lithiums und dem mechanischen Spannungszustand in einer Elektrode, was eine weitere Zielstellung dieser Arbeit bildet.

In dieser Arbeit wurden die Anodenmaterialien Silizium, Graphit, ein glasartiger Kohlenstoff (Glassy Carbon) und Aluminium untersucht.

Silizium besitzt eine der höchstmöglichen gravimetrischen und volumetrischen Kapazitäten aller infrage kommenden Anoden für Lithiumionen Batterien und ist damit ein vielversprechender Kandidat für eine neue Generation von Elektrodenmaterialien. Allerdings tritt bei der Lithiumeinlagerungs- und -auslagerungsreaktion eine Volumenänderung von ca. 300 % auf, sodass es ab dem ersten Ladezyklus zu einer mechanischen Schädigung des Materials kommt. Daher besitzt das Li-Si System ein sehr hohes Forschungsinteresse. Insbesondere nimmt das Verständnis der mechanischen Eigenschaften der chemischen Produkte eine zentrale Rolle ein. Eine entsprechende Literaturübersicht zeigt aufgrund der Verwendung von unterschiedlichsten Methoden ohne elektrochemischer Kontrolle oder ungenügend kalibrierter mechanischer Messmethoden eine große

---

Streuung zu den mechanischen Eigenschaften bei verschiedenen Ladezuständen. Ziel ist es daher, die mechanischen Eigenschaften bei quantitativer elektrochemischer Kontrolle exakt zu bestimmen. So kann eine Bewertung des bisherigen Literaturwissens vorgenommen werden. Zusätzlich ist Silizium ein vielversprechendes Material für die experimentelle Untersuchung des Kopplungseffektes zwischen elektrochemischem Potential des Lithiums und dem mechanischen Spannungszustand der Elektrode.

Graphit ist das kommerziell am meisten genutzte Anodenmaterial für Lithiumionen Batterien und kann als Stand der Technik angesehen werden. Die Materialeigenschaften reinen Graphits sind bestens bekannt. Auch das elektrochemische Verhalten nahe des thermodynamischen Gleichgewichts bei der Reaktion mit Lithium ist gut erforscht. Allerdings sind die elastischen Eigenschaften der legierten Phasen lediglich über theoretische Rechnungen oder Messungen an thermisch-chemisch erzeugten Legierungen bekannt. Das plastische Verhalten nach der Interkalation mit Lithium ist bislang gänzlich unbekannt. Die experimentelle Bestimmung der elastischen und plastischen Eigenschaften von Graphit-Lithium Verbindungen unter Bedingungen wie sie auch in einer Batterie vorliegen, bildet ein weiteres Ziel dieser Arbeit.

Glasartiger Kohlenstoff kann ebenfalls als Anodenmaterial eingesetzt werden und besitzt aufgrund der geringen Dichte sogar eine bessere gravimetrische Kapazität als Graphit. Zusätzlich wird wenig geordneter Kohlenstoff, unter anderem in Form von Ruß, auch als elektrisch leitendes Additiv in Batterieelektroden verwendet. Es ist bekannt, dass er ebenfalls an der elektrochemischen Reaktion mit Lithium teilnimmt. Über die mechanischen Eigenschaften einer Verbindung aus glasartigem Kohlenstoff und Lithium ist bisher nichts bekannt. Ihre Bestimmung bildet eine weitere Zielstellung dieser Arbeit. Die Kopplung zwischen elektrochemischem Potential und mechanischer Spannung in diesem Material wurde bereits von Thomas Brede unter Anleitung in seiner Bachelorarbeit untersucht [5]. Die entsprechende Abhandlung findet sich in seiner Arbeit.

Aluminium zeigt theoretisch exzellente Kennwerte für den Einsatz als Anodenmaterial. Allerdings können diese Werte aufgrund von mechanischer Degradation nicht erreicht bzw. aufrecht erhalten werden. Über die mechanischen Eigenschaften von elektrochemisch legiertem Aluminium ist bisher sehr wenig bekannt, sodass auch deren quantitative Bestimmung einen kleinen Teil dieser Arbeit einnimmt.

Die Untersuchung des Aktivmaterials Lithiummanganoxid ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , kurz: LMO) wurde ursprünglich auch für diese Arbeit geplant. Allerdings schränkte der experimentelle Aufbau die Anzahl an verwendbaren Elektrolyten stark ein, sodass kein Elektrolyt mit ausreichendem elektrochemischem Stabilitätsfenster für die Untersuchung von

LMO zur Verfügung stand. Entsprechende Versuche mit verwendbaren Elektrolytmaterialien lieferten keine sinnvollen Ergebnisse. Erst kürzlich ist allerdings eine Veröffentlichung erschienen, welche die mechanischen Eigenschaften von LMO bei verschiedenen Ladezuständen untersucht hat [6]. Es wurde allerdings ein deutlich einfacherer ex-situ Aufbau verwendet, welcher eine mit dieser Arbeit vergleichbare Untersuchung von Anodenmaterialien nicht zulässt [7]. Dennoch kann auf diese Veröffentlichung als Quelle für Werte von elastischem Modul und Härte bei verschiedenen Ladezuständen verwiesen werden.

Diese Arbeit besitzt eine klassische Gliederung. Sie ist zwischen den beiden Fachgebieten der Elektrochemie und der Mechanik zu lokalisieren. Daher werden in Kapitel 2 nach einer kurzen allgemeinen Einleitung zu Lithiumionen Batterien zunächst die relevanten Grundlagen beider Fachgebiete in einer etwas längeren Abhandlung nacheinander erläutert. Beide Abschnitte dienen als Hilfe für Leser mit einem unterschiedlich gewichteten Vorwissen und können gegebenenfalls übersprungen werden. Anschließend wird der Stand der Forschung zu den untersuchten Aktivmaterialien und den weiteren Komponenten einer Lithiumionen Batterie erläutert. Zudem wird ein theoretisches Modell für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen einer mechanischen Spannung und dem elektrochemischen Potential des Lithiums in einer Elektrode vorgestellt. In Kapitel 3 werden die verwendeten Geräte, die verwendeten und etablierten Untersuchungs- und Auswertemethoden, sowie die Probenpräparation erläutert. Es wird zusätzlich die innerhalb dieser Arbeit erfolgte Neuentwicklung der in-situ Methoden detailliert vorgestellt. Zuletzt werden die durchgeführten Experimente für jeden Probentyp separat beschrieben. Kapitel 4 zeigt die, jeweils nach Material getrennt, erhaltenen Ergebnisse. In Kapitel 5 werden zunächst die mit den neu entwickelten Methoden verknüpften Möglichkeiten und Beschränkungen herausgestellt. Anschließend werden die erhaltenen Ergebnisse mit dem vorhandenen Literaturwissen diskutiert und bewertet. Die Schlussfolgerungen und ein Ausblick finden sich in Kapitel 6. Darüber hinaus besitzt diese Arbeit einen Anhang, in welchem die Entwicklung des verwendeten in-situ Aufbaus im Detail nachvollzogen werden kann. Diese Abschnitte repräsentieren einen bedeutenden Teil dieser Arbeit, stehen aber nicht im Fokus der wissenschaftlichen Fragestellung. Zusätzlich sind im Anhang einige Kontrollexperimente und deren Ergebnisse gezeigt, welche sich im Verlauf dieser Arbeit als interessant oder notwendig herausgestellt haben, sich aber ebenfalls nicht im wissenschaftlichen Fokus dieser Arbeit befinden.



## **2. Grundlagen und Stand der Forschung**

In diesem Kapitel wird zunächst der grundlegende Aufbau einer Lithiumionen Batterie erklärt und die komplexen Zusammenhänge der einzelnen Komponenten erläutert, sowie die auftretenden mechanischen Spannungen beschrieben. In den Abschnitten 2.2 und 2.3 werden danach die relevanten Grundlagen der Elektrochemie und der Mechanik erklärt. Anschließend wird im Detail zu jedem der untersuchten Aktivmaterialien der Stand der Forschung vorgestellt. In den Abschnitten 2.5 bis 2.7 werden jeweils die Eigenschaften des Elektrolyten, der SEI und die unerwünschte Nebenreaktion von Lithium mit Wasser erläutert. Der letzte Abschnitt 2.8 befasst sich mit einem Modell für die theoretische Beschreibung der Kopplung zwischen elektrochemischem Potential einer interstitiell gelösten Komponente und dem mechanischen Spannungszustand des Systems, sowie der Anwendung dieses Modells auf die Geometrie einer unter axialer Druckspannung stehenden Säule.

### **2.1. Aufbau einer Li-Ionen Batterie und interne mechanische Spannungen**

Das grundlegende Prinzip einer Batterie ist eine einfache galvanische Zelle. Chemisch gespeicherte Energie kann in elektrische Energie umgewandelt und genutzt werden. Hierfür werden zwei Elektroden benötigt, die zum einen über ein Ionen leitendes und elektrisch isolierendes Medium (Elektrolyt) und ein Elektronen leitendes Medium (Verbraucher) miteinander verbunden sind. Im Fall der Li-Ionen Batterie müssen beide Elektroden chemisch mit Lithium reagieren können und der Elektrolyt muss leitfähig für die Lithium Ionen sein. Besitzt ein Lithium Ion in der chemischen Verbindung in einer der beiden Elektroden nun eine höhere Energie als in der zweiten Elektrode, wird sich das Lithium als Ion aus der ersten Verbindung lösen, durch den Elektrolyten zur zweiten Elektrode bewegen und dort reagieren. Zeitgleich muss auch ein Elektron über einen äußeren Stromkreis aus der ersten in die zweite Elektrode transportiert werden.

Der Energieunterschied der jeweiligen Lithiumverbindungen bestimmt die Potentialdifferenz, die im äußeren Stromkreis über einen Verbraucher abgenommen werden kann. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

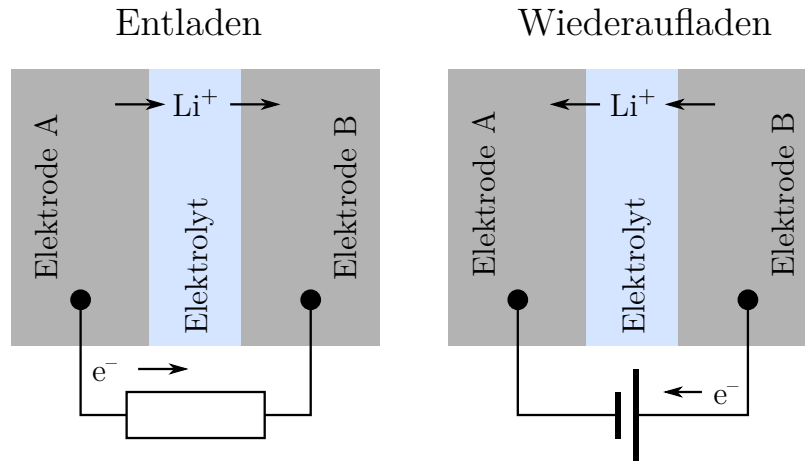


Abbildung 2.1.: Prinzipielle Darstellung einer wiederaufladbaren Li-Ionen Batterie für den Entladevorgang (links) und den Ladevorgang (rechts)

Gibt man zwischen den Elektroden eine äußere Spannung vor, ist es unter Umständen möglich die Reaktion umzukehren und das Lithiumion wieder zurück in die ursprüngliche Elektrode zu zwingen, d.h. die Batterie wieder aufzuladen. In diesem Fall liegt eine Elektrolysezelle vor. Je nachdem ob der zweite Schritt möglich ist, bezeichnet man eine Batterie als primäre (nicht wiederaufladbar) oder sekundäre Zelle (wiederaufladbar). Korrekterweise tauschen Anode und Kathode zwischen jedem Lade- und Entladevorgang ihre Positionen, da aber nicht alle Batterien wieder aufgeladen werden können, hat es sich als praktikabel herausgestellt, entsprechend der Entladerichtung, die negative Elektrode einer Batterie als Anode und die positive Elektrode als Kathode zu bezeichnen.

Da Lithium ein sehr stark reduzierendes Element ist, reagiert es mit einer Vielzahl von Materialien die sich damit als Elektroden eignen. Für eine möglichst leistungsfähige und effektive Zelle werden je nach gewünschter Anwendung nun verschiedene Anforderungen an die Materialien gestellt. In beinahe jedem Fall sollte mit den verwendeten Materialien eine leichte, kompakte, sichere, stabile und günstige Batterie reproduzierbar zu konstruieren sein.

Bevor in den folgenden Abschnitten genauer auf die elektrochemischen Grundlagen (Kapitel 2.2) und die untersuchten Elektrodenmaterialien (Kapitel 2.4) eingegangen wird, soll im folgenden Absatz der reale Aufbau einer Li-Ionen Batterie und die damit verbundene Komplexität erläutert werden.

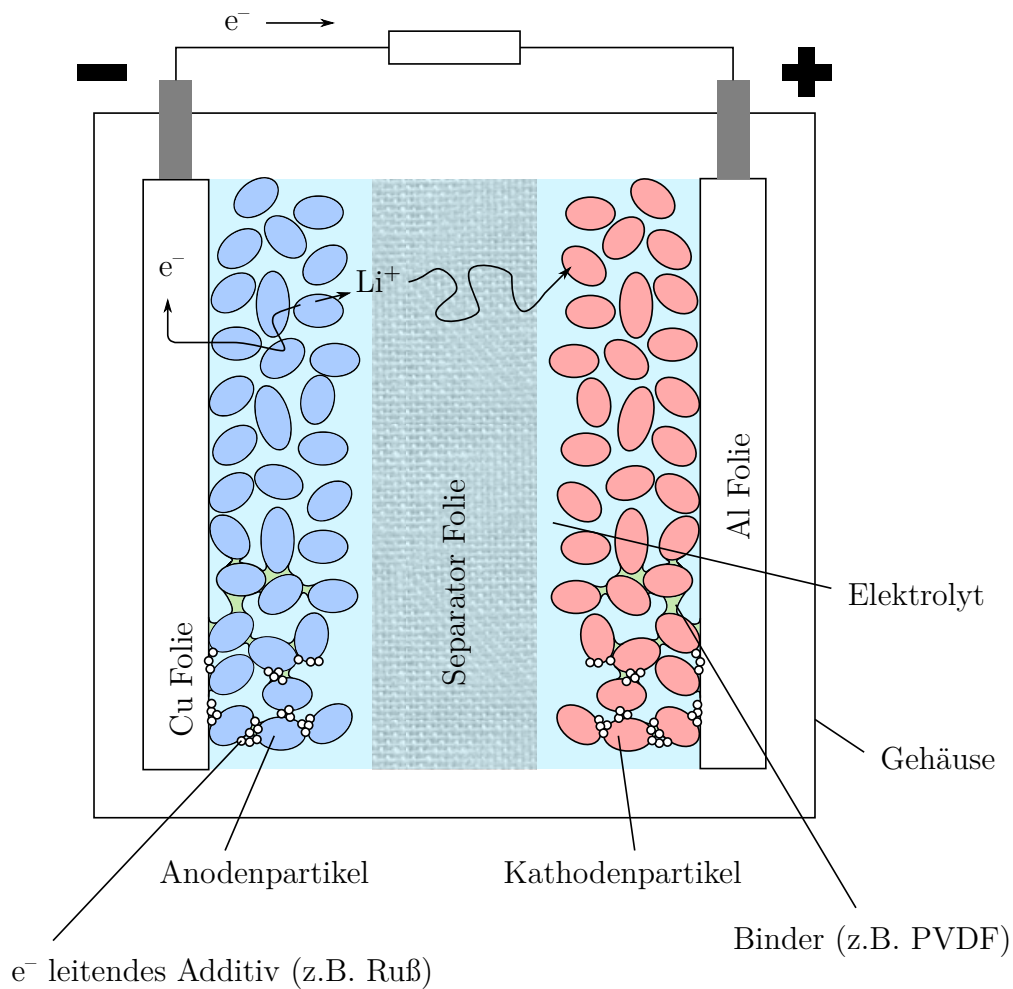


Abbildung 2.2.: Nicht maßstabgetreue, schematische Darstellung einer realen Li-Ionen Batterie im Querschnitt für den Entladevorgang

In Abbildung 2.2 ist der schematische Querschnitt einer Li-Ionen Batterie dargestellt, anhand welcher sich der reale Aufbau einer Batterie gut beschreiben lässt. Im Vergleich zu Abbildung 2.1 ist sofort zu erkennen, dass der Aufbau deutlich komplexer ist. Das aktive Material, welches in beiden Elektroden mit Lithium reagiert, liegt als Partikel vor, um das Verhältnis aus Oberfläche zu Volumen der Elektrode zu verbessern und gleichzeitig die Diffusionswege des Lithiums im Elektrodenmaterial zu verringern. Typischerweise liegt die Größe der Partikel im Bereich zwischen 100 nm und 50  $\mu\text{m}$  und sie können eine einkristalline oder polykristalline Kristallstruktur besitzen. Um aus einzelnen Partikeln eine Elektrode herzustellen, werden sie bei der Prozessierung in einer Art Klebemittel, einem sogenannten Binder, gelöst. Dieser Binder sorgt für die mechanische Stabilität einer Elektrode. Zusätzlich müssen die Partikel auch elektrisch leitend miteinander kontaktiert werden, da als Binder in der Regel polymerische und damit elektrisch isolierende Materialien verwendet werden. Ein weit verbreitetes Bindermaterial ist PVDF. Als elektrisch leitendes Additiv wird in den meisten Fällen rußartiges Material beigelegt. Der Ruß liegt ebenfalls als Partikel vor, nur liegt die maximale Partikelgröße mit 1  $\mu\text{m}$  deutlich unter der Größe der Aktivpartikel. Dieses Elektrodenkomposit wird anschließend auf einer chemisch möglichst inerten Metallfolie verteilt, welche als elektrischer Ableiter für die Kontaktierung von außen dient. Die Anode wird auf einer Folie aus Kupfer und die Kathode auf einer Folie aus Aluminium aufgetragen. Aluminium kann auch als Anodenmaterial in einer Li-Ionen Batterie verwendet werden und ist auf der Anodenseite daher nicht stabil gegenüber der Zyklierung, ist aber deutlich günstiger als Kupferfolie. Die Folien haben jeweils eine Dicke von mehreren 10  $\mu\text{m}$  und die Elektroden, je nach Anwendung, eine Dicke von 1 bis 10 Partikeldurchmessern. Damit es während eines Lade- oder Entladevorgangs nicht zu einem Kontakt zwischen Anode und Kathode kommen kann, wird zusätzlich zwischen den Elektroden eine poröse Separatorfolie verbaut. Andernfalls kann es zum Kurzschluss der Elektroden und zur Zerstörung der Zelle kommen. Separatorfolien bestehen aus polymerischen und/oder keramischen Materialien und haben eine Dicke von einigen 10  $\mu\text{m}$ .

Mechanische Spannungen können in einer Batterie an verschiedenen Stellen auftreten. Zum einen werden durch den mechanischen Einbau der Komponenten in ein Gehäuse Kräfte auf makroskopischer Ebene erzeugt, welche auf alle Komponenten wirken. Zum anderen kommt es durch den Lithiumeinbau und -ausbau bei der Zyklierung, und den damit verbundenen Volumenänderungen des Aktivmaterials, auch auf mikroskopischer Ebene zum Aufbau mechanischer Spannungen. Diese können zum einen durch die Eingrenzung des Aktivmaterials durch sich selbst oder durch andere

Komponenten der Batterie aufgebaut werden. Innerhalb des Aktivmaterials können die Spannungen durch Kontakt mit benachbarten Partikeln, durch Kontakt mit anderen Kristallen bzw. Körnern mit abweichender Raumorientierung innerhalb des selben Partikels oder durch einen inhomogenen Reaktionsfortschritt innerhalb eines Einkristalls erzeugt werden. Auf makroskopischer Ebene liegen die Spannungen eher im Bereich von MPa [8], wohingegen auf mikroskopischer Ebene die Festigkeiten der Materialien erreicht werden können und mehrere GPa betragen [9, 10].

Diese Arbeit richtet sich gezielt auf die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von einkristallinem Aktivmaterial. Andere Effekte, welche mikroskopisch oder makroskopisch durch die Eingrenzung des Aktivmaterials und die damit verbundene Kompositgeometrie oder durch den Zusammenbau der Batterie hervorgerufen werden, werden in dieser Arbeit nicht behandelt. Die genannten Themen werden innerhalb von GEENI und in enger Zusammenarbeit mit diesem Projekt von den Projekten D8 und D10 bearbeitet.

## 2.2. Grundlagen der Elektrochemie

Um die elektrochemischen Vorgänge in einer Li-Ionen Batterie verstehen zu können wird in diesem Abschnitt eine knappe Einführung in die relevanten Grundlagen der Elektrochemie gegeben, wie sie auch in verbreiteten Lehrbüchern, z.B. von Hamann und Vielstich zu finden ist [11]. Dieser Abschnitt wurde in starke Anlehnung an dieses Buch geschrieben und für eine ausführliche Einführung in die Elektrochemie soll auf die Literatur verwiesen werden.

### 2.2.1. Thermodynamisches Gleichgewicht

Die nun folgende Einleitung verschiedener Größen geschieht zunächst unter der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts eines Systems. Eine der wichtigsten Größen eines Systems ist die Gibbsche freie Energie  $G$ . Betrachtet man ein System, welches eine chemische Reaktion ausführen kann, dann bezeichnet  $\Delta G$  die Differenz der Gibbschen freien Energien (pro mol umgesetzter Stoffmenge) zwischen Anfangs- und Endzustand. Gilt  $\Delta G < 0$ , so läuft die Reaktion spontan ab. Andernfalls müsste Energie von außen in das System hinzugefügt werden. In einer elektrochemischen Zelle laufen stets zwei räumlich getrennte elektrochemische Teilschritte (Elektrodenreaktionen) einer chemischen Reaktion ab, welche sich zu einer elektroneutralen Bruttoumsatzformel zusammenfassen lassen. In einer der beiden Teilreaktionen werden  $n$  Elektronen aufgenommen, in der anderen Reaktion  $n$  Elektronen frei. Werden die beiden Elektro-

den leitend verbunden, so wird zwischen den beiden Elektroden die elektrische Arbeit  $nFE_0$  frei (galvanisches Element) oder benötigt (Elektrolysezelle, je nach Richtung der Reaktion).  $F$  ist die Faradaykonstante ( $F = 96\,485\text{ C}$ ) und  $E$  die elektrische Spannung zwischen zwei Elektroden. Die maximale elektrische Arbeit muss nun vom Betrag nach gleich der maximalen Differenz der Gibbschen freien Energie beider Elektrodenreaktionen sein. Im (netto-) stromlosen Gleichgewichtszustand gilt damit:

$$\Delta G + nFE_{\text{Kl}} = 0. \quad (2.1)$$

$E_{\text{Kl}}$  ist die zwischen beiden Elektroden gemessene Klemmenspannung. Bei  $E_{\text{Kl}} = E_0$  findet kein Reaktionsablauf ( $i = 0$ ) statt. Ein Umstellen von Gleichung 2.1 liefert nun den Zahlenwert der elektromotorischen Kraft:

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (2.2)$$

Dies ist die elektrische Spannung, die zwischen zwei Elektroden eines galvanischen Elements angelegt werden muss, um den Stromfluss zu unterdrücken.

Eine weitere wichtige Größe ist das chemische Potential  $\mu_i$ . Es bezeichnet die Energie der  $i$ -ten Komponente (Atome oder Ionen) einer Mischphase, welche nötig ist um ein mol dieser Komponente aus dem wechselwirkungsfreien Unendlichen in diese Mischphase zu bringen und es gilt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i). \quad (2.3)$$

$\mu_i^0$  ist das chemische Potential bei Standardbedingungen ( $T = 25\text{ °C}$ ,  $p = 1013,25\text{ mbar}$ ),  $R$  die allgemeine Gaskonstante ( $R = 8,314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ) und  $a_i = f_i c_i$  die Aktivität und beschreibt die aufgrund von interionischer Wechselwirkung hervorgerufene effektive Konzentration mit dem Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  und der Konzentration  $c_i$ . Für den Fall sehr geringer Konzentrationen (keine interionische Wechselwirkung) gilt  $f_i = 1$ . Bringt man nun zwei (Misch-) Phasen  $I$  und  $II$  miteinander in Kontakt, in denen sich Komponente  $i$  lösen kann, dann wird solange eine Änderung der Konzentrationen stattfinden bis das Gleichgewicht

$$\mu_i(I) = \mu_i(II) \quad (2.4)$$

erreicht wird. Ein Beispiel wäre das Eintauchen eines Metallstücks (Phase I) in eine Lösung seiner Ionen (Phase II). Es wird nun solange zur Metallauflösung oder Metallabscheidung kommen bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Allerdings wird

dieses Gleichgewicht nicht durch Gleichung 2.4 beschrieben, da sich aufgrund des sich ausbildenden elektrostatischen Feldes zwischen beiden Phasen eine elektrische Potentialdifferenz  $\varphi$  ausbilden wird.

Bringt man allgemein ein mol der  $z$ -fach geladenen Komponente  $i$  in das Innere einer Phase, welches sich auf dem Potential  $\varphi$  befindet, so muss zusätzlich die elektrische Arbeit  $zF\varphi$  frei oder angewandt werden. Für die neue Gleichgewichtsbedingung ergibt sich damit:

$$\mu_i(I) + z_i F \varphi(I) = \mu_i(II) + z_i F \varphi(II) \quad (2.5)$$

$$\mu_i^*(I) = \mu_i^*(II). \quad (2.6)$$

Hierbei wurde das elektrochemische Potential  $\mu_i^* = \mu_i + z_i F \varphi$  definiert.  $\varphi$  wird auch als Galvanipotentiale und die Differenz zweier Galvanipotentiale  $\Delta\varphi = \varphi(I) - \varphi(II)$  wird als Galvanispannung bezeichnet. Für den stromlosen Fall wird  $\Delta\varphi = \Delta\varphi_0$  definiert. Für das Beispiel des in Lösung (L,  $\text{Me}^{z+}$ ) getauchten Metallstückes (Me) liefert das Anwenden von Gleichung 2.6:

$$0 = \mu_{\text{Me}^{z+}}^0 + RT \ln a_{\text{Me}^{z+}} + zF\varphi_L - \left( \mu_{\text{Me}}^0 + RT \ln a_{\text{Me}} + zF\varphi_{\text{Me}} \right) \quad (2.7)$$

$$\Delta\varphi_0 = \varphi_{\text{Me}} - \varphi_L = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}, \quad (2.8)$$

wobei für reine Metalle  $a_{\text{Me}} = 1$  angenommen wurde und  $\Delta\varphi_{00} = \frac{\mu_{\text{Me}^{z+}}^0 - \mu_{\text{Me}}^0}{zF}$  die Standard-Galvanispannung bei  $a_{\text{Me}^{z+}} = 1$  ist. Für das Gleichgewichtspotential einer Metallionenelektrode gilt entsprechend:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}. \quad (2.9)$$

Gleichung 2.9 wird auch als Nernstsche Gleichung bezeichnet.

Die Nernstsche Gleichung für das Gleichgewichtspotential einer Redoxelektrode mit der Redoxreaktion  $\text{S}_{\text{ox}} + ne^- \rightleftharpoons \text{S}_{\text{red}}$  lautet:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}. \quad (2.10)$$

Die direkte Messung der Galvanispannung zwischen einer Elektrode und der Lösung ist allerdings nicht möglich, da es bei einer Messung auch immer zur Ausbildung einer zweiten Metall/Lösungs-Grenzschicht, d.h. auch zum Aufbau einer zweiten Galvanispannung kommen wird. Es kann damit also nur die Differenz zweier Galvanispan-

nungen von jeweils zwei Elektroden ( $I$  und  $II$ ) gemessen werden, welche sich jeweils im Gleichgewicht mit einem Elektrolyten befinden. Die von außen messbare Spannung (EMK)

$$E_0 = \Delta\varphi_0(I) - \Delta\varphi_0(II) \quad (2.11)$$

entspricht genau der Differenz zweier Galvanispannungen.

Im bisherigen Schaubild wurde angenommen, dass das Potential  $\varphi$  innerhalb einer Phase konstant ist. Beispielsweise muss für den Fall einer Halbleiterelektrode diese Annahme nicht mehr gelten, doch soll dafür auf die Literatur verwiesen werden. Im Elektrolyten kommt es sogar immer zu einem graduellen Verlauf des Potentials  $\varphi_L$ . Die Ausbildung einer Galvanispannung hat zur Folge, dass im Elektrolyten Anionen und Kationen nicht mehr gleich verteilt vorliegen, sondern nahe der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt, je nach Nettoladung der Elektrode, es zu einer Schichtung der Ionen kommt. Diese sich aufbauende Grenzschicht heißt elektrolytische Doppelschicht und kann je nach Elektrolytzusammensetzung und -konzentration eine Dicke von einigen nm erreichen. Die Doppelschicht besitzt zudem eine Kapazität und ihre Charakterisierung ist sehr wichtig für das Verständnis der Kinetik einer Elektrode. Abbildung 2.3 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen Galvanispannungen und elektromotorischer Kraft, sowie den Aufbau und den Potentialverlauf der elektrolytischen Doppelschicht.

Die Doppelschicht lässt sich in zwei Bereiche unterteilen. Der Teil nahe der geladenen Elektrode wird starre Doppelschicht genannt. Hier liegt eine hohe Konzentration an entgegengesetzt geladenen Ionen vor, welche eine Überschussladung im Elektrolyten erzeugen. Als Dicke der Schicht wird der Radius der solvatisierten Ionen angenommen und der Potentialabfall bzw. -anstieg wird als linear angenommen. Weiter im Inneren des Elektrolyten fällt bzw. steigt das Potential exponentiell auf seinen konstanten Wert  $\varphi_L$ . Der äußere Teil wird auch diffuse Doppelschicht genannt. Hier ist die Konzentration an Überschussladungen deutlich geringer. Die Grenzfläche zwischen starrer und diffuser Doppelschicht wird auch äußere Helmholtzfläche genannt.

Da nun das thermodynamische Gleichgewicht mit den zugehörigen physikalischen Größen einer elektrochemischen Zelle grob erläutert wurde, kann einen Schritt weiter gegangen werden und auf das kinetische Verhalten eingegangen werden. Kinetik beschreibt das Verhalten des gestörten Gleichgewichts, wenn ein Strom durch die Zelle fließt und soll in den folgenden Absätzen grob erläutert werden.



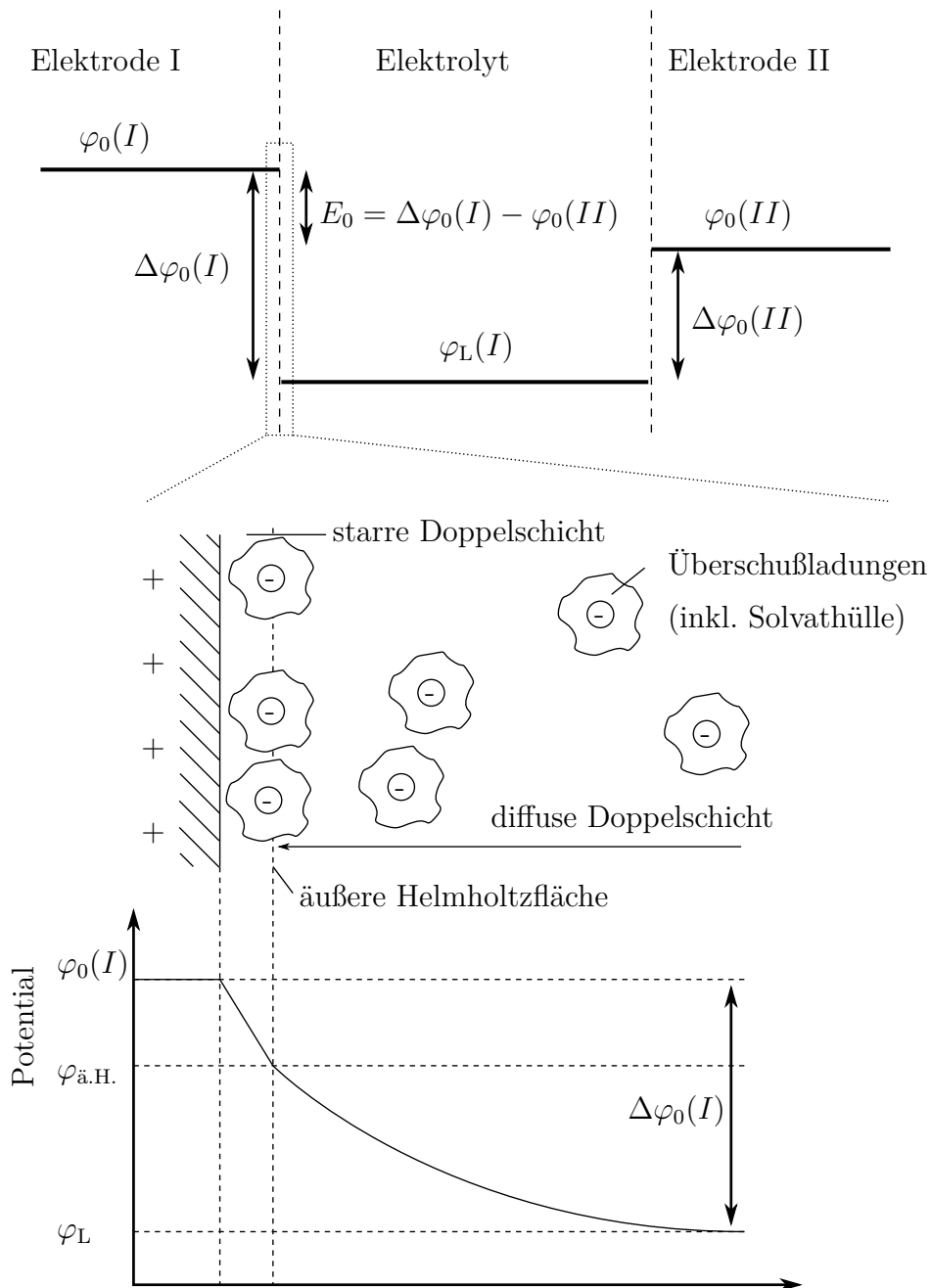


Abbildung 2.3.: Oben: Zusammenhang zwischen Galvanispannungen  $\Delta\varphi_0$  und elektromotorischer Kraft  $E_0$ , Mitte: Schematische Darstellung der Doppelschicht an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt für das Beispiel einer positiv geladenen Elektrode, unten: Potentialverlauf durch die Doppelschicht, nach Hamann [11]

### 2.2.2. Kinetik

Im stromlosen Fall wird die Klemmenspannung durch die Thermodynamik vorgegeben (siehe Gleichung 2.2). Wird nun von außen eine Klemmenspannung  $E_{\text{KI}} \leq E_0$  angelegt, so beginnt durch die Zelle ein Strom zu fließen. Die angelegte Spannung sorgt für eine Abweichung der Elektrodenpotentialen von ihren Gleichgewichtspotentialen und wird als Überspannung bezeichnet:

$$\eta = \varphi - \varphi_0. \quad (2.12)$$

Streng genommen handelt es sich bei  $\eta$  um ein Überpotential, nur ist diese Bezeichnung im Deutschen, im Gegensatz zu englischen Sprache, nicht gebräuchlich<sup>1</sup>. Der Betrag und die Richtung des aus einer Überspannung resultierenden Stroms soll im Folgenden erläutert werden.

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, welche hier äquivalent zum gemessenen Strom ist, wird durch verschiedene Faktoren bestimmt, da sie mehrere Teilschritte durchlaufen muss und jeder Reaktionsschritt eine endliche Geschwindigkeit besitzt. Ein stets vorhandener Schritt ist die Durchtrittsreaktion eines Ions durch die Phasengrenze von Elektrode und Elektrolyt. Für das Aufrechterhalten einer Stromstärke muss hierfür eine Durchtrittsüberspannung angelegt werden, welche von der Durchtrittsgeschwindigkeit der beteiligten Spezies abhängt. Man spricht dabei auch von Durchtrittshemmung. Zusätzlich muss das Ion zur Phasengrenze hin und wieder abtransportiert werden. Hier können noch Effekte wie ein langsamer Stofftransport im Elektrolyten oder der Elektrode (Diffusionshemmung, Diffusionsüberspannung) und gegebenenfalls endliche Geschwindigkeiten gekoppelter Reaktionsschritte (Reaktionshemmung, Reaktionsüberspannung) dazu kommen.

Aus diesem Grund ist es sinnvoll das Potential einer Elektrode unter Stromfluss  $\varphi(i)$  immer gegenüber einer dritten und stromlosen Elektrode zu messen, da bei der Messung mit nur zwei Elektroden immer auch die (unbekannte) Überspannung der Gegenelektrode in der Klemmenspannung enthalten ist. Die stromlose Elektrode heißt auch Bezugs- oder Referenzelektrode und sollte ein Gleichgewichtspotential  $\varphi_0$  besitzen, welches sehr stabil und unabhängig gegenüber Konzentrationsänderungen im Elektrolyten ist.

Nimmt man nun an, dass Stofftransport und gekoppelte Reaktionsschritte hinreichend schnell ablaufen, so reduziert sich der Zusammenhang zwischen Strom  $i$  und Überspannung  $\eta$  auf die Berechnung der (immer auftretenden) Durchtrittsüberspan-

---

<sup>1</sup>engl.: overpotential

nung. Bei einer beliebigen Redoxreaktion  $S_{\text{ox}} + ne^- \rightleftharpoons S_{\text{red}}$  spricht man genau dann von (dynamischem) Gleichgewicht, wenn kathodische ( $S_{\text{ox}} + ne^- \rightarrow S_{\text{red}}$ ) und anodische ( $S_{\text{red}} \rightarrow S_{\text{ox}} + ne^-$ ) Teilreaktion entgegengesetzt und gleich schnell ablaufen und es damit zu einem Nettostrom von  $i = 0$  kommt. Wird an der Elektrode (über die Klemmenspannung) eine Überspannung angelegt, so verschiebt sich das Elektrodenpotential um den Betrag  $\Delta\varphi$  von  $\varphi_1$  auf  $\varphi_2$  und eine der beiden Teilreaktionen wird beschleunigt, die andere gehemmt. Als Resultat fließt ein Strom durch die Zelle. Das Potential  $\varphi_L$  im Lösungsinnen bleibt unverändert, wobei sich das Potential in der elektrolytischen Doppelschicht ebenfalls um den Betrag  $\Delta\varphi$  verschiebt (siehe Abbildung 2.3). Gleichzeitig wird auch die elektrische Energie der geladenen Teilchen in Elektrode und Doppelschicht um den Betrag  $nF\Delta\varphi$  verschoben. Stellt man sich nun eine allgemeine chemische Reaktion  $A + B \rightarrow C + D$  vor, so wird das System entlang der Reaktionskoordinate erst einen energetisch höher gelegenen (Zwischen-) Zustand (etwa  $(A, B)^\ddagger$ , aktivierter Komplex) einnehmen, bevor der Zustand der Produkte erreicht wird. Die Differenz der Freien Enthalpie zwischen Ausgangszustand und aktiviertem Komplex soll als  $\Delta G_f^\ddagger$  bezeichnet werden<sup>2</sup>. Die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion ist dann

$$k_f = k_f^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_f^\ddagger}{RT}\right). \quad (2.13)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist

$$J_f = k_f c_A c_B = k_f^0 c_A c_B \exp\left(-\frac{\Delta G_f^\ddagger}{RT}\right), \quad (2.14)$$

wobei  $c_A$  und  $c_B$  die Ausgangskonzentrationen der Stoffe  $A$  und  $B$  angeben. Allgemein gilt nun, dass die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_f^\ddagger$  von der Potentialverschiebung  $\Delta\varphi$  abhängt. Geht man wieder zurück in das Beispiel einer Redox-Reaktion  $S_{\text{ox}} + ne^- \rightleftharpoons S_{\text{red}}$ , so gilt bei einer Änderung des Elektrodenpotentials von  $\varphi_1$  auf  $\varphi_2$  für die anodische Teilreaktion (Richtung nach links,  $f \rightarrow +$ ,  $\varphi_2 < \varphi_1$ , Übergang eines Elektrons der Redoxkomponente in die Elektrode)

$$\Delta G_+^\ddagger(\varphi_2) = \Delta G_+^\ddagger(\varphi_1) - \alpha nF\Delta\varphi. \quad (2.15)$$

Der Faktor  $\alpha$  wird als Durchtrittsfaktor bezeichnet und es gilt  $0 < \alpha < 1$ . Entsprechend

---

<sup>2</sup> $f$  bezeichnet die Richtung der Hinreaktion, engl.: forward

gilt für die kathodische Teilreaktion

$$\Delta G_-^\ddagger(\varphi_2) = \Delta G_-^\ddagger(\varphi_1) + (1 - \alpha nF) \Delta\varphi. \quad (2.16)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.4 grafisch dargestellt.

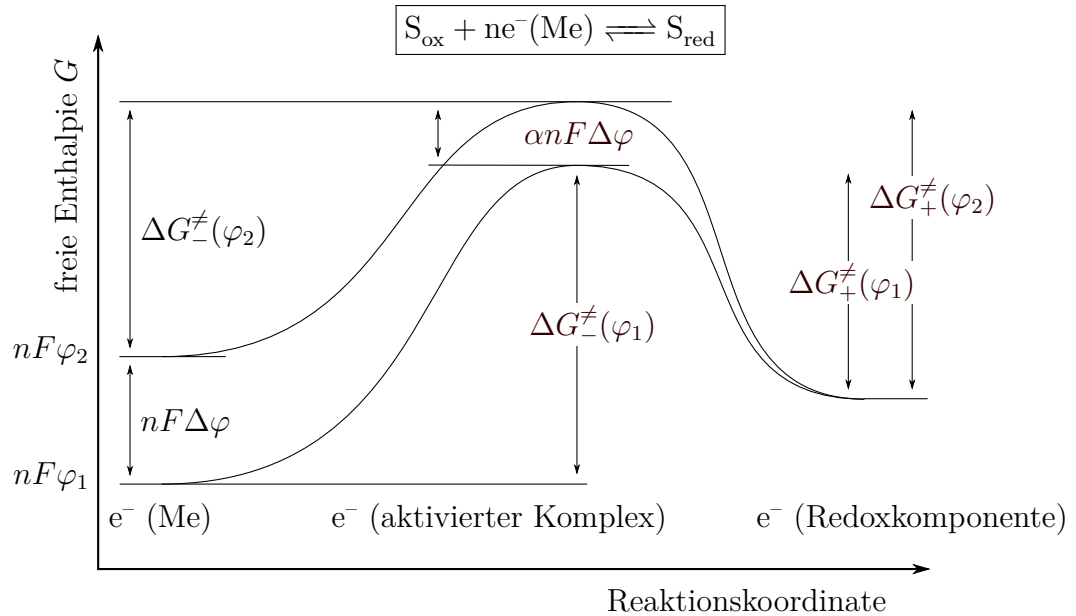


Abbildung 2.4.: Grafische Darstellung der Gleichungen 2.15 und 2.16,  $\varphi_2 < \varphi_1$ , nach Hamann [11]

Mit diesen Überlegungen und einer Kombination der Gleichungen 2.14, 2.15 und 2.16 ist es möglich die Abhängigkeit der Teilchenstromdichten von anodischer und kathodischer Teilreaktion  $j_D^+$  und  $j_D^-$  als Funktion der angelegten Überspannung  $\eta$  darzustellen. Die erhaltene Durchtrittsstrom-Spannungs-Beziehung wird auch als Butler-Volmer-Gleichung bezeichnet:

$$j_D = j_D^+ + j_D^- = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha nF}{RT} \eta_D \right] - \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha) nF}{RT} \eta_D \right] \right\}. \quad (2.17)$$

Eine grafische Darstellung der Gleichung für verschiedene  $\alpha$  ist in Abbildung 2.5 zu sehen.

Es ist zu erkennen, dass der Nettodurchtrittsstrom eine Überlagerung der beiden Teilreaktionen mit jeweils exponentieller Abhängigkeit von der Überspannung ist. Ein hoher Durchtrittsfaktor  $\alpha \lesssim 1$  bevorzugt die anodische Teilreaktion, ein geringer  $\alpha \gtrsim 0$  die kathodische. Bei größeren Überspannungen  $|\eta_D|$  steigt der Durchtrittsstrom exponentiell an und der jeweils benachteiligte Teilstrom kann vernachlässigt werden. Dies ist bei Überspannungen von  $|\eta_D| \gg \frac{RT}{nF} = 25,7 \text{ mV}/n$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$  der Fall und ist be-

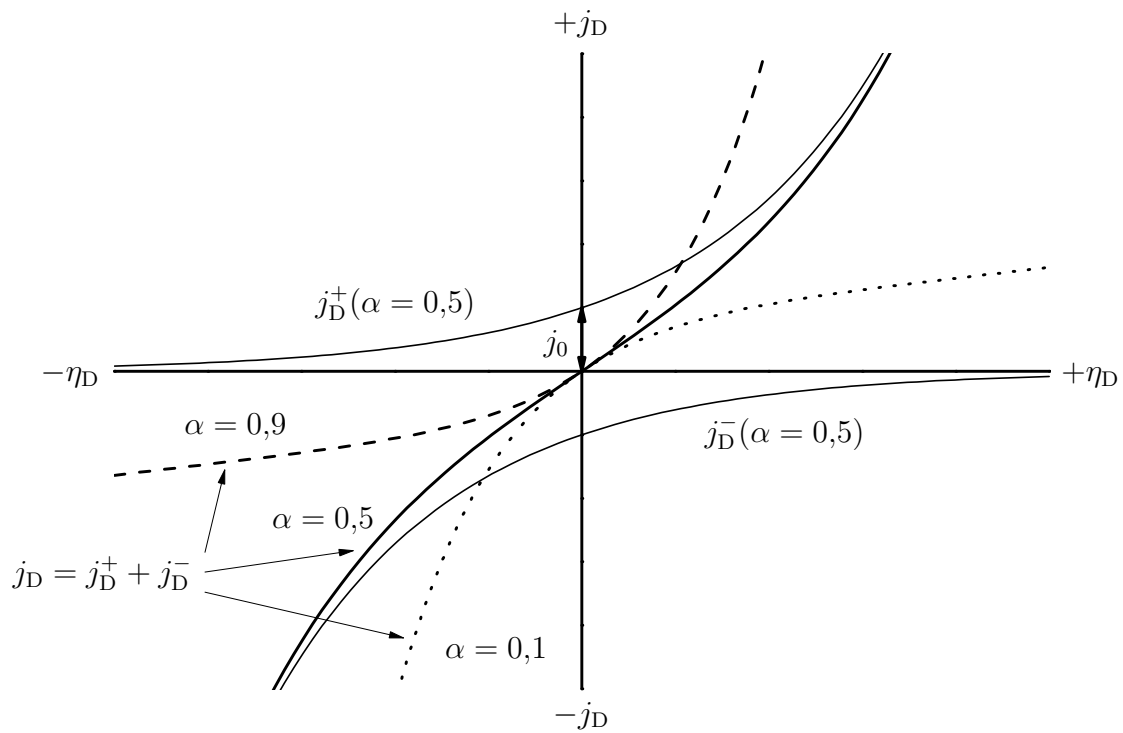


Abbildung 2.5.: Grafische Darstellung (linear) der Butler-Volmer-Gleichung (2.17) für verschiedene Durchtrittsfaktoren  $\alpha$ , sowie der anodischen und kathodischen Teilreaktionen bei  $\alpha = 0,5$ , nach Hamann [11]

sonders anschaulich in einer logarithmischen Auftragung des Stroms wie in Abbildung 2.6 zu sehen.

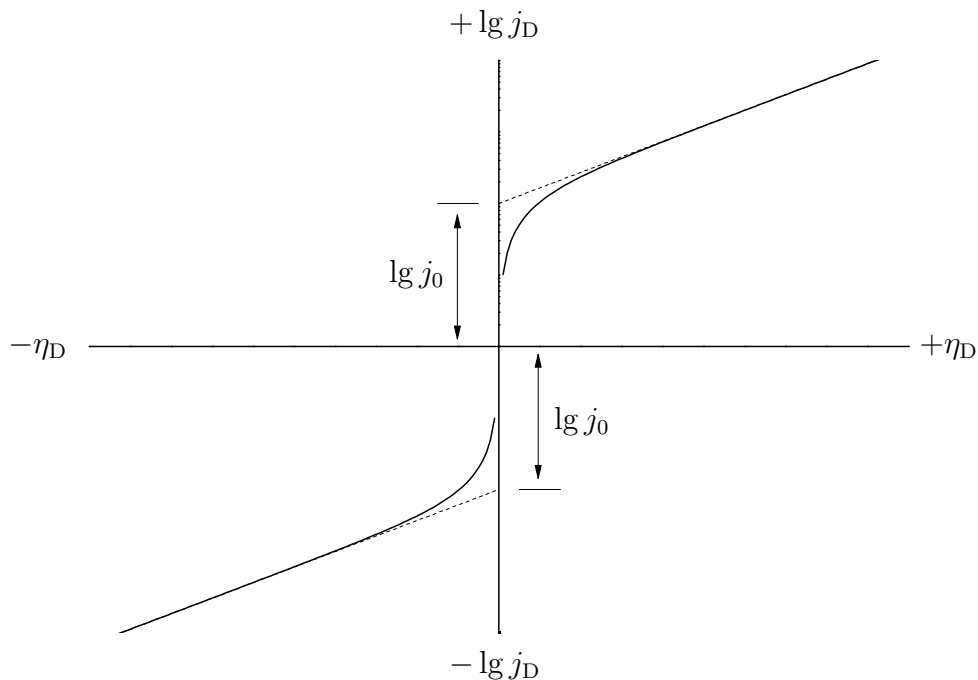


Abbildung 2.6.: Grafische Darstellung (logarithmisch) der Butler-Volmer-Gleichung (2.17) für symmetrische Teilreaktionen ( $\alpha = 0,5$ ), nach Hamann [11]

Die bei moderaten Überspannungen zu erkennenden Geraden werden auch Tafel-Geraden genannt. Technische Anwendungen, wie eine Batterie, werden in der Regel immer in diesem sogenannten Tafel-Bereich betrieben.

## 2.3. Grundlagen der Mechanik

Da in dieser Arbeit die mechanischen Eigenschaften verschiedener Elektrodenmaterialien, sowie der Zusammenhang zwischen Mechanik und elektrochemischem Verhalten untersucht wird, sollen in den folgenden Abschnitten die Grundlagen der mechanischen Eigenschaften eines Festkörpers erläutert werden. Der Inhalt entspricht dem gängiger Lehrbücher und wurde zu großen Teilen aus dem Buch von Gottstein entnommen [12].

### 2.3.1. Elastizität

Jeder Festkörper besitzt gegenüber der Änderung seiner Form und im Gegensatz zu Flüssigkeiten oder Gasen einen Widerstand. Dafür muss eine Kraft  $F$  aufgebracht werden. Je nachdem, ob die Kraft senkrecht oder parallel auf der Oberfläche angebracht

wird, spricht man von einer Zug- bzw. Druckbelastung oder einer Scherbelastung. Ist nun  $A$  die Fläche und  $\Delta l$  bzw.  $\Delta x$  die Längenänderung bzw. Schiebung des Festkörpers,  $l_0$  und  $x_0$  die Ausgangslänge und -dicke und  $F_{\perp}$  die senkrecht und  $F_{\parallel}$  die parallel angebrachte Kraft, so gilt:

$$\frac{F_{\perp}}{A} = Y \frac{\Delta l}{l_0} \quad \Leftrightarrow \sigma = Y \varepsilon \quad (2.18)$$

$$\frac{F_{\parallel}}{A} = G \frac{\Delta x}{x_0} \quad \Leftrightarrow \tau = G \gamma. \quad (2.19)$$

Eine Zug- oder Druckspannung wird mit  $\sigma$  bezeichnet, eine Scherspannung mit  $\tau$ , sowie eine Dehnung mit  $\varepsilon$  und eine Scherung mit  $\gamma$ . Zwischen Zug-/Druckspannung und Scherspannung, sowie Dehnung und Scherung existiert ein linearer Zusammenhang und die jeweiligen Proportionalitätskonstanten heißen Elastizitätsmodul<sup>3</sup>  $Y$  und Schermodul  $G$ . Es wurde außerdem die Konvention getroffen, Zugspannungen und -dehnungen einen jeweils positiven Wert zuzuordnen und Druckspannungen und -dehnungen einen jeweils negativen Wert.

Im Allgemeinen wird eine Kraft aber beliebig auf einen Festkörper angebracht. Stellt man sich nun ein kleines würfelförmiges Volumen innerhalb des Festkörpers vor und seien  $x$ ,  $y$  und  $z$  die Symmetrierichtungen des Würfels, so wirken auf ihn neun Spannungskomponenten, welche sich in einem Tensor zusammenfassen lassen:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Dieser Spannungstensor ist zudem immer symmetrisch, d.h.  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  und es lässt sich immer ein Koordinatensystem finden, in dem es nur Normalspannungen gibt:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Es ist immer möglich einen Spannungstensor in einen hydrostatischen  $\boldsymbol{\sigma}_H$  und einen

---

<sup>3</sup>Für gewöhnlich wird in der Literatur der Elastizitätsmodul mit  $E$  bezeichnet, doch soll hier eine Verwechslung mit der elektrischen Potentialdifferenz (siehe Gleichung 2.1) ausgeschlossen werden.

deviatorischen Anteil  $\boldsymbol{\sigma}_D$  zu zerlegen:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_D + \boldsymbol{\sigma}_H = \begin{pmatrix} \sigma_m & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_m & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_m \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sigma_{xx} - \sigma_m & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} - \sigma_m & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} - \sigma_m \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

Dabei wurde die mittlere Normalspannung

$$\sigma_m = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (2.23)$$

definiert.

Wie der Spannungszustand, lässt sich auch die Formänderung eines Festkörpers durch den Dehnungszustand in einem Tensor ausdrücken:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Auch  $\boldsymbol{\varepsilon}$  ist symmetrisch ( $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ) und es lässt sich ein Koordinatensystem finden, in welchem

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

gilt. Im Vergleich zu Gleichungen 2.18 und 2.19 ist allerdings zu beachten, dass der Zusammenhang  $\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2}\gamma_{xy}$  gilt. Auch hier ist die Wahl des Koordinatensystems egal und die relative Volumenausdehnung eines Festkörpers  $\frac{\Delta V}{V}$  kann als die Summe von Dehnungen beschrieben werden:

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}. \quad (2.26)$$

Damit lässt sich das allgemeine Hooksche Gesetz formulieren:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.27)$$

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.28)$$

mit den Tensorelementen für Spannung  $\sigma_{ij}$  und Dehnung  $\varepsilon_{kl}$ . Der Tensor  $\mathbf{C}$  beinhaltet



die elastischen Konstanten. In dieser Arbeit soll sich die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften auf orthotropische Festkörper beschränken. Durch die Symmetrie der Kristallstruktur lässt sich  $\mathbf{C}$  damit zu einer symmetrischen Matrix ( $c_{ij} = c_{ji}$ , Tensor 2.Stufe) vereinfachen und es gilt:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

Die Darstellung wird auch als Voigt-Notation bezeichnet und ist in der Literatur gebräuchlich.

Analog zu Gleichung 2.27 lässt sich auch die inverse Relation zwischen Dehnung und Spannung herleiten:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{S}\boldsymbol{\sigma} \quad (2.30)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 S_{ijkl} \sigma_{kl}. \quad (2.31)$$

Die Elemente von  $\mathbf{S}$  werden auch als Nachgiebigkeitskonstanten bezeichnet.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft eines Festkörpers ist die Querschnittsveränderung unter einer mechanischen Spannung. Diese wird durch die Poissonzahl  $\nu$  erfasst, welche das negative Verhältnis von transversaler zu axialer Dehnung beschreibt:

$$\nu = \frac{d\varepsilon_{\text{trans}}}{d\varepsilon_{\text{axial}}}. \quad (2.32)$$

Für einen isotropen Festkörper reduziert sich die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten auf zwei, z.B.  $Y$  und  $\nu$ . Alle weiteren Größen können hieraus berechnet werden, z.B.  $G = \frac{Y}{2(1+\nu)}$ . Für nicht isotrope Festkörper ist diese Vereinfachung nicht ohne Weiteres möglich. In einem orthotropen Festkörper beträgt die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten neun, drei Elastizitätsmodule, drei Schermodule und

drei Poissonzahlen. Damit lässt sich Gleichung 2.30 wie folgt darstellen:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{E_x} & -\frac{\nu_{yx}}{E_y} & -\frac{\nu_{zx}}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{xy}}{E_x} & \frac{1}{E_y} & -\frac{\nu_{zy}}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{xz}}{E_x} & -\frac{\nu_{yz}}{E_y} & \frac{1}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{yz}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{zx}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{xy}} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Die übrigen Poissonzahlen berechnen sich aus den Beziehungen

$$\frac{\nu_{yx}}{E_y} = \frac{\nu_{xy}}{E_x}, \quad \frac{\nu_{zx}}{E_z} = \frac{\nu_{xz}}{E_x}, \quad \frac{\nu_{yz}}{E_y} = \frac{\nu_{zy}}{E_z}. \quad (2.34)$$

Allerdings ist die Gültigkeit des Hookschen Gesetzes auf kleine Dehnungen ( $\varepsilon < 10^{-4}$ ) beschränkt. Bei höheren Dehnungen werden zunehmende Abweichungen der Proportionalitäten von Spannung und Dehnung beobachtet. Für technische Anwendungen sind diese Abweichungen aber in der Regel zu vernachlässigen. Zusätzlich findet bei hohen Dehnungen der Übergang zur plastischen Verformung statt, welches im folgenden Abschnitt noch erläutert werden soll.

### 2.3.2. Plastizität

Das elastische Verhalten eines Festkörpers ist dadurch charakterisiert, dass es vollständig reversibel abläuft. Wird ein Körper durch Kraft oder Dehnung aus seiner Ruhelage ausgelenkt, so wird er diesen Zustand nach Entfernen der Störung wieder einnehmen. Bei höheren Dehnungen verläuft die Auslenkung aber nicht mehr reversibel und man spricht von plastischer Verformung. Je nach Verformbarkeit (maximaler Dehnung) unterscheidet man zwischen spröde und duktil. Bei spröden Werkstoffen führt eine vergleichsweise geringe Dehnung in der Größenordnung von 0,1 % zum Versagen bzw. Bruch des Materials. Man spricht dabei von Bruchdehnung. Bevor es zum Bruch kommt, verhalten sich diese Werkstoffe in der Regel aber komplett elastisch. Diese Materialien besitzen aufgrund eines hohen Elastizitätsmoduls aber eine sehr hohe Bruchspannung. Als Beispiel hierfür lassen sich keramische Materialien nennen. Auch Si zeigt mechanisch sprödes Verhalten. Duktile Werkstoffe weisen mit einer Bruchdehnung in der Größenordnung 10 % eine sehr viel bessere Verformbarkeit auf. Allerdings wird bei Dehnungen im Bereich von 0,01 % das Ende der rein elastischen Verformung erreicht und es setzt eine irreversible Formänderung ein. Dies ist das typische Verhalten

metallischer Werkstoffe.

Ein standardisiertes Verfahren, um die Spannungs-Dehnungs-Charakteristik eines Werkstoffs zu messen ist der einachsige Zugversuch. Hier wird das zu untersuchende Werkstück, meist in Form eines Quaders oder Zylinders, mit einheitlicher Querschnittsfläche  $A_0$  und Länge  $l_0$ , in eine Kraftmessmaschine eingespannt und in axialer Richtung bis zum Bruch um  $\Delta l$  gedehnt. Technische Spannung  $\sigma = \frac{F}{A_0}$  und technische Dehnung  $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$  werden anschließend in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm gegeneinander aufgetragen. Abbildung 2.7 zeigt exemplarisch diese Darstellung für einen spröden und einen duktilen Werkstoff.

Im elastischen Bereich des technischen Spannungs-Dehnungs-Diagramm verhalten sich beide Materialien noch gleichermaßen und man kann gut den linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung erkennen. Für ein duktilen Material ist das Ende des elastischen Bereichs durch die Streckgrenze  $R_p$  definiert, welche oft auch als Fließspannung  $\sigma_{ys}$  bezeichnet wird. Ab hier setzt die plastische Verformung ein. Aufgrund einer Verfestigung des Materials nimmt mit zunehmender Dehnung auch die Spannung weiter zu und erreicht in der (maximalen) Festigkeit  $R_m$  bzw.  $\sigma_{max}$  ein Maximum. Ab hier verläuft die weitere Verformung instabil. Es kommt lokal zu einer Einschnürung der Probe und die Spannung fällt bis zum Erreichen der Bruchdehnung wieder ab. Der Übergang zwischen elastischer und plastischer Verformung ist in der Regel kontinuierlich und nur unscharf definiert. Daher wird oft die Spannung bei einer plastischen Dehnung von 0,2% als Streckgrenze angegeben. Für die Bestimmung wird die Steigung des elastischen Bereichs bestimmt und eine Hilfsgerade mit selber Steigung konstruiert, welche um 0,2% zu höherer Dehnung verschoben wird. Der Schnittpunkt mit der Spannungskurve legt  $R_{p0.2}$  fest. Etwas einfacher ist der Verlauf der Spannungskurve eines spröden Materials. Hier zeigt sich bis zum Bruch bei der maximalen Festigkeit  $R_m$  ein linearer Verlauf.

Das Abfallen der Spannungskurve einer duktilen Probe verdeutlicht, dass ein technisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm nicht in der Lage ist, das physikalische Verhalten des Materials richtig wiederzugeben, da der Kurvenabfall nur auf der Einschnürung und der damit verbundenen Querschnittsflächenverringerung beruht. Im Material kommt es wie vor dem Erreichen der maximalen technischen Spannung weiterhin zu einer Verfestigung. Korrigiert man die Spannung in jedem Punkt um die aktuelle Querschnittsfläche, erhält man die wahre Spannung und es ergibt sich eine Spannungskurve, wie sie in Abbildung 2.7 unten dargestellt ist. Bis zum Erreichen der Bruchdehnung steigt die Spannung im Material weiter an.

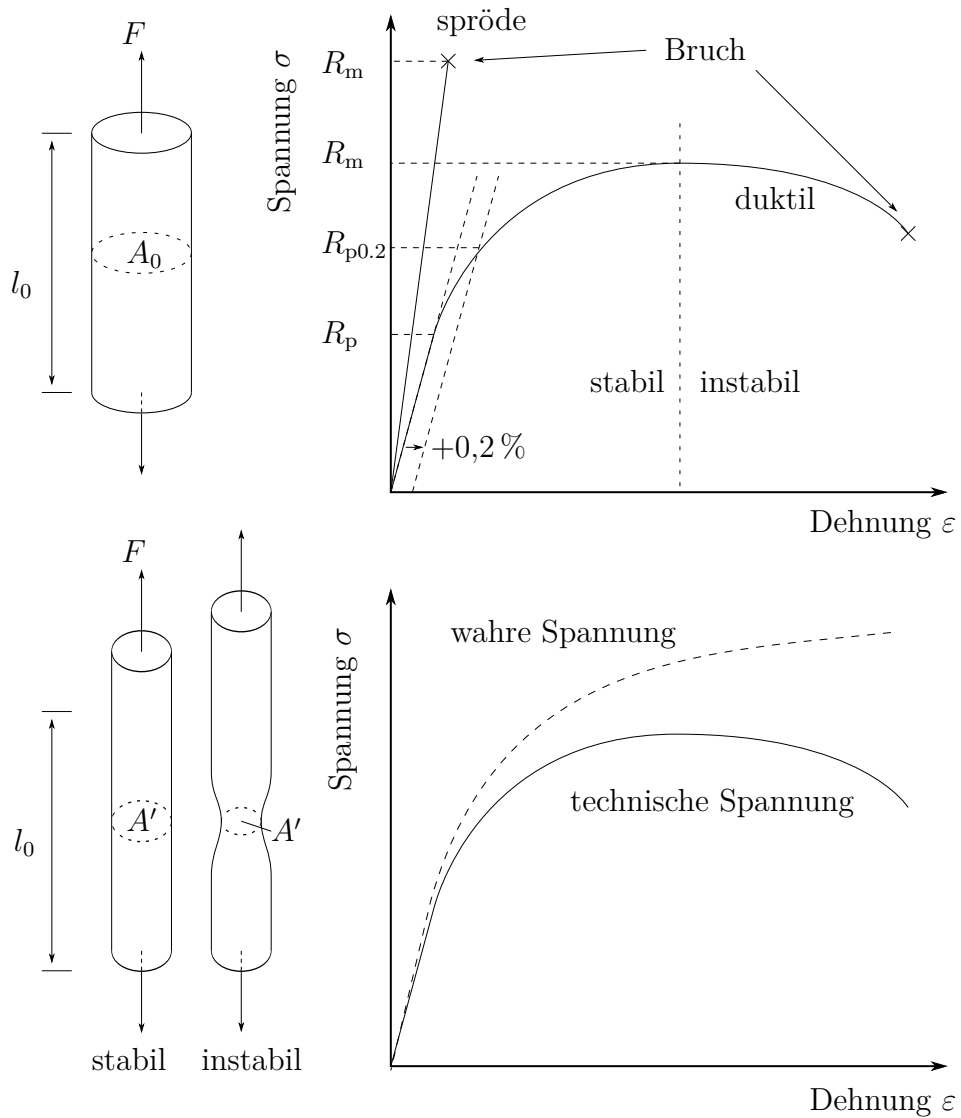


Abbildung 2.7.: Oben: Technisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm für ein sprödes und ein duktileres Material, unten: exemplarischer Vergleich zwischen wahrer und technischer Spannung aufgrund einer Querschnittsflächenveränderung während der Belastung

### 2.3.3. Tabor-Relation

Neben der Streckgrenze  $R_p$  bzw. Fließspannung kann auch die Härte  $H$  als Maß für die Widerstandsfähigkeit eines Materials gegenüber plastischer Verformung angegeben werden. Mit der in dieser Arbeit angewendeten Methode der Nanoindentierung kann die Härte eines Materials beispielsweise mit wenig Aufwand gemessen werden. Dabei wird ein definierter Prüfkörper in die Materialoberfläche gedrückt und die Härte ist als das Verhältnis aus Kraft und Kontaktfläche zwischen Prüfkörper und Material definiert und besitzt damit dieselbe Einheit wie die Streckgrenze. Eine weiterführende Einführung zu dieser Methode findet sich in Kapitel 3.2.1. Allerdings ist die Härte keine Materialeigenschaft, sondern hängt von der Wahl des Prüfkörpers und der Testprozedur ab.

Nach Tabor ist es unter der Annahme einer isotropen Verformung und einen Prüfkörper mit Berkovichgeometrie aber möglich mit

$$R_p = \alpha H \quad (2.35)$$

eine Härte in eine Streckgrenze umzurechnen, wobei der Proportionalitätsfaktor auch als Tabor-Faktor bezeichnet wird und  $\alpha \approx 1-3$  gilt [13]. Der Faktor hängt vom Verhältnis aus elastischem Modul und Streckgrenze  $Y/R_p$  ab und steigt mit diesem Verhältnis an. Dies lässt sich damit erklären, dass das Spannungsfeld direkt unter dem Prüfkörper wesentliche hydrostatische Anteile besitzt, welche umso größer sind, je weniger elastische Relaxation des umgebenden Materials stattfindet. Für ein Material mit hohem elastischen Modul  $Y/R_p \simeq 100$ , welches nur eine geringe elastische Verformung des umliegenden Materials zulässt, kann man zeigen, dass der Großteil des Spannungsfeldes hydrostatischen Charakter besitzt und so nicht zum Fließen des Materials beiträgt. Daher ist die gemessene Härte um ein Vielfaches größer als die Streckgrenze. Für kleinere Verhältnisse  $Y/R_p$  kann das umliegende Material plastisch verformen, weshalb es eine verringerte geometrische Beschränkung und damit einen weniger hydrostatisch ausgeprägten Spannungszustand unter dem Prüfkörper gibt. Als Konsequenz wird der Tabor-Faktor kleiner. Dies ist beispielsweise für sehr harte Metalle der Fall. Für ein Verhältnis  $Y/R_p \approx 10$ , welches das mechanische Verhalten von thermoplastischen Polymeren charakterisiert, gilt  $\alpha \approx 1,5$ , für Gläser mit  $Y/R_p \approx 20$  gilt  $\alpha \approx 2$  und für Metalle mit  $Y/R_p \approx 100$  gilt  $\alpha \approx 3$ .

## 2.4. Untersuchte Elektrodenmaterialien

In den folgenden Abschnitten wird der Stand der Forschung über die Materialeigenschaften aller auftretenden Phasen der vier untersuchten Anodenmaterialien und reinem Lithium detailliert vorgestellt.

### 2.4.1. Silizium

Silizium ist als Anodenmaterial besonders interessant, da es mit Lithium eine Legierung bildet, in der lithiumreichsten Verbindung  $\text{Li}_{22}\text{S}_5$  eine gravimetrische Kapazität von 4199 mAh/g aufwies, was mehr als der 10-fachen Kapazität des üblichen Graphits betrüge. Zudem erzeugt das elektrochemische Potential des Lithiums in Silizium einen für Li-Ionen Batterien sinnvollen Zellspannungsbereich. Allerdings führt die Ein- und Auslagerung des Lithiums zu sehr starken Volumenänderungen von ca. 300 %, was wiederum in einer mechanischen Degradation der Elektrode enden kann. Daher ist ein präzises Wissen über die mechanischen Eigenschaften dieses Systems erwünscht. Außerdem wurde eine signifikante Kopplung zwischen mechanischer Spannung und elektrochemischem Potential beobachtet.

#### Struktur und mechanische Eigenschaften von kristallinem Silizium

Silizium ist ein Halbleiter und kristallisiert in der Diamantstruktur. Dies ist ein kubisch-flächenzentrierter Kristall mit zweiatomiger Basis. Die Gitterkonstante beträgt 357 pm. Die Atome sind kovalent gebunden und weisen eine  $sp^3$ -Hybridisierung auf. Reines Silizium ist bei Raumtemperatur elektrisch nur schwach leitend, durch Dotierung mit anderen Materialien wie Bor, Arsen oder Phosphor kann die Leitfähigkeit allerdings um mehrere Größenordnungen erhöht werden. Der zugrunde liegende Mechanismus ist die Störstellenleitung.

Das mechanische Verhalten bei Raumtemperatur ist aufgrund der kovalenten Bindung elastisch-spröde. Durch die kubische Kristallsymmetrie reduziert sich die Anzahl der elastischen Konstanten auf drei:  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  und  $c_{44}$ , welche in Tabelle 2.1 zu finden sind.

$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$
165,8	63,9	79,6

Tabelle 2.1.: Elastische Konstanten von Si bei Raumtemperatur in GPa, entnommen aus McSkimin und Andreatch [14]

Darin zeigt sich, dass die elastischen Eigenschaften von Silizium stark anisotrop

sind. Bei einer uniaxialen Spannungsbelastung in [100]-Richtung beträgt der E-Modul  $Y_{100} = 130$  GPa, in [111]-Richtung hingegen  $Y_{111} = 188$  GPa. Die mittlere Zugfestigkeit von Silizium wird von Kushima et al. mit  $R_m = 3,6$  GPa und von Boles et al. mit  $R_m = (4,4 \pm 0,6)$  GPa angegeben, jeweils gemessen an Nanodrähten im Zugversuch und einer [111]-orientierten Zugachse [15, 16]. Follstaedt et al. messen mit Nanoindentierung und Berkovichspitze an einem Einkristall mit (111)-Oberflächenorientierung  $Y = (171 \pm 5)$  GPa und  $H = 12 - 14$  GPa [17]. Grillo et al. messen mit derselben Methode für einen Einkristall mit (110)-Oberflächenorientierung  $Y = (169 \pm 2)$  GPa und  $H = (12,7 \pm 0,1)$  GPa. Zudem wird von einer geringen Orientierungsabhängigkeit der Härte berichtet.

### Phasendiagramm des Lithium-Silizium Systems

Das Phasendiagramm des Lithium-Silizium Systems nach Okamoto ist in Abbildung 2.8 dargestellt [18].

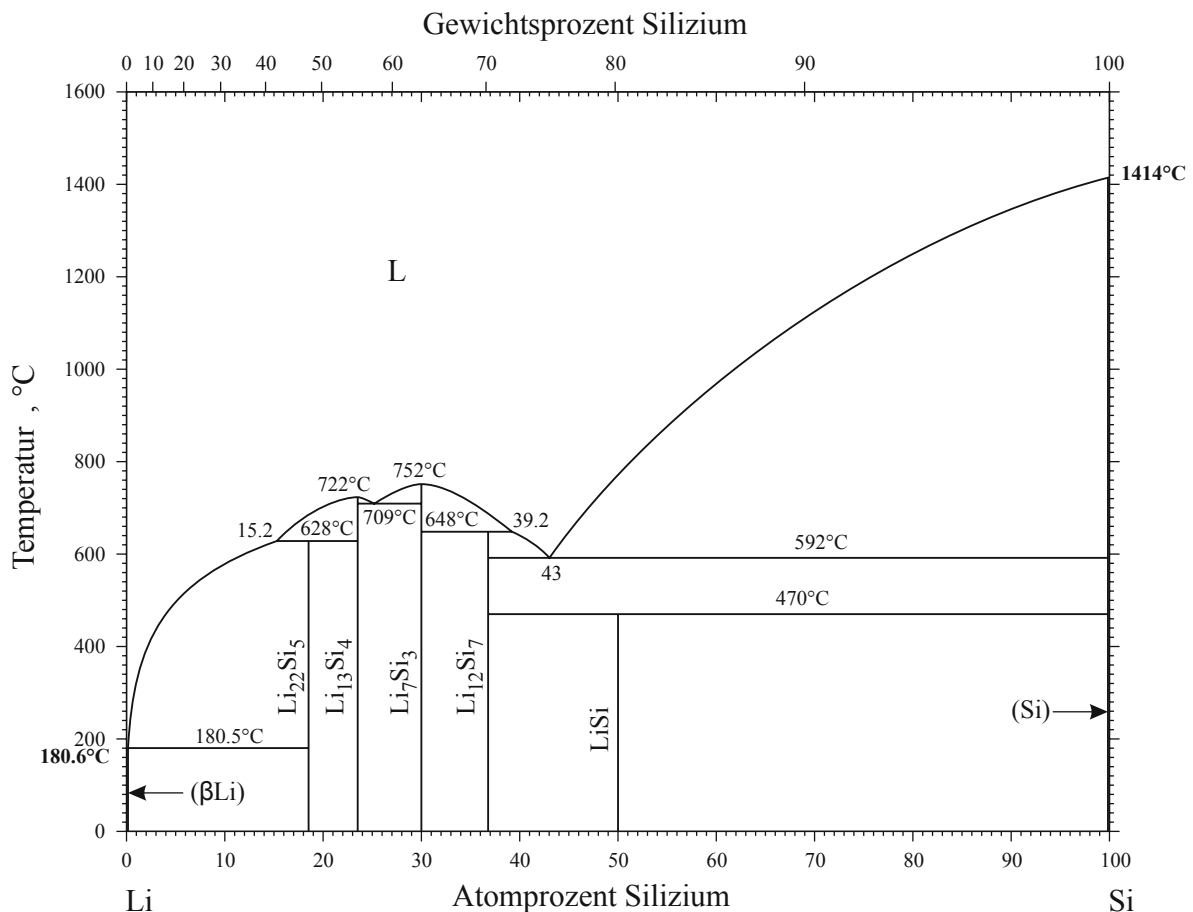


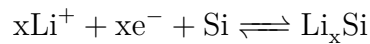
Abbildung 2.8.: Phasendiagramm des Lithium-Silizium Systems nach Okamoto [18]

Es ist zu erkennen, dass bei Raumtemperatur und neben den reinen Phasen insge-

samt fünf stabile Phasen vorliegen:  $\text{LiSi}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  und  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , wobei die  $\text{LiSi}$ -Phase nur bei hohen hydrostatischen Drücken gebildet werden konnte. In reinem Silizium besitzt das Lithium über den gesamten Temperaturbereich praktisch keine Löslichkeit.

### Elektrochemische Legierungsreaktion

Zwischen Lithium und Silizium findet die folgende reversible Redoxreaktion statt:



Es handelt sich dabei um eine Legierungsreaktion, was bedeutet, dass die Kristallstruktur des Siliziums bei der Reaktion irreversibel verändert wird. Anders als man bei der Betrachtung des Phasendiagramms in Abbildung 2.8 vermuten würde, wird allerdings keine der thermodynamisch stabilen Phasen während der elektrochemischen Legierungsreaktion bei Raumtemperatur erzeugt. Abbildung 2.9 vergleicht eine experimentell und galvanostatisch gemessene coulometrische Titrationskurve mit dem von Wen und Huggins erwarteten Verlauf bei Erzeugung der thermodynamisch stabilen Phasen und wurde aus der Veröffentlichung von McDowell et al. übernommen [19, 20]. Der experimentelle Spannungsverlauf zeigt in Richtung der Lithiierung bis zum Erreichen von  $E \approx 150 \text{ mV}$  einen steilen Abfall, um dann nur sehr flach bis zu einer Konzentration  $\text{Li}_{x \approx 4}\text{Si}$  auf eine Spannung  $E = 0 \text{ V}$  abzufallen. Der anfängliche starke Abfall, welcher einem nicht zu vernachlässigenden Ladungsanteil entspricht, ist der Bildung einer SEI-Schicht auf der Elektrodenoberfläche zuzuordnen, der darauffolgende flache Verlauf entspricht der eigentlichen Legierungsreaktion. In Richtung der Delithiierung steigt die Spannung zunächst stark an und zeigt dann wieder in einem Bereich mittlerer Konzentration eine annähernd konstante Spannung von  $E \approx 400 \text{ mV}$ . Bei geringen Konzentrationen steigt die Spannung wieder rasch an. Würden nur die thermodynamisch stabilen Phasen erzeugt, so würde die Kurve im Bereich der Phasengleichgewichte einen horizontalen Verlauf zeigen, welche mit starken Spannungsänderungen in den einphasigen Konzentrationsbereichen verbunden wären, wie es mit der gestrichelten Linie in Abbildung 2.9 dargestellt ist. Sie verläuft genau zwischen den Spannungen der experimentell beobachteten Hin- und Rückreaktionen und zeigt beim Erreichen der  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ -Phase ( $x = 4,4$ ) eine leicht höhere maximale Konzentration.

Es wurde in mehreren Studien übereinstimmend gezeigt, dass es während der initialen Lithiierungsreaktion von kristallinem Silizium bei Raumtemperatur zu einer Zwei-Phasen Reaktion zwischen kristallinem Silizium und einer amorphen  $\text{Li}_x\text{Si}$ -Phase



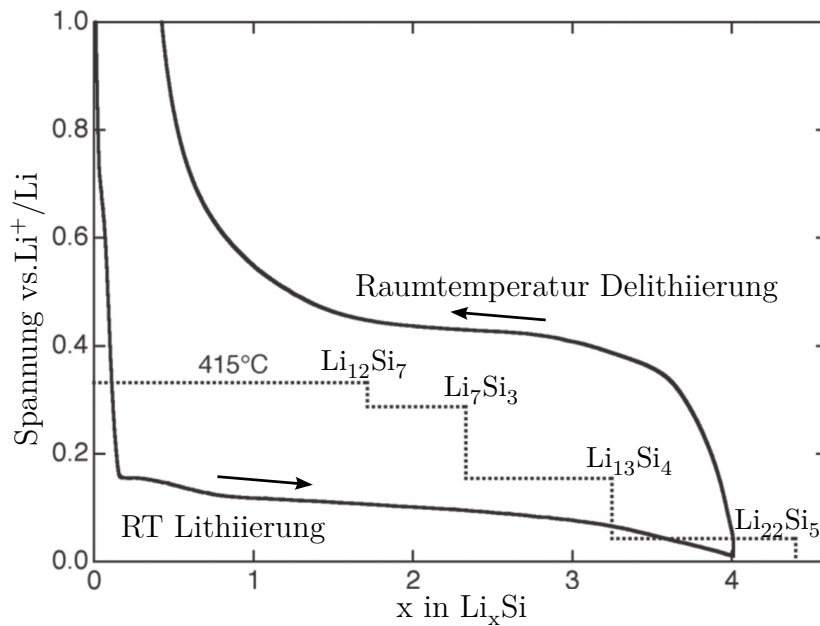


Abbildung 2.9.: Experimentell und galvanostatisch an kristallinem Si bestimmte, coulometrische Titrationskurve für das Lithium-Silizium System, zusätzlich ist der erwartete Verlauf bei der Erzeugung der thermodynamisch stabilen Phasen als gestrichelte Linie eingezeichnet, wobei die Bildung der  $\text{Li}_1\text{Si}$ -Phase nicht angenommen wird, nach McDowell et al. [20]

kommt [21–23]. Man spricht dabei von einer Festkörperamorphisierungsreaktion. Das Verhalten wird von Limthongkul et al. und Chevrier et al. damit begründet, dass die Aktivierungsenergien der stabilen Phasen deutlich höher als die der amorphen Phase sind und die stabilen Phasen nur bei erhöhten Temperaturen gebildet werden können [24, 25].

In guter Übereinstimmung konnte von Li und Dahn mit in-situ XRD Messungen und von Key et al. mit in-situ NMR Messungen die Zusammensetzung dieser initial geformten amorphen Phase auf  $x \approx 3,5$  bzw.  $x = 3,4 \pm 0,2$  bestimmt werden [21, 22]. Zwischen den Veröffentlichungen schwankt der anhand der Steigerungsänderung im Spannungssignal bestimmte Anfangspunkt der Lithiierungsreaktion zwischen 150 mV und 100 mV. Ist das gesamte Silizium mit Lithium reagiert und liegt nur noch die amorphe Phase vor, so kommt es bei weiter fortgeführter Lithiierung zur Ausbildung einer kristallinen Phase mit der Zusammensetzung  $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$  bzw.  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Sowohl Key et al. als auch Obrovac und Christensen geben die Spannung dieses Übergangs mit  $E = 50$  mV an, Li und Dahn mit  $E = 60$  mV [21–23]. In-situ TEM Untersuchungen an Nanopartikeln bzw. Nanodrähten zeigen eine nanokristalline oder amorphe Mikrostruktur des  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  [15, 26, 27]. In Abbildung 2.9 ist auch zu erkennen, dass es im Bereich dieser Zusammensetzung zu einem etwas steileren Spannungsabfall kommt. Die Struktur der

$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase ist vergleichbar mit den ähnlichen  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ - und  $\text{Li}_{15}\text{Cu}_4$ -Phasen [22, 23].

Key et al., Obrovac und Christensen und Li und Dahn konnten feststellen, dass eine bessere Zyklenstabilität/-reproduzierbarkeit erreicht werden kann, wenn die Spannung über 70 mV gehalten wird und damit die Ausbildung der kristallinen Phase vermieden wird [21–23]. Mit der in-situ NMR Methode konnte von Key et al. außerdem festgestellt werden, dass die  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase keine reine Strichphase ist, sondern ca. 0,16Li pro Si Atom mehr aufnehmen kann und diese Phase gegenüber dem verwendeten Elektrolyten (1M  $\text{LiPF}_6$  in DMC:EC, Verhältnis 1:1) nicht stabil ist. Sobald das Potential der Elektrode nicht mehr unter  $E = 50$  mV gehalten wird, kommt es zu einer Li verbrauchenden Selbstentladungsreaktion<sup>4</sup>. Als Produkt geben die Autoren eine amorphe  $\text{Li}_x\text{Si}$ -Phase an.

Ähnlich der Lithiierung konnte auch bei der galvanostatischen Delithiierung aus der  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase von mehreren Autoren ein Spannungsplateau beobachtet werden, was wieder als eine Koexistenz zweier Phasen gedeutet wird [21, 23, 25]. Li und Dahn konnten sie als amorphe  $\text{Li}_x\text{Si}$ -Phase mit  $x = 1 - 2$  bestimmen [21]. Nach der vollständigen Delithiierung kommen die Autoren übereinstimmend zu dem Ergebnis, dass das Silizium eine amorphe Struktur beibehält [21, 23].

Mit dieser Kenntnis konnten Li und Dahn ein Phasendiagramm aufstellen, welches das Legierungsverhalten von kristallinem Silizium mit Lithium bei Raumtemperatur beschreibt. Es ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

Ab der zweiten Lithiierung kristallinem Siliziums, welches zu diesem Zeitpunkt in eine amorphe Phase umgewandelt wurde, konnte kein Unterschied zur initialen Lithiierung von amorphem Silizium festgestellt werden [28–32]. Wenn auch nicht alle Autoren explizit davon berichten, ist bei der Delithiierung weiterhin von dem Auftreten des zuvor beschriebenen Zweiphasengleichgewichts auszugehen, wie von Pollak et al. mit zyklischen Voltammetriemessungen gezeigt wurde [33]. Die maximale Lithiumkonzentration bei Lithiierung von amorphem Silizium wird ebenfalls mit der Zusammensetzung  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  erreicht und bei tiefen Potentialen kann auch die kristalline  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase erzeugt werden. Lediglich in den in-situ TEM Untersuchungen von Wang et al. und McDowell et al. wurde bei der initialen Lithiierung ein Zwei-Phasen Gleichgewicht zwischen einer amorphen lithiierten und einer amorphen Li-freien Phase beobachtet [34, 35]. Allerdings wurde in beiden Studien weder Potential noch Strom langsam herunter geregelt, sondern sofort eine konstante Spannung von  $-2$  V bzw.

---

<sup>4</sup>Wird wie in einer Batterie ein typisches Kathodenmaterial, wie z.B.  $\text{LiCoO}_2$  als Gegenelektrode verwendet, entspricht der Vorgang einer Entladung, wird hingegen reines Lithium als Gegenelektrode verwendet, stellt die Si-Elektrode die Kathode dar und es handelt sich streng genommen um eine Selbstladung

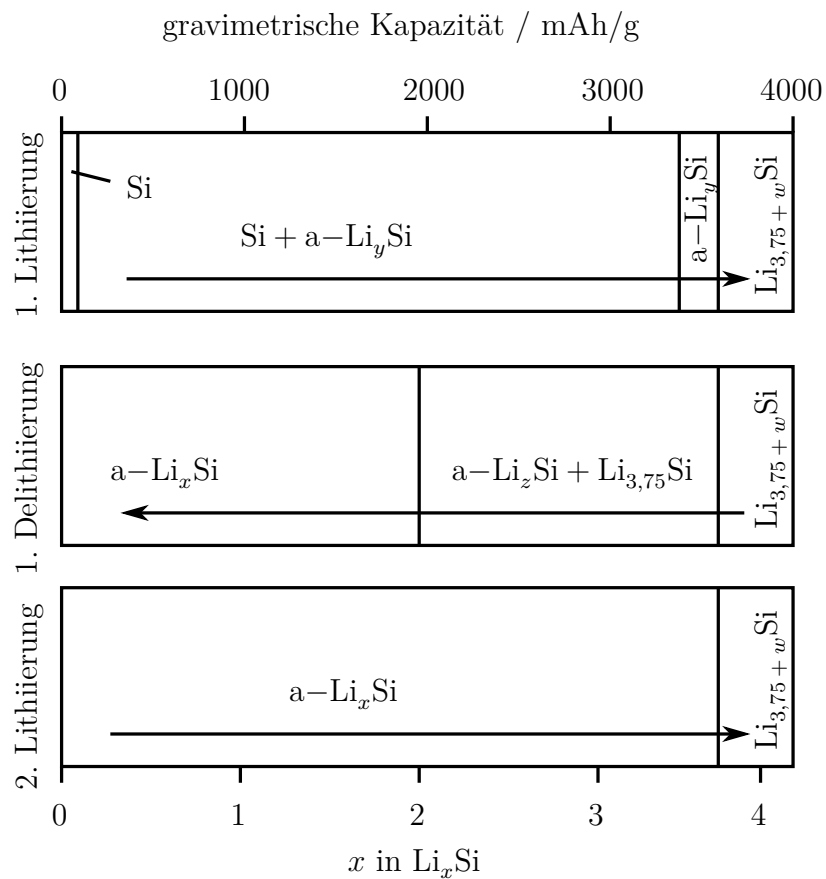


Abbildung 2.10.: Phasendiagramm des Lithium-Silizium Systems für die elektrochemische Legierung von kristallinem Silizium mit den Konstanten  $y \approx 3,5$ ,  $z = 1 - 2$  und  $w \approx 0,16$ , nach Li et al. und ergänzt mit Informationen von Key et al. [21, 22]

$-3\text{ V}$  zwischen Elektrode und einer Li-Gegenelektrode angelegt. Damit wurde sofort eine sehr hohe Überspannung erzeugt und es wurde diskutiert, dass die Beobachtung eine Konsequenz eines gehemmten Vorgangs zwischen zwei amorphen Phasen oder einer amorphen und einer kristallinen Phase ist.

Der Beginn der Lithierungsreaktion von amorphem Si wurde von Pharr et al., Wang et al., sowie Beaulieu et al. bei einer Spannung von  $E \approx 400\text{ mV}$  beobachtet, in drei unterschiedlichen Studien von Sethuraman et al. liegt der Beginn im Bereich  $E = 450\text{ mV} - 600\text{ mV}$  [28–32, 34]. Die Reaktion setzt im Vergleich zu kristallinem Si also bei deutlich höheren Zellspannungen ein. McDowell et al. machen die Aussage, dass die nötige, geringere Lithiumkonzentration für das Aufbrechen der Si-Si Bindungen in der amorphen Struktur eventuell auf eine geringere Aktivierungsenergie für diesen Prozess zurückführen ist [20, 35, 36]. Auch wurde von Li und Dahn gemessen, dass die Konzentration der amorphen  $\text{Li}_x\text{Si}$ -Phase bei einer Spannung von  $E \approx 100\text{ mV}$  mit  $x \approx 3,5$  denselben Wert wie bei der initialen Lithierung des kristallinen Siliziums annimmt. Das lässt darauf schließen, dass die bei  $E \approx 100\text{ mV}$  erzeugte Phase nicht von der Kristallstruktur des Ausgangsmaterials abhängt.

Vor der eigentlichen Legierung des Siliziums kommt es bei  $E \approx 200\text{ mV}$  noch zu einer Lithierung der nativen  $\text{SiO}_2$  Oxidschicht [37–40]. Nach den Arbeiten von Zhang et al. und Xun et al. handelt es sich um eine teilweise irreversible Lithierung zu den Zusammensetzungen  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [37, 41].

### **Elektrochemische Festkörperamorphisierung und Diffusion**

Da die initiale Lithierung eine massive strukturelle Änderung des kristallinen Siliziums darstellt und die Produkte nicht thermodynamisch stabil sind, befassen sich außerdem eine Vielzahl an Studien mit dem Verständnis der Festkörperamorphisierungsreaktion.

Lee et al. beobachteten bei der systematischen ex-situ Analyse von unterschiedlich orientierten Säulen im REM ein stark anisotropes Verhalten und eine mehrstufige Reaktionsabfolge der Legierungsreaktion. Sie konstruieren ein Modell, welches das Anfangsstadium der Festkörperamorphisierung mit der Bildung von  $\{111\}$ -Stapelfehlern bei der Reaktion von Silizium mit Wasserstoff vergleicht [42]. In der Arbeit wurde ausgehend vom Gleichgewichtspotential nach langsamer Spannungsreduzierung mit  $0,1\text{ mV s}^{-1}$  nach dem Zusammenbau der Zelle und anschließendem Spannungshalten auf  $E = 120\text{ mV}$  eine minimale Kontraktion der Säulen in  $[111]$ -Richtung festgestellt und aufgrund der Ähnlichkeit der Atomgrößen und Elektronenkonfiguration von Wasserstoff und Lithium angenommen, dass auch Lithium bei geringen Konzentrationen die kovalenten Bindungen zwischen  $\{111\}$ -Ebenen passivieren kann und denselben Defekt-

typ wie Wasserstoff mit einem verminderten Ebenenabstand ausbildet. Erst bei Erhöhung der Li-Konzentration durch Reduzierung des Elektrodenpotentials auf  $E = 10$  mV wurde eine massive Volumenausdehnung beobachtet und damit auf die Bildung der Li reichen  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase geschlossen.

Viele weitere Autoren konnten mit in-situ Methoden die strukturellen Änderungen abbilden. So konnten Key et al. mit der NMR-Methode zeigen, dass bis zu einem Potential von  $E = 110$  mV keine Änderung im Material zu beobachten ist [22]. Erst wenn es unter 105 mV fällt, wurden mit zunehmenden Anteil isolierte und von Li umgebene Si Atome, sowie Si-Si Doppelbindungen und Si Cluster aus wenigen Atomen beobachtet, was auf eine amorphe Struktur schließen lässt. Bei Zellspannungen unter  $E = 50$  mV konnten nur noch isolierte Si Atome ausgemacht werden, was konsistent mit der Bildung der kristallinen  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase ist.

Unterstützung erhält das Modell von Lee et al. in einer theoretischen Studie von Wan et al., wonach bei Lithiumkonzentrationen um  $x \approx 0,1875$  die Lithiumatome die kovalenten Si-Si Bindungen permanent aufbrechen können, und durch die damit erzeugte Raumladungszone weitere Lithiumionen anziehen [43]. Im Grunde beschreiben sowohl Lee et al. als auch Wan et al. eine sehr ähnliche Defekt- bzw. Clusterausbildung bei geringen Lithiumkonzentrationen, wobei Wan et al. keinen kristallografischen Bezug oder eine Ebenenabstandsreduzierung erwähnen.

Eine Erweiterung des Modells von Wan et al. im Bezug auf die Elektrochemie wird von Huang et al. gegeben [44]. Nach übereinstimmender Berechnung von Si-Si und Li-Si Bindungsenergien zur Arbeit von Wan et al. wird festgestellt, dass die elektrochemische Interkalation von Li in einen perfekten Si-Kristall nicht möglich ist, da die Bindungsenergie der stabilsten Li-Si Bindung<sup>5</sup> kleiner als in metallischem Li ist und damit einer negativen Zellspannung  $E = -510$  mV entspricht. Durch Hinzufügen einer Leerstelle im sonst perfekten Kristall wurde aber gezeigt, dass diese aufgrund der ungesättigten Si-Bindungen über eine Entfernung von ca.  $2 \text{ \AA}$  eine einfangende Wirkung auf Li besitzt und die Bindungsenergie der Li-Si Bindung in der Leerstelle um ca.  $0,8 \text{ eV}$  höher als im Lithiumkristall ist. Auch im übrigen Kristall (mit Leerstelle) wird eine erhöhte Bindungsenergie festgestellt, welche einem positiven Elektrodenpotential  $E = 200$  mV entspricht. Eine experimentelle Beobachtung, welche diese besondere Bedeutung von Leerstellen oder anderen Punktdefekten herausstellt ist nicht bekannt.

Die Diffusion der Lithiumatome im Siliziumgitter besitzt laut zwei Studien von Wan et al. und Tritsarlis et al. für die interstitiellen Diamantgitterplätze  $T_d - Hex - T_d$  die geringste Energiebarriere [43, 45]. Die langreichweitige Diffusion erfolgt laut

---

<sup>5</sup>Für die stabilste Position wird der  $T_d$ -Platz im Siliziumgitter gefunden

Wan et al. über die Zufallsbewegung<sup>6</sup> in einem zick-zack Muster. Der Diffusionspfad entspricht im Diamantgitter der kristallografischen [111]-Richtung. Allerdings ist das Lithium aufgrund der Kristallstruktur gezwungen nach jedem Diffusionsprung seine Bewegung in eine andere [111]-Richtung zu ändern. Eine langreichweitige Diffusion parallel zu einer [111]-Richtung ist damit nicht möglich. Von Lee et al. wird aufgrund der experimentellen Beobachtungen die schnellste langreichweitige Diffusion für die [110]-Richtung angenommen und damit begründet, dass in der Diamantstruktur in [110]-Projektion große, offene Kanäle vorhanden sind [42]. Diese Annahme ist mit dem Diffusionspfad  $T_d - Hex - T_d$  zu vereinbaren, da für die Diffusion parallel zu einer [110]-Oberflächennormalen die höchste Triebkraft<sup>7</sup> gefunden wird und sich die Bewegung als Kombination von Diffusionsprüngen in verschiedene  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen darstellen lässt, z.B.  $2[110] = [111] + [11\bar{1}]$ .

Ein einstufiges Modell der Festkörperamorphisierung wurde von Liu et al. in einer Studie mit hochauflösenden in-situ TEM Untersuchungen postuliert [27]. Hier wurde an Nanodrähten ein sogenannter Abpell-Mechanismus<sup>8</sup> an der Grenzfläche zwischen kristallinem Si und der amorphen lithiierten Phase vorgeschlagen. Dabei wird angenommen, dass das Li entlang der  $\{111\}$ -Ebenen in [110]-Richtung in den Kristall diffundiert und an der kristallin-amorphen Grenzfläche eine 1-2 nm dicke schichtartige Struktur, bestehend aus intakten, aber von regellos verteilten Li Atomen umgebenen  $\{111\}$ -Ebenen, ausgebildet wird. Am Ende der abgelösten  $\{111\}$ -Ebenen gehen die Si Atome dann in das amorphe Material über. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Lee et al., Key et al., Obrovac und Christensen und Li und Dahn wurde hier die Spannung nicht langsam herunter geregelt um einen gleichgewichtsnahen Zustand zu erhalten, sondern von Beginn an eine konstante Spannung von  $-2$  V angelegt. Ein Beugungsbild der erzeugten Phase identifiziert eine amorphe Struktur und von den Autoren wird sie mit der Zusammensetzung  $Li_{3,75}Si$  angegeben.

Damit ist eine Vergleichbarkeit der von Lee et al. und Liu et al. aufgestellten Modelle der Festkörperamorphisierung auf den ersten Blick nur bedingt gegeben. Die grafischen Darstellungen von Lee et al., Wan et al. und Liu et al. sind in Abbildung 2.11 gegenübergestellt [27, 42, 43]. Der Vergleich mit der übrigen Literatur legt nahe anzunehmen, dass das Modell von Liu et al. den reaktionsgehemmten Phasenübergang von Si in die kristalline  $Li_{15}Si_4$ -Phase beschreibt. Es lässt sich außerdem zwischen den Modelldarstellungen ein gewisser Widerspruch erkennen. Nach der Vorstellung von Lee et al. kommt es erst zur Abstandsreduzierung der  $\{111\}$ -Ebenen, nach Vorstellung von

<sup>6</sup>engl.: random walk

<sup>7</sup>Als Triebkraft der Diffusion gilt der Gradient des chemischen Potentials  $\frac{d\mu}{dx}$  bzw.  $\frac{dc}{dx}$

<sup>8</sup>engl.: peel-off

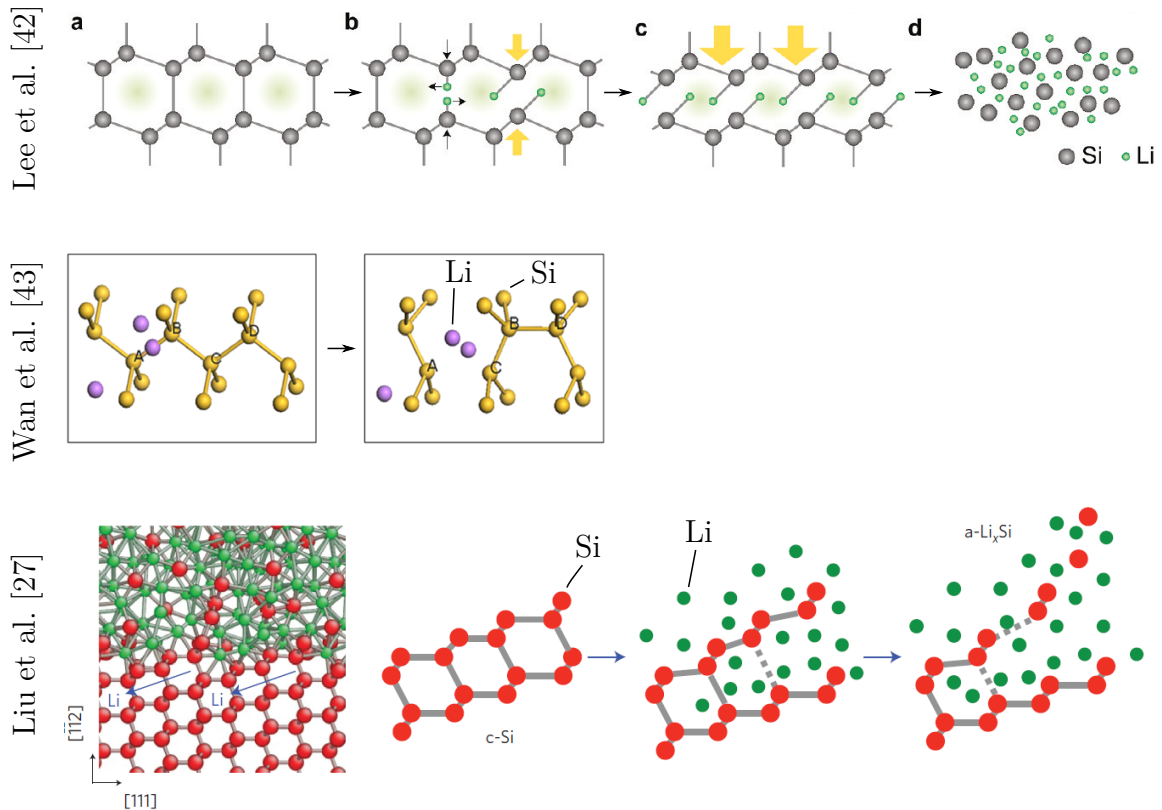


Abbildung 2.11.: Vergleich der beiden Modelldarstellungen von Lee et al. nach ex-situ REM Untersuchungen (oben) und Liu et al. nach in-situ TEM Untersuchungen (unten) für die elektrochemische Festkörperamorphisierung des Lithium-Silizium Systems, zusätzlich wurde der von Wan et al. berechnete Gleichgewichtszustand bei geringen Lithiumkonzentrationen mit dargestellt (mitte) [27, 42, 43]

Liu et al. direkt zur Abstandsvergrößerung derselben Ebenen. Eine Gemeinsamkeit beider Modelle ist dennoch, dass in beiden Fällen das Li entlang der  $\{111\}$ -Ebenen in  $[110]$ -Richtung in den Si Kristall eindringt und es erst bei höheren Li-Konzentrationen zur Phasenumwandlung kommt. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass der von Lee et al. und Wan et al. beschriebene Defekt auch in der Untersuchung von Liu et al. gebildet wurde, aufgrund der gehemmten und damit gleichgewichtsfernen Reaktion aber nicht zur signifikanten Ausbildung einer homogenen Struktur mit geringer Lithiumkonzentration kam und daher nicht beobachtet werden konnte. Liu et al. zitieren ihrerseits sogar die Arbeit von Lee et al., doch leider wird der postulierte Defekttyp nicht diskutiert.

### **Anisotropie der Amorphisierungsreaktion und Volumenänderung**

Wie bereits gezeigt, sorgt die Kristallstruktur für eine Vorzugsrichtung der Diffusion des Lithiums. Gleiches wurde auch für die Richtung der Amorphisierungsreaktion gefunden. Die Autoren verschiedener Studien zeichnen ein klares Bild hinsichtlich der Richtung und Kinetik der Reaktion. Lee et al. und Goldman et al. konnten mit ex-situ SEM Untersuchungen anhand der Volumenausdehnung eine eindeutig richtungsabhängige Reaktion belegen [42, 46]. In beiden Arbeiten wurde auf  $\mu\text{m}$ -Skala strukturierten Silizium Wafern entlang der kristallografischen  $[110]$ -Richtungen eine fortschreitende Reaktionsfront, verbunden mit einer massiven Volumenausdehnung beobachtet, entlang der  $[100]$ -, sowie  $[111]$ -Richtungen konnte so gut wie keine Änderung festgestellt werden. Die Querschnittsaufnahmen von Goldman et al. sind in Abbildung 2.12 gezeigt. Konsistente Beobachtungen machten Liu et al. in zwei verschiedenen in-situ TEM Untersuchungen an Nanodrähten und Nanopartikeln [26, 27].

Pharr et al. gelang es durch die Messung der richtungsabhängigen Überspannungen an glatten Silizium Wafern die Beobachtungen zu quantifizieren und zu zeigen, dass es sich bei der Festkörperamorphisierung um einen reaktionsgehemmten Vorgang handelt [47]. Zudem konnten mit einem Modell auch die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion berechnet werden, sowie unterschiedliche Gleichgewichtspotentiale für den Beginn der Festkörperamorphisierungsreaktion in Abhängigkeit der Kristallorientierung bestimmt werden. An einer  $\{110\}$ -Oberfläche beginnt die Lithiierungsreaktion bereits bei  $E \approx 150 \text{ mV}$ , an  $\{111\}$ , sowie  $\{100\}$ -Oberflächen erst bei  $E \approx 130 \text{ mV}$ . Es wird diskutiert, dass an  $\{110\}$ -Grenzflächen aufgrund einer höheren Reaktionskinetik eine etwas geringere Lithiumkonzentration in der amorphisierten Phase als bei den anderen Orientierungen erzeugt wurde. Eine experimentelle Überprüfung konnte mit der verwendeten Methode allerdings nicht erbracht werden. Anhand von DFT-Berechnungen



geben Rohrer et al. verschiedene Grenzflächenenergien zwischen der amorphen lithiierten Phase und kristallinen Facetten als weitere mögliche Erklärung für den gerichteten Reaktionsfortschritt an [48].

Die maximale Volumenausdehnung wird von verschiedene Autoren übereinstimmend mit 280 %-300 % für die  $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ -Phase bzw.  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  gegenüber kristallinem Si angegeben [34, 49, 50].

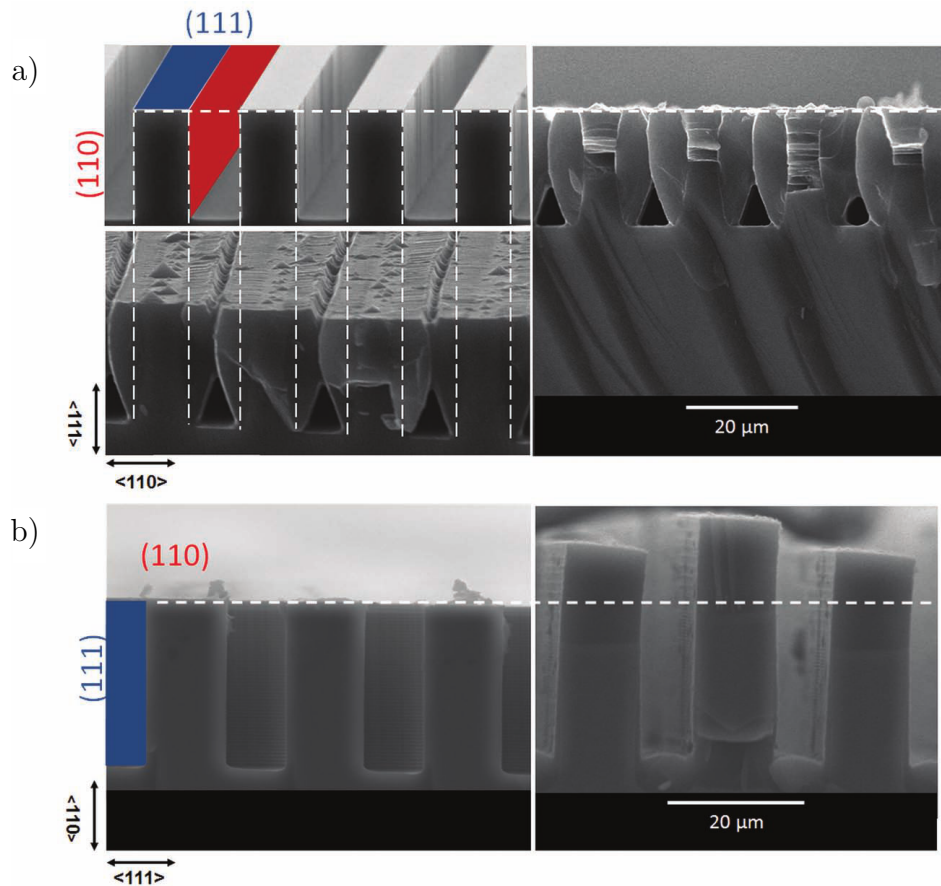


Abbildung 2.12.: Querschnittsaufnahmen eines einkristallinen Siliziumwafers vor (links) und nach (rechts) der Lithiierung, a) Wafer mit  $\{111\}$  Oberflächenorientierung, b) Wafer mit  $\{110\}$  Oberflächenorientierung, für beide Orientierungen ist eindeutig eine Volumenausdehnung in  $[110]$ -Richtung zu erkennen, aus Goldman et al. [46]

Für amorphes Silizium wurde hingegen völlig isotropes Verhalten festgestellt, insofern auch sinnvoll ist, da keine richtungsgebende Kristallstruktur vorhanden ist [35]. Zusätzlich wurde von Beaulieu et al. ein linearer Zusammenhang zwischen Volumenausdehnung und Li-Konzentration festgestellt [32]. Die maximale Volumenänderung liegt ebenfalls bei ca. 300 %.

Insgesamt wird deutlich, dass sich eine Vielzahl an Arbeiten mit dem Verständnis

der Festkörperamorphisierung durch das Hinzufügen des Lithiums beschäftigen und für die gefundenen Beobachtungen jeweils schlüssige Erklärungen liefern. Ein schlüssiges und allgemein gültiges Gesamtbild ist aber bisher nicht vorhanden. Der Vergleich der Studien macht eindrücklich die Notwendigkeit für die Verwendung kombinierter in-situ Methoden mit quantitativer elektrochemischer Kontrolle klar, weshalb eine entsprechende Methode in dieser Arbeit gewählt wurde.

### **Elektrische Eigenschaften der legierten Phasen**

Es ist allgemein bekannt, dass Silizium ein Halbleiter ist und die elektrische Leitfähigkeit durch Dotierung um mehrere Größenordnungen verändert werden kann [51]. Für den Betrieb als Elektrode ist dies aber allgemein erstmal problematisch, da ein elektrischer Kontakt zwischen einem Halbleiter und einem Metall (Ableiter) in der Regel eine diodenartige Charakteristik besitzt<sup>9</sup>. Der Kontakt wirkt für den elektrischen Strom in eine Richtung sperrend, in die andere durchlässig und weist im Gegensatz zum ohmschen Verhalten keinen linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung auf. Dies bildet eigentlich ein Ausschlusskriterium für die Verwendung als Elektrode in einer Batterie. Allerdings kann dieses Problem umgangen werden, indem eine starke Dotierung gewählt wird. Passende Metalle können dann mit dem Halbleiter einen elektrischen Kontakt mit ohmscher Charakteristik ausbilden [52]. Auch der Kontakt zwischen einem Halbleiter und einem Elektrolyten lässt sich in Analogie zum Schottky-Kontakt beschreiben. Aufgrund der geringeren Ladungsträgerkonzentration im Halbleiter wird eine Raumladungszone mit entsprechender elektrischer Potentialverschiebung aufgebaut, welche die Redoxreaktion beeinflusst. Allerdings führt auch hier eine hohe Dotierung zu einem metallähnlichen Verhalten [53]. Für ein genaues Verständnis der allgemeinen Eigenschaften von Halbleitern insbesondere der Grenzflächen zwischen Halbleitern und Metallen oder Halbleitern und Elektrolyten soll an dieser Stelle aber auf die Literatur verwiesen werden [11, 51, 52, 54]. Denn bisher wurde für unterschiedliche Dotierungen von keinem Problem im Bezug zur Verwendung von Silizium als Elektrode in einer Lithiumionen Batterie berichtet und auch die festgestellten Zellspannungen zur elektrochemischen Lithiierung zeigten zwischen verschiedenen Studien eine gute Übereinstimmung. Eine systematische Untersuchung über den Einfluss der Dotierung auf die Elektrodencharakteristik von Silizium, welche insbesondere den Einfluss der Bandverbiegung auf die Überspannungen beim Lithiumeinbau und bei der -entnahme analysiert, ist nicht bekannt.

---

<sup>9</sup>Der elektrische Kontakt zwischen einem Halbleiter und einem Metall wird auch als Schottky-Kontakt bezeichnet

Für den erfolgreichen Betrieb einer Siliziumelektrode ist es ebenfalls wichtig, die elektrischen Eigenschaften der, während der Legierungsreaktion, gebildeten Phasen zu kennen. Es sind zwei Studien von Wan et al. und Zhao et al. bekannt, welche mit der 'First Principle Study'-Methode die elektrischen Eigenschaften von lithiiertem kristallinem bzw. amorphem und undotiertem Silizium berechneten [43, 55]. Die in den Studien berechneten elektronischen Zustandsdichten sind in Abbildung 2.13 in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration dargestellt. Sowohl für kristallines, als auch für amorphes Material kann qualitativ gleiches Verhalten festgestellt werden.

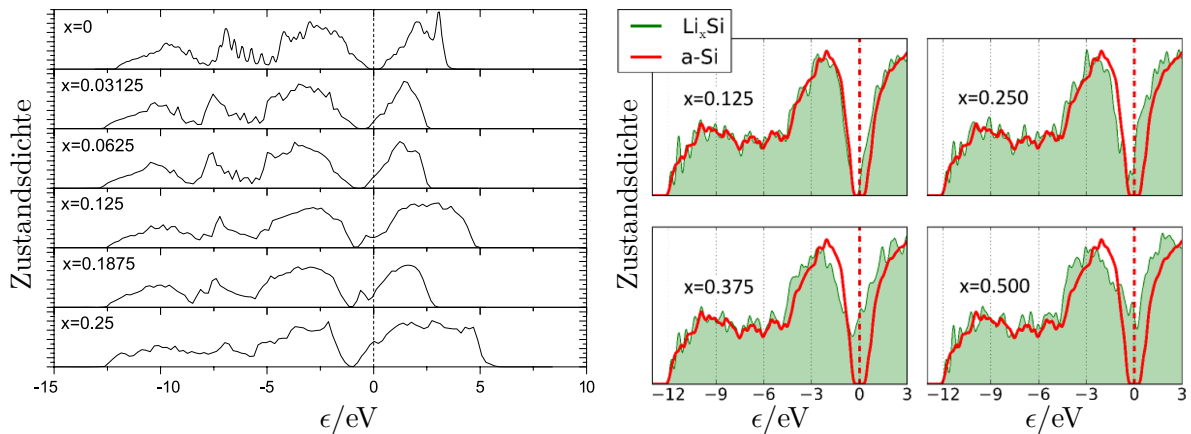


Abbildung 2.13.: Mit der 'First Principle Study' berechnete Zustandsdichten für verschiedene (geringe) Lithiumkonzentrationen von Wan et al. für kristallines Silizium (links) und von Zhao et al. für amorphes Silizium (rechts) [43, 55]

Reines Silizium zeichnet sich dadurch aus, dass die Fermienergie in der Bandlücke zwischen Leitungsband und Valenzband liegt. Nur eine geringe Lithiumkonzentration von  $x < 0,125$  sorgt bereits dafür, dass die Fermienergie in das Leitungsband verschoben wird. Lithium verhält sich bei diesen geringen Konzentrationen also als Dotierungssubstanz. Wird die Konzentration auf Werte  $x > 0,1875$  erhöht, berichten Wan et al., dass die Lithiumatome die kovalenten Si-Si-Bindungen permanent aufbrechen und damit zwei ungesättigte Bindungen erzeugen, welche eine negativ geladene Zone erzeugen. Diese Konfiguration erzeugt neue Zustandsdichten in der Bandlücke und bei höheren Lithiumkonzentrationen weist das Material eine metallische Charakteristik auf. Zhao et al. verknüpfen auch elektrische und mechanische<sup>10</sup> Eigenschaften, wonach der elektronische Halbleiter-zu-Metall Phasenübergang in amorphen Silizium durch die Lithiierung eng mit dem mechanischen spröde-zu-duktilen Übergang korreliert ist. Es

<sup>10</sup>Die mechanischen Eigenschaften der lithiierten Phasen werden im folgenden Abschnitt detailliert besprochen.

bleibt offen, inwiefern eine gezielte (Fremd-) Dotierung des Siliziums die elektronische Charakteristik der legierten Phasen beeinflusst.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die halbleitenden Eigenschaften des Siliziums bei hoher Dotierung kein Problem im Hinblick auf die Verwendung als Batterieelektrode darstellen, sodass es in dieser Arbeit im Folgenden wie ein Metall behandelt werden wird.

### Mechanische Eigenschaften der legierten Phasen

Es sind sowohl experimentelle, als auch theoretische Studien bekannt, welche sich mit der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der erzeugten Phasen befassen. Sie geben ein konsistentes Bild mit allerdings stark streuenden Werten. Eine Übersicht über die mechanischen Größen elastischer Modul  $Y$ , Streckgrenze  $R_p$  (Fließspannung) bzw. Festigkeit  $R_m$ , Härte  $H$ , Poissonzahl  $\nu$  und Bruchenergie  $\Gamma$  ist in Tabelle 2.2 gegeben.

Generell lässt sich feststellen, dass eine Erhöhung der Lithiumkonzentration mit einer Erniedrigung der Parameter  $Y$ ,  $R_p$  bzw.  $R_m$  und  $H$  korreliert und umgekehrt.  $\nu$  und  $\Gamma$  scheinen keine erkennbare Abhängigkeit von der Lithiumkonzentration zu zeigen.

Die in der Literatur vermutlich am meisten zitierte Arbeit stammt von Hertzberg et al. [57]. In einem ex-situ Aufbau für einen Nanoindenter mit Cube Corner Spitze konnten die Autoren sowohl elastischen Modul, als auch Härte von elektrochemisch legiertem Si in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration messen. Als Probe wurde ein nanokristalliner Si-Film mit einer Dicke von einigen  $\mu\text{m}$  verwendet. Elastischer Modul und Härte der Ausgangsprobe betragen  $Y \approx 92 \text{ GPa}$  und  $H \approx 5 \text{ GPa}$ . Für eine Zusammensetzung  $\text{Li}_{2,06}\text{Si}$  wurde ein elastischer Modul von  $Y \approx 70 \text{ GPa}$  und eine Härte  $H \approx 2,2 \text{ GPa}$  bestimmt. Für die maximale Konzentration der  $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ -Phase geben die Autoren  $Y \approx 12 \text{ GPa}$  und  $H \approx 1,7 \text{ GPa}$  an. Zusätzlich wurde der elastische Modul von reinem Lithium zu  $Y \approx 5 \text{ GPa}$  bestimmt. In einer kürzlich erschienenen ex-situ Studie von Berla et al. werden nach der Lithiierung eines amorphen Films bis zur maximalen Konzentration  $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$  mit einer ähnlichen Methode und einer Berkovichspitze elastischer Modul und Härte mit  $Y \approx 41 \text{ GPa}$  und  $H \approx 1,3 \text{ GPa}$  angegeben [62]. Für geringere Konzentrationen bei nicht vollständiger Lithiierung werden in guter quantitativer Übereinstimmung zur Studie von Hertzberg et al. höhere Werte für elastischen Modul und Härte angegeben.

In gleich drei Studien von Pharr et al., Chon et al. und Sethuraman et al. wurde die Wafer Biegung Methode eingesetzt um Änderungen von elastischem Modul, Festigkeit und Bruchenergie eines dünnen amorphen Si-Films mit der Lithiumkonzentration

Material	$Y$ / GPa	$R_{p/m}$ / GPa	$H$ / GPa	$\nu$	$\Gamma$ / $J\ m^{-2}$	Ref.	Messmethode	Probenmaterial
c-Si	$169 \pm 2$		$12,7 \pm 0,1$			[56]	Nanoindenter (NI)	Einkristall (110) Oberfläche
	$171 \pm 5$		$12,2 \pm 0,4$			[17]	ex-situ NI	Einkristall (111) Oberfläche
	$\approx 92$		$\approx 5$			[57]	ex-situ NI	nanokristalliner Film
a-Si	$78,3 \pm 9,9$	3,6 $4,4 \pm 0,6$				[15]	in-situ TEM	Nanodraht, Zugachse [111]
	$\approx 150$			$\approx 0,22$	3 – 9	[16]	in-situ SEM	Nanodraht, Zugachse [111]
	$22,8 \pm 6,2$	$1,3 \pm 0,4$	$11,6 \pm 1,0$			[58]	Mode I Balken	Polykristall
a-Si	$146 \pm 9$			$\approx 0,26$	6,3	[59]	DFT	
a-Li <sub>0,3-1,0</sub> Si	$37,5 \pm 8,7$	1,2			$8,5 \pm 4,3$	[16]	in-situ SEM	Nanodraht, Zugachse [111]
a-Li <sub>1</sub> Si	$\approx 50$					[17]	ex-situ NI	Film auf Einkristall
a-Li <sub>2,06</sub> Si	$\approx 70$		$\approx 2,2$			[31]	theor. Berechnung	
a-Li <sub>2,4-3,2</sub> Si	$32,9 \pm 9,7$	$\approx 0,5$		$\approx 0,26$	$5,4 \pm 2,2$ $6,9 \pm 1,9$	[59]	DFT	
a-Li <sub>3,5</sub> Si	$\approx 20$ 40-50	$\approx 0,5$		$\approx 0,25$		[31]	Wafer Biegung	amorpher dünner Film
c-Li <sub>3,75</sub> Si	$\approx 12$	$\approx 0,5 \pm 0,1$	$\approx 1,7$			[29]	Wafer Biegung	amorpher dünner Film
	$\approx 41$		$\approx 1,3$			[59]	DFT	nanokristalliner Film
	25	0,45 $\approx 0,9$ $\approx 0,72$				[31]	Wafer Biegung	amorpher dünner Film
c-Li	$\approx 50$			$\approx 0,24$		[63]	in-situ SEM	Nanodraht, Zugachse [111]
	5		$\approx 0,1$	$\approx 0,22$		[15]	in-situ TEM	Nanodraht, Zugachse [111]
	$\approx 20$					[59]	DFT	unbekannt

Tabelle 2.2.: Mechanische Parameter der legierten Li<sub>x</sub>Si-Phasen sowie von Silizium und Lithium, bei Nanodraht Zugversuchen wurde in der dritten Spalte die maximale Festigkeit  $R_m$ , bei Wafer Biegungsversuchen die Streckgrenze  $R_p$  angegeben

tration zu messen [29, 31, 61]. In der Veröffentlichung von Sethuraman et al. wurde eine kontinuierliche Absenkung der Streckgrenze mit steigender Lithiumkonzentration auf bis zu  $R_m \approx 0,5$  GPa beobachtet [28]. Die zugehörige Struktur wurde leider nicht bestimmt. Pharr et al. geben bei geringen Lithiumkonzentrationen einen elastischen Modul von  $Y = (37,5 \pm 8,7)$  GPa und eine Streckgrenze von  $R_p = 1,2$  GPa, bei höheren Konzentrationen  $Y = (32,9 \pm 9,7)$  GPa an [31]. Bei maximaler Konzentration (c-Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>) wurde eine Streckgrenze von  $R_p = 0,45$  GPa gemessen. Sethuraman et al. bestimmten den elastischen Modul der a-Li<sub>3,5</sub>Si-Phase zu  $Y \approx 27$  GPa [29]. Alle vier Studien geben für die a-Li<sub>3,5</sub>Si-Phase in guter Übereinstimmung eine Streckgrenze von  $R_p \approx 0,5$  GPa an. Zusätzlich wurde beobachtet, dass die Streckgrenze bei Verringerung der Lithiumkonzentration wieder ansteigt. Pharr et al. konnten außerdem mit der optischen Analyse der Rissbildung des Probenmaterials die Bruchenergie  $\Gamma$  berechnen. Es konnte keine eindeutige Abhängigkeit der Bruchenergie von der Lithiumkonzentration festgestellt werden und interessanterweise stimmen die gemessenen Werte gut mit denen von amorphen und kristallinem Silizium, z.B. nach Ballarini et al., gut überein [58]. Sämtliche Werte liegen in dem von Ballarini für kristallines Silizium genannten Bereich von  $\Gamma = 3 - 9$  J m<sup>-2</sup>. Damit ist das Bruchverhalten der lithiierten Phasen durchaus mit reinem Silizium vergleichbar. Gleichzeitig kann das legierte Material aber im Gegensatz zu reinem Silizium durch Fließen plastisch verformen.

Neben den experimentellen Untersuchungen wurde das mechanische Verhalten der auftretenden Phasen in zwei Arbeiten von Shenoy et al. und Zhao et al. mithilfe der 'First Principles Study' Methode simuliert [59, 60]. Zhao et al. geben den elastischen Modul einer amorphen Phase der Zusammensetzung Li<sub>1</sub>Si mit  $Y \approx 50$  GPa an [60]. Shenoy et al. simulierten sowohl den elastischen Modul, sowie die Poissonzahlen von kristallinem und amorphem Silizium, der amorphen Li<sub>3,5</sub>Si-Phase, der kristallinen Li<sub>3,75</sub>Si-Phase und kristallinem Lithium [59]. Der elastische Modul von kristallinem Si sinkt von  $Y \approx 150$  GPa auf  $Y = 40$  GPa – 50 GPa für die amorphe legierte Phase und steigt für die kristalline Li<sub>3,75</sub>Si-Phase auf  $Y \approx 50$  GPa wieder geringfügig an. Der elastische Modul von amorphem Si beträgt  $Y \approx 100$  GPa, der von kristallinem Li beträgt  $Y \approx 20$  GPa. Die Poissonzahlen der untersuchten Materialien zeigen keine direkten Abhängigkeit von der Lithiumkonzentration. Sowohl kristallines Silizium, als auch Lithium zeigen den Wert  $\nu \approx 0,22$ , amorphes Silizium einen etwas höheren Wert  $\nu \approx 0,26$ . Die Werte der legierten amorphen und kristallinen Phasen liegen mit entsprechend  $\nu \approx 0,25$  und  $\nu \approx 0,24$  dazwischen. Zusätzlich wurden von Shenoy et al. auch alle elastischen Konstanten der legierten Phasen berechnet, welche an dieser Stelle aber nicht aufgeführt sind.

Über die sogenannte Tabor-Formel (Gleichung 2.35) können zudem Streckgrenze und Indentierungshärte verglichen werden [13, 31, 64]. Leider wurde von Hertzberg et al. die Härte nicht bei exakt derselben Zusammensetzung wie in den Studien von Pharr et al, Chon et al. und Sethuraman et al. gemessen. Die Größenordnungen von Härte und Streckgrenze zeigen aber ein durchaus konsistentes Bild.

Ein erklärtes Ziel dieser Arbeit ist es, die mechanischen Eigenschaften der lithiierten Phasen mit einer kalibrierten Methode zu messen, um so eine Wertung der vorhandenen Angaben vornehmen zu können und Erklärungen für die große Streuung zu finden.

### **Kopplung zwischen elektrochemischem Potential und mechanischem Spannungszustand**

Das Verständnis des Zusammenhangs zwischen elektrochemischem Potential und mechanischem Spannungszustand spielt für die erfolgreiche Verwendung von Silizium als Anodenmaterial ebenfalls eine wichtige Rolle. Denn zum einen wurde von Sethuraman et al. an einer amorphen Siliziumelektrode gezeigt, dass durch die Kopplung von elektrochemischem Potential des Lithiums und dem mechanischen Spannungszustand (ähnlich dem Einfluss der Überspannung) ein starker Hystereseverlauf der Zellspannung bei galvanostatischem Zyklisieren erzeugt wird [28]. Zum anderen wurde in unterschiedlichen in-situ TEM Studien von Liu et al. an kristallinen Nanodrähten und von McDowell et al. an kristallinen Nanopartikeln eine Art selbst limitierende Lithierungsreaktion beobachtet, wie sie in Abbildung 2.14 gezeigt ist [9, 65]. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch von Lee et al. gemacht, wo in einem ex-situ Aufbau an einkristallinen Siliziumsäulen eine zunächst unerwartet langsame Legierungsreaktion beobachtet wurde [66].

Die Beobachtungen wurden auf denselben Effekt zurückgeführt. Durch die Kombination eines Zweiphasengleichgewichts und der starken Volumenausdehnung der lithiierten Phase wird eine hohe mechanische Druckspannung auf die Grenzfläche erzeugt. Wie in Abschnitt 2.8 noch genauer erläutert werden wird, sorgt dies bei konstanten äußeren Bedingungen für eine Erhöhung des elektrochemischen Potentials des Lithiums und damit zu einer Verringerung der Triebkraft der Reaktion. Dies ist durch eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit messbar bzw. sichtbar.

Zusätzlich existiert auch eine Vielzahl an theoretischen Studien, welche sich mit diesem Effekt befassen [9, 10, 55, 65, 67–71]. Sie lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen. Ein Teil der Arbeiten wie von Zhao et al., McDowell et al. oder Liu et al. versucht das Modell von Larché und Cahn auf konkrete Problemstellungen und Geometrien zu

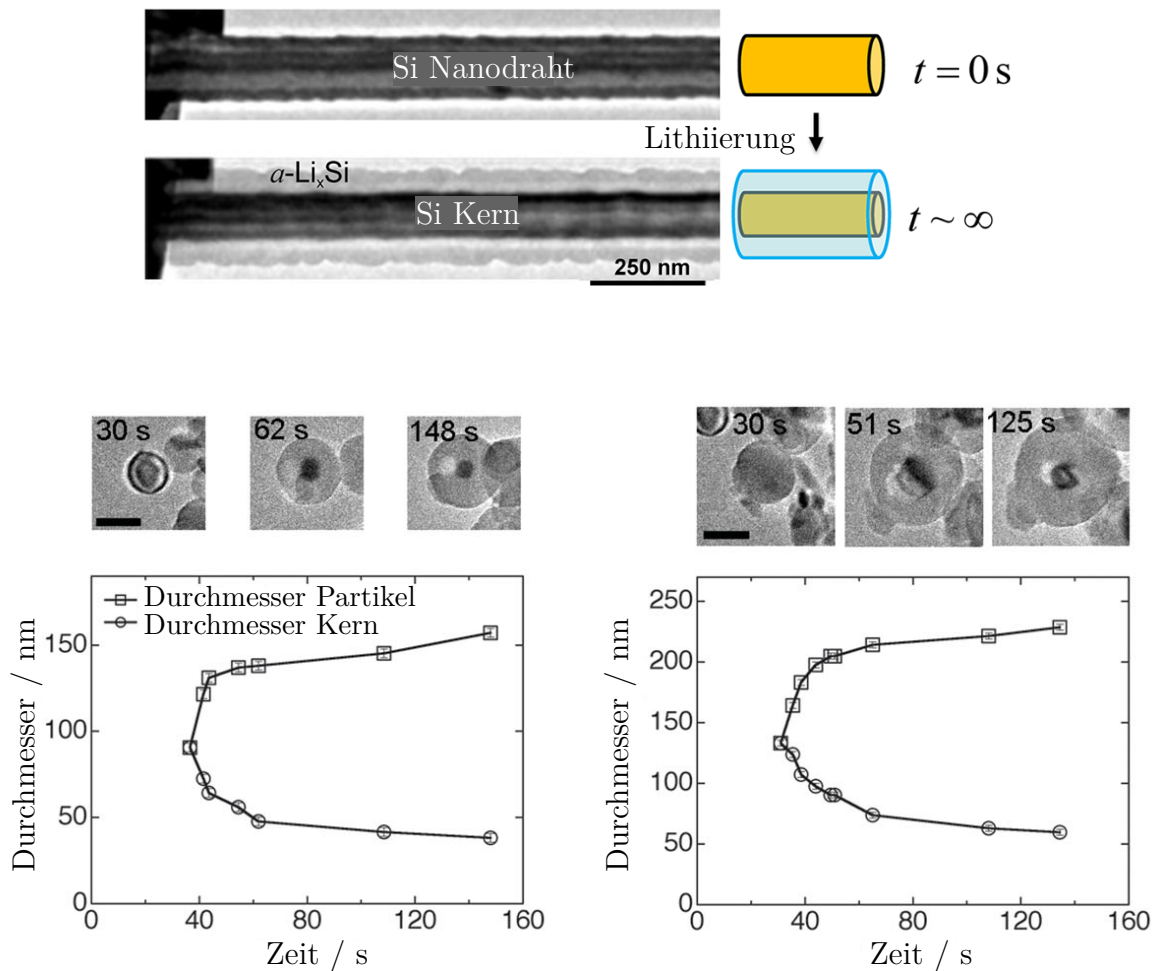


Abbildung 2.14.: Exemplarische Darstellung der beobachteten selbstlimitierenden Lithiierungsreaktion an einkristallinen Nanodrähten mit [111]-Wachstumsrichtung (oben) von Liu et al. [65], sowie die Darstellung der kinetisch stark gehemmten Lithiierungsreaktion an einkristallinen Nanopartikeln (unten) von McDowell et al. [9]



übertragen, um die experimentellen Beobachtungen erklären zu können [9, 10, 65]. Der zweite Teil an Veröffentlichungen von Zhao et al. sowie Brassart und Suo versucht die unter stark vereinfachenden Annahmen formulierte Theorie von Larché und Cahn zu erweitern, um sie auf reale Elektrodenreaktionen anwenden zu können [55, 70, 71]. Doch soll sich die Abhandlung in dieser Arbeit auf das ursprüngliche Modell von Larché und Cahn beschränken, da bereits eine relativ gute Konsistenz zwischen Experiment und Theorie gefunden werden konnte. Die relevanten Studien sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden [9, 10, 28, 65].

Mit einem selbst konstruierten in-situ Wafer Biegung Aufbau gelang es Sethuraman et al. den mechanischen Spannungszustand eines dünnen amorphen Siliziumfilms in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration zu bestimmen [28]. Es wurde angenommen, dass sich der Film in einem homogenen und rein biaxialen Spannungszustand befindet. Durch die Verbindung mit einem steifen Substrat wird durch eine Dehnung bzw. Volumenänderung des Films eine mechanische Spannung erzeugt, welche das Substrat krümmt. Diese Krümmung ist messbar und lässt die Berechnung der Spannung im Film zu. Da bei einer amorphen Elektrode die Lithiumkonzentration proportional zur Volumenausdehnung ist, kann die mechanische Spannung im Film für jede Konzentration d.h. für jedes Elektrodenpotential bestimmt werden. Die Anwendung des Modells von Larché und Cahn erwartet eine Abhängigkeit von  $\Delta E/\Delta\sigma = 61 \text{ mV GPa}^{-1}$ , gemessen wurde ein Wert von  $\Delta E/\Delta\sigma = 104 - 125 \text{ mV GPa}^{-1}$ . Abbildung 2.15 zeigt die in dieser Arbeit veröffentlichten Daten. Die Abweichung wurde mit den vereinfachenden Annahmen des Modells begründet und es wurde darauf verwiesen, dass sich das Modell auch nicht der gesamten Physik des Problems bedient.

In den in-situ TEM Studien von Liu et al. und McDowell et al. wurde beobachtet, dass die Lithiierung bei konstanter Zellspannung von kristallinen Nanodrähten bzw. Nanopartikeln nicht dem erwarteten reaktionsgehemmten Verlauf folgt, sondern nach einer gewissen Zeit so gut wie zum Erliegen kommt und ein kristalliner Kern im Elektrodenmaterial zurück bleibt [9, 65]. Beide Autoren bilden ein qualitativ konsistentes Bild und erklären die Beobachtung mit einer hohen hydrostatischen Druckspannung auf die Grenzfläche, was zu einer Verringerung der Triebkraft führt. Auch sind beide Autoren in der Lage, die Spannungen mit unterschiedlichen Modellen zu berechnen. McDowell et al. gelingt es sogar in Kombination mit einer Veröffentlichung von Zhao et al. die Änderung der Triebkraft in Abhängigkeit des Reaktionsfortschritts für ein kugelsymmetrisches System zu berechnen [9, 10]. Die Autoren kommen damit zu dem Ergebnis, dass der Effekt längenskalenunabhängig auftritt und nur von den Eingabeparametern bzw. Materialkonstanten und dem Fortschritt der Reaktion abhängt.

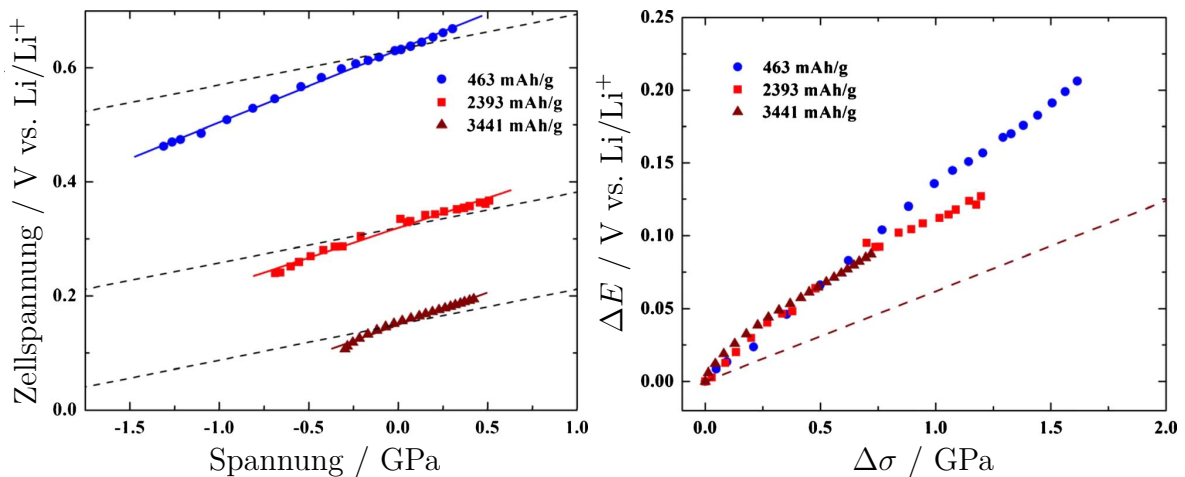


Abbildung 2.15.: Darstellung der Kopplung von elektrochemischem Potential und mechanischer Spannung für verschiedene Lithiumkonzentrationen eines dünnen Films aus Sethuraman et al., die gestrichelte Linie zeigt den erwarteten Verlauf nach der Theorie von Larché und Cahn [28, 67]

In Verbindung mit dem Modell von Larché und Cahn sagen die Ergebnisse von Zhao et al. und McDowell et al. voraus, dass die Lithiierungsreaktion eines Nanopartikels bereits nach einem Radienverhältnis aus kristallinem Kern und legierter Hülle von ca. 80 % zum Erliegen kommen müsste [9]. Die experimentellen Beobachtungen von McDowell et al. und Liu et al. zeigen allerdings ein Radienverhältnis von grob 40 % [9, 65]. Unter Umständen wird die Reaktion auch gar nicht gestoppt und es kommt zur Legierung des gesamten Materials. Damit sollte klar sein, dass die Beobachtungen einer selbstlimitierenden Lithiierungsreaktion das Resultat eines anisotropen Reaktionsverlaufes unter speziellen geometrischen Voraussetzungen sind. Die Berechnungen von Zhao et al. und Liu et al. basieren auf der Annahme von Kugel- bzw. Zylindersymmetrie, welche auf einkristalline Nanodrähte mit [111]-Wachstumsrichtung durchaus zutreffen, aber ihre Berechtigung verlieren, würde man die kristallografische Orientierung der Proben verändern. Auch sorgen mechanische Defekte, wie z.B. durch die Reaktion erzeugte Risse, für eine Änderung des Spannungszustandes, sodass eine anfangs erzeugte Reduzierung der Triebkraft wieder rückgängig gemacht werden kann [26].

Da bisher keine experimentelle Messung zur Quantifizierung dieses Effekts an kristallinem Silizium bekannt ist, bildet die entsprechende Messung ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Bezüglich einer Anwendung einer Siliziumanode in einer Batterie ist dieses Verständnis von großen Interesse, da gezeigt wurde, dass die maximal mögliche Energiedichte von diesem Effekt signifikant reduziert wird bzw. hohe Überspannungen erzeugt

werden.

### 2.4.2. Graphit

Graphit bzw. modifizierter Graphit stellt das kommerziell am meisten verbreitete Anodenmaterial in Lithiumionen Batterien dar und kann als Stand der Technik angesehen werden. Experimentell kann die theoretische Energiedichte von  $372 \text{ mA g}^{-1}$  in der Zusammensetzung  $\text{LiC}_6$  nahezu erreicht werden. Leider wird mit jedem Lade- und Entladezyklus eine kontinuierliche Absenkung dieses Wertes festgestellt. Mit Blick auf die Zukunft werden höhere Energiedichten und eine bessere Zyklenstabilitäten gewünscht. Das elektrochemische Verhalten von Graphitanoden während der Zyklierung mit Lithium ist weitestgehend gut verstanden [72, 73]. Ein gute Zusammenfassung ist in der Veröffentlichung von Winter et al. gegeben, welche im Folgenden für Erklärungen oft herangezogen wird [72]. Eher weniger gut untersucht ist die Änderung der mechanischen Eigenschaften des Graphits während der elektrochemischen Zyklierung, sowie ein eventueller Zusammenhang mit der Zyklenstabilität.

#### Struktur und mechanische Eigenschaften von kristallinem Graphit

Graphit existiert in hexagonaler und rhomboedrischer Kristallstruktur. Beide unterscheiden sich lediglich durch die Stapelfolge der Atomlagen parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls. Rhomboedrischer Graphit weist eine ABCABC-Stapelfolge, hexagonaler Graphit eine ABAB-Stapelfolge, wobei letztere Form deutlich häufiger in der Natur zu finden ist. Beide Kristalle werden durch Aufeinanderstapeln von Kohlenstoffschichten aufgebaut. In diesen Schichten weisen die Kohlenstoffatome eine  $sp^2$ -Hybridisierung auf und bilden ein kovalentes Bindungsnetzwerk mit hexagonaler Symmetrie. Senkrecht zu den Ebenen (parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls) bilden die übrigen  $p$ -Elektronen schwache Van-der-Waals ( $\pi$ -) Bindungen mit benachbarten Schichten. Eine erweiterte Elementarzelle von hexagonalem Graphit ist in Abbildung 2.17 dargestellt. Die Gitterparameter betragen  $a = 2,5 \text{ \AA}$  und  $c = 6,7 \text{ \AA}$ , die Länge einer kovalenten Bindung beträgt  $1,4 \text{ \AA}$  und der Ebenenabstand  $\bar{d}$  beträgt  $c/2$ .

Aufgrund dieses Kristallaufbaus weist Graphit stark anisotrope mechanische Eigenschaften auf. Die elastischen Konstanten sind in Tabelle 2.3 zu finden.

$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{66}$
1104,8	203,9	-2,5	30,9	5,6	450,45

Tabelle 2.3.: Elastische Konstanten von Graphit bei Raumtemperatur in GPa, entnommen aus Qi et al. [74]

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Probenmaterial HOPG<sup>11</sup> handelt es sich um pyrolitisch hergestelltes Graphit, welches sich durch eine besonders große Korngröße von mehreren mm und eine geringe Anzahl an Defekten auszeichnet.

### Phasendiagramm des Lithium-Kohlenstoff Systems

Das Phasendiagramm des Lithium-Kohlenstoff Systems nach Okamoto ist in Abbildung 2.16 dargestellt [75]. Neben den reinen Phasen liegen bei Raumtemperatur insgesamt sechs stabile Phasen vor:  $\text{LiC}_{72}$ ,  $\text{LiC}_{36}$ ,  $\text{LiC}_{18}$ ,  $\text{LiC}_{12}$ ,  $\text{LiC}_6$  und  $\text{LiC}$ .

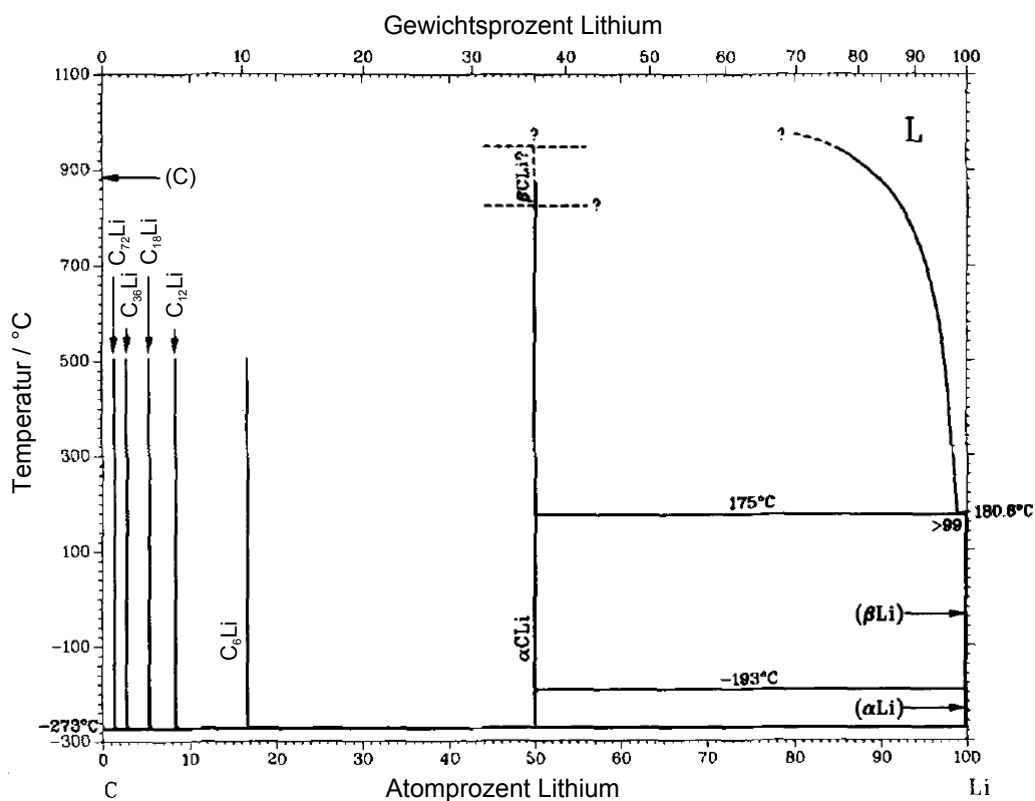
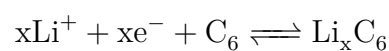


Abbildung 2.16.: Phasendiagramm des Lithium-Kohlenstoff Systems nach Okamoto [75]

### Elektrochemische Interkalationsreaktion

Zwischen Lithium und Graphit findet die folgende reversible Redoxreaktion statt:



<sup>11</sup>engl.: Highly Oriented Pyrolytic Graphite

Es handelt sich dabei um eine Interkalationsreaktion, was bedeutet, dass die Kristallstruktur des Graphits nach der Entfernung des Lithiums erhalten bleibt. Die elektrochemisch erzeugbare Phase mit der höchstmöglichen Konzentration an Lithium im Graphit ist  $\text{LiC}_6$  [72]. In dieser Zusammensetzung hat sich die Kristallstruktur gegenüber reinem Graphit leicht geändert. Die Stapelreihenfolge der Kohlenstoffschichten ändert sich von  $ABAB$  auf  $AAAA$ . Das Lithium bildet zwischen den Kohlenstoffschichten ebenfalls planare und parallele Schichten mit einer  $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$ -Überstruktur [74, 76]. Dabei dehnt sich der Kristall in etwa um 1 % senkrecht und 10 % parallel zur  $c$ -Achse aus [74]. Die Stapelreihenfolge lautet mit den Lithiumschichten  $\alpha$  dann  $A\alpha A\alpha$ . Zwischen zwei Lithiumebenen liegt genau eine Kohlenstoffebene, sodass diese Phase auch als Interkalationsverbindung der Stufe  $I$  oder kurz Stufe  $I$  genannt wird [72]. Dabei nehmen die Lithiumatome Gitterpositionen übereinander ein, d.h. entlang der  $c$ -Achse existieren Ketten der Art  $\text{Li-C}_6\text{-Li-C}_6$ .

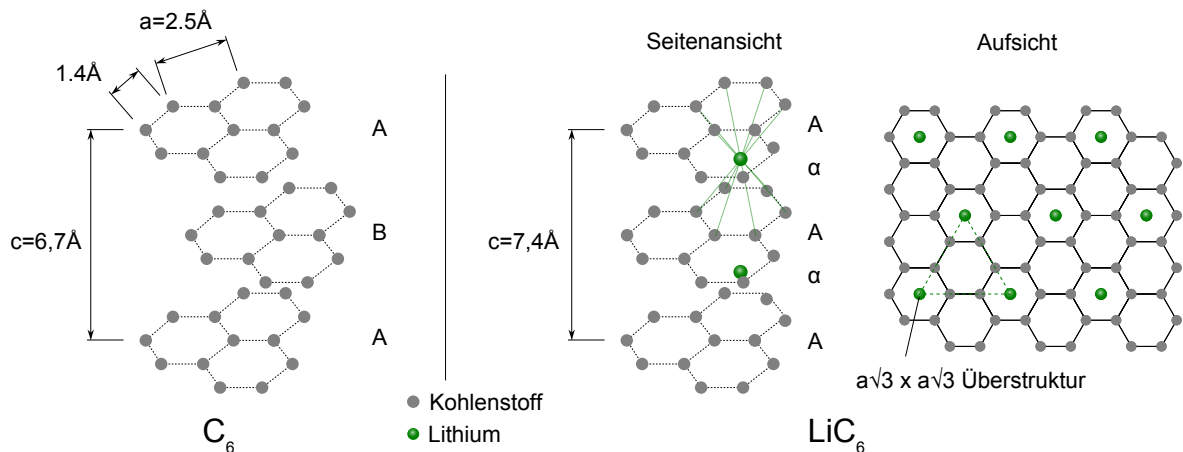


Abbildung 2.17.: Erweiterte Elementarzelle von hexagonalem Graphit mit  $ABAB$  Stapelung (links) und  $\text{LiC}_6$  (rechts) nach Winter et al. [72]

Bei geringeren Lithiumkonzentrationen werden ähnliche Phasen gebildet, welche sich anhand der Anzahl an Kohlenstoffebenen zwischen den Lithiumebenen unterscheiden. Stufe  $II$ ,  $III$  und  $IV$  entsprechen den stöchiometrischen Zusammensetzungen  $\text{LiC}_{12}$ ,  $\text{LiC}_{18}$  und  $\text{LiC}_{24}$ . Dementsprechend weist Stufe  $II$  die Stapelung  $AA\alpha AA\alpha$  auf. In Stufe  $III$  und  $IV$  befinden sich 3 bzw. 4 Kohlenstoffebenen zwischen zwei Lithiumebenen. Jedes Lithiumatom ist dabei immer von 6 Kohlenstoffatomen umgeben. Die Stapelung ab Stufe  $III$  geht aus der Literatur nicht ganz genau hervor. Laut DiVincenzo et al. sollte eine  $ABA\alpha ABA\alpha$ -Reihenfolge aus energetischen Gründen einer  $AAA\alpha AAA\alpha$ -Reihenfolge vorgezogen werden [77]. Die zugehörigen Energien von  $AA$ ,  $ABAB$  oder  $ABCABC$  Kohlenstoffschichtungen unterscheiden sich allerdings nur

minimal [72, 74]. Höhere Stufen als Stufe *IV* sind nur noch sehr schwer experimentell nachzuweisen und besitzen bei der elektrochemischen Interkalationsreaktion bei einer Batterieelektrode praktisch keine Relevanz [72, 73, 78]. Dahn benennt Phasen mit geringen Lithiumkonzentrationen pauschal als Mischkristall der verdünnten Stufe *I* oder kurz Stufe *IL* [73]. Das Lithium wird als regellos im Graphit verteilt angesehen. Verdünnte Stufen werden aber auch für tiefer indizierte Stufen angegeben. So entspricht die Stufe *IIL* der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{LiC}_{18}$ , wobei sich nur zwei Kohlenstoffebenen zwischen zwei Lithiumebenen in *AA $\alpha$ AA $\alpha$* -Stapelung befinden, jedes Lithiumatom im Mittel aber von mehr Kohlenstoffatomen umgeben ist.

Die Interkalation der Lithiumatome aus dem Elektrolyten findet an den prismatischen Kristalloberflächen (*arm-chair* und *zig-zag*) statt [72]. Die Diffusion im Kristall ist nur parallel zu den Kohlenstoffebenen möglich. Diffusion in Richtung der *c*-Achse findet nur an Gitterdefekten statt. Die Diffusionskonstanten werden von Persson et al. mit  $D_{\parallel} = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $D_{\perp} = 8,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  angegeben, wobei  $D_{\parallel}$  die Diffusion parallel und  $D_{\perp}$  die Diffusion senkrecht zu den Kohlenstoffebenen angibt [79]. Kinetische Monte Carlo Simulationen aus derselben Veröffentlichung zeigen praktisch keine Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Lithiumkonzentration.

Nach Arbeiten von Kganyago und Ngoepe sowie Zhou und Fischer geben die Lithiumatome beim Eintritt in die Graphitstruktur einen Teil ihres *2s* Elektrons ab, welches innerhalb der  $\text{C}_6$ -Schichten delokalisiert wird [80, 81]. Nach Qi et al. werden etwa  $0,8e$  übertragen [74]. Die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale werden teilweise gefüllt und die Fermi-Energie wird entsprechend angehoben. Dies ist in einer leichten Ausdehnung der Kristallstruktur in den Kohlenstoffebenen durch Verlängerung der kovalenten Bindungen sichtbar. Damit wird die schwache Van-der-Waals Bindung zwischen den Kohlenstoffschichten teilweise von einer ionischen Bindung zwischen den Lithium- und Kohlenstoffschichten ersetzt. Gleichzeitig erfahren die ionisierten Lithiumatome eine gegenseitige Abstoßung, sodass die maximale Löslichkeit auf 1 Li pro 6 C begrenzt ist. Nach Bindra et al. beträgt der Li-Li Abstand in der Ebene  $4,3 \text{ \AA}$  [76].

Bei der initialen Lithiuminterkalation und einer Konzentrationserhöhung nahe des thermischen Gleichgewichts findet die konsekutive Bildung und Umwandlung der zugehörigen Phasen statt. Die kontinuierliche Lithiumeinlagerung wird durch das Gleichgewicht zweier Phasen realisiert. Bei der elektrochemischen Interkalation bzw. Deinterkalation bei konstantem Strom kann dies einfach am Auftreten von Plateaus in der Zellspannung erkannt werden (vgl. Gleichung 2.6). Eine typische Zellspannungskurve für die erste Lithiumein- und Auslagerung ist in Abbildung 2.18 gezeigt und wurde aus der Veröffentlichung von Winter et al. übernommen [72]. Der Beginn der regellosen Li-

thiumeinlagerung in Stufe *IL* kann in dieser Darstellung nicht exakt bestimmt werden, wird in der Literatur aber zwischen 500 und 200 mV angegeben.

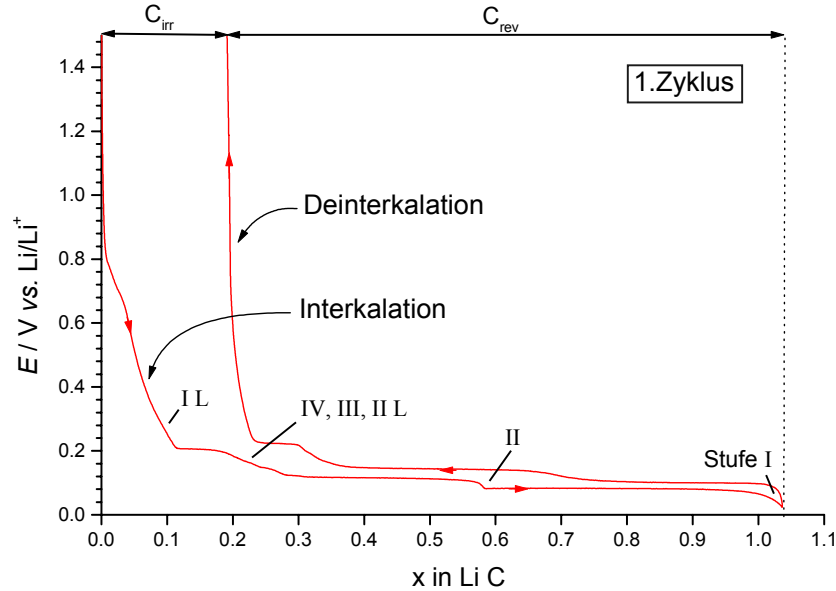


Abbildung 2.18.: Zellspannungsverlauf bei der initialen Interkalation und Deinterkalation von Graphit nahe des thermischen Gleichgewichts,  $C_{\text{rev}}$  und  $C_{\text{irr}}$  geben die reversibel bzw. irreversibel geflossenen Ladungsmengen an, Zweiphasengleichgewichte sind durch ein Plateau zu erkennen, nach Winter et al. [72]

Die Umwandlung der Phasen erfolgt bei Lithiumentnahme (theoretisch) vollständig reversibel [72].

### Besondere Rolle der SEI

Wie bei nahezu allen Anodenmaterialien sind die gebildeten Phasen in den meisten Elektrolyten nicht stabil und es findet eine Reduktion des Elektrolyten statt. Eine detaillierte Erklärung zur Bildung der SEI ist in Abschnitt 2.6 zu finden.

Im Fall von Graphit besitzt die SEI gegenüber anderen Anodenmaterialien aber eine besondere Bedeutung, sodass in diesem Abschnitt kurz darauf eingegangen wird. Denn durch das verhältnismäßig große, freie Volumen zwischen zwei Kohlenstoffschichten kann es neben der reinen Lithiuminterkalation auch zur Kointerkalation der Solvathülle kommen, wie es grafisch in Abbildung 2.19 dargestellt ist. Aufgrund der nötigen Volumenänderung von 150 % und mehr kommt es im Reaktionsverlauf zur Exfolierung der Kohlenstoffschichten und Verlust von aktivem Material, was vermieden werden muss [72, 82]. Um diese Nebenreaktion zu vermeiden, muss die SEI geschlossen sein und die Eigenschaft besitzen, durchlässig für einzelne  $\text{Li}^+$ , aber nicht für die Solvathül-

le zu sein. Dies ist insbesondere bei dem in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel Propylencarbonat (PC) problematisch. Bei Zellspannungen von  $E \approx 0,8\text{ V}$  kommt es zu einer Reaktion zwischen PC und Graphit und es findet nicht die gewünschte Lithiuminterkalation statt. Von Jeong et al. und Winter et al. wurde gezeigt, dass die Hinzugabe von Vinylencarbonat (VC) oder Ethylensulfit (ES) zum Elektrolyten bereits bei höheren Zellspannungen  $E > 0,8\text{ V}$  zur Ausbildung einer stabilen SEI kommt und die zuvor genannte Nebenreaktion nicht stattfindet [82, 83]. Auch eine zusätzliche amorphe Kohlenstoffbeschichtung kann laut Yoshio et al. denselben Effekt erzielen [84]. Um eine lückenlose Bedeckung der gesamten Graphitelektrode mit der SEI im ersten Ladezyklus sicherzustellen, werden bei der initialen galvanostatischen Lithiierung oft nur sehr geringe Ströme verwendet<sup>12</sup>.

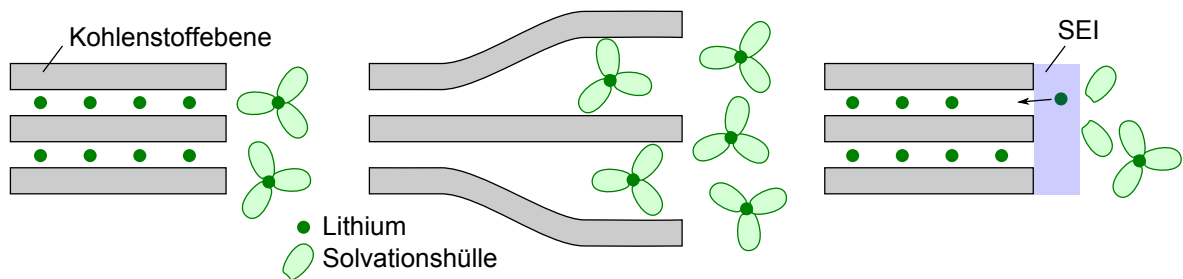


Abbildung 2.19.: Schematische Darstellung der starken Volumenzunahme von bis zu 150% bei der unerwünschten Kointerkalation der Solvathülle nach Winter et al. [72]

### Mechanische Eigenschaften der interkalierten Phasen

Wie reines Graphit zeigen auch die interkalierten Phasen mechanisch stark anisotropes Verhalten. An chemisch hergestelltem  $\text{LiC}_6$  wurden in einer Vielzahl an Veröffentlichungen die elastischen Konstanten in guter Übereinstimmung zueinander gemessen [76, 81, 85–90]. Als Methoden wurden Neutronenstreuung und -beugung sowie Schallresonanz verwendet. DFT Simulationen von Qi et al. oder Kganyago und Ngoepe bestätigen die gemessenen Werte [74, 80]. Zusätzlich zeigt sich auch eine sehr gute Übereinstimmung verschiedener experimenteller und theoretischer Studien zur Charakterisierung der Kristallstruktur von elektrochemisch und chemisch hergestellten Proben [73, 74, 91–94]. Der mittlere Ebenenabstand der Kohlenstoffebenen  $\bar{d}$ , sowie die elastischen Konstanten  $c_{33}$  und  $c_{44}$  aus den zitierten Veröffentlichungen, sind in Tabelle 2.4 miteinander verglichen.  $c_{33}$  ist die dominierende Konstante bei uniaxialer Belastung

<sup>12</sup>Dieser Vorgang wird als Formierung bezeichnet.



entlang der  $c$ -Achse des Kristalls und  $c_{44}$  beschreibt eine Scherung parallel zu den Kohlenstoffebenen. Über die Festigkeiten von reinem Graphit und den Interkalationsverbindungen ist nur wenig in der Literatur bekannt. Telling und Heggie geben die Scherfestigkeit von reinem Graphit parallel zu den Kohlenstoffebenen mit  $\tau_{\max} = 0,38$  GPa an [95]. Über die plastischen Eigenschaften der lithiierten Phasen ist aus der Literatur keine Angabe bekannt. Auch die direkte Messung der elastischen Eigenschaften an elektrochemisch erzeugten Proben ist soweit nicht bekannt, sodass die Bestimmung ein weiteres Ziel dieser Arbeit bildet.

Material	$c_{33}$ / GPa	$c_{44}$ / GPa	$\bar{d}$ / Å	Quelle	Messmethode
$C_6$			3,36	[73]	XRD
	37,1	3,8		[87, 88]	Neutronenstreuung
		3,84		[85]	Neutronenstreuung
	36,5	4,0		[89, 90]	Schallresonanz
	22,7-39,8	1,2-3,3		[80]	DFT
	30,9	5,6	3,302	[74]	DFT
LiC <sub>18</sub> , Stufe <i>III</i>	43,4	8,4	3,395	[74]	DFT
LiC <sub>18</sub> , Stufe <i>IIL</i>			3,527	[91]	XRD
	48,1	4,4	3,469	[74]	DFT
LiC <sub>12</sub> , Stufe <i>II</i>			3,512	[91]	XRD
			3,512	[92]	XRD
			3,533	[93]	XRD
	68,3	9,7	3,417	[74]	DFT
LiC <sub>6</sub> , Stufe <i>I</i>			3,706	[92]	XRD
			3,706	[94]	XRD
		17,3		[85]	Neutronenstreuung
	88,6	10,0		[86]	Neutronenstreuung
	69,3			[76]	Neutronenstreuung
	69,7			[81]	Neutronenbeugung
	78,0	21,9	3,547	[74]	DFT
52,2-65,2	17,0-17,9		[80]	DFT	

Tabelle 2.4.: Elastische Konstanten  $c_{33}$  und  $c_{44}$  und der mittlere Ebenenabstand der Kohlenstoffebenen  $\bar{d}$  von Graphit und den interkalierten Phasen

Die beobachtete Volumenausdehnung von ca. 10 % bei der Interkalation bis LiC<sub>6</sub> spiegelt sich gut in den Gitterkonstanten wieder. Die elastischen Konstanten zeigen gegenüber reinem Graphit und abhängig von der jeweiligen Veröffentlichung konsistent eine Erhöhung um einen Faktor  $\approx 3$ . Auch zeigt die Tabelle, dass die elastischen Konstanten der verdünnten Phasen (Stufe *IIL*) nur aus theoretischen Berechnungen (mit entsprechenden Annahmen) bekannt sind.

### 2.4.3. Glassy Carbon

Neben kristallinem Graphit haben sich auch andere weniger geordnete Kohlenstoffformen als geeignet für den Einsatz als Anodenmaterial erwiesen. Es existiert eine Vielzahl dieser Kohlestoffformen, welche oft anhand ihrer Graphitisierbarkeit klassifiziert werden. Leicht graphitisierbare Stoffe sind zum Beispiel Koks oder Ruß und werden in der Literatur als Soft Carbon bezeichnet. Demgegenüber stehen die schwer oder nicht graphitisierbaren Kohlenstoffe, welche auch als Hard Carbon bezeichnet werden.

#### Struktur und mechanische Eigenschaften von reinem Glassy Carbon

Glasartiger Kohlenstoff (Glassy Carbon) zählt zu den nicht bzw. schwer graphitisierbaren Kohlenstoffen. Im Gegensatz zur Diamantform weisen nahezu alle Kohlenstoffatome eine  $sp^2$ -Hybridisierung auf [96]. Die Struktur ist teilweise kristallin (Graphitstruktur und fullerenähnliche Bereiche) und grenzt sich gegenüber anderen amorphen Kohlenstoffen dadurch ab, dass keine ungesättigten Bindungen im Material enthalten sind [97]. Ein schematischer Vergleich zwischen Soft Carbon, Hard Carbon und Graphit aus der Arbeit von Wakihara ist in Abbildung 2.20 gezeigt [98]. Hard Carbon zeichnet sich durch deutlich weniger geordnete kristalline Strukturen aus. TEM Aufnahmen aus einer Veröffentlichung von Harris von Glassy Carbon Proben, welche in dieser Arbeit verwendet werden, finden sich in Abbildung 2.21. Kristalline Bereiche lassen sich anhand des oszillierenden Kontrastes erkennen.

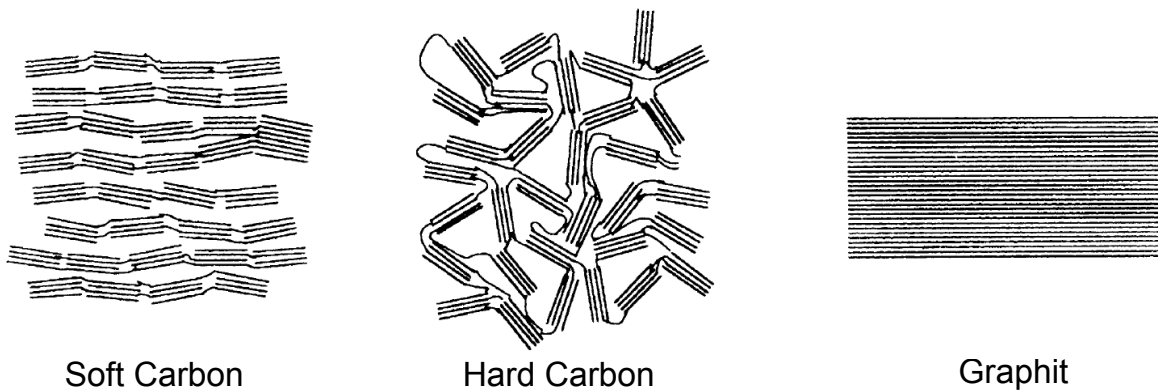
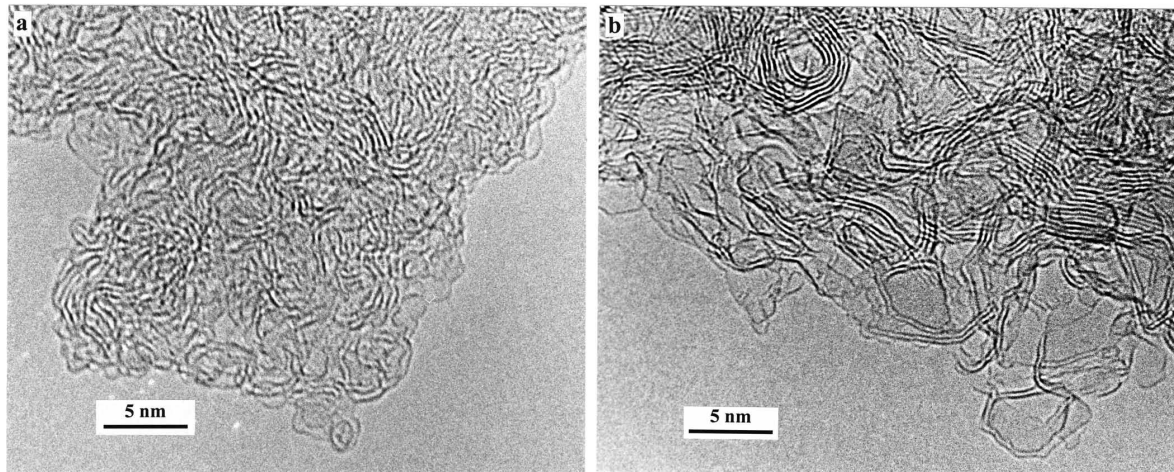


Abbildung 2.20.: Schematischer Vergleich der Kristallordnung in Soft Carbon (links), Hard Carbon (Mitte) und Graphit (rechts) nach Wakihara [98]

Mechanisch verhält sich Glassy Carbon isotrop. Elastischer Modul, Poissonzahl und Härten hängen von der exakten Probenstruktur ab und werden in der Literatur mit  $E = 23 - 32$  GPa,  $\nu = 0,12 - 0,17$  und  $H = 1,1 - 3,0$  GPa angegeben [96, 99, 100].



Sigradur K

Sigradur G

Abbildung 2.21.: TEM Aufnahmen der in dieser Arbeit untersuchten Glassy Carbon Proben Sigradur K (links) und Sigradur G (rechts) von der Firma HTW Werkstoffe, Deutschland, aus der Veröffentlichung von Harris [97]

### Elektrochemische Interkalationsreaktion

Hard Carbon ist als Anodenmaterial besonders interessant, da es gegenüber Graphit ein deutlich höheres Verhältnis von Lithium- zu Kohlenstoffatomen aufnehmen kann und sich durch die geringe Dichte ( $\rho = 1,3 - 1,55 \text{ g cm}^{-3}$  gegenüber  $\rho = 2,27 \text{ g cm}^{-3}$  bei Graphit) höhere Energiedichten erzielen lassen. Unterschiedliche Quellen berichten zudem von Zusammensetzungen von bis zu  $\text{Li}_1\text{C}_1$  [11, 72]. Der Lithiumeinbau wird ebenfalls als Interkalationsreaktion beschrieben [101].

Neben der bereits beschriebenen Interkalation von Lithium in kristalline Bereiche (Graphitstruktur) werden in der Literatur verschiedene weitere Mechanismen diskutiert, welche das hohe Verhältnis von Li zu C erklären können. In einer zusammenfassenden Diskussion von Winter et al. werden die Interkalation von kovalent gebundenen  $\text{Li}_2$ -Molekülen, die Einlagerung von Li in Mikrorissen, an Graphitpartikeloberflächen und an inneren Graphitkristallgrenzflächen besprochen. Abbildung 2.22 zeigt die schematische Darstellung der diskutierten Mechanismen und wurde aus der Veröffentlichung von Winter et al. übernommen [72]. Damit ist klar, dass die Mikrostruktur des Materials einen entscheidenden Einfluss auf das elektrochemische Verhalten und die Lithiuminterkalation hat.

Als Anodenmaterial ist Glassy Carbon, im Gegensatz zu anderen Formen von Hard Carbon, bisher nur aus einer Veröffentlichung von Zheng et al. bekannt (Probentyp GC-20, Tokai Carbon Co., Ltd., Japan). Dabei liegt der Fokus auf dem Einsatz als

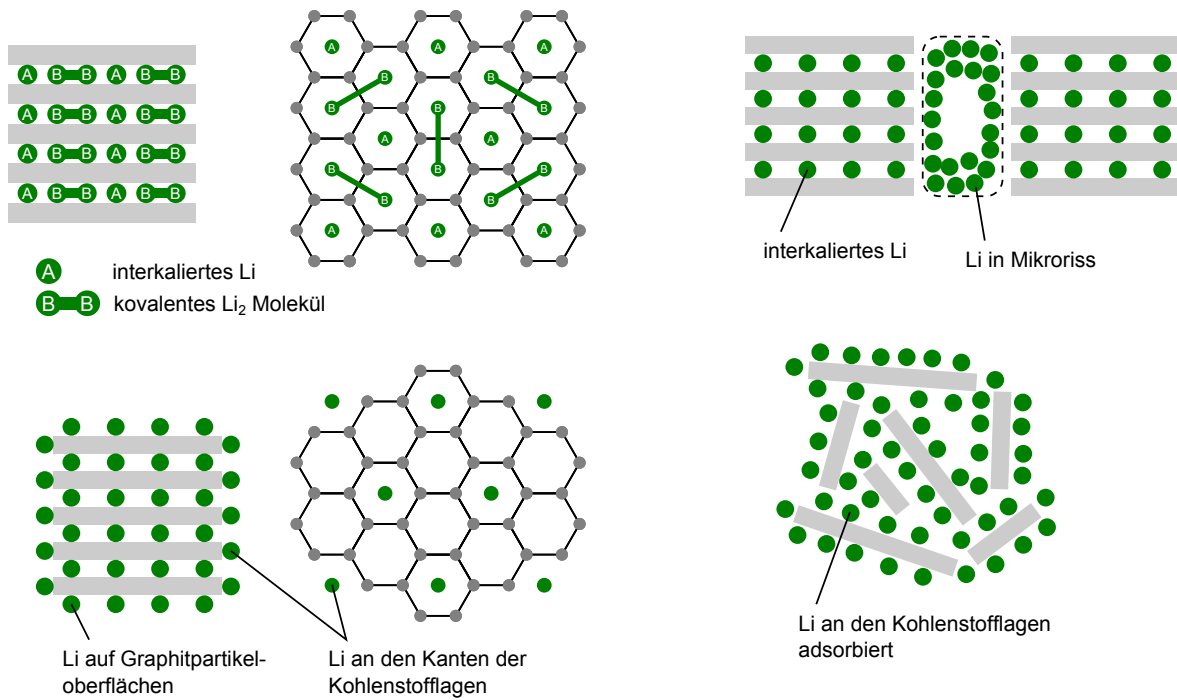


Abbildung 2.22.: Schematische Darstellung der zusätzlichen Mechanismen der Lithiumeinlagerung bei teilkristallinen Kohlenstoffen nach Winter et al. [72]

Anode in Hochtemperaturzellen in Verbindung mit einer ionischen Flüssigkeit anstelle eines organischen Elektrolyten bei Raumtemperatur [101]. Es zeigt sich, dass diese Kombination bei Raumtemperatur nur eine sehr schlechte Performance liefert und eine vergleichbar hohe irreversible Kapazität im ersten Zyklus besitzt. Neben der SEI-Bildung wird dies mit der irreversiblen Bindung von Li in nicht-kristallinen Bereichen erklärt.

Der Verlauf der Zellspannung von typischem nicht bzw. schwer graphitisierbarem Graphit ist in Abbildung 2.23 gezeigt. Im Unterschied zu Graphit beginnt die Lithiuminterkalation bei deutlich höheren Zellspannungen  $E \approx 1 \text{ V}$  und es werden keine Plateaus in der Kurve erkannt. Hohe Energiedichten werden zudem erst bei sehr geringen Zellspannungen nahe dem Lithiumabscheidungspotential ( $E \approx 0 \text{ V}$ ) erreicht.

### Mechanische Eigenschaften der interkalierten Phasen

Die mechanischen Eigenschaften von interkaliertem amorphem oder glasartigem Kohlenstoff sind aus der Literatur nicht bekannt und sollen in dieser Arbeit bestimmt werden.

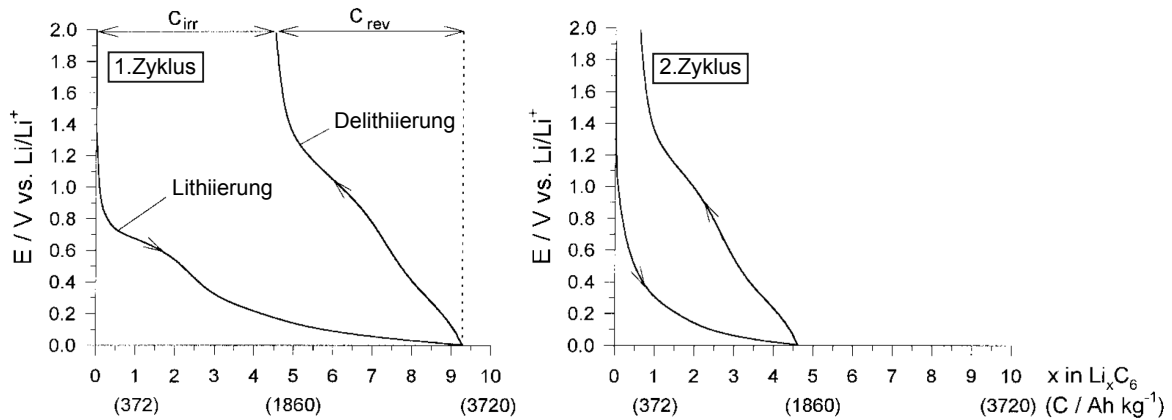


Abbildung 2.23.: Zellspannungsverlauf im ersten (links) und zweiten (rechts) Zyklus der Lithiuminterkalation eines Hard Carbon Materials aus der Veröffentlichung von Winter et al. [72]

#### 2.4.4. Aluminium

Aluminium ist, wie einige andere Metalle, schon seit längerer Zeit interessant für den Einsatz als Anodenmaterial in Lithiumionen Batterien [102–104]. In der Zusammensetzung  $\text{LiAl}$  ergibt sich eine theoretische Energiedichte von  $993 \text{ mA g}^{-1}$ , welche damit ca. 3 mal höher als bei Graphit ist [102, 105]. Überinstimmend wird aber nur von einer sehr schwachen Zyklenstabilität berichtet, welche durch mechanische Degradation (Pulverisierung) bedingt ist. Insgesamt existiert daher vergleichsweise wenig Literatur über die elektrochemische Lithiierung von Aluminium.

#### Struktur und mechanische Eigenschaften

Aluminium zählt zu den Leichtmetallen und kristallisiert in der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur (fcc) und ist ein guter elektrischer Leiter. Die elastischen Konstanten nach Vallin et al. sind in Tabelle 2.5 gelistet. Für polykristallines Aluminium wird ein elastischer Modul  $Y = 69 \text{ GPa}$  und eine Streckgrenze von  $\sigma_{\text{ys}} = 40 \text{ MPa}$  angegeben, wobei letztere von der jeweiligen Mikrostruktur des Materials abhängt und nur einen groben Richtwert darstellt [106]. Die Poissonzahl beträgt  $\nu = 0,34$  [107].

$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$
107,3	60,8	28,3

Tabelle 2.5.: Elastische Konstanten von Al bei Raumtemperatur in GPa, entnommen aus Vallin et al. [108]

### Phasendiagramm des Lithium-Aluminium Systems

Das Phasendiagramm des Lithium-Aluminium Systems nach Okamoto ist in Abbildung 2.24 dargestellt [109]. Neben den reinen Phasen liegen bei Raumtemperatur insgesamt vier stabile Phasen vor: LiAl,  $\text{Al}_2\text{Li}_3$ ,  $\text{AlLi}_{2-x}$  und  $\text{Al}_4\text{Li}_9$ . Die elektrochemisch interessante LiAl-Phase ist zudem keine Strichphase.

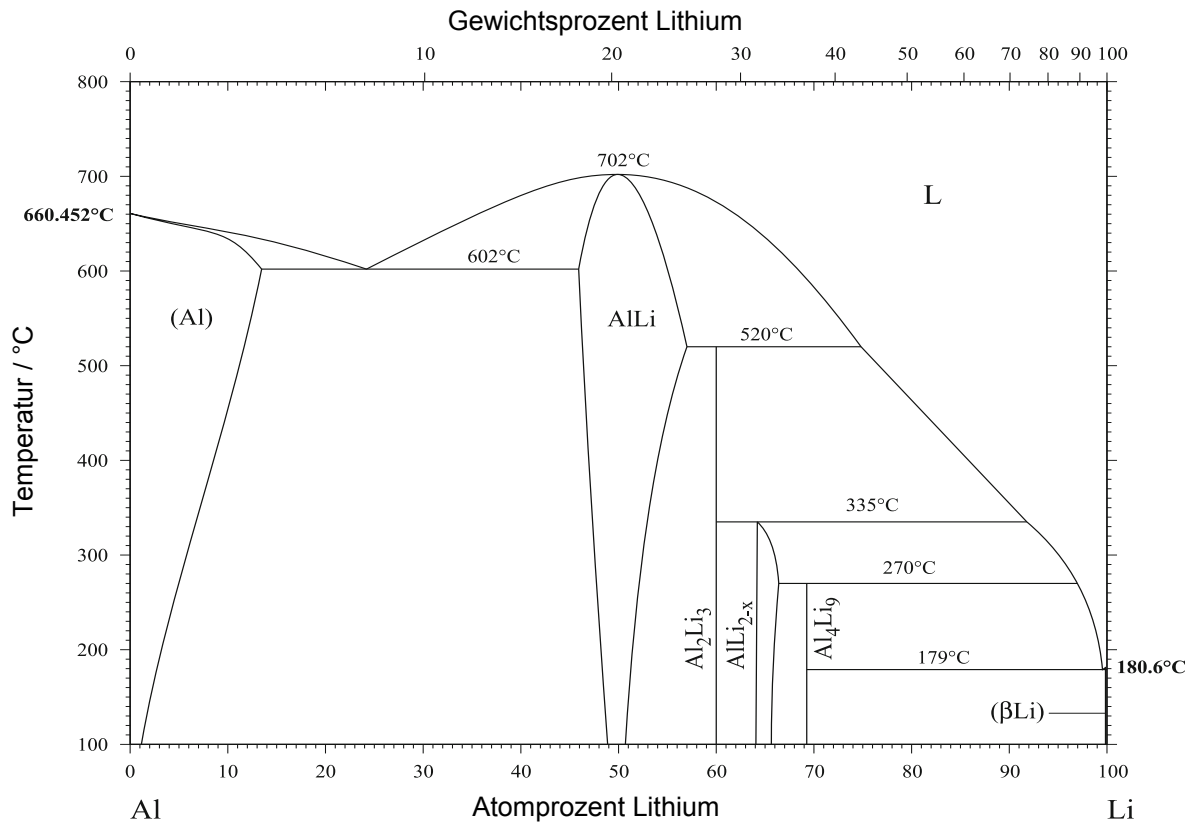


Abbildung 2.24.: Phasendiagramm des Lithium-Aluminium Systems nach Okamoto [109]

### Elektrochemische Legierungsreaktion

Zwischen Lithium und Aluminium findet die folgende reversible Redoxreaktion statt [102, 103, 105]



Es handelt sich um eine Legierungsreaktion. Die anderen thermodynamisch stabilen Phasen werden bei Zellspannungen  $E > 0 \text{ V}$  nicht gebildet. Liu et al. konnten in einer in-situ TEM Untersuchung an Al-Nanodrähten zeigen, dass das gebildete LiAl eine nanokristalline NaTl-Struktur besitzt. Haman et al. konnten die kristalline Struktur an

dünnen Filmen mit ex-situ XRD nicht zweifelsfrei nachweisen. Nach der Delithierung bildet das Aluminium wieder die (polykristalline) fcc-Struktur aus [105].

LiAl zeigt gegenüber reinem Al eine Volumenzunahme von ca. 100 % [105]. Aus diesem Grund treten bei der Zyklisierung hohe mechanische Spannungen auf und bereits ab dem ersten Delithierungsschritt wird eine sogenannte Pulverisierung (Rissbildung und Auseinanderfallen durch Zugspannungen) des Materials beobachtet.

In guter Übereinstimmung zeigen die Studien von Hamon et al. und Liu et al. in galvanostatischen und zykovoltammetrischen Messungen ein Zwei-Phasen-Gleichgewicht bei der elektrochemischen Legierung bei einer Zellspannung von  $E = 200\text{--}250\text{ mV}$  [102, 105]. Auch bei der Delithierung wird ein Zwei-Phasen-Gleichgewicht beobachtet. In galvanostatischen Messungen wird hier ein Spannungsplateau bei  $E \approx 450\text{ mV}$  beobachtet. Der Verlauf der Zellspannung bei initialer Lithierung und Delithierung eines dünnen Al-Films aus der Arbeit von Hamon et al. ist in Abbildung 2.25 gezeigt.

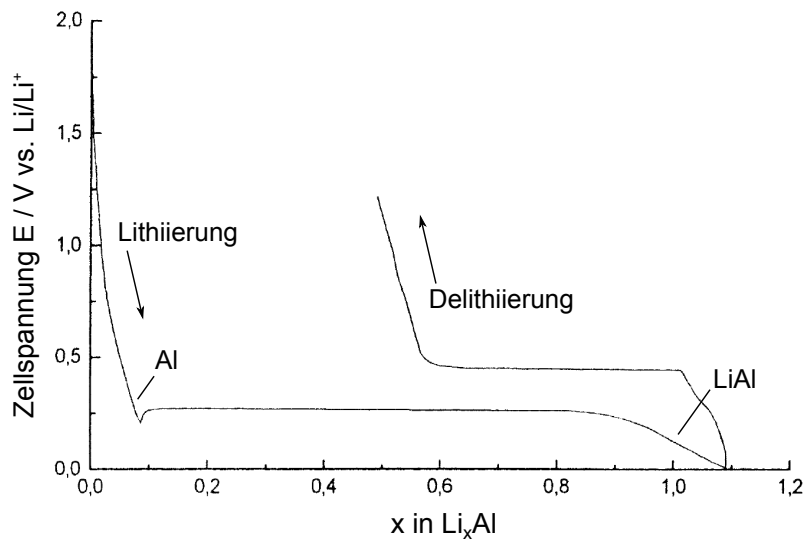


Abbildung 2.25.: Zellspannungsverlauf im ersten Zyklus der Lithierung und Delithierung eines dünnen Al-Films aus der Veröffentlichung von Hamon et al. [102]

Vor der eigentlichen Legierung des Al kommt es noch zu einer Lithierung der nativen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oxidschicht. Nach der Arbeit von Liu et al. handelt es sich um eine irreversible Lithierung zu einer amorphen LiAlO-Struktur mit unbekannter Zusammensetzung [105]. Ob es zu einer Bildung einer SEI kommt oder ob die native Oxidschicht als SEI fungiert, geht aus der Literatur leider nicht hervor.

## Mechanische Eigenschaften der legierten Phase

Die mechanischen Eigenschaften von elektrochemisch erzeugtem LiAl sind aus der Literatur nicht bekannt und bilden eine weitere Zielstellung dieser Arbeit.

### 2.4.5. Lithium

#### Struktur und mechanische Eigenschaften

Lithium ist das leichteste der Alkalimetalle und kristallisiert in der kubisch-raumzentrierten Kristallstruktur (bcc). In der elektrochemischen Spannungsreihe ist es das am stärksten reduzierende Element [11]. Die in der Literatur gefundenen Angaben zu den mechanischen Eigenschaften zeigen eine starke Streuung. Hertzberg et al. geben nach Nanoindentierung den elastischen Modul von polykristallinem Lithium mit  $Y = 5$  GPa und die Härte mit  $H \approx 100$  MPa an [57]. Shenoy et al. berechnen  $Y \approx 20$  GPa und  $\nu \approx 0,22$  an [59]. Die berechneten elastischen Konstanten aus der Veröffentlichung von Qi et al. sind in Tabelle 2.6 zu sehen [74]. Zudem wird in dieser Veröffentlichung ein über alle kristallografischen Richtungen gemittelter elastischer Modul  $Y = 2$  GPa angegeben.

$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$
15,6	15,1	10,9

Tabelle 2.6.: Elastische Konstanten von metallischem Lithium bei Raumtemperatur in GPa, entnommen aus Qi et al. [74]

## 2.5. Elektrolyt

Laut Aurbach et al. sollte die Auswahl eines Elektrolyten für eine Li-Ionen Batterie folgende Merkmale berücksichtigen [110]:

1. gute Transporteigenschaften, hohe Leitfähigkeit
2. (elektro-) chemische Stabilität (elektrochemisches Fenster)
3. Temperaturbereich für Betrieb
4. Sicherheit

Es hat sich herausgestellt, dass diese Eigenschaften für den Betrieb bei Raumtemperatur von dem System EC:DEC + 1M LiPF<sub>6</sub> sehr gut abgedeckt werden und es sich damit auch um den kommerziell am meisten verbreiteten Elektrolyten handelt [110].

Allerdings werden an die Verwendung eines in-situ Aufbaus einer elektrochemischen Zelle im Nanoindenter andere Anforderungen gestellt. So muss der Elektrolyt



aufgrund des experimentellen Aufbaus durchsichtig sein, die chemische Stabilität gegenüber den verwendeten Elektrodenmaterialien, sowie gegenüber Luft und geringer Luftfeuchtigkeit, muss gewährleistet sein, er muss einen geringen Dampfdruck und eine niedrige Viskosität besitzen und idealerweise sollte es sich dabei um ein bekanntes und verbreitetes Materialsystem handeln, zu welchem bereits Informationen aus der Literatur vorhanden sind.

Wie sich heraus gestellt hat, werden diese Anforderungen von einer Mischung aus 1M  $\text{LiClO}_4$  in PC mit 10 gew % VC gut erfüllt. Das Lösungsmittel PC zeigt gegenüber anderen organischen Lösungsmitteln wie DEC oder DMC einen deutlich geringeren Dampfdruck und kann daher auch ohne ein abgeschlossenes Gehäuse verwendet werden. Zusätzlich besitzt es eine deutlich niedrigere Viskosität als ionische Flüssigkeiten wie zum Beispiel 1-Methyl-1-propylpiperidinium und damit eine deutlich höhere ionische Leitfähigkeit. Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 besprochen, kommt es allerdings bei der Verwendung von reinem PC und Graphit-Anoden zur sogenannten Solvationshülleninterkalation, sodass der Lösung ein Additiv wie VC zugesetzt werden muss, welches einen schützenden Film auf der Elektrodenoberfläche bildet und diese Nebenreaktion unterdrückt [83]. In anderen Elektrolyten wird aus Kostengründen auch oft EC als Additiv eingesetzt, doch konnte mit VC eine allgemein breite Einsetzbarkeit gefunden werden [83]. Für das Leitsalz wurde mit  $\text{LiClO}_4$  der beste Kompromiss gefunden. Zwar wird dieses Leitsalz in kommerziellen Batterien aufgrund der Explosionsfähigkeit bei höheren Temperaturen nicht verwendet, doch stellt dies kein größeres Problem für die Verwendung im Labor dar. Andere Leitsalze weisen deutlich schwerwiegendere Kriterien für den Ausschluss auf. So ist  $\text{LiAsF}_6$  hochgiftig und  $\text{LiPF}_6$  kann in die Bestandteile  $\text{LiF}$  und  $\text{PF}_5$  zerfallen. Letzteres Produkt kann mit  $\text{H}_2\text{O}$  weiter zu HF und  $\text{PF}_3\text{O}$  reagieren. Beide Endprodukte sind hoch reaktiv gegenüber den Bestandteilen einer Batterie und außerdem hochgiftig [110]. Andere Leitsalze wurden aufgrund ihrer schlechten (elektro-) chemischen Beständigkeit nicht berücksichtigt.

## 2.6. SEI

Als  $\text{SEI}^{13}$  wird das Nebenreaktionsprodukt des Elektrolyten bezeichnet, welches sich auf den Elektrodenoberflächen bilden kann und einen Film zwischen Elektrode und Elektrolyt bildet. Einerseits ist dieses Produkt erwünscht, andererseits wird bei der Bildung auch Lithium verbraucht, welches anschließend nicht mehr für die chemische Energiespeicherung zur Verfügung steht und somit die Effizienz einer Zelle verringert wird. Zu

---

<sup>13</sup>engl.: Solid Electrolyte Interphase

den erwünschten Eigenschaften zählt die Tatsache, dass die Schicht für einzelne Lithiumionen leitend, elektrisch und für andere Ionen aber isolierend ist. Es können also nur Lithiumionen zur Elektrode transportiert werden, welche sich an der SEI-Elektrolyt Grenzfläche ihrer Solvathülle entledigt haben. Es lässt sich nicht von einer allgemeinen Kompatibilität von Elektrolyten für Lithiumionen Batterien sprechen. Beispielsweise kann das Lösungsmittel PC problemlos für Siliziumanoden verwendet werden, für Graphit aber nicht ohne Weiteres [33, 111]. Dieses Problem kann umgangen werden, indem zusätzliche Additive zugemischt werden, welche gezielt mit der Elektrode reagieren und eine SEI bilden, bevor es eine Reaktion des eigentlichen Lösungsmittels geben kann.

Die Ursache der SEI Bildung kann mithilfe der relativen Elektronenenergien nach Goodenough und Kim erklärt werden [112]. Das zugrundeliegende relative Energieschema ist in Abbildung 2.26 dargestellt. Es wird davon ausgegangen, dass sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Elektronenkonfiguration des Elektrolyten wird durch das gerade noch besetzte und energetisch höchstgelegene Molekülorbital (HOMO<sup>14</sup>) und das am tiefsten liegende unbesetzte Molekülorbital (LUMO<sup>15</sup>) charakterisiert. Die Differenz zwischen den beiden energetischen Zuständen  $\epsilon_g$  wird als Elektrolytfenster oder Stabilitätsfenster des Elektrolyten bezeichnet. Für die beiden Elektroden wird angenommen, dass es sich um zwei elektrische Leiter mit den entsprechenden elektrochemischen Potentialen  $\mu_A$  und  $\mu_K$ , welche den Fermienergien entsprechen, handelt. In der Abbildung ist der Fall  $\mu_A > \text{LUMO}$  dargestellt. Dies ist eine charakteristische Konfiguration für eine Graphit- oder Siliziumanode und einen organischen Elektrolyten wie beispielsweise PC. Da diese Konfiguration energetisch ungünstig ist, wird ein Elektron aus der Anode in den Elektrolyten übertragen, d.h. es kommt zur Reduzierungsreaktion des Elektrolyten. Diese Reaktion kann verhindert werden, wenn zwischen Elektrode und Elektrolyt eine Elektronen blockierende Passivierungsschicht mit hoher Dielektrizitätskonstante vorhanden ist, die SEI. Entsprechend findet an der Kathode eine Oxidation statt, wenn  $\mu_K < \text{HOMO}$  gilt.

Die SEI ist also das passivierende Reduktionsprodukt von Elektrolytbestandteilen, welche den Elektrolyten bzw. die Elektrode vor einer weiterführenden Reaktion schützt. Die Eigenschaften der Schicht können gezielt durch die Hinzugabe von Additiven gesteuert werden. Die Bestandteile der SEI hängen von den Elektrolytbestandteilen und den Elektrodenmaterialien ab. So wird auf einer Graphitanode eine andere Schicht erzeugt als auf einer Siliziumanode. Aurbach et al. untersuchten die Zusammensetzung der SEI auf Graphitanoden in einem DMC:EC Lösungsmittelgemisch und berich-

---

<sup>14</sup>engl.: HOMO - highest occupied molecular orbital

<sup>15</sup>engl.: LUMO - lowest unoccupied molecular orbital

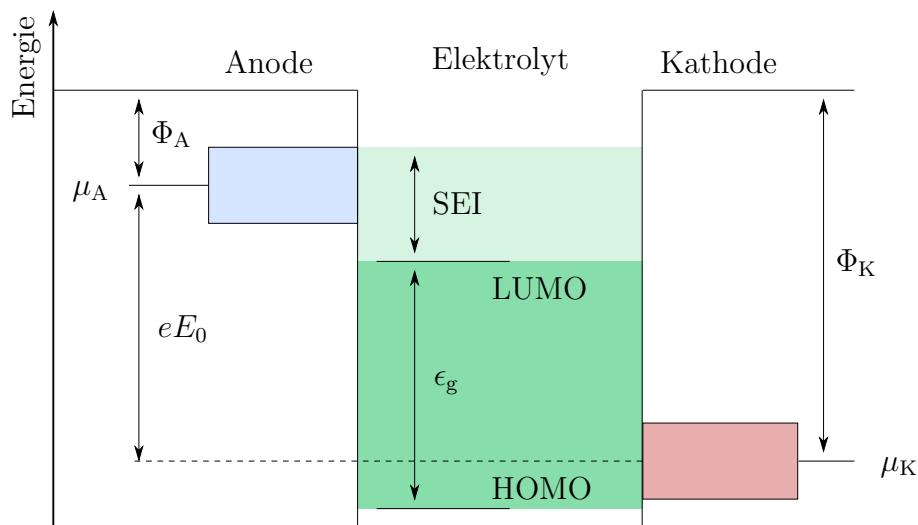


Abbildung 2.26.: Schematisches, relatives Elektronenenergiendiagramm einer Li-Ionen-Batterie für den Fall, dass  $\mu_A > \text{LUMO}$ ,  $\Phi_A$  und  $\Phi_K$  sind die Austrittsarbeiten von Anode und Kathode,  $\mu_A$  und  $\mu_K$  die elektrochemischen Potentiale,  $\epsilon_g$  das Stabilitätsfenster des Elektrolyten und LUMO und HOMO die Energieniveaus der relevanten Orbitale des Elektrolyten, nach Goodenough und Kim [112]

ten von Verbindungen wie  $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OLi}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [111]. Fong et al. berechneten die Dicke der SEI-Schicht unter der Annahme eines kompakten  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Films zu 4,5 nm [113]. Nadimpalli et al. identifizierten Alkylcarbonate als Hauptbestandteile der SEI auf Siliziumanoden. Über die mechanischen Eigenschaften der SEI ist in der Literatur wenig bekannt, obwohl dieses Verständnis nicht unerheblich ist. Durch die starke Volumenausdehnung der Elektrodenmaterialien ist die Schicht gefordert den hohen Dehnungen standhalten zu können. Andernfalls kommt es zum Aufreißen der Schicht und an der neuen Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode wird die SEI neu gebildet und damit weiteres Lithium verbraucht. In einer DFT Modellierung von monoklinem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  geben Shang et al. den elastischen Modul mit  $Y \approx 70 \text{ GPa}$  an [114]. Zusätzlich machen sie die Aussage, dass sich das Material aufgrund von Pughs Kriterium, dem Verhältnis aus Kompressionsmodul und Schermodul, eher duktil als spröde verhalten sollte.

Im Bezug auf die mechanische Untersuchung von Elektrodenmaterialien ist die SEI allerdings eher störend und ihr Einfluss muss untersucht und diskutiert werden.

## 2.7. Lithium + H<sub>2</sub>O

Reines Lithium verhält sich gegenüber Luft sehr reaktiv und ist nur unter Schutzgasatmosphäre oder in geeigneten Flüssigkeiten stabil lagerbar. In einer Untersuchung von Markowitz und Boryta wurde bei einer systematischen Umspülung reinen Lithiums mit den reinen Hauptbestandteilen der Luft (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Ar) die Bildung von Hydroxiden LiOH, Lithiumoxid Li<sub>2</sub>O, Lithiumnitrat Li<sub>3</sub>N und Lithiumcarbonat Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> beobachtet [115]. Insbesondere bei hoher Luftfeuchtigkeit wurden starke Reaktionen beobachtet, bei sehr trockener Luft hingegen nicht. Diese Tatsache ist zu berücksichtigen, wenn reines Lithium in einer Batterie verwendet werden soll.

Beispielsweise wird sich diese Reaktion für in-situ TEM Untersuchungen aber auch zunutze gemacht [116]. Li<sub>2</sub>O ist zwar elektrisch isolierend, aber leitend für Lithiumionen und kann damit als Feststoffelektrolyt verwendet werden. In einer Batterie vermindern die Korrosionsprodukte die elektrischen und ionischen Leitfähigkeiten, können aber bis zu einem gewissen Grad als eine Art zusätzliche Elektrolytphase behandelt werden.

Genauso reagiert Lithium mit Wasser, wenn es in einer Elektrode gelöst ist. In einer Studie von Aurbach et al. wurde gezeigt, dass Lithium das Wasser reduziert, wenn das Potential der Elektrode kleiner als  $E \approx 1,5 \text{ V}$  gegenüber dem Li/Li<sup>+</sup> Referenzpotential ist [110]. Auf viele Anodenmaterialien wie Graphit oder Silizium trifft dies zu. In einer kürzlich erschienenen Studie von Sacci et al. wurde gezeigt, dass sich die mikrostrukturellen Umwandlungen bei der chemischen Reaktion von Wasser mit in Graphit interkaliertem Lithium nicht von der elektrochemischen Deinterkalation unterscheiden [117]. Die von Markowitz und Boryta genannten Reaktionen lauten



Liegt das Potential der Elektrode höher, so findet keine Reaktion mehr zwischen Lithium und Wasser statt. Dies trifft zum Beispiel auf Kathodenmaterialien zu, deren Potential mit  $E \approx 4 \text{ V}$  deutlich höher liegt.

Für eine Li-Ionen Batterie lässt sich als Konsequenz festhalten, dass auch nur geringe Mengen an Wasser, welche beispielsweise im Elektrolyten gelöst sind, zu einer instantanen Reaktion mit dem in der Anode gelösten Lithium führen. Gerade die organischen Lösungsmittel weisen eine starke Hygroskopie auf. Dies ist zu vermeiden, da es zum einen zum Verbrauch von Lithium kommt, welches nicht weiter für die chemische Energiespeicherung genutzt werden kann, zum anderen kommt es zur Bildung von gasförmigem Wasserstoff. Dieser kann sowohl mit weiteren Bestandteilen der Zelle

reagieren oder durch die starke Volumenausdehnung zur Zerstörung des Zellgehäuses führen.

## 2.8. Larché-Cahn Potential

Mit einer von Larché und Cahn aufgestellten Theorie, welche den Titel „Eine lineare Theorie des thermodynamischen Gleichgewichts von Festkörpern unter Spannung“<sup>16</sup> trägt, ist es möglich den Einfluss einer mechanischen Spannung auf das chemische Potential einer interstitiell gelösten Komponente, d.h. die Kopplung zwischen mechanischer Spannung und elektrochemischem Potential, quantitativ zu beschreiben [67]. Unter groben Näherungen wird diese Theorie im Folgenden vorgestellt. Diese Annahmen schränken die Anwendbarkeit für die Beschreibung von Li-Ionen in Batterieelektroden von vornherein stark ein, doch soll es trotzdem verwendet werden um die Größenordnung der Kopplung zwischen chemischen Potential und mechanischem Zustand einer Li-Ionen Batterieelektrode vorherzusagen und mit experimentellen Ergebnissen diskutieren zu können. Denn auch in der Literatur wird dieses Modell erfolgreich verwendet, um das Verhalten von Elektroden in Lithiumionen Batterien zu beschreiben und zu diskutieren [10, 28, 55, 65, 70, 71]. In den folgenden Absätzen soll zunächst das Modell erklärt werden, die Anwendung auf spezielle Elektrodenmaterialien und -geometrien erfolgt in Abschnitt 2.8.2.

Als Referenzzustand wird ein aus zwei Komponenten bestehender Festkörper im Gleichgewicht angenommen, welcher von einer Flüssigkeit umgeben ist und sich im hydrostatischem Druckzustand  $\mathbf{p}$  ( $= p\mathbf{1}$ , mit  $\mathbf{1}$  als Einheitsmatrix) befindet und eine Elektrode darstellt. Der Festkörper besitzt eine interstitielle Lösung und allein die interstitiell gelöste Komponente kann auch in der Flüssigkeit gelöst werden. Weiter wird angenommen, dass die Temperatur und das chemische Potential der mobilen Komponente in der Flüssigkeit konstant sind. Die Konzentration sei  $c_0$  und es liegt zunächst keine weitere externe Spannung  $\boldsymbol{\sigma}$  an. Die im Festkörper herrschende Spannung kann damit als Funktion der Konzentration  $c$  und der damit verbundenen kompositionellen Dehnung  $\boldsymbol{\varepsilon}_c$  und der dann extern angelegten Spannung beschrieben werden. An dieser Stelle soll der spezielle Lösungsweg des Modells mit der Annahme einer konstanten Konzentration  $c$  und der Änderung des Spannungszustandes von 0 auf  $\boldsymbol{\sigma}$  betrachtet werden. Dabei wird auch angenommen, dass das Hooksche Gesetz gültig ist, sodass die Gesamtdehnung als additive Zusammensetzung von elastischer Dehnung  $\boldsymbol{\varepsilon}_e$  und kompositioneller Dehnung  $\boldsymbol{\varepsilon}_c$  angenommen und der Zusammenhang zwischen Spannung

<sup>16</sup>Originaltitel: A linear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress

und Dehnung wie folgt ausgedrückt werden kann:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} (\varepsilon_{e,kl} - \varepsilon_{c,kl}). \quad (2.38)$$

Die gesamte messbare Dehnung ist damit:

$$\varepsilon_{e,kl} - \varepsilon_{c,kl} = S_{ijkl} \sigma_{kl}. \quad (2.39)$$

Das chemische Potential der interstitiell gelösten Komponente lautet dann:

$$\mu(\sigma, c_0) = \mu(p, c_0) - \Omega \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial c} \boldsymbol{\sigma} - \frac{\Omega}{2} \left( \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial c} \boldsymbol{\sigma} \right) \boldsymbol{\sigma} - \Omega p \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial c} \mathbf{1} + \frac{\Omega}{2} p^2 \left( \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial c} \mathbf{1} \right) \mathbf{1}. \quad (2.40)$$

Dabei bezeichnet  $\Omega$  das molare Volumen des Wirtmaterials ohne die interstitiell gelöste Komponente und es wird angenommen, dass das chemische Potential unter hydrostatischem Druck und bei konstanter Konzentration  $\mu(p, c_0)$  empirisch bestimmt und damit bekannt ist. Bei der Betrachtung des zweiten Terms ist unter der Annahme einer Ausdehnung beim Hinzufügen der interstitiellen Komponente ( $\frac{d\varepsilon}{dc} > 0$ ) zu erkennen, dass eine Druckspannung (negatives Vorzeichen der Spannungstensorcomponenten) für eine Erhöhung, eine Zugspannung für eine Verringerung des chemischen Potentials sorgt. Dies ist insofern sinnvoll, da ähnlich einer Konzentrationserhöhung unter Druckspannungen weniger Platz für ein individuelles Atom in der Lösung zur Verfügung steht. Der dritte Term berücksichtigt die Änderung der im Festkörper gespeicherten elastischen Energie durch kompositionelle Änderungen. Steigen mit Erhöhung der Konzentration die Nachgiebigkeitskonstanten, so sinkt das chemische Potential. Sind die elastischen Konstanten bzw. Nachgiebigkeiten nicht von einer Kompositionsänderung abhängig, so verschwindet dieser Term. In der Regel ist nun der hydrostatische Druck<sup>17</sup> deutlich kleiner als die angelegte Spannung, sodass die letzten beiden Terme in Gleichung 2.40 zu vernachlässigen sind.

Eines der formulierten Ziele dieser Arbeit ist die experimentelle Messung des Einflusses einer mechanischen Spannung  $\sigma$  auf das elektrochemische Potential  $\mu^*$  der Lithiumionen in einer Elektrode. Da  $\mu$  bzw.  $\mu^*$  nicht direkt messbar sind, muss zunächst der Zusammenhang zwischen  $\mu^*$  und  $\sigma$  auf  $E$  und  $\sigma$  übertragen werden. Die Herleitung nach Sethuraman et al. für einen isotropen Festkörper soll im Folgenden erläutert werden [28].

---

<sup>17</sup>Der hydrostatische Druck entspricht in den meisten elektrochemischen Laborzellen in etwa dem Luftdruck

### 2.8.1. Herleitung des Zusammenhangs zwischen $E$ und $\sigma$ nach Sethuraman et al.

Es wird die Redoxreaktion



betrachtet. Definitionsgemäß besitzt die Elektrode die Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{E}$ , wobei  $\text{E}$  ein beliebiges Material darstellt und  $x$  beliebig ist. Im Gleichgewicht muss  $\sum_i b_i \mu_i^* = 0$  erfüllt sein, wobei für die stöchiometrischen Faktoren  $b_i > 0$  für die Edukte und  $b_i < 0$  für die Produkte gilt. Für den betrachteten Fall gilt also

$$\mu_{\text{Li}}^*(\text{E}) = \mu_{\text{Li}^+}^*(\text{L}) + \mu_{\text{e}^-}^*(\text{E}). \quad (2.41)$$

Das Einsetzen in Gleichung 2.40 liefert

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Li}}^0(\text{E}) + RT \ln \left( \gamma_{\text{Li}} \frac{x}{x_{\text{max}} - x} \right) - \Omega \eta \sigma_{\text{m}} - \frac{\Omega}{2} \beta_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} = \\ \mu_{\text{Li}^+}^0(\text{L}) + RT \ln \left( \gamma_{\text{Li}^+} \frac{m}{m_0} \right) + F \varphi_{\text{L}} + \mu_{\text{e}^-}^0(\text{E}) + RT \ln \left( \gamma_{\text{e}^-} \frac{c_{\text{e}^-}}{c_{\text{e}^-,0}} \right) - F \varphi_{\text{E}}, \end{aligned} \quad (2.42)$$

wobei  $\Omega$  das atomare Volumen pro Mol,  $\gamma_i$  die Aktivitäten und  $\eta = \frac{d\varepsilon_c^{\text{V}}}{dc}$  die volumetrische Ausdehnung (Annahme der Isotropie) durch eine Änderung der Konzentration angeben.  $m$  ist die Konzentration von  $\text{Li}^+$  im Elektrolyten und  $m_0$  der Referenzwert,  $c_{\text{e}^-}$  ist die Konzentration an Elektronen in der Elektrode und  $c_{\text{e}^-,0}$  der Referenzwert. Für Elektronen kann angenommen werden, dass  $\frac{c_{\text{e}^-}}{c_{\text{e}^-,0}} \approx \gamma_{\text{e}^-} \approx 1$ , sodass der entsprechende Logarithmustrm verschwindet. Ein Umstellen liefert

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Li}}^0(\text{E}) - \mu_{\text{e}^-}^0(\text{E}) + F(\varphi_{\text{E}} - \varphi_{\text{L}}) + RT \ln \left( \gamma_{\text{Li}} \frac{x}{x_{\text{max}} - x} \right) - \Omega \eta \sigma_{\text{m}} - \frac{\Omega}{2} \beta_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} = \\ \mu_{\text{Li}^+}^0(\text{L}) + RT \ln \left( \gamma_{\text{Li}^+} \frac{m}{m_0} \right). \end{aligned} \quad (2.43)$$

Definiert man nun  $E' = \varphi_{\text{E}} - \varphi_{\text{L}}$ ,  $E'' = \varphi_{\text{L}} - \varphi_{\text{Li}}$  und  $E_0 = E' + E''$ , so erhält man den Ausdruck

$$FE_0 = \mu_{\text{Li}^+}^0(\text{L}) - \mu' + FE'' \quad (2.44)$$

mit  $\mu' = \mu_{\text{Li}}^0(\text{E}) - \mu_{\text{e}^-}^0(\text{E}) + RT \ln \left( \gamma_{\text{Li}} \frac{x}{x_{\text{max}} - x} \right) - \Omega \eta \sigma_{\text{m}} - \frac{\Omega}{2} \beta_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl}$ . Nimmt man nun an, dass eine Änderung von  $\sigma$  nicht zu einer Änderung von  $E''$  oder  $\mu_{\text{Li}^+}^0(\text{L})$  führt und  $x$  konstant bleibt, so können verschiedene mechanische Spannungszustände  $\Delta\sigma$  der Elektrode verglichen werden:

$$\Delta(E_0) = \frac{\Omega}{F} \eta \Delta\sigma_{\text{m}} + \frac{\Omega}{2F} \beta_{ijkl} \Delta\sigma_{ij} \Delta\sigma_{kl}. \quad (2.45)$$

## 2.8.2. Anwendung des Modells auf Säulengeometrie

Experimentell soll die Kopplung an  $\mu\text{m}$ -skaligen zylindrischen Säulen untersucht werden. Dazu werden die Säulen durch den Nanoindenter und in axialer Richtung mit einer mechanischen Spannung beaufschlagt und der Einfluss auf messbare Größen mit der speziell entwickelten in-situ CSM Dilatometer Methode untersucht. Ausführliche Erläuterungen zu dieser Methode finden sich in Abschnitt 3.3.2. Für die Säule soll idealisiert ein uniaxialer Spannungszustand angenommen werden, sodass sich der Spannungstensor in Zylinderkoordinaten auf  $\sigma_{zz} = \sigma$  und  $\sigma_{ij} = 0$  sonst reduziert. Damit wird Gleichung 2.45 zu

$$\Delta E_0 = \frac{\Omega}{3F} \eta \sigma + \frac{\Omega}{2F} \frac{d}{dc} \left( \frac{1 - 2\nu}{Y} \right) \sigma^2. \quad (2.46)$$

Mit Literaturwerten<sup>18</sup> kann eine Vorhersage des Effekts für beliebige Materialien getroffen werden. Eine Darstellung unter Vernachlässigung des zweiten Terms der rechten Seite aus Gleichung 2.46 findet sich in Abbildung 2.27. Der zweite Term wird nicht berücksichtigt, da er im Fall von Silizium sehr klein gegenüber dem ersten Term wird und im Fall der anderen Materialien die Änderung von Modul und Poissonzahl mit der Konzentration nicht bekannt sind. Von den dargestellten Materialien zeigt Silizium mit  $36 \text{ mV GPa}^{-1}$  den größten Effekt und sollte damit ein gutes Modellsystem darstellen. Aluminium zeigt beispielsweise einen ähnlich hohen Effekt doch beginnt die plastische Verformung (wie bei vielen anderen Metallen) bereits bei Druckspannungen von einigen 10 MPa. Aluminium ist damit nicht für eine experimentelle Untersuchung geeignet. Graphit zeigt mit  $11 \text{ mV GPa}^{-1}$  eine weniger stark ausgeprägte Kopplung. Glasartiger Kohlenstoff zeigt mit  $17 \text{ mV GPa}^{-1}$  einen leicht höheren Wert als Graphit und erfüllt zudem die Annahme einer amorphen Struktur mit isotropem mechanischen Verhalten und sollte ebenfalls ein gutes Modellsystem darstellen. Die experimentelle Untersuchung dieses Materials ist in der Bachelorarbeit von Thomas Brede zu finden

<sup>18</sup>Die benötigten Werte von  $\eta$ ,  $\nu$  und  $Y$  finden sich in Abschnitt 2.4, Werte zu  $\Omega$  wurden Lehrbüchern entnommen [12, 51, 106]



[5].

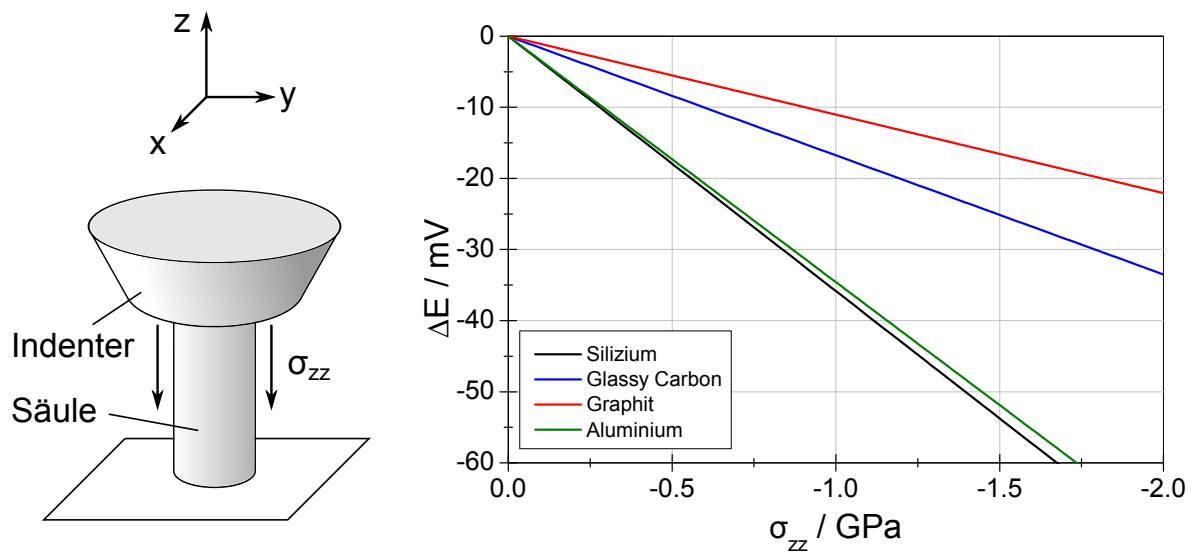


Abbildung 2.27.: Anwendung des Modells von Larché und Cahn auf eine Säule unter Druckspannung und den Annahmen eines rein uniaxialen Spannungszustandes und einer isotropen Volumenausdehnung beim Hinzufügen von Lithium



# 3. Geräte, Methoden und Experimente

In diesem Kapitel werden die verwendeten Geräte, die verwendeten und etablierten Untersuchungs- und Auswertungsmethoden, sowie die Probenpräparation erläutert. In Abschnitt 3.3 wird die in dieser Arbeit neu entwickelte in-situ Methode vorgestellt. Zum Schluss werden die durchgeführten Experimente für jeden Probenotyp separat beschrieben.

## 3.1. Geräte

### 3.1.1. Nanoindenter

Für die Messung der mechanischen Eigenschaften wird der Nanoindenter G200 XP der Firma Agilent (früher MTS) verwendet. Bei der Nanoindentierung wird bei gleichzeitiger Messung von Kraft und Weg ein Prüfkörper bekannter Geometrie in eine Oberfläche gedrückt. Aus den aufgezeichneten Daten können mechanische Größen wie elastischer Modul und eine Härte berechnet werden. Der schematische Aufbau des verwendeten Indenters ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Durch elektromagnetische Induktion wird auf einen Bolzen, an dessen Ende der Prüfkörper befestigt ist, eine Kraft aufgebracht, welche den Prüfkörper in die Probe drückt. Durch Messen der kapazitiven Veränderung eines Kondensatorsystems kann der relative Verfahrweg mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Der Aufnahmebolzen ist mit zwei Blattfedern am Gehäuse aufgehängt. Die Blattfedern besitzen eine sehr hohe laterale Steifigkeit, aber eine sehr geringe vertikale Steifigkeit. Die theoretische Kraftauflösung wird vom Hersteller mit 50 nN, die theoretische Verfahrwegauflösung mit 0,01 nm angegeben. Die unter Berücksichtigung von Rauschen experimentell erreichbare Verfahrwegauflösung liegt aber eher in der Größenordnung von 1 nm. Die maximale Kraft beträgt in etwa 500 mN, der maximale Verfahrweg in etwa 1 mm. Bei diesem Aufbau handelt es sich um ein Kraft-kontrolliertes System. Diese Eigenschaft zeigt sich beispielsweise bei einer instabilen Verformung der

Probe. Die Messdaten können mit einer maximalen Datenrate von 500 Hz aufgenommen werden.

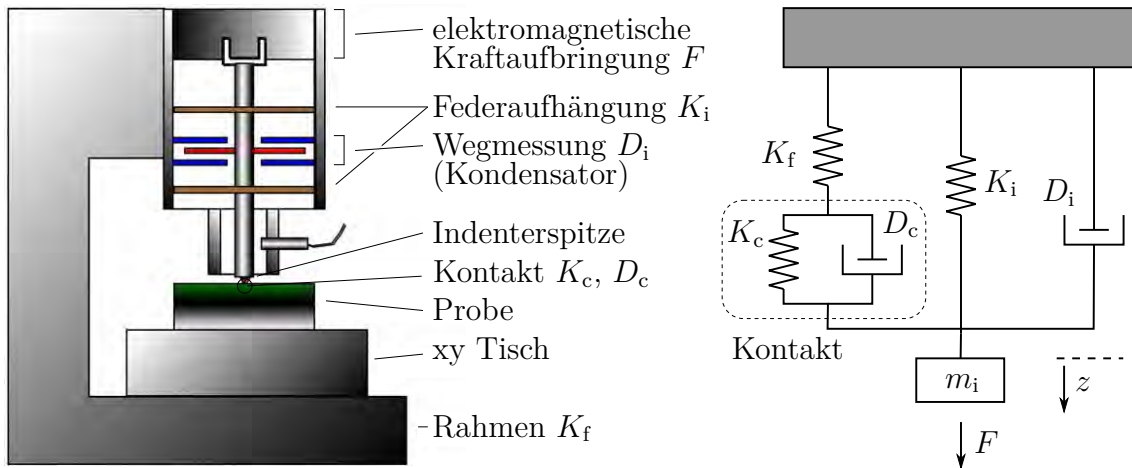


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des verwendeten Nanoindenters (links) aus der Herstelleranleitung und leicht modifiziert [118], sowie das Ersatzschaltbild für das dynamische Testen mit der Continuous Stiffness Methode (CSM, rechts) nach Hay et al. [119]

Die Federsteifigkeiten des Indenters sind bekannt und können bei frei hängendem Indenter und mithilfe einer Probe, deren mechanische Eigenschaften exakt bekannt sind, kalibriert bzw. gemessen werden. Die Rahmensteifigkeit beträgt  $K_f \approx 8,8 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-1}$ , die Steifigkeit der Aufhängung parallel zur Indenterbewegung beträgt  $K_i \approx 100 \text{ N m}^{-1}$ .

Der Prüfkörper, auch als Indenterspitze bezeichnet, ist idealerweise aus Diamant gefertigt und kann mit wenig Aufwand ausgetauscht werden.

Zusätzlich ist es mit diesem Gerät möglich, den Indenter während des Kontakts mit einer Probe zum Schwingen zu bringen. Diese Schwingung entspricht der gedämpften Schwingung eines harmonischen Oszillators und kann entsprechend des Ersatzschaltbildes in Abbildung 3.1 berechnet werden. Es kann dazu genutzt werden, zu jedem Zeitpunkt mechanische Größen wie elastischer Modul oder Härte zu berechnen. Vom Hersteller wird diese Methode als Continuous Stiffness Measurement (CSM) bezeichnet.

### 3.1.2. Elektrochemische Zelle

Die zentrale Methode dieser Arbeit beruht auf einem in-situ Aufbau einer elektrochemischen Zelle im Nanoindenter. Dieser Aufbau wurde eigens für diese Arbeit angefertigt und muss einigen Anforderungen genügen, welche in diesem Abschnitt kurz vorgestellt

werden. Zusätzlich wird die Umsetzung schematisch erklärt. Die Details der exakten Konstruktion, welche neben dem wissenschaftlichen Teil einen bedeutenden Teil dieser Arbeit eingenommen haben, können im Anhang dieser Arbeit in den Kapiteln A und B eingesehen werden. Ein ähnlicher und etwas einfacherer Aufbau für ein anderes Nanoindentersystem ist bereits aus der Literatur bekannt [120–123]. Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau wurde mit der Unterstützung von Afrooz Barnoush für das MTS G200 XP System entwickelt.

In der elektrochemischen Zelle sollte die Probenoberfläche vom Elektrolyten komplett bedeckt, der Elektrolyt flüssig und durchsichtig sein und die Probe muss von oben mit der Indenterspitze erreicht werden können. Zudem darf es zu keiner chemischen Reaktion zwischen Indenterspitze und dem Elektrolyten kommen. Damit eine makroskopisch einfache Handhabung, wie z.B. ein einfaches Befüllen der Zelle mit einer Pipette gewährleistet ist, beträgt der Flüssigkeitsstand in der Zelle in der Regel zudem einige mm und ist damit deutlich höher als die maximale Bewegungsstrecke des Indenters (ca. 1 mm). Es stellen sich damit einige kritische Anforderungen an den Aufbau einer elektrochemischen Zelle in diesem Indenter, welche im Detail im Kapitel A im Anhang dieser Arbeit zu finden sind.

Die schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Die Probe ist vollständig vom Elektrolyten bedeckt und kann von oben mit einer speziell verlängerten Indenterspitze erreicht werden. Als Referenz- und Gegenelektrode wird metallisches Lithium verwendet. Durch die spezielle Konstruktion der Zelle können zudem verschiedene Proben verwendet und einfach getauscht werden. Aufgrund der übersichtlichen Darstellung in der Abbildung wird dies nicht ganz klar. Eine detaillierte und maßstabgetreue Darstellung der konstruierten Zellen kann in Abbildung A.17 gefunden werden. Es können sowohl Anoden- als auch Kathodenmaterialien getestet werden. Als Elektrolyt wird eine Mischung aus PC + 1M LiClO<sub>4</sub> + 10 gew% VC verwendet. Die Atmosphäre ist stark getrocknete Luft. Die Trocknung findet über Laborluftentfeuchtung und die überdimensionierte Platzierung von Silica Gel Trockenperlen im geschlossenen Gehäuse des Nanoindenters statt. Eine quantitative Bestimmung der Luftfeuchtigkeit wird nicht durchgeführt.

Durch den speziellen Aufbau, welcher für den Betrieb der elektrochemischen Zelle im Nanoindenter nötig ist, hat sich die Steifigkeit des Indenterrahmens von  $K_f = 8,8 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-1}$  auf  $K_f = 1,5 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-1}$  verringert. Dies stellt keine Beeinträchtigung für das mechanische Testen dar, muss aber bei der Auswertung der Daten berücksichtigt werden. Unter Umständen und in Abhängigkeit der Kontaktgeometrie kann jedoch die maximal verwendbare Kraft reduziert sein, da es nicht ratsam ist bei Kon-

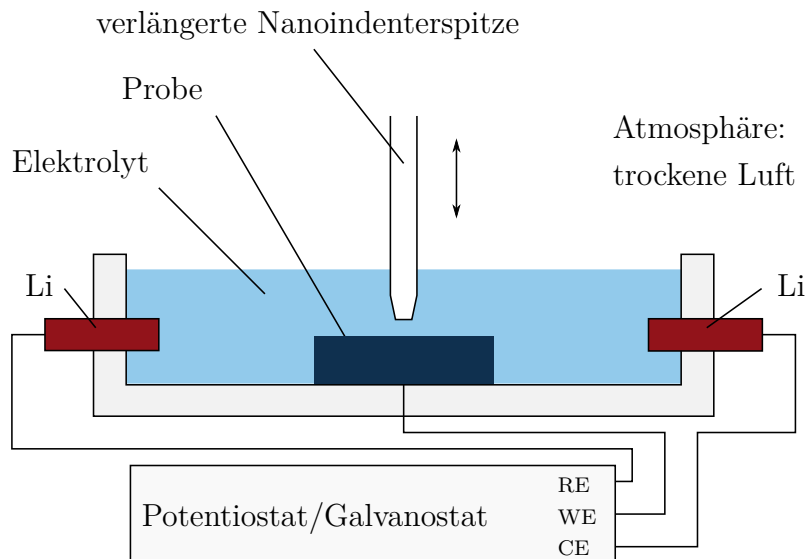


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle für den Nanoindenter im Querschnitt, RE-Referenzelektrode, WE-Arbeitslektrode, CE-Gegenelektrode

taktsteifigkeiten zu messen bei denen  $K_c > \frac{K_f}{10}$  gilt. Eine ausführliche Behandlung der Quantifizierung der elektrochemischen Zelle inklusive der Kalibrierung der Rahmensteifigkeit des Aufbaus und der Bestimmung der Kontaktflächenfunktion der verwendeten Spitzen kann in Kapitel B im Anhang dieser Arbeit gefunden werden.

Im Vergleich zum herkömmlichen Messaufbau im Nanoindenter ohne elektrochemische Zelle konnte mit Ausnahme der reduzierten Rahmensteifigkeit keine weitere Einschränkung festgestellt werden. Sämtliche Methoden, wie z.B. die CSM-Methode können weiterhin verwendet werden und der Spitzenwechsel ist ebenfalls einfach möglich. Auch die Benutzerfreundlichkeit wurde nicht verringert.

### 3.1.3. Potentiostat

Für die elektrochemische Kontrolle wurde ein Potentiostat/Galvanostat vom Typ Ivium CompactStat verwendet. Die Steuerung erfolgte am PC mit der mitgelieferten Software. Der maximale Strom beträgt  $\pm 5$  A und es können verschiedene Messbereiche gewählt werden, deren Maximalstrom von 10 A bis 1 pA in Zehnerpotenzen gestaffelt ist. Die maximale Genauigkeit beträgt 0,2 % des gewählten Maximalstroms. Die maximale Spannung beträgt  $\pm 10$  V bei einer Auflösung von 0,33 mV. Die Zeitaufösung des Geräts beträgt 10  $\mu$ s. Es können Spannungsrampen im Bereich von  $1 \mu\text{V s}^{-1}$  -  $10\,000 \text{ V s}^{-1}$  gefahren werden. Die Eingangsimpedanz des Elektrometers beträgt  $> 1000 \text{ G}\Omega$  bei einem Eingangstrom  $< 10 \text{ pA}$ . Weiterführende Details zu den Spezifikationen können

dem Handbuch des Geräts entnommen werden.

### 3.1.4. Rasterelektronenmikroskop (REM)

In dieser Arbeit wurden zwei Rasterelektronenmikroskope für die Charakterisierung der Proben verwendet. Ein reines REM vom Typ FEI Nova Nano SEM 650 und ein Kombinationsgerät aus REM und Ionenstrahlmikroskop (FIB) vom Typ FEI Nova 600 Nanolab. Beide Geräte verfügen über eine Feldemissionsquelle und können bei Beschleunigungsspannungen zwischen 500 V und 30 kV betrieben werden.

Für die Bildgebung wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gerastert. Die rückgestreuten und aus der Probe herausgeschlagenen Elektronen können mit verschiedenen Detektoren registriert und für die Bildgebung verwendet werden. Je nach Detektortyp können unterschiedliche topografische, kristalline oder chemische Kontraste erzeugt werden. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich die aus der Probe stammenden und energieärmeren Sekundärelektronen für die Abbildung verwendet, da mit ihnen der beste topografische Kontrast erzeugt werden kann. Hochenergetische Rückstreuelektronen wurden für die Abbildungen nicht verwendet.

Im Gerät FEI Nova Nano SEM 650 ist zusätzlich noch ein Detektor für die Diffraktometrie von rückgestreuten Elektronen (EBSD<sup>1</sup>) der Firma Oxford verbaut. Damit ist es möglich die kristallografische Orientierung einer Probe zu bestimmen.

### 3.1.5. Ionenstrahlmikroskop (FIB)

Im Kombinationsgerät FEI Nova 600 Nanolab befindet sich neben einer Elektronenquelle auch eine Gallium-Ionenquelle, welche neben der Abbildung auch zur Manipulation der Probenoberfläche genutzt werden kann. Der Ga<sup>+</sup>-Ionenstrahl wird im Ionenstrahlmikroskop (FIB<sup>2</sup>), ähnlich wie im REM, fokussiert und über die Probe gerastert. Durch die hohe Masse der Ionen kommt es neben der Elektronenemission auch zum Materialabtrag an der Probe. Dieser Sputterprozess kann durch gezieltes Rastern und Anpassung der Ionenenergie zur Strukturierung der Probe auf der nm-Skala genutzt werden. Die Beschleunigungsspannung der Ionen kann frei gewählt werden, wobei in dieser Arbeit hauptsächlich mit einer Spannung von 30 kV und Ionenströmen zwischen 10 pA und 20 nA gearbeitet wurde.

Das FIB wurde für die Präparation von zylindrischen Säulen auf der Probenoberfläche, die Herstellung von Probenquerschnitten und die Herstellung von dünnen

---

<sup>1</sup>engl.: electron backscatter diffraction

<sup>2</sup>engl.: focused ion beam

Lamellen für die Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) verwendet. Sämtliche TEM-Lamellen wurden von Volker Radisch hergestellt.

Allerdings ist mit der Strukturierung durch das FIB immer auch eine Schädigung des Probenmaterials verbunden. So kann der hochenergetische  $\text{Ga}^+$ -Strahl zur Amorphisierung von kristallinen Oberflächen, zur Erzeugung von Punkt- oder Liniendefekten oder sogar zu Phasentransformationen führen [124]. Auch Verunreinigungen der behandelten Bereiche mit Ga, O oder C wurden festgestellt. Diese Tatsachen müssen bei der Auswahl des FIB als Präparationswerkzeug und der späteren Probenanalyse berücksichtigt werden.

Zusätzlich sind in dem Gerät noch ein Gasinjektionssystem und ein Mikromanipulator integriert. Mit dem Gasinjektionssystem kann durch die Zersetzung einer gasförmigen organischen Verbindung mit dem Elektronen- oder Ionenstrahl Platin auf der Probe abgeschieden werden. Es dient in erster Linie als Klebstoff bei der Präparation von TEM-Lamellen.

### **3.1.6. Transmissionselektronenmikroskop (TEM)**

Aus ausgewählten Proben wurden mit dem FIB dünne Lamellen hergestellt, um sie mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) weiter analysieren zu können. Die verwendeten Geräte sind vom Typ FEI Titan ETEM G2, Philips CM30 und Philips CM12. Das Gerät der Firma FEI besitzt eine Feldemissionskathode und kann bei Beschleunigungsspannungen bis 300 kV betrieben werden. Beide Geräte der Firma Philips besitzen eine  $\text{LaB}_6$ -Kathode. Das CM30 hat eine maximale Beschleunigungsspannung von ebenfalls 300 kV, das CM12 eine von 120 kV.

Ein TEM ist ein sehr vielseitig einsetzbares Gerät. In dieser Arbeit wurde die Analyse der Proben allerdings auf die post-mortem Untersuchung der Gefügestruktur und der Defektstruktur von Siliziumproben beschränkt. Die Bedienung der TEM wurde für jede Probe von Burkhard Roos oder Vladimir Roddatis übernommen. Zusätzlich konnte Lukas Diekmeyer sehr erfolgreich seine Bachelorarbeit zu dem Thema „Mikrostrukturuntersuchung von lithiiertem Silicium“ erstellen [125].

### **3.1.7. Glovebox**

Um die Reaktion zwischen Lithium und der Luftfeuchtigkeit zu unterdrücken werden sämtliche Chemikalien, wie der Elektrolyt und die Lithiumelektroden in einer Glovebox mit Argonatmosphäre gelagert und vorbehandelt. Die Glovebox ist zur Atmosphärenentfeuchtung mit Silica Gel Trockenperlen mit Farbindikator gefüllt. Eine quanti-



tative Überwachung der Atmosphärenfeuchtigkeit ist nicht vorhanden.

## 3.2. Methoden und Probenpräparation

### 3.2.1. Nanoindentierung

Für die Nanoindentierungsversuche wird eine Spitze mit Berkovichgeometrie verwendet. Es handelt sich dabei um eine dreiseitige Pyramide mit einem halben Öffnungswinkel von  $65,35^\circ$ . Der Winkel wird zwischen Pyramidenachse und einer der Pyramidenflächen gemessen. Der komplette eingeschlossene Winkel beträgt  $142,3^\circ$ . Ein typischer Testverlauf, wie er in Abbildung 3.3 dargestellt ist, besteht aus einem Annäherungssegment für eine präzise Bestimmung der Oberfläche (in der Abbildung nicht dargestellt), einem Belastungssegment, einem Haltesegment, einem Entlastungssegment und einer thermischen Driftmessung mit anschließendem Rückzug des Indenters. Der Zeitpunkt des Oberflächenkontakt wird durch eine Änderung des Steifigkeitssignals gegenüber dem freihängenden Zustand erfasst. Kraft- und Auslenkungswerte des Indentierungstests werden relativ zu den entsprechenden Werten des Zeitpunkts des Oberflächenkontakts berechnet. Es ist auch möglich den exakten Zeitpunkt des Oberflächenkontakts nach erfolgter Indentierung neu anzupassen. Die erhaltenen Kraftwerte müssen zusätzlich noch eine Korrektur der Steifigkeit des Aufhängesystems erfahren. Die Auslenkungswerte werden um die Nachgiebigkeit des Rahmens und den thermischen Drift korrigiert. Der thermische Drift wird im letzten Segment des Testverlaufs bestimmt und wird wie die Steifigkeiten der Indenteraufhängung und des Rahmens für den gesamten Test als konstant angenommen. Der thermische Drift wird üblicherweise bei einer Kontaktkraft aufgenommen, welche ca. 10 % der Maximalkraft im Test entspricht. Typische Werte haben eine Größe  $< 0,1 \text{ nm s}^{-1}$ .

#### Auswertung der Messdaten nach dem Modell von Oliver und Pharr

Die Auswertung der erhaltenen Kraft-Weg Kurven kann nach dem „Oliver und Pharr Modell“ erfolgen [2]. Es wird angenommen, dass die Materialverformung isotrop ist und während des Indentervorschubs rein elastisch oder elastisch-plastisch und während des Indenterrückzugs rein elastisch ist. Die Kraft-Weg Kurve (vgl. Abbildung 3.3) kann im Rückzugssegment und bei hohen Kräften mit

$$F = B (h - h_f)^m \quad (3.1)$$

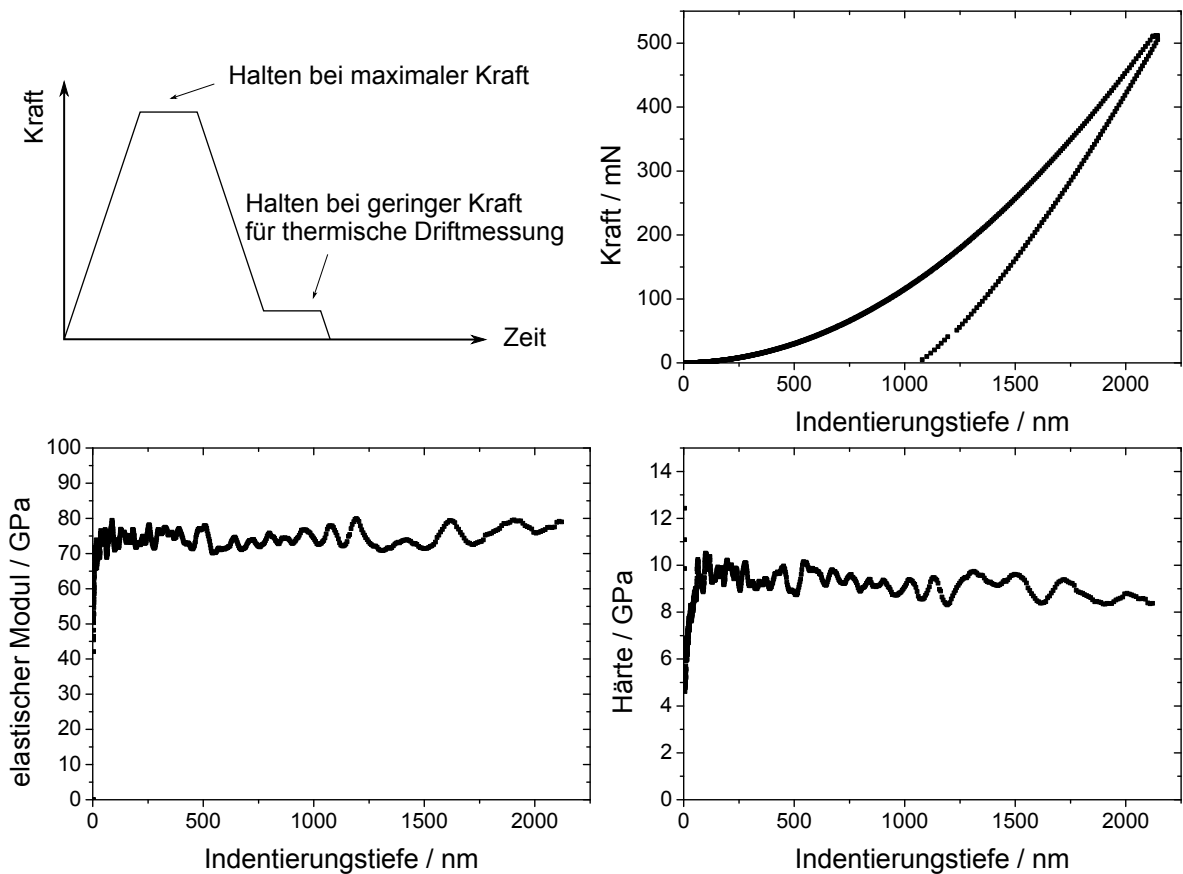


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Kraftkontrolle bei der Nanoindentierung oder beim Mikrodruckversuch (links oben) und resultierende exemplarische Kraft-Weg Kurve eines Nanoindents (rechts oben) sowie mit der CSM Methode bestimmter elastischer Modul (links unten) und Härte (rechts unten)

beschrieben werden. Bei maximaler Kraft kann die Steifigkeit des Kontakts über

$$S = \frac{dF}{dh} = Bm (h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (3.2)$$

berechnet werden. Die Parameter  $B$  und  $m$  werden über einen Fit der Messdaten bestimmt. Die Härte bei maximaler Kraft beträgt

$$H = \frac{F_{\max}}{A(h_c)}, \quad (3.3)$$

wobei die Kontaktfläche  $A$  zwischen Indenter und Probe eine Funktion der Kontakttiefe  $h_c$  ist. Nach dem Modell gilt:

$$h_c = h - 0,75 \frac{F}{S} \quad (3.4)$$

und für die Kontaktfläche eines Berkovichindenters gilt:

$$A = Ch_c^2 + Dh_c, \quad (3.5)$$

wobei die Konstante  $C$  den Öffnungswinkel der Pyramide beschreibt und im idealen Fall  $C = 24,56$  gilt. Die Konstante  $D$  berücksichtigt die Rundung der Pyramidenspitze. Beide Konstanten können durch die Indentierung eines Referenzmaterials, dessen mechanische Parameter exakt bekannt sind, bestimmt werden.

Der reduzierte elastische Modul aus Indenter und Probe kann aus der Kontaktsteifigkeit berechnet werden und beträgt nach Sneddon [126]

$$Y_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}. \quad (3.6)$$

Sind Poissonzahlen von Probe und Indenter und elastischer Modul des Indenters bekannt, so lässt sich auch der elastische Modul der Probe berechnen [127]

$$Y = (1 - \nu^2) \left( \frac{1}{Y_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{Y_i} \right)^{-1}. \quad (3.7)$$

Für Diamant gilt  $\nu_i = 0,07$  und  $Y_i = 1141$  GPa.

### Auswertung der Messdaten mit der CSM Methode

Mit dem Modell von Oliver und Pharr ist es lediglich möglich, Härte und elastischen Modul bei der maximalen Indentierungstiefe der Probe zu bestimmen. Eine Möglich-

keit, welche die Bestimmung von elastischem Modul und Härte zu jedem Zeitpunkt des Tests insbesondere während der Indentervorschubs erlaubt, ist die CSM Methode. Dafür wird dem Indenter durch eine dem Vorschub überlagerte oszillatorische Kraft  $F(t) = F_0 e^{i\omega t}$  eine Schwingung  $z(t) = z_0 e^{i\omega t - \phi}$  mit der Phasenverschiebung  $\phi$  aufgezwungen. Das Ersatzschaltbild dieser harmonischen, gedämpften Schwingung ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Federelemente berücksichtigen den Rahmen des Indenters  $K_f$ , die Aufhängung des Indenters  $K_i$  und den elastischen Kontakt zwischen Probe und Indenter  $K_c$ . Eine Dämpfung wird durch die Wegmessung im Kondensatorsystem  $D_i$  und durch den Kontakt zwischen Probe und Indenter  $D_c$  hervorgerufen. Die Lösung dieser Schwingung wird unter anderem von Hay et al. beschrieben [119]. Die Kontaktsteifigkeit zwischen Probe und Indenter berechnet sich aus

$$K_c = \frac{K_f \left( \frac{F_0}{z_0} \cos \phi - \frac{F_0}{z_0} \cos \phi \Big|_{\text{kontaktfrei}} \right)}{K_f - \left( \frac{F_0}{z_0} \cos \phi - \frac{F_0}{z_0} \cos \phi \Big|_{\text{kontaktfrei}} \right)}. \quad (3.8)$$

Gilt nun  $K_f \gg \left( \frac{F_0}{z_0} \cos \phi - \frac{F_0}{z_0} \cos \phi \Big|_{\text{kontaktfrei}} \right)$ , so reduziert sich der Ausdruck zu

$$K_c = \frac{F_0}{z_0} \cos \phi - \frac{F_0}{z_0} \cos \phi \Big|_{\text{kontaktfrei}}. \quad (3.9)$$

Entsprechend gilt für die Dämpfung des Kontakts

$$D_c = \frac{F_0}{z_0} \sin \phi - \frac{F_0}{z_0} \sin \phi \Big|_{\text{kontaktfrei}}. \quad (3.10)$$

Interessanterweise hängen beide Größen weder von der Schwungmasse des Indenters  $m_i$ , noch von der Aufhängesteifigkeit  $K_i$  und der Indenterdämpfung  $D_i$  ab.

Ist die Kontaktsteifigkeit durch die Messung von Kraft- und Wegamplituden und Phasenverschiebung berechnet, so können Härte und elastischer Modul wie im Modell von Oliver und Pharr über die Gleichungen 3.3, 3.6 und 3.7 berechnet werden. Dazu muss lediglich die statische Kontaktsteifigkeit  $S$  durch die mit der CSM Methode bestimmten, dynamischen Steifigkeit  $K_c$  ersetzt werden:

$$h_c = h - 0,75 \frac{F}{K_c} \quad (3.11)$$

und

$$Y_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{K_c}{\sqrt{A}}. \quad (3.12)$$

In der Regel werden Frequenz und Wegamplitude der Schwingung vom Benutzer vorgegeben. Typische Werte betragen  $\omega = 45$  Hz und  $z_0 = 1$  nm. Die Phasenverschiebung bei kontaktfrei schwingendem Indenter liegt bei  $\phi|_{\text{kontaktfrei}} \approx 150^\circ$  und reduziert sich im Kontakt auf  $\phi \approx 5^\circ$ .

### 3.2.2. Mikrodruckversuche

Neben der Nanoindentierung sollen mit dem Nanoindenter auch Mikrodruckversuche durchgeführt werden. Dafür werden mit dem Ionenstrahl des FIB kleine Säulen an der Probenoberfläche präpariert. Aufgrund der verschiedenen untersuchten Materialien wird die Präparation in einem extra Abschnitt behandelt werden. Wird ein flacher Stempel als Indenterspitze verwendet, kann an der Säule und mit der Annahme einer perfekten Zylindergeometrie und der Annahme eines uniaxialen Spannungszustandes ein einfacher Druckversuch an einem Zylinder durchgeführt werden. Vor dem mechanischen Testen werden die Säulen im REM unter einem Kippwinkel von  $40^\circ$  oder  $52^\circ$  vermessen und Höhe  $h$  und Durchmesser auf halber Höhe  $d_{\text{mitte}}$  und am Säulenfuß  $d_{\text{unten}}$  bestimmt.

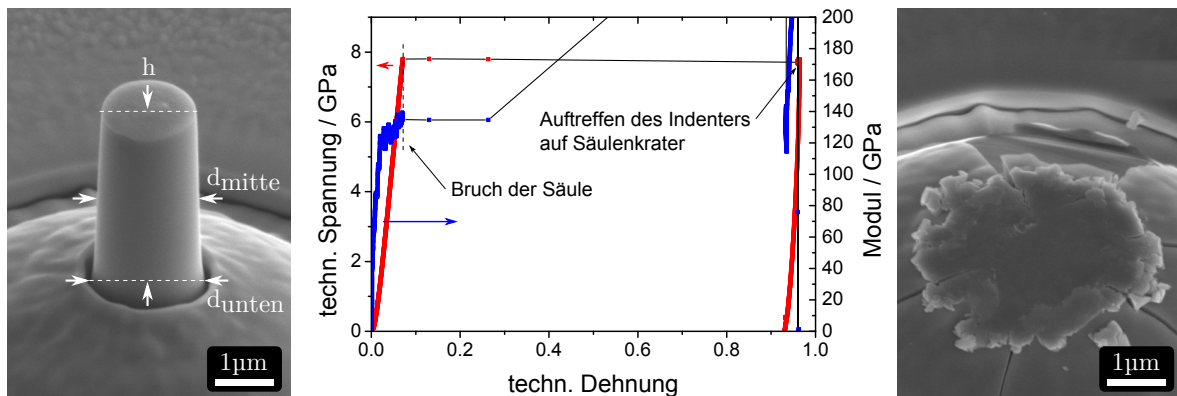


Abbildung 3.4.: REM Aufnahmen einer mit dem FIB präpartierten Siliziumsäule vor (links) und nach (rechts) dem Mikrodruckversuch und das technische Spannungs-Dehnungs Diagramm (mitte, Spannung in rot, elastischer Modul in blau) unter Verwendung der CSM-Methode und Anwendung der Sneddon-Korrektur aus Gleichung 3.15

Der Indentervorschub und -rückzug wird analog zu dem in Abbildung 3.3 dargestellten Verlauf durchgeführt. Aus den gemessenen Kraft-Weg Kurven werden techni-

sche Spannung und Dehnung gemäß

$$\sigma = \frac{4F}{\pi d_{\text{mitte}}^2} \quad (3.13)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h} \quad (3.14)$$

berechnet. Da neben der Säulenverformung auch die Nachgiebigkeit des Untergrunds  $U$  gemessen wird, werden die Auslenkungswerte mit der Korrektur nach Sneddon bereinigt [4, 126]. Für die wahre Verformung der Säule gilt demnach

$$\Delta h_{\text{Sneddon}} = \Delta h - \frac{(1 - \nu_U^2) F}{Y_U d_{\text{unten}}} \quad (3.15)$$

und

$$\varepsilon = \frac{\Delta h_{\text{Sneddon}}}{h}. \quad (3.16)$$

Zusätzlich kann auch die CSM Methode bei Mikrodruckversuchen verwendet werden und aus der gemessenen Kontaktsteifigkeit der reduzierte elastische Modul mit

$$Y_r = K_c \frac{\pi d_{\text{mitte}}^2}{4h} \quad (3.17)$$

berechnet werden. Der elastische Modul wird dann ebenfalls mit Gleichung 3.7 berechnet.

Abbildung 3.4 zeigt exemplarisch einen Mikrodruckversuch an Silizium unter Verwendung der CSM Methode und REM Aufnahmen der Säule vor und nach dem Test. Es ist zu erkennen, dass bis zum Erreichen einer Bruchspannung ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung vorliegt und die Steigung  $Y = 128 \text{ GPa}$  beträgt. Die Auswertung des CSM Signals im selben Dehnungsbereich zeigt einen elastischen Modul von  $Y = 129 \text{ GPa}$ . Beide Messmethoden liefern damit denselben elastischen Modul. An diesem Beispiel ist gleichzeitig die Charakteristik eines kraftkontrollierten Testsystems zu erkennen. Nach Erreichen der Bruchspannung, d.h. bei instabiler Verformung und Kontaktverlust, bewegt sich der Indenter bei vermeintlich konstanter Kraft bzw. Spannung sehr schnell in Richtung des Säulenkraters. Erst bei Kontakt mit dem Säulenkrater und deutlichem Überschreiten des Kriteriums für den Indenterrückzug, welches bei einer Säulendehnung von 25 % gesetzt wurde, wird die Kraft wieder reduziert. Bei einem wegkontrollierten Testsystem würde die Kraft bei Kontaktverlust sofort auf null abfallen und der Indenter in seiner Position verharren

bzw. der kontrollierte Vorschub weiter ausgeführt.

### 3.2.3. Materialparameter und -herkunft

#### Silizium

Die verwendeten Siliziumproben stammen aus einem einkristallinen Wafer mit Phosphor Dotierung (n-Typ) und besitzen eine polierte Oberfläche, welche parallel zu einer (111)-Ebene orientiert ist. Der spezifische Widerstand wird mit  $\rho < 0,1 \Omega \text{ cm}$  angegeben und die Dicke ist  $525 \mu\text{m}$ . Die Proben wurden von der CrysTec GmbH, Deutschland bezogen. Laut Herstellermitteilung wurde der Kristall mit dem Czochralski-Verfahren hergestellt.

#### HOPG

Es wurden zwei verschiedene HOPG Proben typen von unterschiedlichen Herstellern mit unterschiedlichen Spezifikationen bezogen. Die Dichte beider Typen beträgt  $2,27 \text{ g cm}^{-3}$ . Die c-Achse des Kristalls ist in etwa parallel zur Oberflächennormalen.

Probentyp A stammt von der Firma Mateck GmbH, Deutschland und wird mit Güteklasse ZYH klassifiziert. Die Mosaik Streuung<sup>3</sup> wird mit  $(3,5 \pm 1,5)^\circ$  angegeben. Die Probe besitzt die Abmessungen  $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ .

Probentyp B stammt von der Firma SPI Supplies, USA und wird mit der Güteklasse SPI-1 Grade klassifiziert. Die Mosaik Streuung wird mit  $(0,4 \pm 0,1)^\circ$  angegeben. Die Proben haben eine runde Form mit 3 mm Durchmesser und haben laut Hersteller eine Dicke von  $10\text{-}40 \mu\text{m}$ . Die durchschnittliche Korngröße dieser Güteklasse wird mit  $3\text{-}10 \text{ nm}$  angegeben.

#### Glassy Carbon

Es wurden drei verschiedene Glassy Carbon Proben typen desselben Herstellers HTW Werkstoffe, Deutschland bezogen. Alle Proben haben eine polierte Oberfläche und Abmessungen von  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ .

Probentyp A wurde im März 2014 bestellt und erhalten und trägt den Handelsnamen Sigradur G. Laut Hersteller besitzt das Material eine Dichte von  $1,42 \text{ g cm}^{-3}$ , einen elastischen Modul  $Y = 35 \text{ GPa}$ , eine Druckfestigkeit<sup>4</sup>  $\sigma = 480 \text{ MPa}$  und eine spezifische Leitfähigkeit von  $\rho = 45 \Omega \mu\text{m}$ .

---

<sup>3</sup>engl.: mosaic spread

<sup>4</sup>gemessen im 4-Punkt Biegeversuch

Probentyp B trägt ebenfalls den Handelsnamen Sigradur G, wurde allerdings im Mai 2013 bestellt und erhalten. Der Hersteller gibt keine Änderung der physikalischen Eigenschaften an.

Probentyp C wurde im Mai 2013 bestellt und erhalten und trägt den Handelsnamen Sigradur K. Im Vergleich zu Probentyp A und B besitzt dieses Material eine etwas höhere Dichte  $1,54 \text{ g cm}^{-3}$ , eine höhere Druckfestigkeit<sup>5</sup>  $\sigma = 580 \text{ MPa}$  und eine höhere spezifische Leitfähigkeit von  $\rho = 50 \Omega \mu\text{m}$  bei unverändertem elastischen Modul.

### Aluminium

Die verwendeten Aluminiumproben stammen aus einem Rundstab, welcher von der Firma Mateck GmbH, Deutschland bezogen wurde. Die Reinheit wird vom Hersteller mit 99,9999% angegeben.

### Lithium

Reines Lithium wurde in Form eines Drahtes mit einem Durchmesser von 3,2 mm von Alfa Aesar EUROPE, Deutschland bezogen. Die Lieferung und Lagerung erfolgte ausschließlich unter Ar-Schutzgasatmosphäre und nicht in Öl.

### Elektrolyt

Der Elektrolyt besteht aus dem Lösungsmittel Propylencarbonat (PC), dem Leitsalz Lithiumperchlorat ( $\text{LiClO}_4$ ) und dem Zusatz Vinylencarbonat (VC). PC und VC wurden von Sigma Aldrich, Deutschland bezogen.  $\text{LiClO}_4$  stammt von einem GEENI-Partnerprojekt der Universität Clausthal der Arbeitsgruppe um Prof. Kunz. Der Hersteller gibt den Wassergehalt des PC mit  $< 0,002\%$  und die Reinheit mit  $99,7\%$  an. Die Reinheit des VC wird mit  $97\%$  angegeben und das Material enthält  $< 2\%$  BHT als Stabilisator.

Die Lagerung und Mischung sämtlicher Substanzen fand ausschließlich in Argonatmosphäre in einer Glovebox statt.

Die Leitsalzkonzentration des gemischten Elektrolyten beträgt ca. 1 M und der Massenanteil des VC an der Lösung beträgt ca. 10%.

### 3.2.4. Probenpräparation

In diesem Abschnitt wird die Oberflächenbehandlung einiger Proben für das mechanische Testen, nicht aber die Befestigung auf einem Probenhalter oder Ähnliches er-

---

<sup>5</sup>gemessen im 4-Punkt Biegeversuch



läutert. Eine Übersicht der Konstruktion der Probenhalter findet sich in Kapitel A im Anhang dieser Arbeit.

### **Silizium**

Sämtliche Proben wurden durch Einritzen der Oberfläche eines größeren polierten Waferstücks und Brechen auf Abmessungen von etwa  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  gebracht. Auf der nicht polierten Rückseite der Stücke wurde eine leicht oberhalb der Raumtemperatur flüssige GaAl-Legierung für eine ohmsche Kontaktierung aufgebracht. Die ohmsche Charakteristik des elektrischen Kontakts wurde experimentell bestätigt.

Für Mikrodruckversuche wurde die polierte Oberfläche noch mit einer dünnen Goldschicht thermisch besputtert. Denn für die exakte Positionierung des Indenters auf einer Säule ist ein plastischer Eindruck auf der Probenoberfläche nötig, der mit dem Lichtmikroskop des Nanoindenters aufgelöst werden kann. Mit dem flachen Diamantstempel ist es nicht möglich eine plastische Verformung an der Siliziumoberfläche zu erzeugen. Sofort nach dem Sputterprozess wurde die Schicht lokal durch Abstreichen wieder entfernt und die Säulen mit einem Abstand von ungefähr  $100 \mu\text{m}$  zur Filmkante präpariert.

Für Nanoindentierungsversuche ist eine präzise Positionierung des Indenters nicht wichtig und es wurde auf eine Oberflächenbehandlung verzichtet.

### **HOPG**

Die HOPG Proben des Probenotyps A wurden, falls nötig, mit einem Skalpell auf eine laterale Abmessung von maximal  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  gebracht. Eine Oberflächenbehandlung fand nicht statt.

### **Glassy Carbon**

Da die Glassy Carbon Proben bereits mit einer Abmessung von  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  und einer polierten Oberfläche gekauft wurden, fand keine weitere Probenpräparation statt.

### **Aluminium**

Aus dem Rundstab wurden die einzelnen Proben mit einer Dicke von ca.  $1 \text{ mm}$  gesägt und anschließend die zu testende Seite mechanisch geschliffen und poliert. Eine thermische Behandlung fand nicht statt.

### 3.2.5. Präparation der Mikrodruckversuche

Die Säulen der Mikrodruckversuche wurden mit dem FIB aus einer glatten Probenoberfläche präpariert. Der Sputterprozess gliederte sich in drei Schritte bei konstanter Beschleunigungsspannung von 30 kV. Zuerst wurde mit hohem Ionenstrom und mehrmaligem Abrastern derselben Stelle (multi pass) bei niedriger Sputterintensität pro Rasterpunkt grob ein einheitliches Tiefenprofil erzeugt. Es wurde ein kreisrundes Rasterpattern mit dem Durchmesser  $d_a$  und mit einer runden Aussparung in der Mitte verwendet. Die Aussparung hat den Durchmesser  $d_i$  und bildete die spätere Säule. Der zweite Schritt diente der groben Formgebung der Säule und der Einstellung des gewünschten Durchmessers. Ebenfalls wurde ein rundes Pattern mit runder mittlerer Aussparung verwendet, doch wurde dieses Mal jeder Rasterpunkt bei hoher Sputterintensität nur ein Mal angefahren (single pass). Der Ionenstrahl wurde dabei kreisförmig von außen nach innen geführt. Im letzten Schritt wurde der Säulenkonus bei niedrigem Ionenstrom und niedriger Sputterintensität entfernt. Es wurde prinzipiell derselbe Ablauf wie im vorherigen Schritt verwendet. Die verwendeten Parameter der Säulenpräparation für Silizium, HOPG und Glassy Carbon finden sich in den folgenden Tabellen 3.1 bis 3.4.

Si	Grob	Mittel	Fein
Strahlstrom / nA	20	3	0,05
$d_a$ / $\mu\text{m}$	50	11	2,3
$d_i$ / $\mu\text{m}$	10	2	1,75
single / multi pass	multi	single	single
$z_{\text{soll}}$ (Si) / $\mu\text{m}$	2,5	-	-
dwell time / ms	-	0,95	5
Gesamtdauer / min:s	26:12	0:54	1:34

Tabelle 3.1.: Parameter für die Si-Säulenherstellung am FIB

HOPG Probentyp A	Grob	Mittel	Fein
Strahlstrom / nA	20	3	0,3
$d_a$ / $\mu\text{m}$	40	8	3,5
$d_i$ / $\mu\text{m}$	8	3,5	3,15
single / multi pass	multi	single	single
$z_{\text{soll}}$ (Si) / $\mu\text{m}$	6	-	-
dwell time / ms	-	4	12
Gesamtdauer / h:min:s	0:40:08	0:01:39	0:02:44

Tabelle 3.2.: Parameter für die HOPG-Säulenherstellung am FIB für Probentyp A

<b>HOPG</b> Probentyp B	Grob	Mittel	Fein
Strahlstrom / nA	20	3	0,3
$d_a$ / $\mu\text{m}$	40	10	4,1
$d_i$ / $\mu\text{m}$	10	4	3,6
single / multi pass	multi	single	single
$z_{\text{soll}}$ (Si) / $\mu\text{m}$	10	-	-
dwell time / ms	-	6	6
Gesamtdauer / h:min:s	1:05:52	0:04:03	0:01:06

Tabelle 3.3.: Parameter für die HOPG-Säulenherstellung am FIB für Probentyp B

<b>Glassy Carbon</b>	Grob	Mittel	Fein
Strahlstrom / nA	20	3	0,3
$d_a$ / $\mu\text{m}$	40	7	2
$d_i$ / $\mu\text{m}$	7	2	1,75
single / multi pass	multi	single	single
$z_{\text{soll}}$ (Si) / $\mu\text{m}$	3,5	-	-
dwell time / ms	-	1,5	0,95
Gesamtdauer / min:s	23:51	0:32	0:10

Tabelle 3.4.: Parameter für die Glassy Carbon-Säulenherstellung am FIB

### 3.2.6. Elektrochemische Lithiierung

Die elektrochemische Lithiierung der Proben erfolgte stets nach demselben Prinzip unter Kontrolle der Zellspannung und Messung des Stroms. Eine Beladung unter Kontrolle des Stroms wurde nicht durchgeführt, da die elektrochemische Reaktion unterhalb des Indenters gewährleistet sein musste und bei Stromkontrolle nur ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen erzeugt worden wäre. Die Zellspannung wurde ausgehend vom Ruhewert nach Zusammenbau mit konstanter Rate in Richtung der Reaktionsspannung gefahren. Je nach Experiment wurde ein entsprechender Spannungsverlauf gefahren. Details finden sich in Abschnitt 3.4. Zusätzlich wurden auch elektrochemische Kontrollexperimente ohne die Kombination mit dem Nanoindenter durchgeführt. Vor dem Ausbau aus der Zelle wurde die Spannung wieder in die Nähe des Ruhewertes gebracht, um das Lithium aus dem Anodenmaterial entfernen. Dieser Zustand entspricht dem entladenen Zustand in einer Lithiumionen Batterie.

### 3.2.7. post-mortem: Probenanalysen in REM und TEM

Nach der mechanischen und elektrochemischen Untersuchung wurde jede Probe im Nachhinein im REM oder TEM weiter analysiert. Die Probenpräparation war für alle post-mortem Analysen zunächst identisch.

### Reinigung der Proben

Vor dem Ausbau aus der Zelle wurde das Lithium aus Anodenmaterialien elektrochemisch wieder entfernt. Anschließend wurden die Proben in Aceton gewaschen um grobe Verunreinigungen und Elektrolyt zu entfernen. Die Proben wurden anschließend einige Minuten in Wasser getaucht um die SEI Schicht und eventuell in den Proben verbliebenes Lithium aufzulösen. Würde dieser Schritt nicht durchgeführt werden, könnte die Luftfeuchtigkeit im Laufe der Zeit mit dem verbliebenen Lithium reagieren und die Reaktionsprodukte würden sich auf der Probenoberfläche niederschlagen und hätten die elektronenmikroskopische Untersuchung gestört. Zum Schluss wurde jede Probe mit Ethanol abgespült und an Luft getrocknet.

### TEM-Lamellen Präparation

TEM Lamellen wurden lediglich aus Siliziumproben präpariert. Damit das Material durchstrahlbar war, musste die Probendicke auf etwa 100 nm reduziert werden. Die TEM-Lamellen Präparation wurde von Volker Radisch mit dem FIB durchgeführt. Vor dem eigentlichen Erstellen der Lamelle wurde noch mit EBSD die Orientierung der Probe bestimmt, sodass die Kristallorientierung in der Lamelle bekannt war.

Die Herstellung einer Lamelle gliederte sich in mehrere Schritte. Zuerst wurde die gewünschte Probenstelle mit einer Pt-Schutzschicht aus dem Gasinjektionssystem versehen. Es wurde erst eine dünnere Schutzschicht (Dicke  $< 1 \mu\text{m}$ ) mit dem Elektronenstrahl abgeschieden, dann eine etwas dickere Schicht (Dicke  $> 1 \mu\text{m}$ ) mit dem Ionenstrahl. Anschließend wurde das Material neben dem geschützten Bereich stufenweise mit dem Ionenstrahl abgetragen bis eine Art Steg mit Pt-Schutzschicht stehen bleibt, welcher die spätere Lamelle darstellt. Dieser Steg wurde mithilfe einer weiteren Pt-Schicht an einem Mikromanipulator befestigt. Mit einem U-förmigen Schnitt mit dem Ionenstrahl wurde die Lamelle von der restlichen Probe abgetrennt und zum TEM Probenhalter transferiert und wiederum mit einer Pt-Schicht an diesem befestigt. Der Mikromanipulator wurde durch Abtrennen mit dem Ionenstrahl wieder entfernt. Durch eine schrittweise Verringerung des Ionenstroms wurde die Probe dann auf dem TEM Halter gedünnt. In einem finalen Schritt wurde die Lamelle noch bei geringem Ionenstrom, reduzierter Beschleunigungsspannung und unter einer Verkippung von  $5^\circ$  zwischen Lamelle und Ionenstrahl poliert, um die in den vorherigen Schritten erzeugte Materialschädigung der Oberfläche zu minimieren. Die Parameter der einzelnen Arbeitsschritte sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

Arbeitsschritt	Strahl	Strom / nA	Spannung / kV
Pt-Deposition (Schutzschicht)	$e^-$	6.3	5
Grobschnitt (Stufen)	$Ga^+$	0.3	30
U-Cut		5	
Pt-Deposition (Kontaktstelle)		1	
Dünnen		0.01	
		0.3	
Polieren		0.1	
	0.03		
		0.029	5

Tabelle 3.5.: Parameter der Siliziumlamellenpräparation

### 3.3. Neuentwicklung von Methoden

Die Integration einer elektrochemischen Zelle in einen Nanoindenter erlaubte die Entwicklung neuer Methoden. Insgesamt wurden drei Methoden neu entwickelt und in dieser Arbeit verwendet. In-situ Nanoindentierung und in-situ Mikrodruckversuche werden in Abschnitt 3.3.1 beschrieben. Die Methode des in-situ CSM Dilatometers wird in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. Schematische Darstellungen der drei neu entwickelten Methoden sind in Abbildung 3.5 gezeigt.

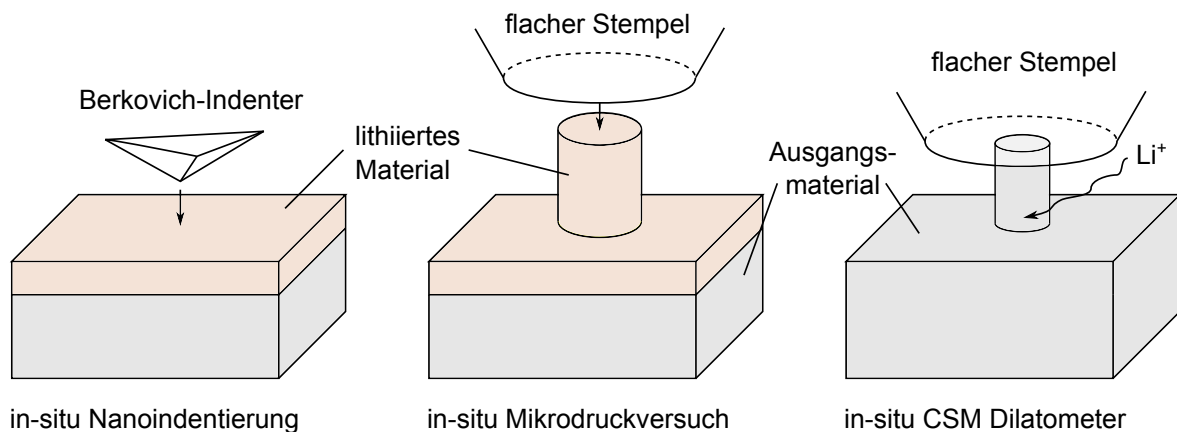


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der neu entwickelten in-situ Methoden: Nanoindentierung (links), Mikrodruckversuch (mitte) und CSM Dilatometer (rechts)

#### 3.3.1. in-situ: Nanoindentierung und Mikrodruckversuche

Die in-situ Nanoindentierung bzw. der in-situ Mikrodruckversuch ist eine Methodenkombination aus der elektrochemischen Beladung und dem mechanischen Testen mit

dem Nanoindenter. Sowohl Nanoindentierung, als auch Mikrodruckversuche sind mit dieser Methode durchführbar. Dafür wird über die elektrochemische Spannungskontrolle direkt in der Zelle eine gewünschte Phase erzeugt. Nach Erfüllen eines Kriteriums zum Abschluss der Reaktion wird der mechanische Test wie gewohnt gestartet. Im Vergleich zu einem ex-situ Aufbau ist kein zusätzlicher Proben transfer und das Entfernen des Elektrolyten nötig. Eventuelle chemische (Neben-) Reaktionen, z.B. mit der Atmosphäre oder Reinigungsmitteln, werden somit vermieden. Das Abschlusskriterium der elektrochemischen Reaktion wird entweder im Kontrollexperiment bestimmt oder kann auch in-situ während des laufenden Reaktionsfortschritts bestimmt werden. Der zeitliche Verlauf der Spannungskontrolle im Experiment ist schematisch in Abbildung 3.6 dargestellt und zeigt eine lineare Absenkung der Zellspannung auf eine konstante Haltezellspannung  $\hat{E}$ . Nach Überschreiten der Zeit  $t_{\text{start}}$  wird der mechanische Test gestartet. Nach erfolgter Testreihe und vor dem Ausbau wird das Lithium durch Erhöhung der Zellspannung aus der Probe entfernt. Kriterien für den Start der mechanischen Untersuchung können das Unterschreiten eines vorher festgelegten kritischen Stroms oder der Ablauf einer festgelegten Zeitspanne sein.

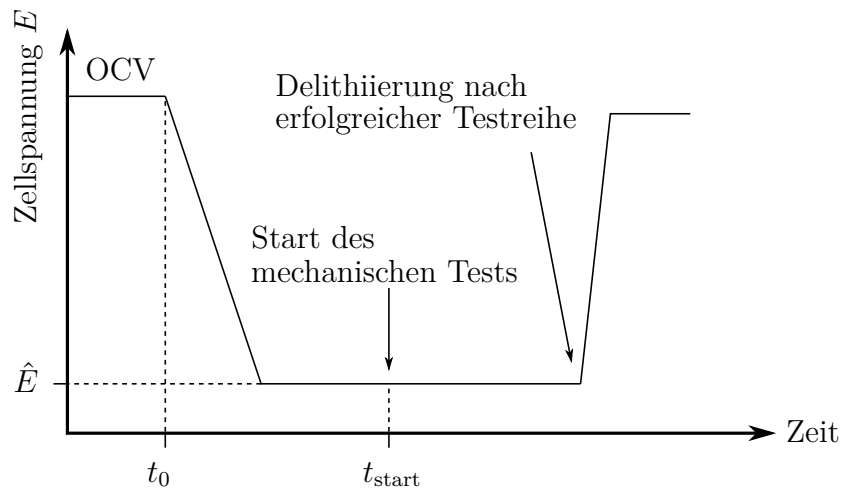


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Zellspannungskontrolle für die in-situ Nanoindentierung bzw. in-situ Mikrodruckversuche, die Delithiierung bezieht sich auf die Verwendung eines Anodenmaterials

### 3.3.2. in-situ: CSM Dilatometer

Der exklusive Aufbau einer elektrochemischen Zelle im Nanoindenter ermöglichte die Entwicklung einer völlig neuen Messmethode, welche im Folgenden vorgestellt werden

soll und als in-situ CSM Dilatometer bezeichnet wird. Die Methode beschreibt die Verwendung des Nanoindenters als eindimensionalen Dehnungsmesser bei gleichzeitiger und zeitlich kalibrierter elektrochemischer Kontrolle. Dies ist besonders für die Untersuchung von neuartigen Batteriematerialien interessant, da die hohe Auflösung des Nanoindenters die direkte Beobachtung der Volumenausdehnung von kleinen Kristallen zulässt.

Für die Messung wird der Indenter in Kontakt mit der Probe gebracht, mit einer kleinen konstanten Kraft stabilisiert und die Auslenkung des Indenters im zeitlichen Verlauf gemessen. In der Literatur bisher unbekannt ist nun die Kombination mit der CSM Methode. Der Indenter schwingt im Kontakt und es können dann sowohl die Auslenkung, als auch die Änderungen in der Kontaktsteifigkeit, also im elastischen Modul der Probe<sup>6</sup>, zeitaufgelöst gemessen werden. Im Gegensatz zur Indenterbewegung ist die Messung der Kontaktsteifigkeit sogar unabhängig vom thermischen Drift des Indenters. Diese neue Methode kann dazu genutzt werden, das mechanische Verhalten eines Elektrodenmaterials während einer elektrochemischen Reaktion im zeitlichen Verlauf zu messen, aber auch den Einfluss einer durch den Indenter aufgebrachten mechanischen Spannung zu untersuchen.

Wird der Indenter auf einer Säule gehalten, kann darüber hinaus im Anschluss an die Dilatometermessung noch ein Mikrodruckversuch angeknüpft werden. So kann die Auswirkung einer äußeren mechanischen Spannung auf die mechanischen Eigenschaften, also die Kopplung zwischen elektrochemischem Potential und mechanischem Spannungszustand, lokal untersucht werden.

Abbildung 3.7 zeigt schematisch den nicht maßstabsgetreuen zeitlichen Verlauf von Kraftkontrolle des Indenters und der Zellspannung für ein CSM Dilatometer Experiment. Zunächst wird der Indenter mit der Probe in Kontakt gebracht und eine etwas höhere Kraft  $\hat{F}^+$  als die gewünschte Haltekraft angelegt und kurz gehalten. Dieses Testsegment dient zur Stabilisierung des Kontakts und zur Minimierung von störenden Nebeneffekten wie „early plasticity“ oder Kriechen. Anschließend wird die Kraft auf einen konstanten Wert  $\hat{F}$  zurückgeregelt. Falls gewünscht, kann hier zusätzlich der thermische Drift gemessen werden. Das CSM Dilatometer Segment beginnt im Zeitpunkt  $t_0$ . Bei konstanter Haltekraft wird dann ein beliebiger Spannungsverlauf gefahren. Im gezeigten Beispiel wird eine tiefe Zellspannung  $\hat{E}$  mit konstanter Rate angefahren und gehalten. Optional kann beim Zeitpunkt  $t_{\text{start}}$  noch ein mechanischer Test an das Dilatometer Segment angeknüpft werden. Vor dem Ausbau wird das Lithium

---

<sup>6</sup>es muss angenommen werden, dass sich die Eigenschaften des Indentermaterials (Diamant) und die Poissonzahl der Probe nicht ändern bzw. die Änderungen präzise bekannt sind, vgl. Gleichung 3.7

durch Erhöhung der Zellspannung elektrochemisch aus der Probe entfernt.

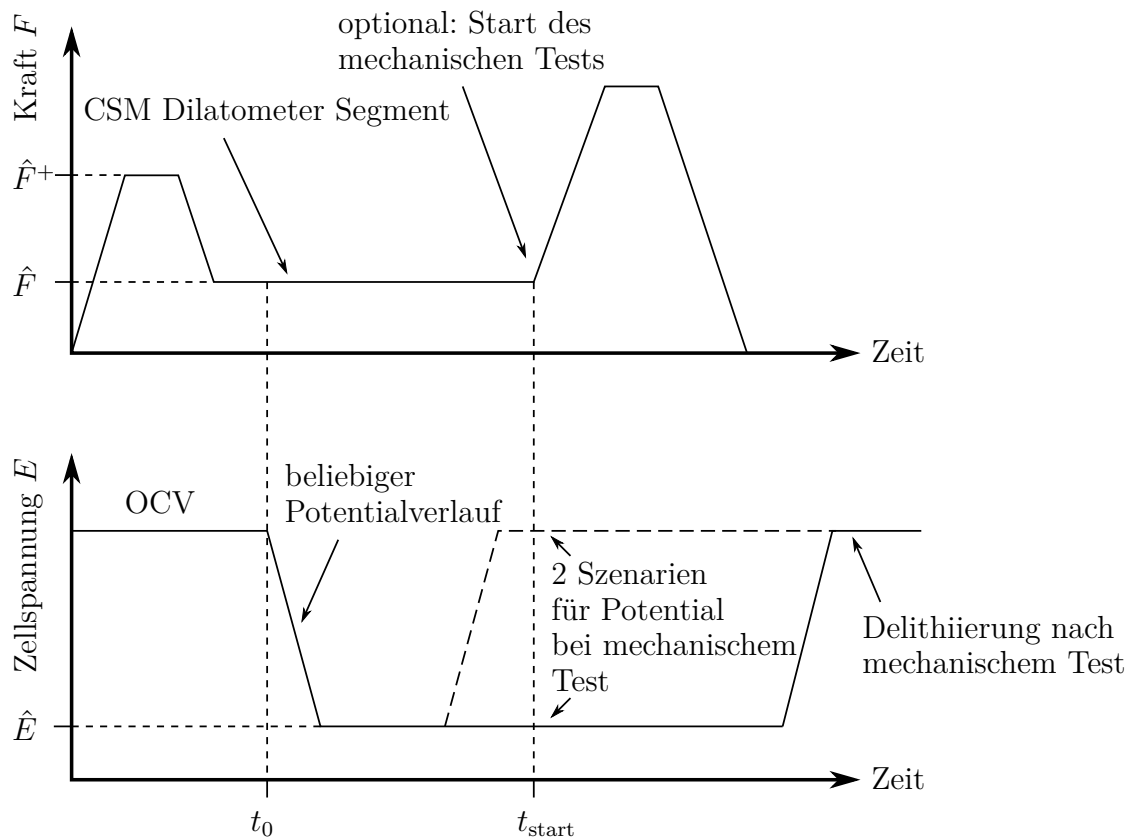


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung des kalibrierten, zeitlichen Verlaufs von Kraftkontrolle und Potentialkontrolle für ein in-situ CSM Dilatometer Experiment mit optionalem Anschluss eines mechanischen Tests, z.B. Mikrodruckversuch

## 3.4. Durchgeführte Experimente

### 3.4.1. Silizium

#### Elektrochemische Kontrolleexperimente

Um den Einfluss der Atmosphäre bei Testbedingungen gegenüber Referenzbedingungen in Argonatmosphäre zu quantifizieren, wurden mithilfe von zyklischer Voltametrie und Zyklenbeladungsversuchen Kontrolleexperimente durchgeführt. Dafür wurden zyklische Voltammetriemessungen an Argonatmosphäre und in getrockneter Luft zwischen den Umkehrspannungen 2,7V und 50 mV bei einer Rate von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  durchgeführt und miteinander verglichen.



### **in-situ Nanoindentierung**

Vor dem Beginn der eigentlichen Nanoindentierung wurde die Zellspannung von der Ruhespannung nach Zusammenbau (ca. 2,7 V, OCV) mit einer Rate von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  auf eine konstante Spannung  $\hat{E}$  (500, 150, 120, 110, 100, 80, 50 und 10 mV) geregelt und in etwa und nicht weniger als 1 h gehalten. Zu Vergleichszwecken wurde eine weitere Probe bei OCV einmal mit und einmal ohne die Präsenz des Elektrolyten getestet. Für jeden Spannungswert wurde eine neue Probe verwendet.

Bei entsprechender Zellspannung wurden je 16 Tests mit einem Abstand von  $50 \mu\text{m}$  zueinander durchgeführt. Der Indentierungsvorschub und -rückzug entsprach einer Dehnrates von  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , die maximale Kraft betrug 30 mN und wurde für 10 s gehalten. Die CSM Option wurde aktiviert und bei einer konstanten Schwingungsamplitude von 1 nm und einer Schwingungsfrequenz von 45 Hz eingeregelt. Aufgrund der simultan stattfindenden Legierungsreaktion, wurde die Korrektur um den thermischen Drift nicht durchgeführt. Da die Literatur keine eindeutige Abhängigkeit der Poissonzahl von der Lithiumkonzentration zeigt, wurde für die Auswertung der Messdaten für alle Testreihen ein konstanter Wert  $\nu = 0,22$  verwendet [31, 59].

Nach erfolgter Testreihe wurde die Ruhespannung für 10 min aufgezeichnet und die Spannung bei einer Rate von  $10 \text{ mV s}^{-1}$  für die Delithierung auf 2 V geregelt. Der gesamte Spannungsverlauf entspricht qualitativ dem in Abbildung 3.6 gezeigten Verlauf. Anschließend wurden die Proben aus der Zelle entfernt und für die weitere post-mortem Analyse gereinigt und vorbereitet.

### **in-situ Mikrodruckversuche**

Analog zur Nanoindentierung wurden auf insgesamt vier Proben Mikrodruckversuche durchgeführt. Sämtliche Säulen wurden nach demselben Rezept aus Tabelle 3.1 präpariert und besitzen einen Durchmesser von  $1,75 \mu\text{m}$  und eine Höhe von  $3,75 \mu\text{m}$ . Wieder wurde die Zellspannung vom Ruhewert mit einer Rate von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  auf eine konstante Spannung  $\hat{E}$  (80 mV und 10 mV) geregelt und gehalten. An einer weiteren Probe wurde die Spannung erst auf 10 mV geregelt und nach 4 h mit derselben Rate auf 2 V zurückgebracht und gehalten. Das Kriterium für den Start der Mikrodruckversuche wurde anhand einer in-situ Dilatometermessung auf einer weiteren Säule auf jeweils derselben Probe bestimmt. Sobald die Ausdehnung der Säule eine Sättigung erreicht hat, wurden die Mikrodruckversuche gestartet. Dies war in etwa nach 2-3 h der Fall. Als Referenz wurden auf einer trockenen Probe (OCV) ebenfalls Mikrodruckversuche durchgeführt.

Auf jeder Probe wurden mindestens zwei Säulen getestet. Der Indentervorschub

wurde bei einer konstanten Rate  $20 \text{ nm s}^{-1}$  bis zu einer maximalen Säulendehnung von 80% durchgeführt. Bei maximaler Dehnung wurde die Kraft für 10 s konstant gehalten und bei derselben Rate zurückgezogen. Die CSM Option wurde aktiviert und auf eine konstante Schwingungsamplitude von 1 nm und eine Schwingungsfrequenz von 45 Hz geregelt. Auch hier wurde keine Korrektur um den thermischen Drift des Indenters durchgeführt.

Mit Ausnahme der delithiierten Probe (2 V nach 10 mV) wurde die Zellspannung nach den Mikrodruckversuchen bei einer Rate von  $10 \text{ mV s}^{-1}$  auf 2 V gebracht und gehalten. Die Proben wurden im Anschluss aus der Zelle entfernt und für die weitere post-mortem Untersuchung gereinigt und präpariert.

### **in-situ CSM Dilatometer**

In diesem Experiment wurde nur eine Säule pro Probe mit dem Nanoindenter vermessen. Für die weitere post-mortem Analyse befand sich mindestens eine weitere Säule auf derselben Probe. Analog des in Abbildung 3.7 gezeigten Verlaufs wurden mehrere Versuchsreihen realisiert. Der Indenter wurde auf der Säule bei einer konstanten Kraft  $\hat{F}$  nach vorheriger Kraftüberhöhung gehalten. Zunächst wurde der thermische Drift für 15 min aufgezeichnet. Anschließend wurde die Zellspannung vom Ruhewert mit einer Rate von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  auf die Haltespannung  $\hat{E}$  verringert und gehalten. Sobald im Dehnungssignal eine Sättigung zu beobachten war, wurde bei einigen Tests noch ein Mikrodruckversuch durchgeführt. Dafür wurde der Indenter mit einer konstanten Rate von  $10 \text{ nm s}^{-1}$  bis zum mechanischen Versagen der Säule vorgeschoben und anschließend wieder komplett zurück gezogen. Nach erfolgtem Mikrodruckversuch wurde die Zellspannung bei einer Rate von  $10 \text{ mV s}^{-1}$  auf 2 V erhöht, die Probe ausgebaut und für die weitere post-mortem Untersuchung gereinigt und präpariert. Bei den Tests ohne Druckversuch wurde die Zellspannung während des Indenterkontakts mit  $1 \text{ mV s}^{-1}$  auf 2 V erhöht und der Indenter anschließend zurückgezogen. Die experimentellen Parameter sämtlicher Versuche finden sich in Tabelle 3.6.

In der ersten Versuchsreihe mit anschließendem Mikrodruckversuch wurde bei gleicher Haltezellspannung von 10 mV die Haltekraft von 0,5 bis 12,0 mN variiert. Dies entspricht elastischen Druckspannungen  $\sigma_0$  von ca. 200 MPa bis 5 GPa.

In einer weiteren Versuchsreihe mit anschließendem Mikrodruckversuch wurde bei gleicher Haltekraft die Haltespannung variiert. Bei der Haltekraft 1,0 mN wurden Haltespannungen zwischen 120 mV und 10 mV getestet.

In der letzten Versuchsreihe ohne Mikrodruckversuch wurden bei hoher Haltekraft von 8,0 mN die Haltespannungen 80 mV und 10 mV angelegt. Zusätzlich wurde

eine Messung bei geringer Haltekraft von 0,5 mN und 10 mV durchgeführt. Diese letzte experimentelle Reihe diente vor allem der elektronenmikroskopischen post-mortem Analyse.

	Haltespannung $\hat{E}$ / mV	Haltekraft $\hat{F}$ / mN	Kraftüberhöhung $\hat{F}^+$ / mN	Spannungszustand $\sigma_0$ / GPa
mit Druckversuch	10	0,5	5,0	0,19
		1,0	5,0	0,40
		1,5	5,0	0,62
		2,0	5,0	0,83
		2,5	5,0	1,03
		4,0	5,0	1,64
		8,0	10,0	3,32
		12,0	13,0	4,98
	120		5,0	
	100		5,0	
	80	1,0	5,0	0,40
	50		5,0	
	10		5,0	
ohne Druckversuch	80	8,0	10,0	3,32
	10	8,0	10,0	3,32
	10	0,5	10,0	0,19

Tabelle 3.6.: Parameter der in-situ CSM Dilatometer Experimente an Silizium

### 3.4.2. HOPG

#### in-situ Mikrodruckversuche

Auf beiden Probentypen wurden in-situ Mikrodruckversuche durchgeführt. Die Parameter bei der Säulenherstellung unterscheiden sich für beide Probentypen leicht, sodass die Säulen leicht unterschiedliche Größen aufweisen (vgl. Tabelle 3.2 und 3.3).

Auf Probentyp A besitzen die Säulen einen Durchmesser von 3,2  $\mu\text{m}$  und eine Höhe von 5,5  $\mu\text{m}$ . Die Zellspannung wurde vom Ruhewert (ca. 3 V, OCV) mit einer Rate von 1  $\text{mV s}^{-1}$  auf eine konstante Spannung von 10 mV geregelt und gehalten. Das Kriterium für den Start der Mikrodruckversuche wurde anhand einer in-situ Dilatometermessung auf einer weiteren Säule auf jeweils derselben Probe bestimmt. Sobald die Ausdehnung der Säule eine Sättigung erreicht hatte, wurden die Mikrodruckversuche gestartet. Dies war in etwa nach 1 h der Fall.

Der Indentervorschub wurde bei einer konstanten Rate 10  $\text{nm s}^{-1}$  bis zu einer maximalen Säulendehnung von 100 % durchgeführt. Bei maximaler Dehnung wurde die

Kraft für 10 s konstant gehalten und bei derselben Rate zurückgezogen. Die CSM Option wurde aktiviert und auf eine konstante Schwingungsamplitude von 1 nm und eine Schwingungsfrequenz von 45 Hz geregelt. Es wurde eine Korrektur um den thermischen Drift des Indenters durchgeführt.

Auf Probenotyp B besitzen die Säulen einen Durchmesser von  $3,7\ \mu\text{m}$  und eine Höhe von  $8,2\ \mu\text{m}$ . Die Zellspannung wurde vom Ruhewert (ca. 3 V, OCV) mit einer Rate von  $1\ \text{mV s}^{-1}$  bis 500 mV herab geregelt und im direkten Anschluss mit einer Rate von  $0,2\ \text{mV s}^{-1}$  auf eine konstante Spannung von 10 mV geregelt und gehalten. Das Kriterium für den Start der Mikrodruckversuche wurde anhand einer in-situ Dilatometermessung auf einer weiteren Säule auf jeweils derselben Probe bestimmt. Sobald die Ausdehnung der Säule eine Sättigung erreicht hatte, wurden die Mikrodruckversuche gestartet. Dies war in etwa nach 1 h der Fall.

Der Indentervorschub wurde bei einer konstanten Rate  $100\ \mu\text{N s}^{-1}$  bis zu einer maximalen Säulendehnung von 35 % durchgeführt. Bei maximaler Dehnung wurde die Kraft für 10 s konstant gehalten und bei derselben Rate zurückgezogen. Die CSM Option wurde aktiviert und auf eine konstante Schwingungsamplitude von 1 nm und eine Schwingungsfrequenz von 45 Hz geregelt. Es wurde eine Korrektur um den thermischen Drift des Indenters durchgeführt.

### **in-situ CSM Dilatometer**

Es wurden insgesamt drei Säulen auf einer jeweils unterschiedlichen Probe des Probenotyps B vermessen. Analog des in Abbildung 3.7 gezeigten Verlaufs wurde eine Versuchsreihe realisiert.

Der Indenter wurde auf allen Säulen bei einer konstanten Kraft  $\hat{F} = 0,5\ \text{mN}$  nach vorheriger Kraftüberhöhung  $\hat{F}^+ = 2\ \text{mN}$  gehalten. Zunächst wurde der thermische Drift für 10 min aufgezeichnet.

Bei zwei Säulen wurde die Zellspannung anschließend vom Ruhewert (OCV, ca. 3 V) mit einer Rate von  $1\ \text{mV s}^{-1}$  auf  $E = 500\ \text{mV}$  und im weiteren Verlauf mit einer Rate von  $0,2\ \text{mV s}^{-1}$  auf die Haltespannung  $\hat{E} = 10\ \text{mV}$  verringert und gehalten. Nach erfolgtem in-situ CSM Dilatometerversuch wurde die Zellspannung bei einer Rate von  $1\ \text{mV s}^{-1}$  auf 2 V erhöht, die Probe ausgebaut und für die weitere post-mortem Untersuchung gereinigt und präpariert.

Bei einer dritten Säule wurde die Zellspannung vom Ruhewert mit einer Rate von  $1\ \text{mV s}^{-1}$  auf die Haltespannung  $\hat{E} = 10\ \text{mV}$  verringert und für 1 h gehalten. Anschließend wurde die Zellspannungen mit gleicher Rate auf  $E = 2\ \text{V}$  erhöht und ebenfalls gehalten. Im weiteren Verlauf wurde die Zellspannung über fünf Zyklen zwischen 2 V

und 10 mV bei gleicher Rate mit jeweils einstündigem Halten zyklisiert.

### 3.4.3. Glassy Carbon

#### in-situ Nanoindentierung

Diese Versuchsreihe wurde für alle Probentypen A,B und C durchgeführt. Vor dem Beginn der eigentlichen Nanoindentierung wurde die Zellspannung von der Ruhespannung nach Zusammenbau (ca. 3,0 V, OCV) mit einer Rate von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  auf eine konstante Spannung von 50 mV geregelt und in etwa und nicht weniger als 1 h gehalten. Zu Vergleichszwecken wurden alle Proben auch trocken getestet.

Bei jeder Zellspannung wurden mindestens 16 Tests mit einem Abstand von  $50 \mu\text{m}$  zueinander durchgeführt. Der Indentierungsvorschub und -rückzug entspricht einer Dehnrates von  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , die maximale Kraft beträgt 50 mN und wird für 10 s gehalten. Die CSM Option wurde aktiviert und bei einer konstanten Schwingungsamplitude von 1 nm und einer Schwingungsfrequenz von 45 Hz eingeregelt. Aufgrund der simultan stattfindenden Legierungsreaktion, wurde die Korrektur um den thermischen Drift nur bei den trockenen Messungen durchgeführt. Für die Auswertung der Messdaten wurde für alle Messreihen eine konstante Poissonzahl  $\nu = 0,15$  verwendet [96, 99, 100].

Nach erfolgter Testreihe wurde die Spannung bei einer Rate von  $10 \text{ mV s}^{-1}$  für die Delithierung auf 2 V geregelt. Der gesamte Spannungsverlauf entspricht qualitativ dem in Abbildung 3.6 gezeigten Verlauf. Anschließend wurden die Proben aus der Zelle entfernt und für die weitere post-mortem Analyse gereinigt und vorbereitet.

Elektrochemische Kontrollexperimente, in-situ Mikrodruckversuche, sowie in-situ CSM Dilatometermessungen am Probentyp A, wurden von Thomas Brede im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt [5]. Entsprechende Ergebnisse und Schlussfolgerungen sind in seiner Arbeit zu finden.

### 3.4.4. Aluminium

#### in-situ Nanoindentierung

Vor dem Beginn der eigentlichen Nanoindentierung wurde die Zellspannung von der Ruhespannung nach Zusammenbau (ca. 3,0 V, OCV) mit einer Rate von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  auf eine konstante Spannung von 100 mV geregelt und für 3 h gehalten. Zu Vergleichszwecken wurde die Probe auch trocken getestet.

Es wurden mindestens 16 Tests mit einem Abstand von  $50 \mu\text{m}$  zueinander durchgeführt. Der Indentierungsvorschub und -rückzug entspricht einer Dehnrates von  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ,

die maximale Kraft beträgt 10 mN und wurde für 10 s gehalten. Die CSM Option wurde aktiviert und bei einer konstanten Schwingungsamplitude von 1 nm und einer Schwingungsfrequenz von 45 Hz eingeregelt. Aufgrund der simultan stattfindenden Legierungsreaktion, wurde die Korrektur um den thermischen Drift nur bei den trockenen Messungen durchgeführt. Da die Poissonzahl für lithiiertes Aluminium nicht bekannt ist, wurde, wie für reines Aluminium, für die Auswertung der Messdaten  $\nu = 0,34$  verwendet.

Nach erfolgter Testreihe wurde die Spannung für die Delithiierung bei einer Rate von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  auf 2 V geregelt. Der gesamte Spannungsverlauf entspricht qualitativ dem in Abbildung 3.6 gezeigten Verlauf. Anschließend wurden die Proben aus der Zelle entfernt und für die weitere post-mortem Analyse gereinigt und vorbereitet.

## 4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die ausgewerteten Messdaten der an den vier untersuchten Materialsystemen Silizium, Graphit, Glassy Carbon und Aluminium durchgeführten Experimente in jeweils eigenen Abschnitten vorgestellt. Die Messungen wurden, wie für lithiumhaltige Batteriematerialien sonst nicht üblich, in einem Nanoindenter an getrockneter Laborluftatmosphäre durchgeführt. Daher wird im folgenden Abschnitt zunächst erläutert, dass es sich um belastbare Ergebnisse handelt und ein Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die elektrochemischen Vorgänge im betrachteten Messzeitraum nicht festgestellt werden kann.

### 4.1. Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die elektrochemische Lithiierungsreaktion

Um den Einfluss der Luft und insbesondere der Luftfeuchtigkeit auf die elektrochemische Reaktion quantifizieren zu können, wurden in derselben elektrochemischen Zelle repräsentativ an mehreren Siliziumproben bei jeweils verschiedenen atmosphärischen Bedingungen (abgeschlossene Argonatmosphäre, mit Trockenperlen gefüllte und an Laborluft verschlossene Plastikkiste und unter realen Testbedingungen im mit Trockenperlen gefüllten Gehäuse des Nanoindenters bei getrockneter Laborluft) zyklische Voltammetriemessungen durchgeführt. Die Strom-Spannungs-Kennlinien dieser Messungen finden sich in Abbildung 4.1. Da an den anderen Probenotypen (HOPG, Glassy Carbon und Aluminium) der gleiche Aufbau und derselbe Elektrolyt bei gleichen atmosphärischen Bedingungen verwendet wurde, wird für diese Materialien von einem unveränderten Einfluss der Luftfeuchtigkeit ausgegangen. Die Messung an Argonatmosphäre wird als Referenz angesehen, was aufgrund eines Vergleichs mit Literaturergebnissen von Pollak et al. und Chan et al. zu zyklischen Voltammetriemessungen an amorphen Siliziumfilmen bzw. kristallinen Siliziumnanodrähten gerechtfertigt ist [33, 128]. Eine direkt vergleichbare Messung an einem Siliziumeinkristall und mit dem hier verwendeten Elektrolyten ist nicht bekannt. Eine detaillierte Analyse des Kurvenverlaufs und den elektrochemischen Vorgängen erfolgt später in Abschnitt 4.2.1.

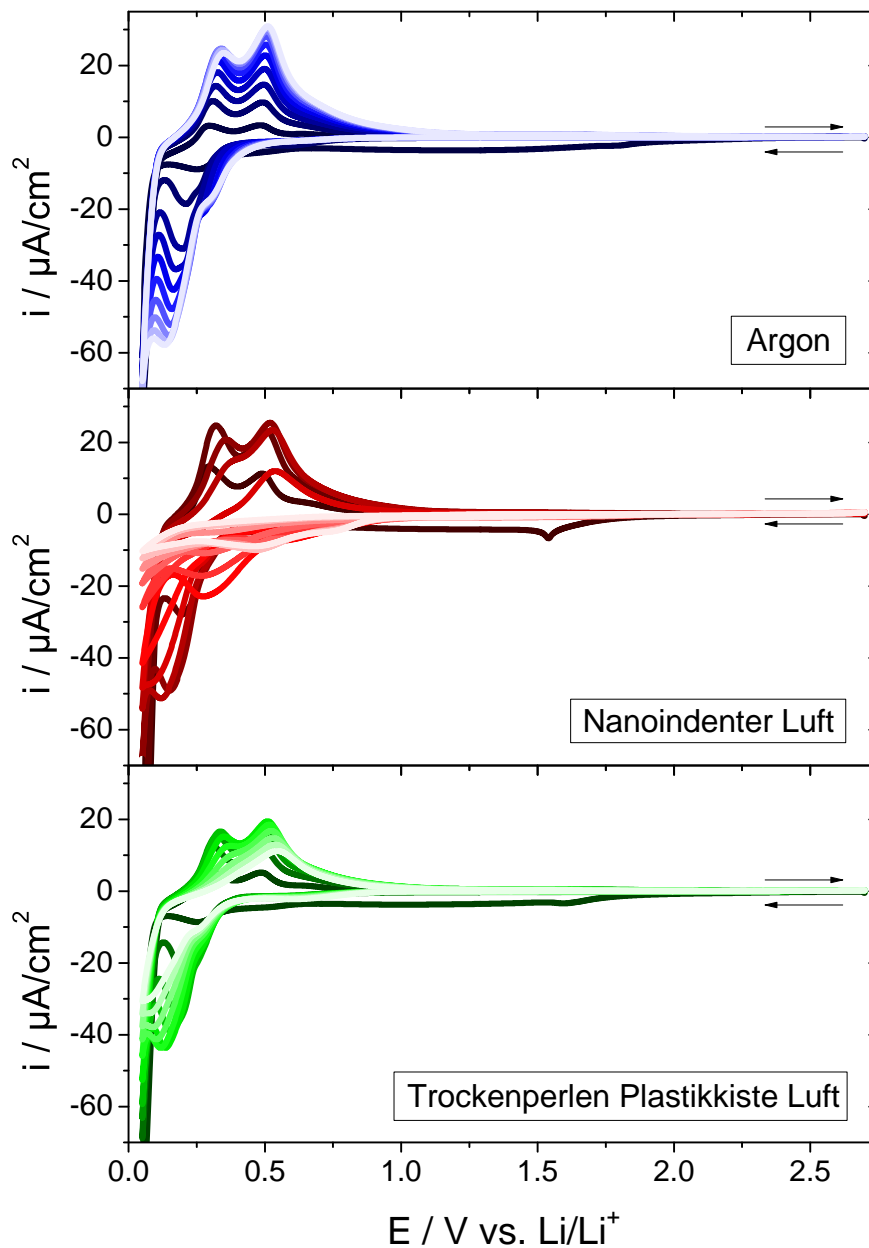


Abbildung 4.1.: Die jeweils ersten 10 Zyklen von zyklischen Voltammetriemessungen zwischen 2,7 V und 50 mV bei einer Rate von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  an Silizium für verschiedene atmosphärische Bedingungen: Ar-Glovebox (oben), im Nanoindenter unter realen Testbedingungen (mitte) und mit Trockenperlen getrocknete Luft in einer abgeschlossenen Plastikbox (unten), die Erhöhung der Zyklenzahl entspricht jeweils einem Farbverlauf von dunkel nach hell



Bei getrockneter Luft in einer verschlossenen Plastikkiste wurde gegenüber Argonatmosphäre im untersuchten Zeitraum von ca. 15 h eine sehr langsame, aber subsequente Reduzierung des Stroms festgestellt. Im Nanoindenter ist innerhalb der ersten ca. 6 h kein signifikanter Unterschied in den Stromkurven zu den anderen Messungen festzustellen. Anstiege bzw. Abfälle des Stroms, welche das Einsetzen einer elektrochemischen Reaktion anzeigen, befinden sich im gesamten Messzeitraum bei denselben Zellspannungen. Nach 6 h fällt die Stromkurve im Nanoindenter im weiteren zeitlichen Verlauf auf nicht weiter nennenswerte Beträge ab, sodass davon ausgegangen wird, dass keine Veränderung, sondern nur eine kinetische Hemmung der elektrochemischen Reaktion durch die Luftfeuchtigkeit stattfindet. Eine gezielte Untersuchung zur Erklärung dieser Hemmung wurde nicht durchgeführt. Es wird eine Leitfähigkeitsreduzierung des Elektrolyten vermutet. Diese Vermutung wird von den Erkenntnissen aus einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Sacci et al. unterstützt, wonach sich die mikrostrukturelle Veränderung in Graphit bei der chemischen Reaktion von feuchter Luft mit interkaliertem Graphit nicht von der elektrochemischen Delithiierung unterscheidet [117].

Solange nicht anders angegeben<sup>1</sup>, beträgt die Gesamtmessdauer jeder in-situ Messung in dieser Arbeit (oft deutlich) weniger als 5 h, sodass der Einfluss der Luftfeuchtigkeit damit vernachlässigt werden kann.

## 4.2. Silizium

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der kombinierten elektrochemischen und mechanischen Messungen an (111)-orientierten Siliziumwafern vorgestellt. Vor den in-situ Messungen im Nanoindenter werden die Ergebnisse der elektrochemischen Kontrollexperimente in Abschnitt 4.2.1 vorgestellt, damit die elektrochemischen Vorgänge an einkristallinem Silizium nachvollzogen werden können. In Abschnitt 4.2.2 werden die gemessenen mechanischen Parameter für initial lithiiertes Silizium anhand von in-situ Nanoindentierung, sowie die zugehörigen post-mortem Analysen im REM und TEM vorgestellt. Anschließend werden in Abschnitt 4.2.3 die Druckversuche an Mikrosäulen erklärt, sowie post-mortem analysiert. Damit kann im letzten Abschnitt 4.2.4 mit den Ergebnissen der in-situ Dilatometermessungen der messbare Einfluss einer externen mechanischen Spannung auf die Lithiierungsreaktion einer FIB-präparierten Mikrosäule gezeigt werden.

---

<sup>1</sup>Die einzige Ausnahme bildet die Zyklisierung einer Graphitmikrosäule über ca. 20 h dessen, Ergebnisse in Abschnitt 4.3.2 zu finden sind.

### 4.2.1. Kontrollexperimente zur elektrochemischen Legierungsreaktion

Neben der Quantifizierung des Luftfeuchtigkeitseinflusses erlaubt die zyklische Voltammetrie eine Analyse der reversiblen Legierungsreaktion der einkristallinen Siliziumproben mit Lithium, welche in diesem Abschnitt vorgestellt wird.

Abbildung 4.2 zeigt die Stromkurven der ersten 3 Zyklen. Ein negativer Strom entspricht einer Reduktionsreaktion an der Siliziumelektrode, also dem Hinzufügen von  $\text{Li}^+$  in die Elektrode oder der Elektrolytreaktion (SEI-Bildung). Ein positiver Strom zeigt entsprechend das Entfernen von  $\text{Li}^+$ . Ausgehend von einer Ruhespannung  $E \approx 2,7\text{ V}$  wurde die Zellspannung bei einer Rate von  $1\text{ mV s}^{-1}$  bis auf  $50\text{ mV}$  verringert und anschließend bei derselben Rate wieder auf  $2,7\text{ V}$  erhöht und der nächste Zyklus gestartet.

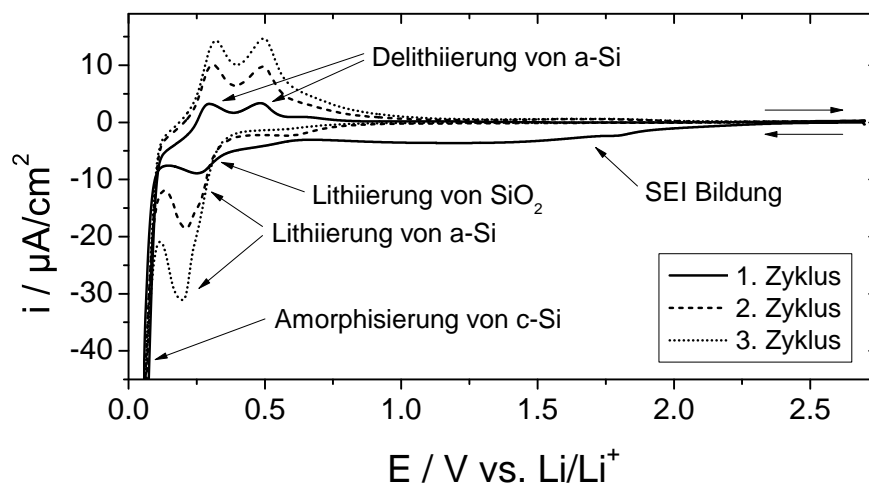


Abbildung 4.2.: Die ersten drei Zyklen von zyklischen Voltammetriemessungen zwischen  $2,7\text{ V}$  und  $50\text{ mV}$  bei einer Rate von  $1\text{ mV s}^{-1}$  an Silizium

Es wurde exakt das erwartete Verhalten gefunden. Im ersten Zyklus wurde bei hohen Zellspannungen ( $E > 0,5\text{ V}$ ) erst ein geringer Ladungsübertrag gemessen, welcher der irreversiblen Elektrolytreaktion (SEI-Bildung) zugeordnet wird und in folgenden Zyklen nicht mehr zu finden ist. Im Bereich von  $200\text{--}300\text{ mV}$  zeigen die Kurven einen leichten Peak. Hier wird die teilweise reversible Reaktion mit der nativen Oxidschicht erwartet. Gemessener und erwarteter Ladungsübertrag zeigen eine gute Übereinstimmung [38–40]. In sehr guter Übereinstimmung mit der Berechnung von Pharr et al. wurde dann bei  $E < 130\text{ mV}$  ein starker Anstieg des Stroms gemessen, was der Lithierung und Amorphisierung des kristallinen Siliziums zugeordnet wird [47]. Der maximale Betrag des Stroms bei Richtungsumkehr liegt knapp über  $200\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ , wurde

aus Gründen der Detaildarstellung im Diagramm aber abgeschnitten. Nach Richtungs-umkehr sind bei positivem Strom zwei Peaks bzw. Anstiege zu erkennen. Der erste Peak liegt bei etwa 250 mV, der zweite bei etwa 500 mV. Dies ist konsistent mit den Messungen von Pollak et al. und Chon et al. an amorphen Siliziumfilmen bzw. kristallinen Nanodrähten und dem Phasendiagramm von Li und Dahn (vgl. Abbildung 2.10). Es wird mit einer Zwei-Phasen Reaktion erklärt. Bei der Entnahme kommt es nicht zur kontinuierlichen Reduzierung der Lithiumkonzentration, sondern es wird eine Phasengrenzfläche zwischen  $\alpha\text{-Li}_{3,5}\text{Si}$  und  $\alpha\text{-Li}_z\text{Si}$  mit  $z = 1 - 2$  erzeugt. Erst in einem nachgelagerten Reaktionsschritt wird die Konzentration von  $\text{Li}_z\text{Si}$  kontinuierlich bis  $\text{Li}_{\approx 0}\text{Si}$  verringert und der Strom fällt gegen 0 ab.

Ab dem zweiten Zyklus beginnt die Lithiumeinlagerung bereits bei  $E \approx 500$  mV, was konsistent mit der Einlagerung im zuvor amorphisierten Material ist. Bei  $E < 130$  mV kommt es dann zu einem weiteren Stromanstieg, was konsistent mit der fortschreitenden Amorphisierung des kristallinen und bisher unreaktierten Materials ist. Auf dem Rückweg zu höheren Zellspannungen können weiterhin zwei Peaks ausgemacht werden. Die Erhöhung und Verschiebung der Peaks, wie sie bei höheren Zyklenzahlen in Abbildung 4.1 zu sehen ist, lässt sich durch eine Erhöhung der Kapazität des amorphen Materials durch fortschreitende Amorphisierung erklären.

In den nun folgenden mechanischen Untersuchungen beschränkt sich das Interesse größtenteils auf die initiale Lithiierung im ersten Zyklus.

#### 4.2.2. Messungen der mechanischen Eigenschaften nach initialer Lithiierung mit in-situ Nanoindentierung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der in-situ Nanoindentierung, sowie eine post-mortem Analyse der Proben vorgestellt. Es wird eine Reduzierung von elastischem Modul und Härte für initial lithiiertes Silizium festgestellt, was in quantitativer Übereinstimmung mit aus der Literatur und von verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnissen ist. Da bekannt ist, dass die delithiierte Struktur den amorphen Zustand beibehält, kann der Reaktionsfortschritt anhand des amorphisierten Volumens in einer post-mortem Analyse nachvollzogen werden [21, 23]. Es zeigt sich zwar der erwartete lineare Zusammenhang von Triebkraft (Zellspannung) und erzeugter Schichtdicke für einen reaktionslimitierten Vorgang. Es wurde allerdings eine unerwartet raue bzw. hügelige Probenoberfläche mit auffälliger Periodizität in Kombination mit einer leicht gekrümmten Reaktionsfront vorgefunden. Neben einer ungleichmäßigen Schichtdicke wurden zusätzlich in einem Abstand zur Probenoberfläche, der einem Vielfachen der

erzeugten Schichtdicke entspricht, lokal amorphisiertes Probenvolumen gefunden. Diese Beobachtung entspricht nicht ohne weiteres den Erwartungen einer sich im Mittel gleichmäßig von der Probenoberfläche ins Probeninnere bewegenden Reaktionsfront.

Zunächst werden im folgenden Abschnitt die erhaltenen mechanischen Messdaten in Abhängigkeit der verschiedenen Haltezellspannungen detailliert analysiert und ausgewertet. Anschließend wird in zwei weiteren Abschnitten anhand der post-mortem Analyse im REM und TEM der Amorphisierungsfortschritt der entsprechenden Proben beschrieben.

### Elastischer Modul und Härte

Mit der CSM Methode wurden elastischer Modul und Härte bei einem Indentierungstiefenbereich<sup>2</sup> von 90-110 nm für jeweils mindestens 10 Indents pro Probe berechnet und gemittelt. Für jede Haltezellspannung  $\hat{E}$  sind die gemittelten Werte für Modul und Härte mit den zugehörigen Standardabweichungen in Tabelle 4.1 aufgelistet. In Abbildung 4.3 ist für jedes  $\hat{E}$  eine repräsentative Kraft-, Modul- und Härte-Kurve abgebildet. Eine Ausnahme gilt bei  $\hat{E} = 110$  mV, da hier eine sehr starke Streuung beobachtet wurde, welche in der Abbildung durch zwei Kurven verdeutlicht werden soll.

Haltezellspannung $\hat{E} / \text{mV}$	elastischer Modul $Y / \text{GPa}$	Härte $H / \text{GPa}$	Filmdicke / nm
OCV	$194,4 \pm 6,0$	$14,8 \pm 0,5$	
500	$211,7 \pm 10,4$	$13,2 \pm 0,8$	
150	$227,3 \pm 6,7$	$13,2 \pm 0,7$	
120	$230,5 \pm 12,5$	$13,2 \pm 1,5$	$68 \pm 16$
110	$93,0 \pm 68,4$	$2,0 \pm 2,0$	$125 \pm 56$
100	$74,8 \pm 27,2$	$1,5 \pm 0,7$	$363 \pm 153$
80	$43,4 \pm 15,0$	$1,1 \pm 0,4$	$320 \pm 93$
50	$46,5 \pm 15,8$	$1,0 \pm 0,4$	$623 \pm 87$
10	$37,9 \pm 11,9$	$0,8 \pm 0,3$	$786 \pm 90$

Tabelle 4.1.: Ergebnisse der in-situ Nanoindentierung von Silizium bei verschiedenen Haltezellspannungen  $\hat{E}$ , sowie die ermittelten Filmdicken

Bei Ruhespannung (OCV) wurden für diesen Indentierungstiefenbereich mittlerer Modul und Härte von entsprechend  $Y = 195,4$  GPa und  $H = 14,8$  GPa gemessen. Ein sehr leichter Abfall bis auf  $Y \approx 175$  GPa und  $H \approx 13$  GPa bei maximaler Indentie-

<sup>2</sup>Für die Konfiguration eines dünnen lithiierten Films auf einem kristallinen Substrat hat sich dieser Tiefenbereich für die Auswertung als ideal heraus gestellt. Gründe für die Auswahl dieses Bereichs werden in Abschnitt 5.2.2 diskutiert.

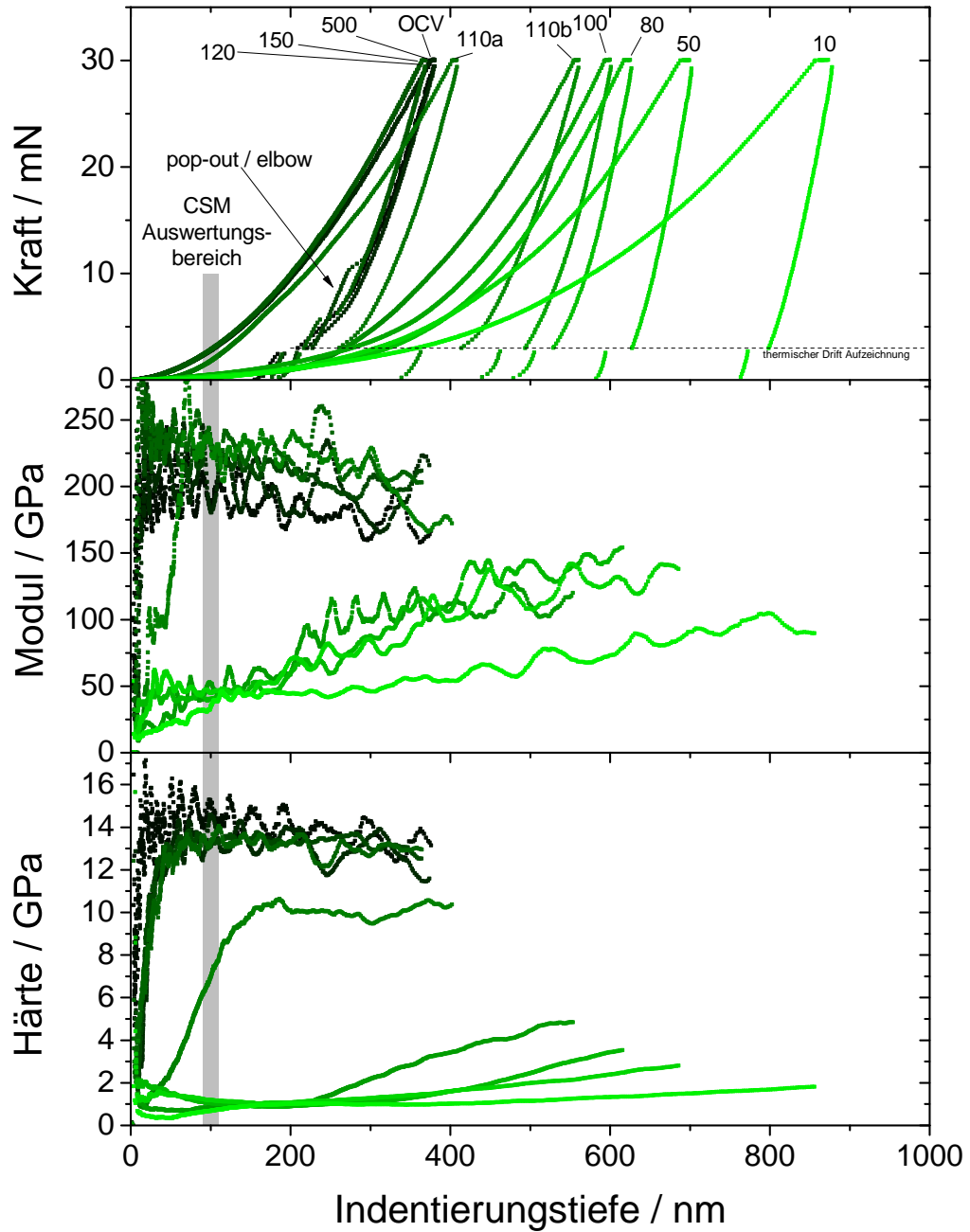


Abbildung 4.3.: Repräsentative Kraft- (oben), Modul- (mitte) und Härte-Kurven (unten) in Abhängigkeit der Indentierungstiefe für jede der getesteten Siliziumproben, gekennzeichnet mit der zugehörigen Haltezellspannung  $\hat{E}$  in mV

rungstiefe ist zu erkennen. Messungen mit und ohne Elektrolyten lieferten dieselben Werte. Im Auswertungsbereich liegt der elastische Modul damit rund 15 % höher als von Follstaedt et al. per Nanoindentierung an (111)-orientiertem Silizium gemessen [17]. Von Grillo et al. werden Härten bis 14 GPa angegeben [56]. Bei höheren Indentierungstiefen werden die Literaturwerte also erreicht. Trotzdem wird der Vergleich aller Proben für diesen Indentierungstiefenbereich angegeben, da die post-mortem Analyse zeigt, dass die elektrochemisch erzeugten Filmdicken der lithiierten Phase eine maximale Grenze für den Auswertungsbereich aufstellen. Die Abweichung vom Literaturwert in diesem Indentierungstiefenbereich muss als Ungenauigkeit der Methode angesehen werden und entstammt der Kalibrierung an einer Quarzglasprobe.

Die Kurven aller Haltezellspannungen lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen. Bei hohen Haltezellspannungen (OCV, 500, 150, 120 und 110 mV) wurde eine maximale Indentierungstiefe von ca. 300 nm erreicht. Während des Indenterrückzugs ist in etwa bei einem Drittel der maximalen Kraft ein Dehnungssprung zu erkennen, wo der Indenter aus der Probe hinaus gedrückt wird. In der Abbildung ist dieser Bereich mit „pop-out/elbow“ gekennzeichnet. Diese Beobachtung ist aus anderen Studien bekannt und wird einer Phasenumwandlung von kristallinem in amorphes Silizium mit höherem Volumen zugeordnet [56, 129]. Bei tieferen Zellspannungen (100, 80, 50 und 10 mV) werden deutlich höhere Indentierungstiefen erreicht. Je tiefer das Haltepotential, desto größer ist die maximale Indentierungstiefe. An diesen Kraftkurven kann zudem kein vergleichbarer Dehnungssprung bei Indenterrückzug ausgemacht werden.

Die CSM Auswertung zeigt im Vergleich zu OCV bei den Haltezellspannungen 500, 150 und 120 mV einen leichten aber signifikanten Anstieg des elastischen Moduls bis 230,5 GPa bei 120 mV und eine leichte, aber weniger signifikante Reduzierung der Härte auf 13,2 GPa für alle drei Haltezellspannungen. Bei größeren Indentierungstiefen werden die Werte des Ausgangsmaterials wieder erreicht. Bei 110 mV wird ein drastischer Abfall von mittlerem elastischem Modul und Härte beobachtet, welcher mit einer starken Erhöhung der Standardabweichung einher geht. Ein fortschreitender Abfall bei weiterhin hoher Standardabweichung wird bei 100 mV beobachtet. Bei Haltezellspannungen von 80 oder 50 mV wurden annähernd konstante Werte mit vergleichsweise geringen Standardabweichungen gemessen. Elastischer Modul und Härte betragen entsprechend  $Y = (43,4 \pm 15,0)$  GPa und  $H = (1,1 \pm 0,4)$  GPa bei 80 mV und  $Y = (46,5 \pm 15,8)$  GPa und  $H = (1,0 \pm 0,4)$  GPa bei 50 mV. Bei der geringsten Haltezellspannung von 10 mV nehmen elastischer Modul und Härte die geringsten Werte ein. Sie betragen  $Y = (37,9 \pm 11,9)$  GPa und  $H = (0,8 \pm 0,3)$  GPa. Eine Korrelation zwischen Testnummer und gemessenem elastischen Modul oder Härte innerhalb einer

Testreihe wurde bei keiner Probe beobachtet.

Delithiierte Proben wurden nicht getestet, da bereits im ersten Zyklus nach der Delithiierung massive Rissbildung beobachtet wurde, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird.

### **Post-mortem Analyse nach Nanoindentierung im REM**

Post-mortem REM Bilder der Oberflächen und durch Brechen erzeugten Querschnitte aller delithiierten Proben sind in Abbildung 4.4 zu sehen. Sie wurden unter einem Probenverkipfungswinkel von  $40^\circ$  aufgenommen. Auf durchweg allen Proben finden sich kleine schwarze Kontraste bzw. Punkte, welche in der Abbildung mit einem schwarzen Pfeil markiert sind. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um Rückstände der Reinigungsprozedur handelt und wird nicht weiter berücksichtigt. Gegenüber 500 mV und OCV zeigt die bei 150 mV lithiierte Probe eine etwas hellere und kontrastreichere Oberfläche. Es wird angenommen, dass der Kontrast aus der teilweise reversiblen Lithiierung der nativen Oxidschicht bei ca. 200 mV resultiert [37–40]. Bei 120 mV und tieferen Haltezellspannungen kann die inhomogene Bildung einer neuen Phase anhand eines auftretenden hellen Oberflächenkontrastes ausgemacht werden, welcher in der Abbildung mit weißen Pfeilen markiert ist. Die Analyse im TEM (folgender Abschnitt) hat gezeigt, dass es sich dabei um eine neu gebildete amorphe Phase handelt. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass sämtliche Amorphisierung durch die Lithiierung verursacht wurde, da bekannt ist, dass die delithiierte Struktur den amorphen Zustand beibehält [21, 23]. Aufgrund der stark veränderten Oberfläche gelang es nicht, verbliebene Abdrücke von Indents wiederzufinden.

Bei höheren Haltezellspannungen (120 und 110 mV) zeigen die Keime eine räumliche Trennung, bei tieferen Haltezellspannungen ( $\leq 100$  mV) ist eine Überlappung und Zusammenwachsen mit kontinuierlicher Erhöhung der Filmdicke zu erkennen. Die Keime besitzen unabhängig von der Haltezellspannung eine sehr ähnliche Gestalt und stellen leichte Erhöhungen in der Oberfläche dar. Ab 100 mV ist eine geschlossene Schicht und gleichzeitig auch das Auftreten von Rissen zwischen den Hügeln zu erkennen. Die Rissbildung tritt erst bei der Delithiierung auf, was mithilfe des Lichtmikroskops des Nanoindenters bestätigt wurde und so auch von Chon et al. gemessen wurde [61]. Bei 10 mV kann in der REM Aufnahme neben der Rissbildung auch Delamination der gebildeten Phase beobachtet werden. Die entstandene Grenzfläche zwischen Film und Substrat zeigt eine mit der Probenoberfläche vergleichbare Rauigkeit.

Für 110-10 mV wurde die mittlere Dicke der geformten Phase anhand der Bruchkanten im REM und bei 120 mV im TEM (folgender Abschnitt) abgeschätzt und eben-

falls in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Gesamtzeit der Lithiierung variiert zwischen den Proben mit 2 h bei 120 mV und 3,6 h bei 10 mV nicht stärker als mit dem Faktor 1,7 und deutet auf einen linearen Zusammenhang zwischen Filmdicke und Triebkraft (Haltezellspannung) hin. Dies wird für eine reaktionsgehemmte Kinetik auch so erwartet und ist in der Abbildung mit einer gestrichelten Linie angedeutet. Die von Pharr et al. berechnete Zellspannung  $E = 129$  mV für das Einsetzen der Amorphisierungsreaktion eines Siliziumwafers mit (111)-Oberflächenorientierung ist ebenfalls markiert und passt sehr gut zu dem beobachteten Verlauf der Schichtdicke [47]. Der mittlere Abstand der Hügel- bzw. Keimzentren wurde durch Abzählen auf einem Flächenbereich von ca.  $26 \mu\text{m}^2$  abgeschätzt und beträgt  $(468 \pm 29)$  nm. Lediglich bei 80 mV wird ein fast doppelt so großer Abstand gefunden, wie leicht in der Aufnahme zu erkennen ist. In einem Kontrollexperiment bei 80 mV und gleichen Parametern bei einer weiteren Probe (nicht abgebildet), auf welcher allerdings keine Nanoindentierung durchgeführt wurde, wurde mit 513 nm annähernd der gleiche mittlere Abstand wie für alle anderen Proben gefunden. So kann ein expliziter Zusammenhang mit der Zellspannung ausgeschlossen werden.



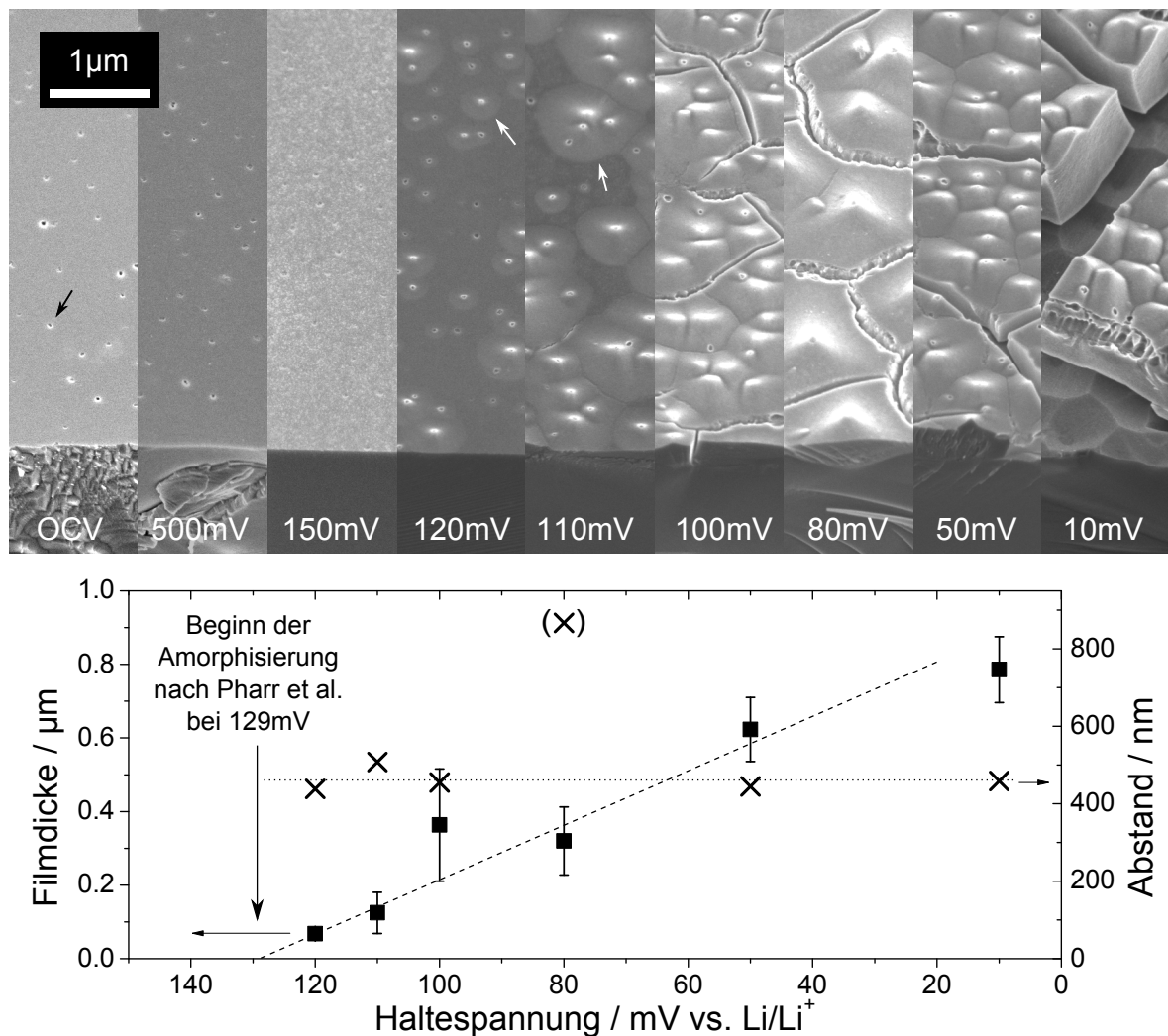


Abbildung 4.4.: REM Bilder der Probenoberflächen und Querschnitte nach der Delithierung unter einer Probenverkipfung von  $40^\circ$ , sortiert nach und gekennzeichnet mit der entsprechenden Haltezellspannung, die im Text als Dreck bezeichneten Kontraste sind mit einem schwarzen Pfeil (OCV) gekennzeichnet, die sich ausbildende Phase mit einem weißen Pfeil (120, 110 mV), sowie die aus der Querschnittsanalyse im REM (110-10 mV) und TEM (120 mV) abgeschätzte Schichtdicke der nach der Delithierung zu erkennenden Phase (Quadrate) und der jeweils ermittelte Abstand der Keimzentren (Kreuze, der bei 80 mV gemessene Wert wurde nicht reproduziert, siehe Text), zusätzlich ist die von Pharr et al. berechnete Zellspannung bei Einsetzen der Amorphisierungsreaktion an (111)-Oberflächen markiert [47]

### Exemplarische post-mortem Analyse nach Nanoindentierung im TEM

Die post-mortem Analyse einzelner Proben im TEM wurde von Lukas Diekmeyer im Rahmen seiner Bachelorarbeit mit Unterstützung von Volker Radisch und Vladimir Roddatis vorgenommen [125]. In diesem Abschnitt soll sich der Umfang auf die Proben der in-situ Nanoindentierung und die für die Auswertung relevanten Erkenntnisse beschränken.

Abbildung 4.5 zeigt den Vergleich der post-mortem REM und TEM Aufnahmen der bei  $\hat{E} = 120$  mV getesteten Probe. Das REM Bild zeigt die bereits bekannte raue Oberfläche. Vereinzelt befinden sich auf einer sonst glatt erscheinenden Oberfläche auffällig helle, punktförmige Kontraste, welche wiederum von dunklen, kreisförmigen bis dreieckigen Kontrasten umgeben sind. Letztere sind größtenteils getrennt verteilt, es kann aber auch eine Überlappung beobachtet werden. Der Durchmesser der dunklen Kontraste beträgt 100–500 nm, der Abstand der hellen Kontraste liegt zwischen 100 nm und 1  $\mu\text{m}$  und beträgt im Mittel 440 nm. Unter Verkipfung konnte gezeigt werden, dass es sich bei den hellen Kontrasten um leichte Erhöhungen auf der Oberfläche handelt.

Die TEM Lamelle in Abbildung 4.5 zeigt einen willkürlich gewählten Querschnitt der Probe. An dieser Stelle ist anzumerken, dass es bei der Präparation zu einer zu starken Dünnung der Lamelle im oberen mittleren Bereich der Probe gekommen ist, welcher mit einer gestrichelten Linie und „a-Si“ gekennzeichnet ist<sup>3</sup>. In diesem Bereich ist das Material durch den Ionenstrahl komplett amorphisiert worden. Eine Amorphisierung dieses Volumens durch das Lithium wird nicht angenommen. Im übrigen Bereich der Lamelle (links und rechts der markierten Stelle) befindet sich an der Probenoberfläche eine ca. 40 nm dicke, geschlossene und rein amorphe Siliziumschicht, wie in der vergrößerten Darstellung in der Abbildung zu erkennen ist. An einer Stelle wurde auch ein mit 80 nm doppelt so dicker Bereich gefunden, welcher in der Abbildung vergrößert dargestellt ist. Der Durchmesser bzw. die laterale Ausdehnung dieser Erhöhung beträgt 200 nm. Ein Vergleich mit den REM Aufnahmen lässt stark vermuten, dass es sich um dieselben Erhöhungen handelt. Unterhalb der amorphen Schicht wurde kristallines Silizium festgestellt, was in der Abbildung mit „c-Si“ gekennzeichnet ist.

Hochauflösungsaufnahmen der Grenzfläche zwischen dem amorphen und kristallinen Material zeigen eine ungleichmäßige Orientierung der Grenzfläche und einen atomar scharfen Übergang. Entsprechende Abbildungen finden sich in der Arbeit von Lukas Diekmeyer [125]. Es sind keine auffälligen Defekte im kristallinen Volumen nahe der Grenzfläche zu finden. Zusätzlich wurde im kristallinen Bereich der Lamelle eine Art linienförmiger, amorphisierter Bereich gefunden, welcher sich über die gesamte La-

<sup>3</sup>Die Dünnung durch das FIB nimmt von oben nach unten und von innen nach außen ab

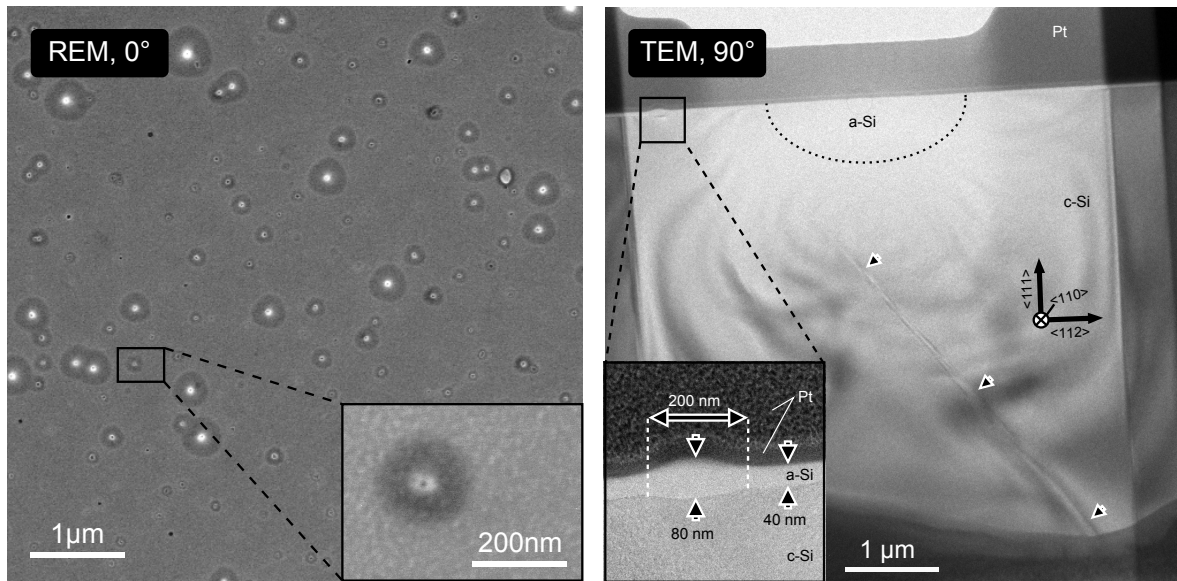


Abbildung 4.5.: Vergleich der REM (links) und TEM (rechts) post-mortem Analyse der bei  $\hat{E} = 120$  mV getesteten Probe, die REM Aufnahmen wurden unter einer Probenverkipfung von  $0^\circ$  aufgenommen, die TEM Aufnahmen bei  $90^\circ$ , sodass ein Probenquerschnitt gezeigt ist, die TEM Aufnahme wurde aus der Arbeit von Lukas Diekmeyer übernommen [125]

melle erstreckt und in Abbildung 4.5 anhand eines schwachen Kontrastes zu erkennen ist. Der Bereich wurde mit Pfeilen markiert. Das Material wurde hier aber nur oberflächlich auf der Lamelle amorphisiert, sodass ein Zusammenhang mit der Präparation im FIB nicht ausgeschlossen werden kann und daher nicht weiter beachtet werden soll. Die weitere Untersuchung kann ebenfalls der Arbeit von Lukas Diekmeyer entnommen werden [125].

Abbildung 4.6 zeigt den Vergleich der post-mortem REM und TEM Aufnahmen der bei  $\hat{E} = 80$  mV getesteten Probe. Das REM Bild zeigt die raue Oberfläche, welche zusätzlich mit Rissen durchsetzt ist. Zwischen den Rissen sind wieder helle, punktförmige Kontraste zu finden. Bei den hier zu erkennenden dunklen Flächenkontrasten handelt es sich um Rückstände der Reinigungsprozedur.

Im Querschnitt der TEM Lamelle erkennt man wieder einen amorphen Siliziumfilm an der Probenoberfläche mit variierender Dicke zwischen 100 und 400 nm. Die Risse befinden sich an den dünnsten Stellen im Film und durchtrennen den gesamten amorphen Film von der Oberfläche bis zur Grenzfläche zwischen amorphem und kristallinem Material.

Durch die Lamelle erstreckt sich senkrecht zur Probenoberfläche zusätzlich ein komplett amorpher Kanal. Die Länge des Kanals ist  $> 3,5 \mu\text{m}$  und damit deutlich

länger als die Dicke der oberflächlich amorphisierten Schicht. Der Kanal bildet keine Gerade, sondern zeigt eine leichte Krümmung. Nahe der Oberfläche beträgt die Breite ca. 100 nm, am unteren Ende der Lamelle etwa 60 nm. In der vergrößerten Darstellung des Kanals in Abbildung 4.6 ist zusätzlich ein heller Kontrast auszumachen, welcher in der Abbildung mit „?“ markiert ist. Vermutlich handelt es sich bei diesem hellen Kontrast um einen Riss zwischen amorphem und kristallinem Material. An dieser Stelle muss ausdrücklich angemerkt werden, dass die Beobachtung dieses amorphen Kanals nicht repräsentativ für die gesamte Probe ist, sondern eine lokale Auffälligkeit war, welche zur Wahl des Präparationsortes der Lamelle führte. Nähere Informationen sind wieder in der Arbeit von Lukas Diekmeyer und im Anhang C dieser Arbeit und in Abbildung C.1 zu finden [125].

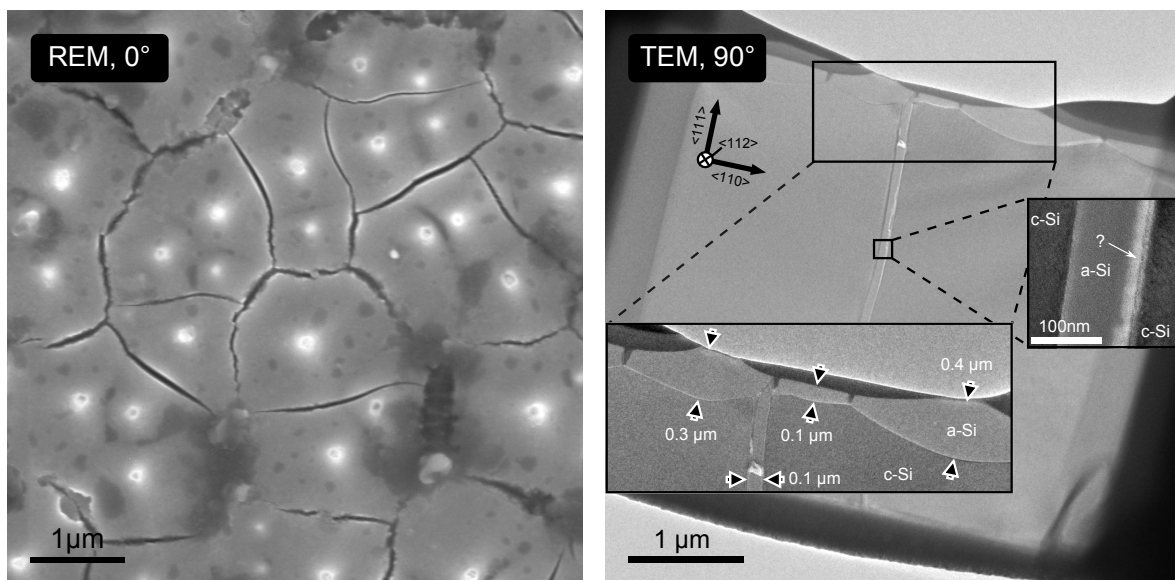


Abbildung 4.6.: Vergleich der REM (links) und TEM (rechts) post-mortem Analyse der bei  $\hat{E} = 80 \text{ mV}$  getesteten Probe, die REM Aufnahmen wurden unter einer Probenverkipfung von  $0^\circ$  aufgenommen, die TEM Aufnahmen bei  $90^\circ$ , sodass ein Probenquerschnitt gezeigt ist, die TEM Aufnahme wurde aus der Arbeit von Lukas Diekmeyer übernommen [125]

### 4.2.3. in-situ Mikrodruckversuche als Vorarbeit für die Dilatometriemessungen

In den folgenden beiden Abschnitten wird das Verformungsverhalten von Mikrosäulen vor und nach definierter Lithiierung vorgestellt. In qualitativer Übereinstimmung zu den Ergebnissen der in-situ Nanoindentierung wurde ein Abfall von Festigkeit und elastischem Modul festgestellt. Die post-mortem Analyse zeigte allerdings, dass keine

der Säulen vollständig durch Lithiierung amorphisierte, sondern alle Säulen einen un-reagierten kristallinen Kern besitzen, was so bereits in der Literatur auch in anderen Arbeiten an [111]-orientierten Säulen bzw. Nanodrähten beobachtet wurde. Es wird mit der Absenkung der Triebkraft durch mechanische Spannungen erklärt [65, 66]. Ein vorzeitiges Erliegen der Reaktion durch einen Einfluss der Luftfeuchtigkeit kann ausgeschlossen werden. Die Mikrodruckversuche stellen damit eher die komplizierte Verformung einer Kern-Schale Kompositstruktur dar. In den folgenden Abschnitten wird erst das mechanische Verhalten der Säulen unter Last beschrieben und anschließend die post-mortem Analyse der Säulen vorgestellt. Die Mikrodruckversuche sowie deren Charakterisierung bilden eine wichtige Vorarbeit für die in Abschnitt 4.2.4 folgenden Dilatometriemessungen.

### Spannungs-Dehnungs-Kurven von in-situ Mikrodruckversuchen

Abbildung 4.7 zeigt die technischen Spannungs-Dehnungs-Kurven sowie die mit der CSM Methode bestimmten elastischen Moduln für Säulen bei den Haltezellspannungen OCV, 10 mV, 80 mV und 2 V nach vorherigem 4-stündigem Halten bei 10 mV. Es ist zu beachten, dass anstelle der technischen Spannung der Quotient aus gemessener Kraft  $F$  und Querschnittsfläche  $A_0$  nach der Herstellung dargestellt ist, welcher dieselbe Einheit einer Spannung hat. Eine Volumenänderung der Säule durch die Lithiierung ist darin nicht berücksichtigt. Für die OCV Probe entspricht dies der technischen Spannung, bei den anderen Proben ist also nur ein Vergleichswert dargestellt, da die Querschnittsfläche während der Beladung nicht bekannt ist. Entsprechendes gilt für die dargestellte Dehnung  $\Delta h/h_0$ .

Bei OCV ist während der Kompression ein sehr linearer Verlauf bis zum Erreichen von  $\sigma_{\max} \approx 8$  GPa zu sehen. Die Steigung beträgt  $Y = (125,7 \pm 0,3)$  GPa. Nach Erreichen der maximalen Spannung gibt es einen schlagartigen Dehnungssprung bis  $\varepsilon \approx 1$ . Dieser hohe Dehnungsbereich ist in der Abbildung zu Gunsten der Vergleichbarkeit der Testreihen nicht mehr gezeigt. Der Sprung ist mit einem instabilen Versagen und Wegbrechen der Säulen zu erklären. Aufgrund des kraftkontrollierten Aufbaus kann der Indenter erst nach dem Auftreffen auf dem Säulenkrater wieder gestoppt und zurück gefahren werden. Mit der CSM Methode wird bei OCV ein annähernd konstanter Wert und gleicher elastischer Modul  $Y \approx 126$  GPa gemessen.

Der elastische Modul ist damit rund 33 % niedriger als für die uniaxiale Kompression in [111]-Richtung erwartet und mit Nanoindentierung gemessen. Dies kann durch eine konzeptionelle Schwäche der Methode des Mikrodruckversuchs erklärt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Annahme des uniaxialen Druckzustandes aufgrund

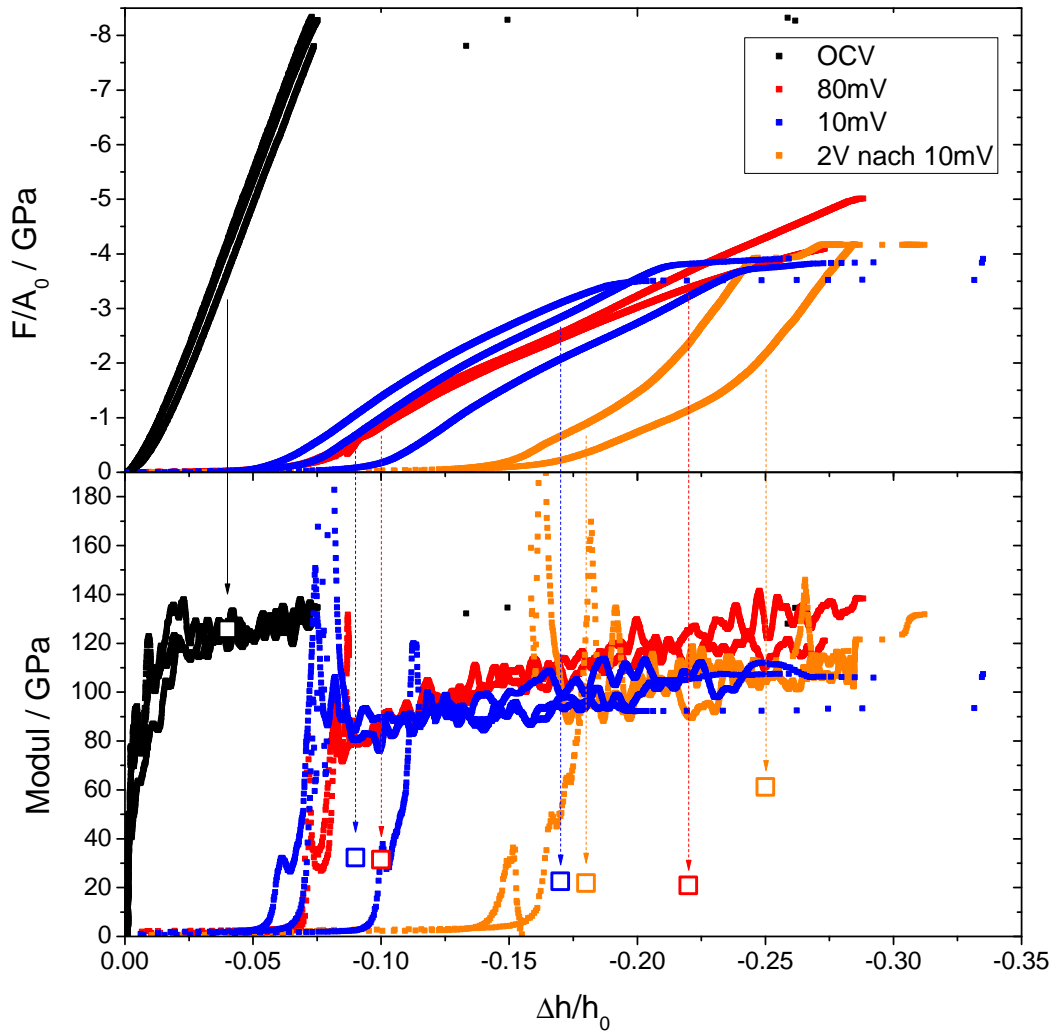


Abbildung 4.7.: Spannungs-Dehnungs-Kurven (oben) und elastischer Modul aus der CSM Methode (unten) bei den Haltezellspannungen OCV, 10 mV, 80 mV und 2 V nach vorherigem 4-stündigem Halten bei 10 mV, zusätzlich sind die anhand der Steigung bestimmten elastischen Module als offene Symbole eingezeichnet

von Konus und Wechselwirkungen mit Substrat und Indenter nicht gerechtfertigt ist und mechanische Parameter, wie elastischer Modul, nur mit aufwendigen Korrekturen<sup>4</sup> quantitativ bestimmt werden können [130–132]. Trotzdem eignet sich der Mikrodruckversuch für einen Vergleich von unreaktierten mit lithiierten bzw. delithiierten Säulen.

Bei Haltezellspannungen von 10 und 80 mV ist ein zueinander ähnlicher Verlauf zu beobachten, der sich von der Kompression bei OCV deutlich unterscheidet. In beiden Fällen wird bei geringen Dehnungen bis  $\Delta h/h_0 \approx 0,1$  zunächst keine nennenswerte Spannung aufgebaut und kann mit einem unvollständigen Kontakt zwischen Indenterspitze und (durch Volumenänderung verformter) Säule erklärt werden. Es folgt ein steiler linearer Anstieg. Die Steigungen sind weniger steil als bei OCV und betragen  $Y = (31,5 \pm 5,2)$  GPa bei 80 mV und  $Y = (32,3 \pm 0,5)$  GPa bei 10 mV. Bei Spannungen  $> 2$  GPa nimmt die Steigung etwas ab, ist aber immer noch linear und beträgt  $Y = (20,9 \pm 2,3)$  GPa bei 80 mV und  $Y = (22,6 \pm 1,1)$  GPa bei 10 mV. Die mit der CSM Methode gemessenen elastischen Module zeigen dazu eine Diskrepanz. Die 10 mV Probe zeigt im gesamten Dehnungsbereich ein leicht steigendes Signal zwischen 90 und 100 GPa. Bei der 80 mV Probe ist ein stärkerer Anstieg mit zunehmender Dehnung von 80 auf 120 GPa zu erkennen. Bei Spannungen zwischen 4 GPa – 5 GPa kommt es bei 80 mV im Anschluss an den linearen Bereich dann zum Bruchversagen. Bei 10 mV kommt es vor der instabilen Verformung noch zu einem fließartigen Verhalten, welches an der hohen Datenpunktdichte bei konstanter, maximaler Spannung bei 3,5 – 4 GPa zu erkennen ist.

Bei der Kompression nach der Delithiierung bei 2 V ist nochmal eine andere Form der Kurven zu erkennen. Bis  $\Delta h/h_0 \approx 0,15$  wird kaum eine Spannung aufgebaut. Es folgt erst ein flacher linearer Anstieg mit  $Y = (21,9 \pm 2,9)$  GPa bis  $F/A_0 \approx 1,5$  GPa, welcher von einem steileren linearen Anstieg mit  $Y = (61,2 \pm 1,3)$  GPa gefolgt wird. Die CSM Methode zeigt wieder einen leichten kontinuierlichen Anstieg von 100 auf 110 GPa. Bei  $F/A_0|_{\max} \approx 4$  GPa wird dann wieder instabiles Versagen beobachtet.

Im Fall der OCV Probe kann also eine gute Übereinstimmung der per Steigung und per CSM gemessenen elastischen Module festgestellt werden. Bei 10 mV, 80 mV und 2 V ist eine deutliche Diskrepanz zwischen den Methoden zu erkennen. Die CSM Methode liefert einen deutlich höheren elastischen Modul. Auch kann die Steigungsänderung in den linearen Abschnitten der Spannungs-Dehnungs-Kurven mit der CSM Methode nicht abgebildet werden. Dies war auch so zu erwarten, da die CSM Messung durch eine elastische Schwingung realisiert wurde. Plastisches Fließen kann damit nicht abgebildet

---

<sup>4</sup>Eine Korrektur um die Untergrundnachgiebigkeit durch Gleichung 3.15 ist in den experimentellen Daten bereits enthalten.

werden.

### **Post-mortem Analyse der Mikrosäulen nach Druckversuchen in REM und TEM**

Die getesteten Säulen wurden vor und nach dem Drücken im REM und TEM abgebildet. Zusätzlich wurde auf jeder Probe eine weitere Säule präpariert, welche nicht gedrückt wurde, aber denselben Verlauf der elektrochemischen Reaktion erlebt hat. Es ist zu beachten, dass die getesteten Säulen erst nach der Delithierung und Reinigung abgebildet wurden, die Mikrodruckversuche im Fall der 10 mV und 80 mV Proben aber im lithiierten Zustand durchgeführt wurden. Sämtliche REM Aufnahmen der Säulen finden sich in Abbildung 4.8.

Für die OCV Probe kann anhand der REM Aufnahmen das instabile Verhalten durch ein Wegbrechen der Säule gut nachvollzogen werden. Reste des Säulenmaterials können im Krater (z.B. in der Abbildung rechts oben) gefunden werden. Bei der 2V Probe ist die instabile Verformung auch einem spröden Versagen zuzuordnen. Das ursprüngliche Säulenmaterial ist gut zu erkennen. Bei den 80 mV und 10 mV Proben wurde zwar eine instabile Verformung gemessen, doch zeigen die post-mortem Abbildungen ein Erscheinungsbild, welches nicht sofort auf ein sprödes Material schließen lässt. Es kann kein Wegbrechen von Material beobachtet werden. Bei 80 mV sind nur vereinzelt Risse auf der gedrückten Säule auszumachen, bei 10 mV nicht.

An den Säulen ohne Druckversuch ist zu erkennen, dass sich der Durchmesser leicht vergrößert hat und die Grundform eine hexagonale Form angenommen hat. Die Höhe hat sich nicht verändert. Bei 80 mV und 10 mV ist zudem Rissbildung in der Oberfläche der Säule parallel zur Säulenachse zu erkennen, bei 2V allerdings nicht. Die Risse sind in der Abbildung mit schwarzen Pfeilen markiert. Vermutlich lässt sich dies mit den unterschiedlichen Delithierungsraten erklären, denn im Fall der 80 mV und 10 mV Probe wurde das Potential mit  $10 \text{ mV s}^{-1}$  auf 2V geregelt, im Fall der dargestellten 2V Probe nur mit  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

Zusätzlich wurden exemplarisch einige der Säulen im TEM analysiert. Übersichtsbilder von Säulenquerschnitten nach der Herstellung im FIB, einer kontaktfrei lithiierten Säule ohne Mikrodruckversuch und einer kontaktfrei lithiierten Säule nach erfolgtem Mikrodruckversuch sind in Abbildung 4.9 gezeigt.

Nach der Präparation mit dem FIB besitzt die Säule eine einkristalline Struktur mit einer durch den  $\text{Ga}^+$ -Strahl erzeugten dünnen amorphen Siliziumschicht mit unbekannter  $\text{Ga}^+$ -Kontamination. Auf dem Säulendeckel beträgt die Dicke dieser Schicht ca. 70 nm, an der Flanke ca. 30 nm. Am Krater neben dem Sockel der Säule ist ebenfalls eine ca. 50 nm dicke, amorphe Deckschicht zu erkennen.



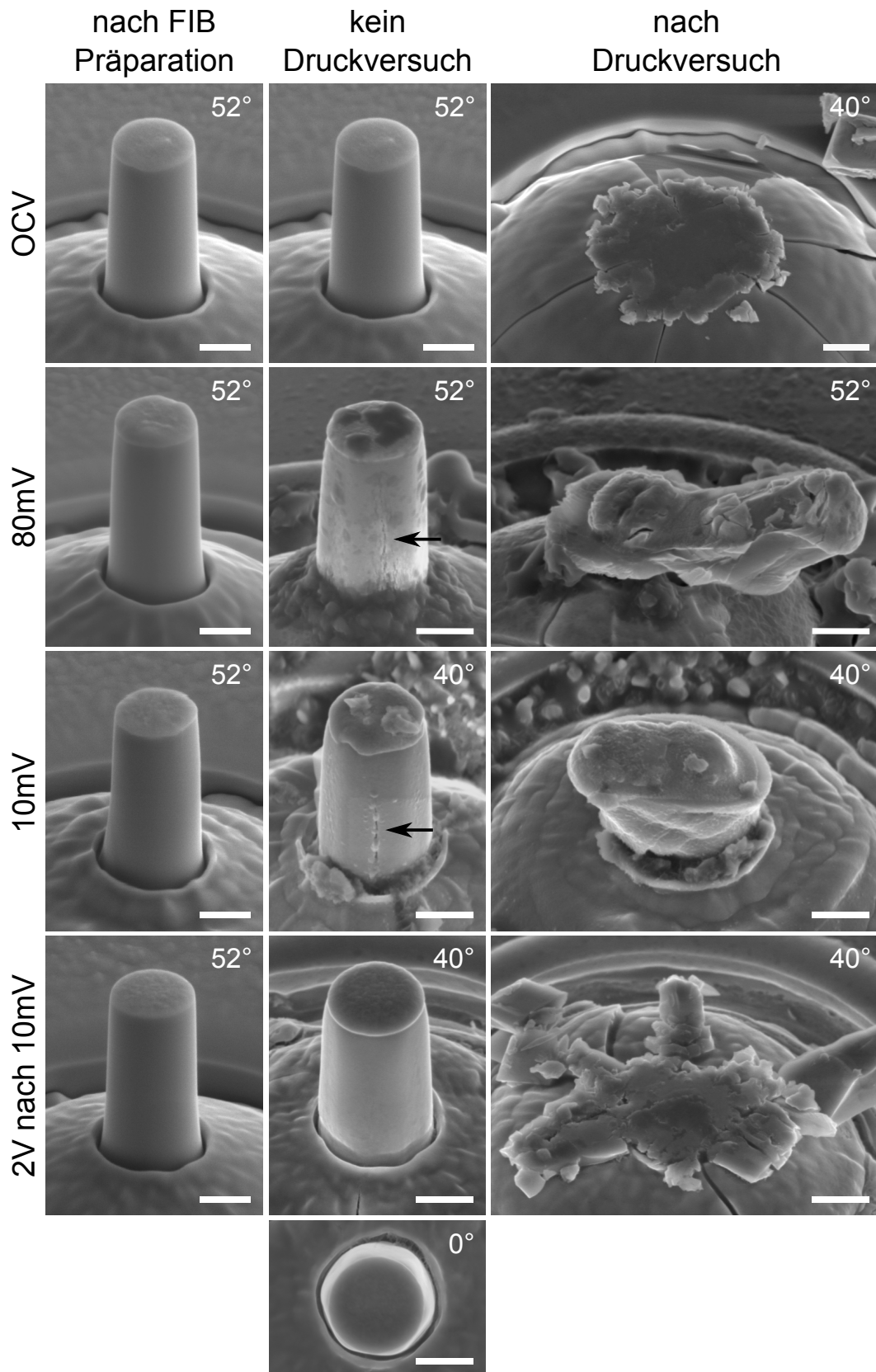


Abbildung 4.8.: Post-mortem REM-Aufnahmen der Proben in Abhängigkeit der Haltezellspannung (rechts), sowie zusätzliche Referenzbilder von Säulen vor dem Testen (links) und nach dem elektrochemischen Reaktionsverlauf ohne Druckversuch (mitte), schwarze Pfeile markieren die beobachtete Rissbildung bei 80 und 10 mV, der dargestellte Maßstab entspricht in jeder Aufnahme 1  $\mu\text{m}$ , zu beachten ist die leicht unterschiedliche Probenverkipfung

Nach der Lithiierung und Delithiierung ohne Indenterkontakt ist deutlich zu erkennen, dass die Säule immer noch einen einkristallinen Kern besitzt, welcher von einer amorphen Hülle umgeben ist. Der Durchmesser des kristallinen Kerns beträgt ca.  $1,2\ \mu\text{m}$ . Es ist zu beachten, dass während der Präparation dieser TEM Lamelle mit dem FIB ein kleiner Teil der amorphen Hülle entfernt werden musste. Aus dem Vergleich mit dem REM Bild wird klar, dass die Dicke der amorphen Hülle ca.  $0,4\ \mu\text{m}$  betragen hat. Die Dicke des amorphen Deckels beträgt unverändert etwa  $70\ \text{nm}$ . Zur Dicke einer amorphen Deckschicht am Säulensockel kann aufgrund von überstehendem Material keine Aussage getroffen werden. Im unteren Bereich der Säule befindet sich im kristallinen Kern zusätzlich ein waagrecht durchlaufender, amorpher Kanal, welcher in der Abbildung mit einem weißen Pfeil markiert ist.

Nach erfolgtem Mikrodruckversuch nach Lithiierung bis  $10\ \text{mV}$  wurde leider zu stark gedünnt, sodass der obere Teil der Säule, welcher in der Abbildung sehr hell erscheint, komplett amorphisiert wurde. Vereinzelt können im oberen Bereich der Säule kristalline Bruchstücke ausgemacht werden. Der kristalline Säulenkerne im unteren Teil der Säule ist intakt, hat einen Durchmesser von ca.  $1\ \mu\text{m}$  und ist von einer amorphen Hülle umgeben. Zusätzlich kann unter dem Säulenkerne ein großer Bereich mit amorphisiertem Material und zahlreichen dünnen amorphen Kanälen ausgemacht werden. Die Dicke dieser Kanäle überspannt einen Bereich von mehr als  $100\ \text{nm}$  bis zu wenigen  $\text{nm}$ . Die aufsummierte Dicke bzw. Höhe des amorphen Bereichs unter der Säule beträgt insgesamt mehr als  $1\ \mu\text{m}$ . Neben der Säule am Säulenkrater beträgt die Dicke des amorphisierten Materials ca.  $1,3\ \mu\text{m}$ . Anhand dieser Beobachtung wird ausgeschlossen, dass die Erhaltung eines Säulenkerne mit einem Durchmesser von ca.  $1\ \mu\text{m}$ , was mehr als  $50\%$  des ursprünglichen Durchmessers entspricht, ein Resultat des Luftfeuchtigkeitseinflusses ist.

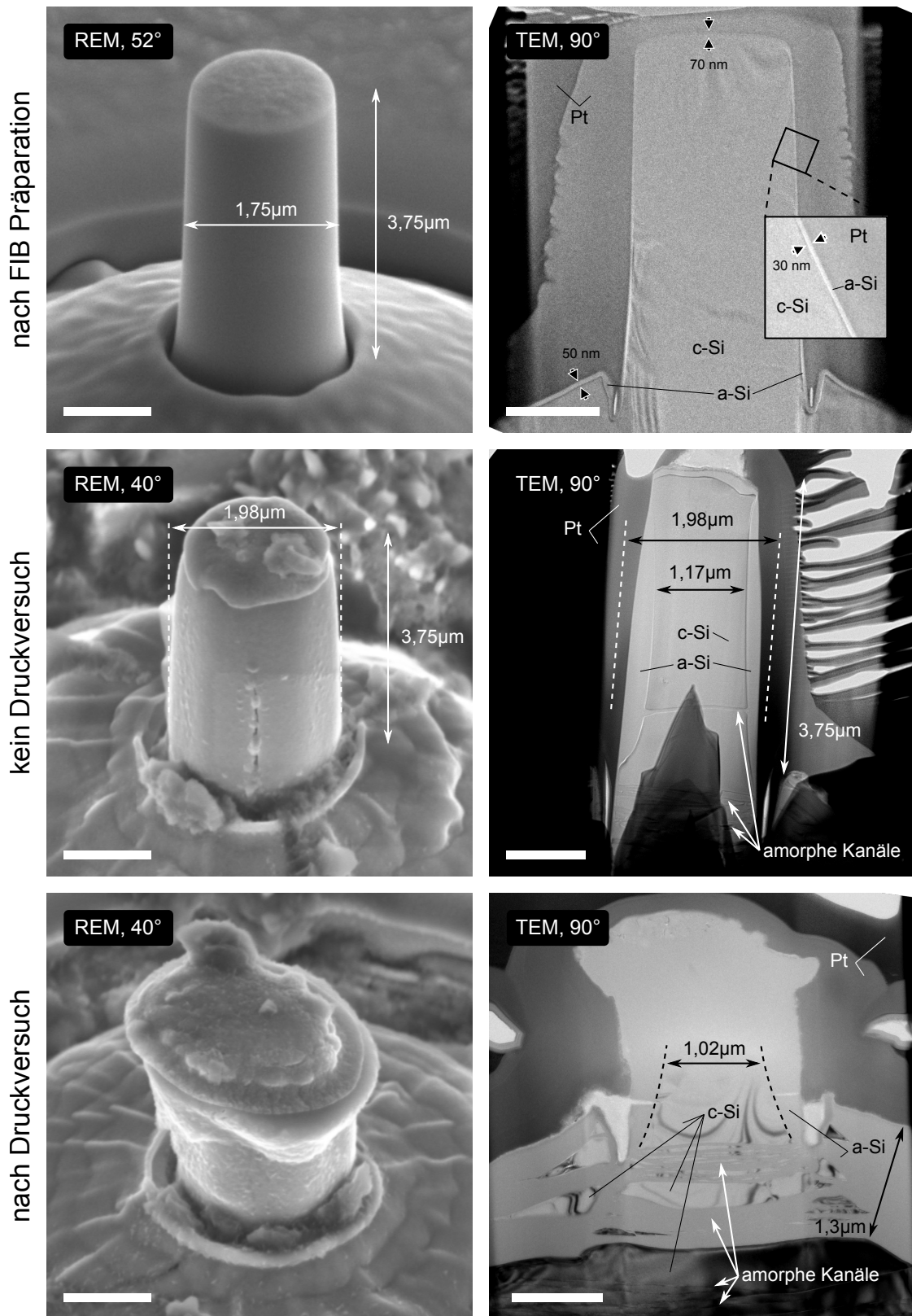


Abbildung 4.9.: Post-mortem REM- (links) und TEM-Aufnahmen (rechts) von Säulen direkt nach der Präparation (oben), nach der elektrochemischen Lithiierung und Delithiierung ohne Indenterkontakt (mitte) und nach erfolgtem in-situ Mikrodruckversuch im lithiierten Zustand (unten, die Lithiierung erfolgte hier ebenfalls ohne Indenterkontakt), der dargestellte Maßstab entspricht in jeder Aufnahme 1 μm

#### 4.2.4. in-situ CSM Dilatometrie an Mikrosäulen

Mit der in-situ CSM Dilatometrie an den Mikrosäulen wurde ein sehr reproduzierbares Messsignal zur Ausdehnung und Änderung des elastischen Moduls während der initialen Lithiierung der Säulen erhalten. Um den Einfluss der Kraftbeaufschlagung<sup>5</sup> auf die elektrochemische Reaktion zu quantifizieren, wurde in zwei Dilatometrie-Messreihen der Einfluss der Kraftbeaufschlagung bei konstanter Haltezellspannung und umgekehrt der Einfluss der Haltezellspannung bei konstanter Kraftbeaufschlagung untersucht. Da die erhaltenen Dilatometer-Messkurven einen hohen Detailreichtum aufweisen, soll der Kurvenverlauf zunächst im folgenden Unterabschnitt exemplarisch an einer einzelnen Kurve erklärt werden. In zwei folgenden Unterabschnitten werden voneinander getrennt der Einfluss von Kraftbeaufschlagung und Haltezellspannung erläutert. Im Abschluss an die Dilatometrie-Messungen wurden noch Mikrodruckversuche durchgeführt. Deren Auswertung findet sich wieder getrennt nach Einfluss von Kraftbeaufschlagung und Haltezellspannung in zwei weiteren Unterabschnitten. Zusätzlich werden in einem eigenen Unterabschnitt die unter hoher Kraftbeaufschlagung erzeugten Gefüge von Mikrosäulen erklärt, an denen kein angeschlossener Mikrodruckversuch durchgeführt wurde. Schlussendlich werden in einem letzten Abschnitt die eindeutig festgestellten Abhängigkeiten der vielen Parameter zusammengefasst, welche die Grundlage für die Diskussion im nächsten Kapitel bilden.

Da die Messkurven sehr komplex sind, werden in diesem Abschnitt nur die Zusammenhänge zwischen Kraftbeaufschlagung, Zellspannung, Ausdehnung, Änderung der Steifigkeit und der Versuchszeit herausgearbeitet. Die Verknüpfung zu den elektrochemischen Vorgängen und einer Kopplung von elektrochemischem Potential und mechanischem Spannungszustand erfolgt ebenfalls im Diskussionsteil dieser Arbeit.

#### Exemplarische Auswertung einer Dilatometriemessung

Der Zusammenhang zwischen Ausdehnung, Steifigkeit und Zellspannung als Funktion der Zeit ist exemplarisch für die geringste Kraftbeaufschlagung  $\hat{F} = 0,5 \text{ mN}$  bei einer Haltezellspannung  $\hat{E} = 10 \text{ mV}$  in Abbildung 4.10 gezeigt. Im linken Teil der Abbildung ist der gesamte Messzeitraum von etwas mehr als 2h abgebildet. Im rechten Teil der Abbildung ist der für die spätere Auswertung relevante Bereich bei geringen Zellspannungen und die ersten Minuten des Zellspannungshaltens vergrößert dargestellt. Die

---

<sup>5</sup>Es wird durchweg der Begriff Kraftbeaufschlagung verwendet, da die Kraft der experimentell konstant geregelte Parameter ist und der Spannungszustand im Verlauf des Experiments durch eine (nicht exakt bekannte) Querschnittsflächenveränderung nicht konstant ist. Der bei Beginn des Experiments als uniaxial angenommene Spannungszustand für verschiedene Kräfte kann in Tabelle 3.6 gefunden werden.

Ausdehnung  $\frac{\Delta h}{h_0}$  sowie die relative Steifigkeit  $\frac{K_c - K_0}{K_0}$  wurden mit Bezug auf den Messpunkt bei initialem Säulenkontakt ( $h_0$ ) bzw. bei Start des Dilatometersegments ( $K_0$ ) berechnet.

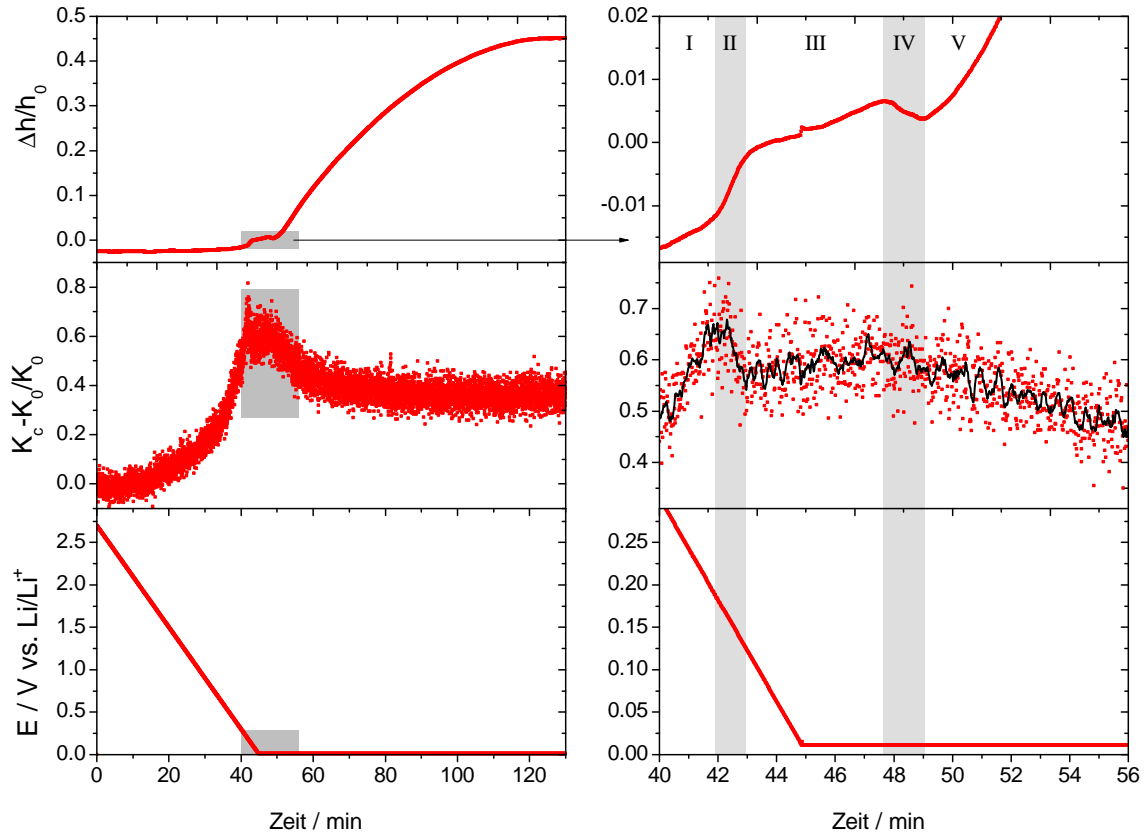


Abbildung 4.10.: Exemplarischer zeitlicher Verlauf von Ausdehnung  $\frac{\Delta h}{h_0}$ , relativer Steifigkeit  $\frac{K_c - K_0}{K_0}$  und Zellspannung  $E$  bei einer Kraftbeaufschlagung  $\hat{F} = 0,5 \text{ mN}$  bei der Haltezellspannung  $\hat{E} = 10 \text{ mV}$ , links ist die gesamte Dilatometermessung dargestellt, rechts ist der für die weitere Auswertung relevante Zeitraum derselben Messung dargestellt (auf der linken Seite grau hinterlegt)

Nach Aufzeichnung des thermischen Drifts (auf dieser Skala bei negativer Zeit) wurde die Zellspannung von  $2,7 \text{ V}$  mit  $1 \text{ mV s}^{-1}$  auf  $10 \text{ mV}$  geregelt und gehalten. Der thermische Drift beträgt bis zu  $0,15 \text{ nm s}^{-1}$  und muss als Fehler in der Dehnungsmessung berücksichtigt werden. Sämtliche dargestellten Daten sind um diesen, für jede Messung jeweils als konstant angenommenen, thermischen Drift korrigiert.

Die Kurvenverlauf lässt sich in fünf Segmente I-V unterteilen, wie es in der Abbildung dargestellt ist. Segment I endet bei Zellspannungen  $E \approx 200 \text{ mV}$ . Bis hierhin lassen sich keine vom thermischen Drift trennbare Dehnung und ein kontinuierlicher

Anstieg der Steifigkeit feststellen. Im folgenden Segment II wird mit einer raschen Ausdehnung von ca. 1% innerhalb ca. 1 min ein Abfall der Steifigkeit gemessen. Die Ausdehnung ist eindeutig vom thermischen Drift zu unterscheiden. In Segment III wird der Bereich des Zellspannunghaltens erreicht und für einige Minuten keine Veränderung von Ausdehnung und Steifigkeit gemessen. Nach ca. 4,5 min wird in Segment IV eine Kontraktion innerhalb von etwas mehr als 1 min gemessen, welche in etwa der Hälfte der in Segment II gemessenen Ausdehnung entspricht. Eine signifikante Änderung des Steifigkeitssignals in Segment IV kann nicht beobachtet werden. Anschließend folgt in Segment V eine signifikante Ausdehnung bis zu einem Maximalwert  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 45\%$  in Kombination mit einer Reduzierung der Steifigkeit. Die Steifigkeit erreicht zudem einen konstanten Wert bevor die Ausdehnung abgeschlossen ist. Am Ende der Messung wurde noch ein Mikrodruckversuch bis zum Versagen der Säule durchgeführt. Die Vorstellung der Mikrodruckversuche erfolgt im entsprechenden, noch folgenden Unterabschnitt.

In Vergleichsexperimenten wurde festgestellt, dass der thermische Drift im Messzeitraum über 2 h nicht konstant ist, sodass die Annahme eines konstanten Drifts nur eine grobe Näherung darstellt und als systematische Ungenauigkeit der Methode anzusehen ist. Die Messwerte erlauben eine Eingrenzung des Drifts auf  $0,15 \text{ nm s}^{-1}$ , sodass die obere Grenze für den Fehler der Ausdehnungsmessung  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 30\%$  beträgt. Der Drift entspricht einer Dehnungsrate der Säulen von  $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . In der Regel sorgt die Korrektur um den als konstant angenommenen thermischen Drift in jeder Messung für eine zu hohe Bestimmung der maximalen Ausdehnung, sodass real von einer geringeren Ausdehnung auszugehen ist. Insgesamt wurde durch die systematische Messung der einzelnen Segmente I-V und Ausdehnungs- bzw. Kontraktionsraten, welche deutlich vom thermischen Drift zu unterscheiden sind, gezeigt, dass eine reale Ausdehnung der Probe stattfindet, wenngleich die nach ca. 2 h maximal gemessenen Ausdehnungen fehlerbehaftet sind.

### **Auswirkung der Kraftbeaufschlagung auf die Dilatometermessungen bei konstanter Haltezellspannung $\hat{E} = 10 \text{ mV}$**

Der zeitliche Verlauf von Ausdehnung  $\frac{\Delta h}{h_0}$  und relativer Steifigkeit  $\frac{K_c - K_0}{K_0}$  sowie der Zellspannung  $E$  von in-situ CSM Dilatometermessungen an Mikrosäulen bei Variation der Kraftbeaufschlagung sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Für eine bessere Darstellung wurden die Kurven jeweils auf der y-Achse zueinander verschoben. Der Verlauf der Haltekräfte von gering nach hoch entspricht in der Abbildung einem Farbverlauf von hell nach dunkel.

Es sind mehrere Abhängigkeiten von der Haltekraft zu erkennen. Der Beginn des

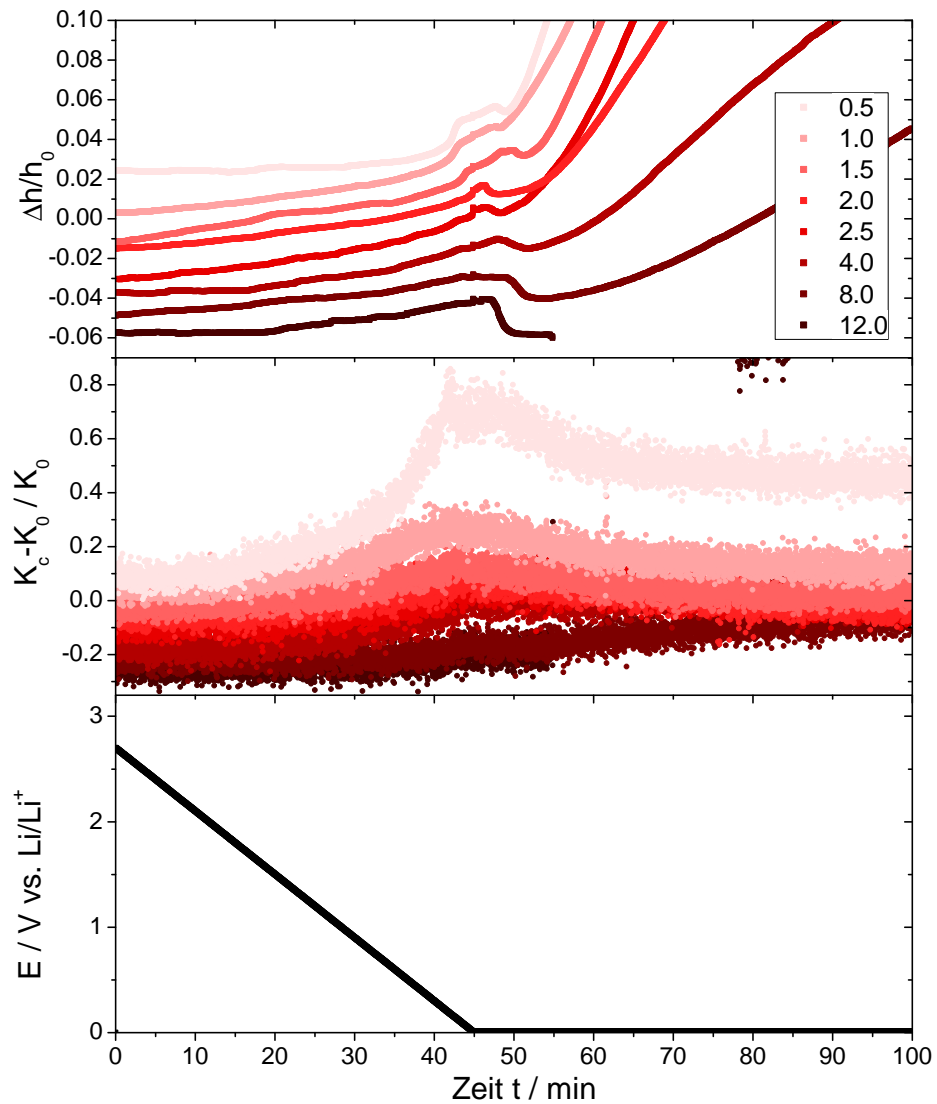


Abbildung 4.11.: Zeitlicher Verlauf von Ausdehnung  $\frac{\Delta h}{h_0}$ , relativer Steifigkeit  $\frac{K_c - K_0}{K_0}$  und Zellspannung  $E$  für verschiedene Haltekräfte  $\hat{F}$  in mN bei derselben Haltezellspannung  $\hat{E} = 10 \text{ mV}$ , für eine bessere Darstellung wurden die Kurven zueinander verschoben

im vorherigen Abschnitt definierten Segments II verschiebt sich mit Erhöhung der Haltekraft zu tieferen Zellspannungen. Bei höheren Kräften ( $\hat{F} \geq 4 \text{ mN}$ ) kann Segment II nicht mehr identifiziert werden. Die Segmente III-V werden wieder bei allen Kräften gemessen. Die Kontraktion in Segment IV beginnt unabhängig von der Haltekraft 2-4 min nach Beginn des Haltens der Zellspannung. Eine Korrelation von Haltekraft und Zeitpunkt des Einsetzens der Kontraktion ist nicht zu erkennen. Es ist ein qualitativer Trend von stärkeren Kontraktionen bei höheren Haltekräften zu erkennen, wobei nicht auszuschließen ist, dass eine Überlagerung mit der in Segment V folgenden Ausdehnung vorhanden ist. Die Rate der Ausdehnung ist umso größer, je geringer die Haltekraft ist. Die Auswertung der festgestellten Ausdehnungsraten  $\frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta h}{h_0} \right)$  aus linearer Anfittung im Anfangsbereich von Segment V ist separat in Abbildung 4.13 gezeigt. Zum Vergleich ist in der Abbildung ebenfalls die ermittelte obere Grenze des thermischen Drifts dargestellt. Die finale Ausdehnung wird nach ca. 2-3 h erreicht. Aufgrund der besseren Darstellung des Einflusses der Kraftbeaufschlagung ist nicht der gesamte Zeitraum bis zum Erreichen einer maximalen Ausdehnung in Abbildung 4.11 dargestellt. Die maximalen Ausdehnungen können aber der noch folgenden Abbildung 4.16 auf der horizontalen Achse entnommen werden. Die Auswertung der maximalen Ausdehnungen ist ebenfalls in Abbildung 4.13 zu finden. Die relative Steifigkeit zeigt bei geringen Haltekräften ( $\hat{F} < 4 \text{ mN}$ ) in Segment V einen Abfall, bei den höchsten Haltekräften ( $\hat{F} \geq 4 \text{ mN}$ ) wurde eine kontinuierlich steigende, relative Steifigkeit gemessen. Insgesamt kann kein eindeutiger Zusammenhang zwischen maximaler Ausdehnung und Kraftbeaufschlagung, sowie zwischen finaler, relativer Steifigkeit und Kraftbeaufschlagung festgestellt werden. Bei der höchsten Kraft von 12 mN kam es zudem schon nach wenigen Minuten des Zellspannungshaltens und ohne messbare Ausdehnung zum Bruch der Säule.

Zu Beginn des Dilatometersegments werden Ausdehnung und Steifigkeit bei Verringerung der Zellspannung mit konstanter Rate aufgezeichnet, sodass zusätzlich eine direkte Auswertung der Zellspannungsabhängigkeit von der Kraftbeaufschlagung  $\hat{F}$  möglich ist. Abbildung 4.12 zeigt die gemessene Dehnung und relative Steifigkeit als Funktion der Zellspannung für verschiedene Haltekräfte. Die Ausdehnungskurven wurden wieder zueinander verschoben, die Steifigkeitskurven nicht. Die Abbildung enthält zudem jeweils zwei dargestellte Spannungsbereiche, einmal den gesamten Spannungsbereich zwischen 2,7 V und 0 V (links) und einmal den Bereich zwischen 0,5 V und 0 V (rechts).

Bei der geringsten Haltekraft ist bei  $E \approx 200 \text{ mV}$  der Beginn von Segment II deutlich zu erkennen, kann aber bei hohen Haltekräften ( $\hat{F} \geq 4 \text{ mN}$ ) nicht mehr erkannt



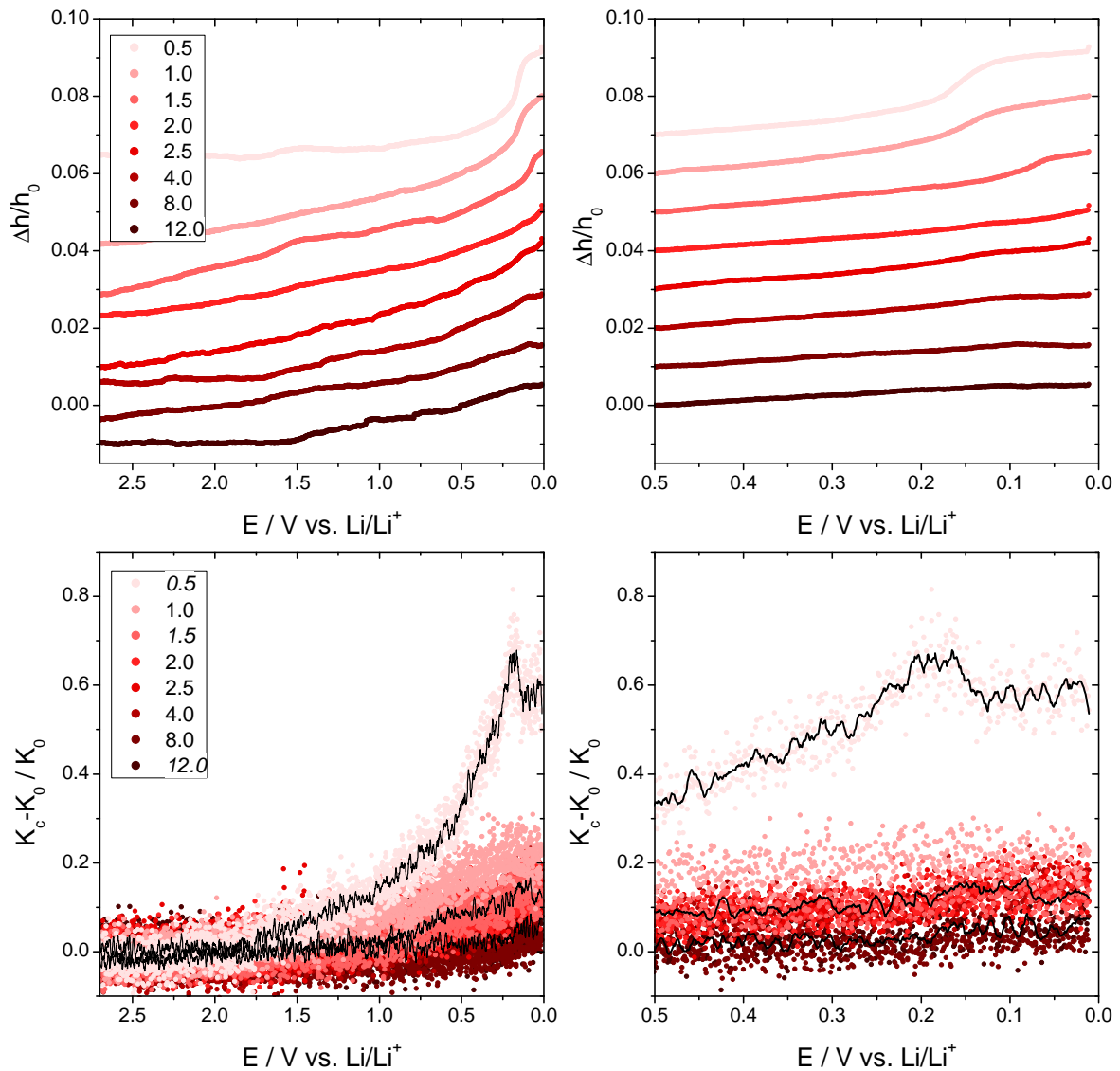


Abbildung 4.12.: Gemessene Dehnung (oben) und relative Steifigkeit (unten) als Funktion der Zellspannung  $E$  für verschiedene Haltekräfte  $\hat{F}$ , für eine bessere Darstellung wurden die Dehnungskurven zueinander verschoben, zusätzlich wurden für die relative Steifigkeit exemplarisch bei einzelnen Haltekräften (0,5, 1,5 und 12,0 mN) Glättungen durchgeführt

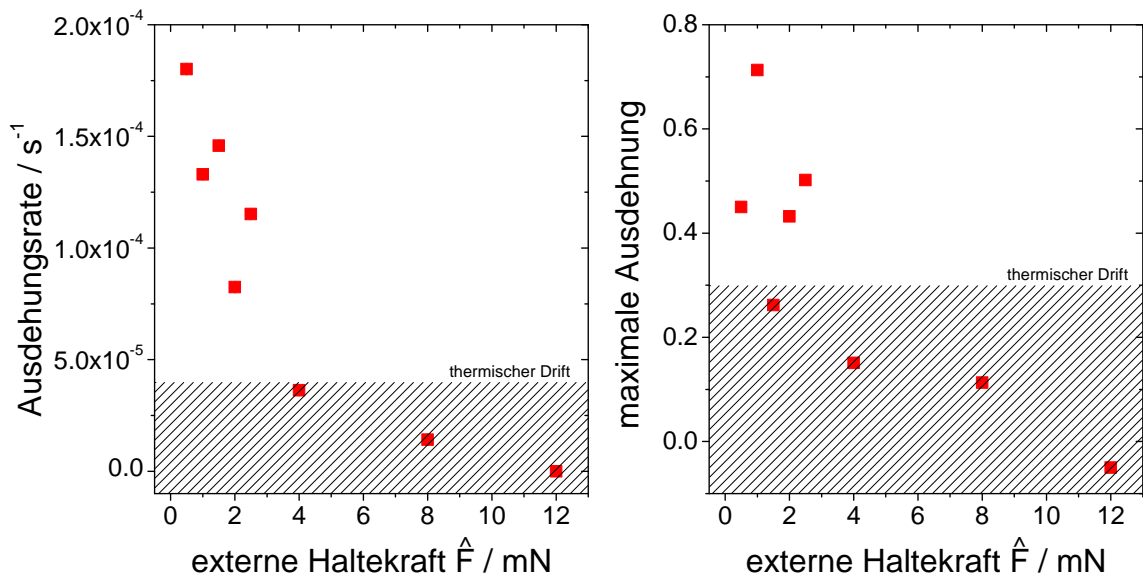


Abbildung 4.13.: Festgestellte Ausdehnungsraten  $\frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta h}{h_0} \right)$  aus linearer Anfitting im Anfangsbereich von Segment V bei  $t = 53,5 \dots 63,5$  min (links, vgl. Abbildung 4.11) und gemessene maximale Ausdehnung (rechts, vgl. Abbildung 4.16) für verschiedene Kraftbeaufschlagungen  $\hat{F}$  bei derselben Haltezellspannung  $\hat{E} = 10$  mV

werden. Mithilfe linearer Anfitting wurde der Versuch einer quantitativen Auswertung des Beginns der Ausdehnung unternommen. Beim Übergang von  $0,5$  mN zu  $1,5$  mN ist eine Verschiebung von  $E \approx 200$  mV zu  $E \approx 100$  mV gut zu erkennen. Bei mittleren Haltekraften ( $\hat{F} = 2,0 \dots 2,5$  mN) ist eine Auswertung schwierig, eine charakteristische Änderung der Steigung im Signal kann aber gefunden werden. Der jeweils gefundene Beginn der Ausdehnung ist in Tabelle 4.2 eingetragen. Bei großzügiger Schätzung wird bei dieser Auswertung ein Fehler von  $20$  mV angenommen. Bei hohen Haltekraften ( $\hat{F} \geq 4,0$  mN) kann keine vergleichbare Änderung des Signals im Spannungsbereich  $E \leq 200$  mV gefunden werden.

Um dem streuenden Verlauf der relativen Steifigkeit besser folgen zu können, wurde exemplarisch für einzelne Haltekraften ( $0,5$ ,  $1,5$  und  $12,0$  mN) eine Glättung<sup>6</sup> durchgeführt und ebenfalls dargestellt. Anhand der Steifigkeitsmaxima bzw. dem Einsetzen der Steigungsänderung wurde ebenfalls der Versuch unternommen, die Abhängigkeit des Beginns von Segment II von der Haltekraft quantitativ auszuwerten. Die Ergebnisse dieser Auswertung finden sich ebenfalls in Tabelle 4.2. Bei  $\hat{F} = 0,5$  mN liegt das Maximum bzw. der Abfall der Steifigkeit bei  $E \approx 175$  mV und verschiebt sich mit zunehmender Kraft zu geringeren Zellspannungen. Für  $\hat{F} > 2$  mN konnte keine

<sup>6</sup>Savitzky-Golay Filter bei einem Fenster von 20 Datenpunkten

Auswertung unternommen werden.

Haltekraft $\hat{F}$ /mN	Zellspannung $E$ /mV über Auswertung von		
	Dehnung	Steifigkeit Maximum	Steifigkeit Steigungsänderung
0,5	$181 \pm 20$	$155 \pm 20$	$175 \pm 20$
1,0	$175 \pm 15$	$151 \pm 11$	$156 \pm 20$
1,5	$100 \pm 20$	$109 \pm 20$	$94 \pm 20$
2,0	$81 \pm 20$	$97 \pm 21$	$99 \pm 20$
2,5	$64 \pm 20$		
4,0			
8,0			
12,0			

Tabelle 4.2.: Auswertung von Anstieg im Dehnungssignal und Abfall im Steifigkeitssignal (Beginn von Segment II) in Abhängigkeit der Kraftbeaufschlagung

### **Auswirkung der Haltezellspannung auf die Dilatometermessungen bei konstanter Kraftbeaufschlagung $\hat{F} = 1$ mN**

Abbildung 4.14 zeigt den zeitlichen Verlauf von Ausdehnung und relativer Steifigkeit sowie der Zellspannung während der entsprechend umgekehrten Messungen mit konstanter Haltekraft  $\hat{F} = 1$  mN bei verschiedenen Haltezellspannungen  $\hat{E}$ . Für eine bessere Darstellung sind die Kurven wie im vorherigen Abschnitt zueinander verschoben und der Verlauf der Zellspannungen  $\hat{E}$  im Haltesegment von hoch nach tief entspricht einem Farbverlauf von dunkel nach hell.

Für  $\hat{E} \leq 100$  mV kann ein völlig analoger Verlauf wie für geringe Haltekräfte in Abbildung 4.11 oder in Abbildung 4.10 festgestellt werden. Alle Segmente I-V sind klar zu erkennen. Je geringer die Haltezellspannung ist, desto größer ist die Ausdehnungsrate in Segment V, wie die Auswertung in Abbildung 4.15 zeigt. Die maximal erreichten Ausdehnungen sind ebenfalls Abbildung 4.15 zu entnehmen. Mit Ausnahme der Messung bei 50 mV kann der Trend von einer größeren maximalen Ausdehnung bei tieferen Haltezellspannungen festgestellt werden. Bei  $\hat{E} = 120$  mV können nur Segment I und II erkannt werden. Es wird nur die initiale Ausdehnung, aber keine folgende Kontraktion und auch keine finale Ausdehnung gemessen. Nach initialem Anstieg zeigt die Steifigkeit einen konstanten Wert. Der Beginn von Segment II wird reproduzierbar bei derselben Zellspannung gemessen, wie es zusätzlich im Anhang dieser Arbeit in den Abbildungen E.2 und E.4 gezeigt ist.

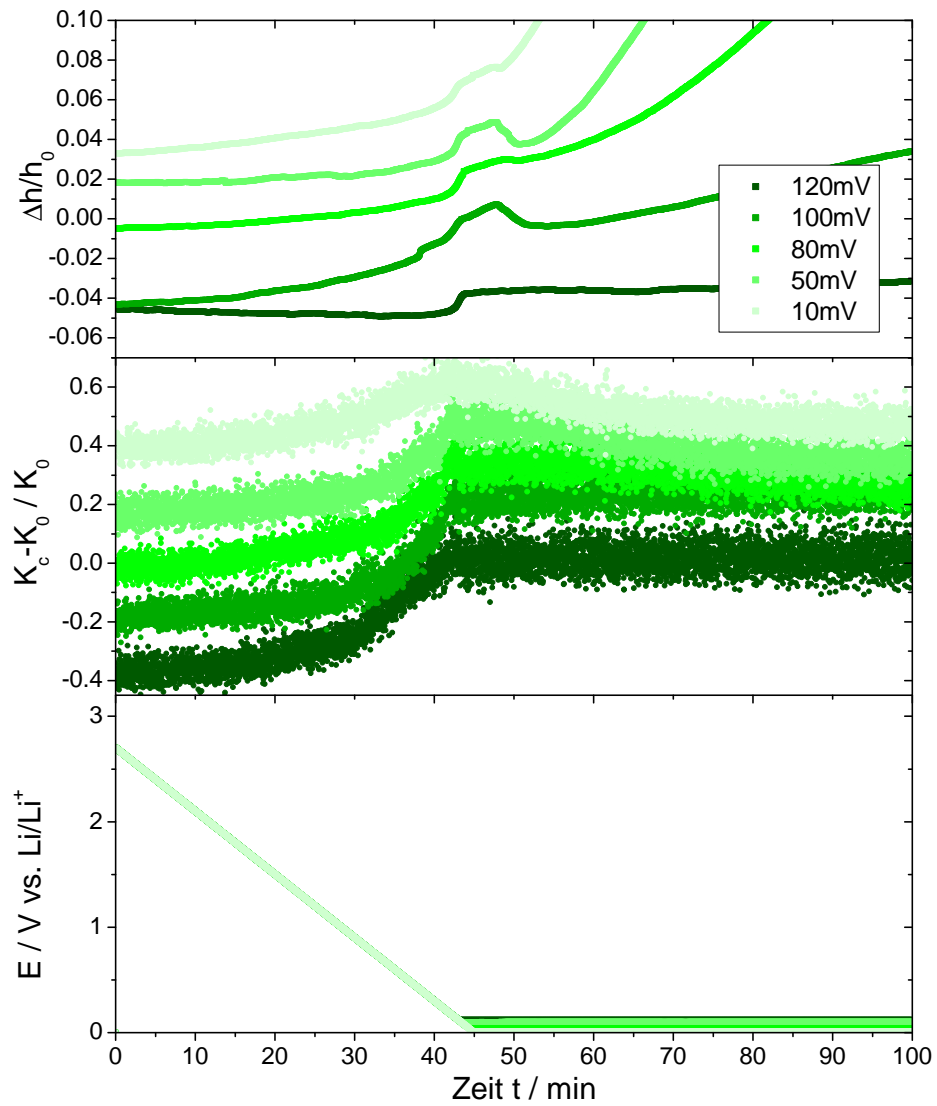


Abbildung 4.14.: Zeitlicher Verlauf von Ausdehnung  $\frac{\Delta h}{h_0}$ , relativer Steifigkeit  $\frac{K_c - K_0}{K_0}$  und Zellspannung  $E$  für verschiedene Haltezellspannungen  $\hat{E}$  in mV bei derselben Haltekraft  $\hat{F} = 1 \text{ mN}$ , für eine bessere Darstellung wurden die Kurven zueinander verschoben

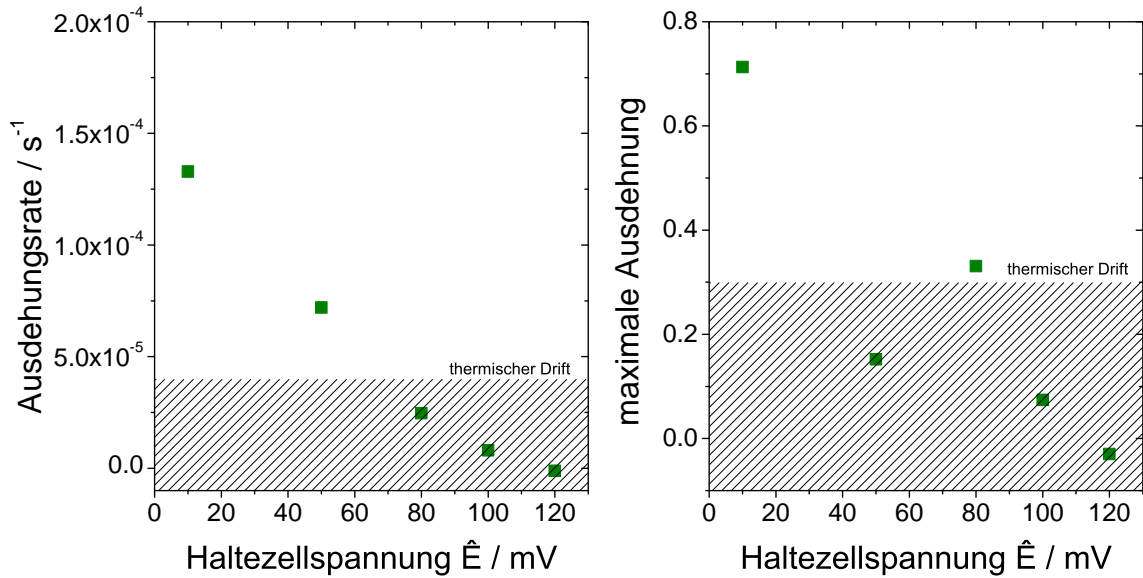


Abbildung 4.15.: Festgestellte Ausdehnungsraten  $\frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta h}{h_0} \right)$  aus linearer Anfitting im Anfangsbereich von Segment V bei  $t = 53,5 \dots 63,5$  min (links, vgl. Abbildung 4.14) und gemessene maximale Ausdehnung (rechts, vgl. Abbildung 4.18) für verschiedene Haltezellspannung  $\hat{E}$  bei derselben Kraftbeaufschlagung  $\hat{F} = 1$  mN

### Auswertung und post-mortem Analyse von der Dilatometermessung nachgelagerten Mikrodruckversuchen bei konstanter Haltezellspannung

$$\hat{E} = 10 \text{ mV}$$

Die Mikrodruckversuche werden auf den identischen Säulen und direkt im Anschluss an die Datenaufnahme im Dilatometersegment durchgeführt, dessen Daten bereits in der Abbildung 4.11 gezeigt wurden. Abbildung 4.16 zeigt die bei verschiedenen Haltekräften  $\hat{F}$  für die gleiche Haltezellspannung  $\hat{E} = 10$  mV gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven. Wie auch schon in Abbildung 4.7 wurde keine Korrektur um eine Volumenänderung durchgeführt. Wieder entspricht der Verlauf der Kraftbeaufschlagung von gering nach hoch einem Farbverlauf von hell nach dunkel.

Die Kurven bilden den gesamten Testzeitraum von bis zu 3 h ab und sind wie folgt zu verstehen. Beginnend im Nullpunkt des Diagramms wird während des Indentervorschubs die Kraft bis  $\hat{F}^+$  erhöht und der Indenter anschließend auf die Haltekraft zurück gezogen (vgl. auch Tabelle 3.6). Bei konstanter Kraft wird im Dilatometersegment die Zellspannung reduziert und gehalten, wie es in Abbildung 4.11 gezeigt ist. Kommt es zu einer Ausdehnung der Säule, so wird auf der x-Achse eine positive Dehnung gemessen. Nach einer Sättigung von Ausdehnung und relativer Steifigkeit wird der Mikrodruckversuch gestartet und die Kraft bis zum mechanischen Versagen der Säule

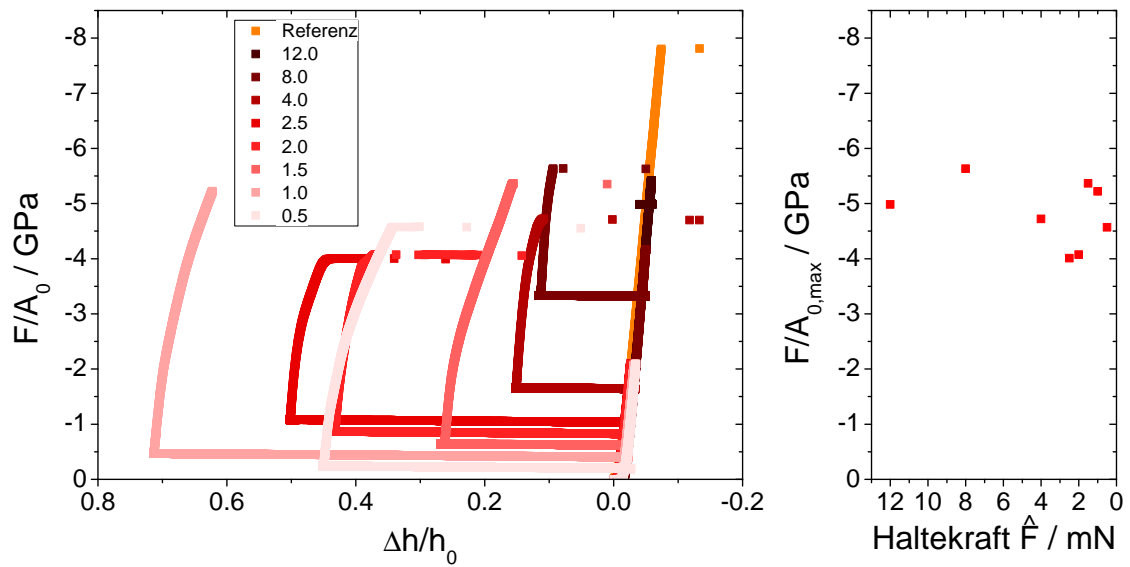


Abbildung 4.16.: Spannungs-Dehnungs-Kurven der CSM Dilatometer Versuche mit anschließendem Mikrodruckversuch für eine konstante Haltezellspannung  $\hat{E} = 10$  mV bei verschiedenen Haltekräften  $\hat{F}$  in mN, auf der horizontalen Achse ist die, durch Zellspannungsreduzierung erzeugte, Ausdehnung unter Kraftbeaufschlagung zu sehen, wie sie unter anderem in Abbildung 4.10 zeitlich aufgelöst gezeigt ist, zusätzlich ist die maximal erreichte Spannung  $F/A_{0,max}$  als Funktion der Haltekraft gezeigt

erhöht. In den Abbildungen sind aufgrund der besseren Vergleichbarkeit die Daten nur bis zur instabilen Verformung der Säulen dargestellt. Zum Vergleich ist zusätzlich ein gewöhnlicher Druckversuch bei OCV als Referenz (vgl. Abbildung 4.7) dargestellt.

Wie bereits in Abbildung 4.11 gezeigt, ist zu erkennen, dass es bei der höchsten Haltekraft von 12 mN während des Dilatometersegments zum mechanischen Versagen der Säule kam. Bei 8 mN wird mit  $\approx 5,5$  GPa die höchste Festigkeit gemessen, jedoch ist diese nur marginal höher als bei 1,0 mN und 1,5 mN. Sonst liegt die gemessene Festigkeit zwischen 4 und 5 GPa. Es kann mit Ausnahme von hohen  $\hat{F}$  kein eindeutiger Zusammenhang zwischen  $\hat{F}$ , Festigkeit und Ausdehnung festgestellt werden. Ähnlich wie in Abbildung 4.7 können die meisten Kurven in zwei lineare Segmente unterschiedlicher Steigung unterteilt werden.

Die post-mortem REM Analyse der gedrückten Säulen ist in Abbildung 4.17 gezeigt und liefert ein undifferenzierbares Bild. In der Aufnahme bei 12 mN lässt das Erscheinungsbild auf ein sprödes Versagen schließen. Das Säulenmaterial ist in viele Teile zerbrochen, das gesamte Material ist allerdings noch zu sehen. Die Aufnahme ist vergleichbar mit denen bei OCV oder 2 V gedrückten Säulen aus Abbildung 4.8. In allen anderen Aufnahmen ist zueinander kein eindeutiger Unterschied im äußeren Erscheinungsbild auszumachen. Sämtliche Säulen weisen eine pilzartige Form mit scheinbar intaktem Säulenfuß auf. Die Erscheinungsform ist mit denen bei 80 oder 10 mV gedrückten Säulen aus Abbildung 4.8 vergleichbar.

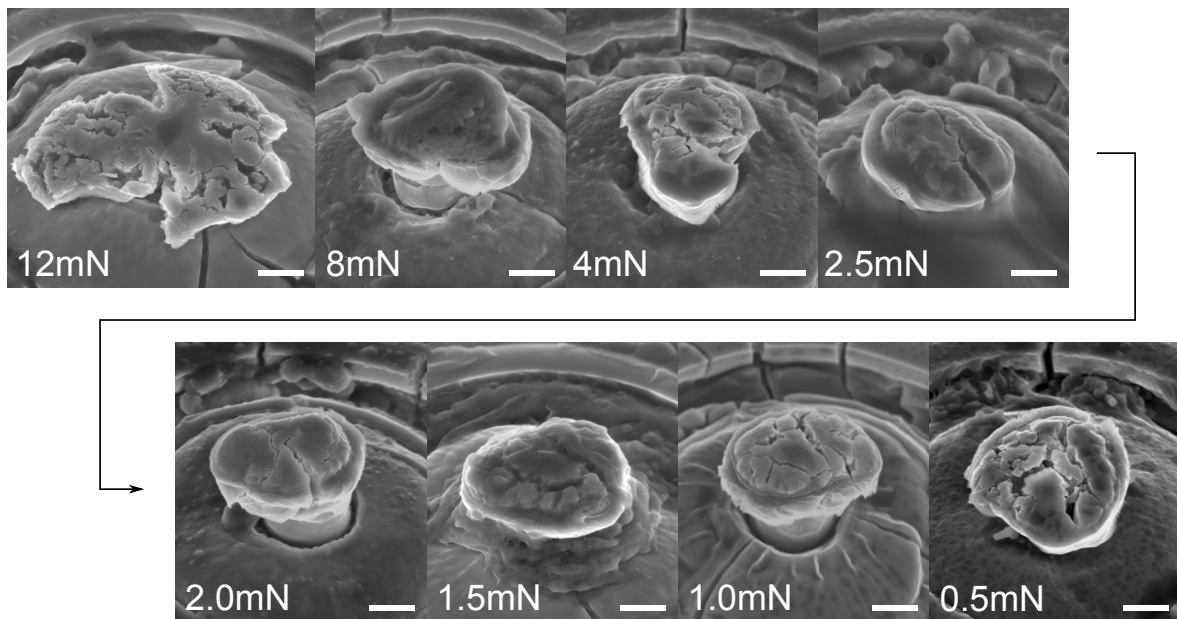


Abbildung 4.17.: Post-mortem REM Aufnahmen von CSM Dilatometer Versuchen mit anschließendem Mikrodruckversuch für eine konstante Haltezellspannung  $\hat{E} = 10 \text{ mV}$  unter einer Probenverkipfung von  $40^\circ$ , die Kennzeichnung entspricht den zugehörigen Haltekräften  $\hat{F}$ , der dargestellte Maßstab entspricht  $1 \mu\text{m}$

### Auswertung und post-mortem Analyse von der Dilatometermessung nachgelagerten Mikrodruckversuchen bei konstanter Kraftbeaufschlagung

$$\hat{F} = 1 \text{ mN}$$

Abbildung 4.16 zeigt die bei verschiedenen Haltezellspannungen  $\hat{E}$  und unter gleicher Kraftbeaufschlagung  $\hat{F} = 1 \text{ mN}$  gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven. Wieder wurde keine Korrektur um eine Volumenänderung durchgeführt und wieder entspricht der Verlauf der Haltezellspannung von gering nach hoch einem Farbverlauf von hell nach dunkel.

Mit Ausnahme der  $10 \text{ mV}$  Probe kann eine Absenkung der maximalen Festigkeit von  $\approx 8 \text{ GPa}$  auf  $\approx 3,5 \text{ GPa}$  bei Verringerung von  $\hat{E}$  festgestellt werden. Bei  $\hat{E} = 120 \text{ mV}$  lässt sich kein signifikanter Unterschied der Kurve gegenüber OCV feststellen. Steigung und Festigkeit nehmen annähernd selbe Werte ein.

Die post-mortem Analyse dieser Säulen ist in Abbildung 4.19 gezeigt. Das äußere Erscheinungsbild bei  $120 \text{ mV}$  und  $100 \text{ mV}$  lässt ähnlich wie bei  $\hat{F} = 12 \text{ mN}$  in Abbildung 4.17 auf ein eher sprödes Verhalten schließen. Bei  $80 \text{ mV}$ ,  $50 \text{ mV}$  und  $10 \text{ mV}$  lässt das Erscheinungsbild wieder auf eine weniger spröde Verformung schließen und die Aufnahmen lassen sich nicht voneinander unterscheiden. Ähnlich wie die Aufnahmen bei



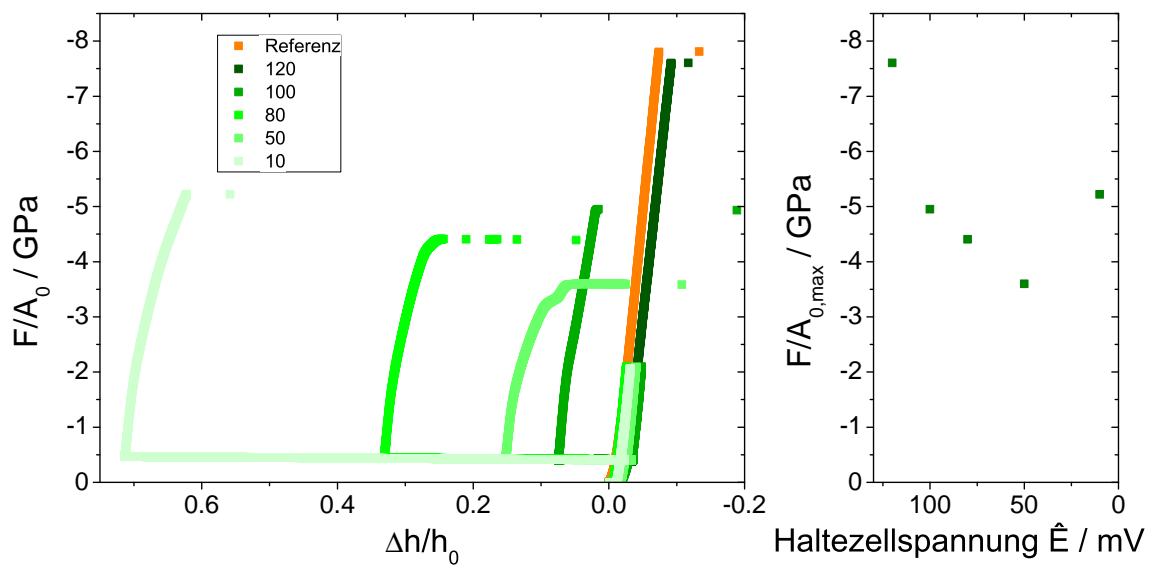


Abbildung 4.18.: Spannungs-Dehnungs-Kurven der CSM Dilatometer Versuche mit anschließendem Mikrodruckversuch für eine konstante Haltekraft  $\hat{F} = 1 \text{ mN}$  bei verschiedenen Haltezellspannungen  $\hat{E}$  in mV, auf der horizontalen Achse ist die, durch Zellspannungsreduzierung erzeugte, Ausdehnung unter Kraftbeaufschlagung zu sehen, wie sie unter anderem in Abbildung 4.10 zeitlich aufgelöst gezeigt ist, zusätzlich ist die maximal erreichte Spannung  $F/A_{0,max}$  als Funktion der Haltekraft gezeigt

80 mV und 10 mV in Abbildung 4.8 oder bei geringen Haltekräften in Abbildung 4.17, besitzen die Säulen eine pilzartige Form mit scheinbar intaktem Säulenfuß. Insgesamt lässt sich festhalten, dass eine geringe gemessene Ausdehnung ( $\frac{\Delta h}{h_0} < 10\%$ ) mit einem spröden Erscheinungsbild nach dem Druckversuch zusammenhängt.

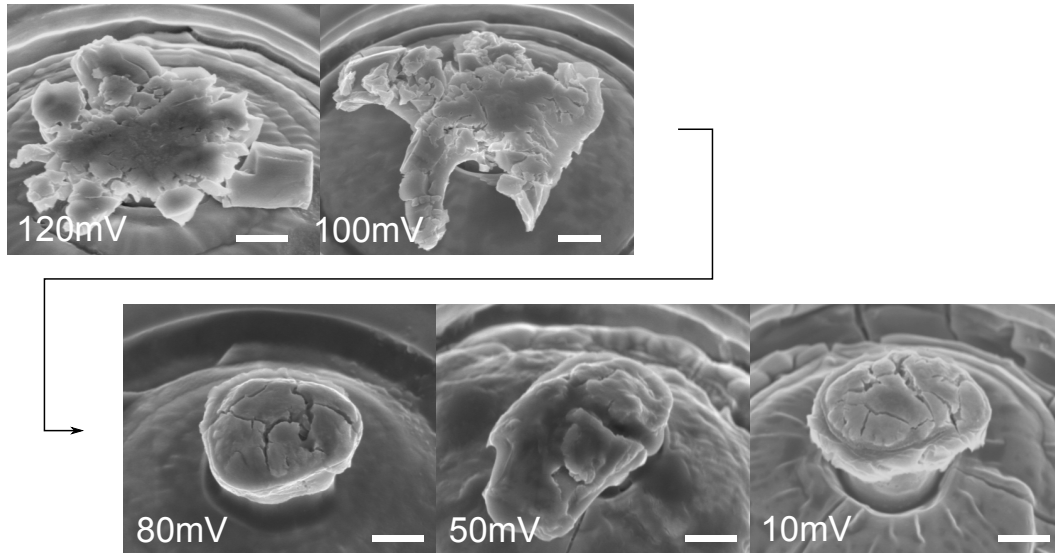


Abbildung 4.19.: Post-mortem REM Aufnahmen von CSM Dilatometer Versuchen mit anschließendem Mikrodruckversuch für eine konstante Haltekraft  $\hat{F} = 1 \text{ mN}$  unter einer Probenverkipfung von  $40^\circ$ , die Kennzeichnung entspricht den zugehörigen Haltezellspannungen  $\hat{E}$ , der dargestellte Maßstab entspricht  $1 \mu\text{m}$

### Gefügeuntersuchung von Dilatometriemessungen unter hoher Kraftbeaufschlagung von $\hat{F} = 8 \text{ mN}$ ohne nachgelagerten Mikrodruckversuch

An drei weiteren Säulen wurde derselbe Zellspannungsverlauf bei verschiedenen Haltezellspannungen unter einer Kraftbeaufschlagung von  $\hat{F} = 8 \text{ mN}$  des Indenters durchgeführt, wobei jedoch auf einen anschließenden Mikrodruckversuch verzichtet wurde. Abbildung 4.20 zeigt den zeitlichen Verlauf von Zellspannung und gemessener Ausdehnung für die CSM Dilatometerversuche ohne Mikrodruckversuch bei einer jeweils konstanten Haltekraft von  $8 \text{ mN}$ . Die Haltezellspannungen betragen in zwei Fällen  $\hat{E} = 10 \text{ mV}$  und einmal  $\hat{E} = 80 \text{ mV}$ . Die post-mortem REM und TEM Aufnahmen sind in Abbildung 4.21 zu sehen.

Bei  $\hat{E} = 10 \text{ mV}$  wurde zweimal das gleiche Experiment mit identischen Parametern durchgeführt. Die Ausdehnungskurven in Abbildung 4.20 (hellblau und dunkelblau) zeigen allerdings ein stark unterschiedliches Verhalten. Bei beiden Säulen kam es zu

starken Kontraktionen im Versuchsverlauf. Die Zeitpunkte beim Einsetzen einer Kontraktion mit hoher Rate sind in der Abbildung jeweils mit einem Pfeil gekennzeichnet. Bei einer der Säulen (hellblaue Kurve) kam es bereits wenige Minuten nach Erreichen der Haltezellspannung ( $t \approx 5$  min) ohne messbare Ausdehnung zu einer Kontraktion von  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx -30\%$ . Auch im weiteren Verlauf wird hier eine Kontraktion der Säule gemessen. Bei der anderen Säule (dunkelblaue Kurve) wird erst eine Ausdehnung von  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 25\%$  gemessen und nach Erreichen einer Sättigung kommt es erst bei  $t \approx 253$  min zu einer geringen Kontraktion von  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx -10\%$ . Im weiteren Verlauf und während der Erhöhung der Zellspannung für die Delithierung kommt es dann bei  $t \approx 303$  min zu einer weiteren Kontraktion von  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx -60\%$ . Bei der Haltezellspannung  $\hat{E} = 80$  mV (grüne Kurve) sind weder eine signifikante Ausdehnung noch eine Kontraktion messbar.

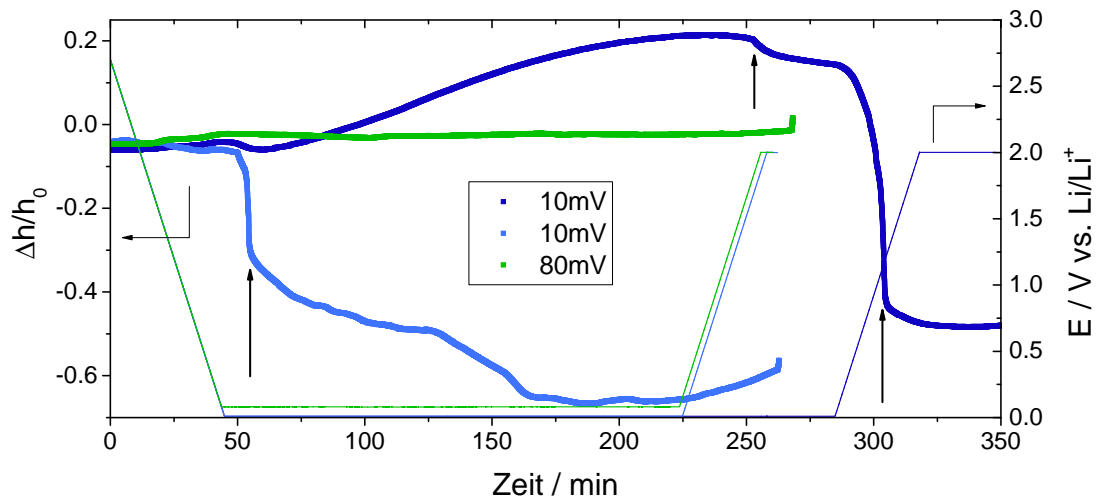


Abbildung 4.20.: Gemessene Dehnung und Zellspannung als Funktion der Zeit für verschiedene Säulen bei einer Haltekraft  $\hat{F} = 8$  mN, die Pfeile markieren die Zeitpunkte, an denen eine Kontraktion der Säulen festgestellt wurde

Die Beobachtungen spiegeln sich auch in den post-mortem Aufnahmen der Säulen wieder. Bei Haltezellspannungen  $\hat{E} = 10$  mV zeigen die TEM Lamellen ein mit Rissen durchsetztes kristallines Gefüge des Säulenkerns mit einer amorphen Hülle. In der REM Aufnahme weisen die Säulen eine ähnliche, pilzförmige Gestalt auf, wie sie mit denen nach Druckversuchen in Abbildung 4.17 zu vergleichen ist. Der Durchmesser des kristallinen Kerns beträgt in beiden Fällen noch ca.  $1,7 \mu\text{m}$ , die Dicke der amorphen Hülle auf der Säulenflanke beträgt 200-600 nm. Zusätzlich zeigen die Abbildungen eine amorphe Deckschicht auf dem Säulenkrater beider Säulen mit einer Dicke von ca.  $0,9 \mu\text{m}$ , welche damit deutlich dicker als die amorphe Hülle der Säule ist. Unter der Säule

le, welche eine Ausdehnung gezeigt hat (dunkelblau), können wenige amorphe Kanäle gefunden werden. Unter der Säule, welche keine Ausdehnung gezeigt hat (hellblau), wurde kein amorphisiertes Volumen gefunden.

Bei der Haltezellspannung  $\hat{E} = 80 \text{ mV}$  besitzt die Säule eine nahezu unveränderte Form gegenüber der FIB Herstellung (vgl. Abbildung 4.9). Im REM Bild erscheint die untere Hälfte der Säule eher hell, der obere Teil eher dunkel. Die TEM Abbildung zeigt, dass am unteren Teil der Säule eine etwas dickere amorphe Hülle als am oberen Teil vorhanden ist. Die Dicke im unteren Teil beträgt ca. 80 nm, im oberen Teil ist sie mit 30 nm gegenüber der FIB Herstellung unverändert. Auch der einkristalline Kern der Säule ist gegenüber dem Ausgangszustand unverändert. Die Dicke der amorphen Schicht am Säulendeckel hat gegenüber dem Ausgangszustand auf ca. 50 nm leicht abgenommen. Am Säulenkrater beträgt die Dicke der amorphen Deckschicht 90-160 nm und ist damit 2-3 mal so dick, wie im Ausgangszustand. Zusätzlich können im Säulenkratermaterial neben der Säule einzelne amorphe Kanäle ausgemacht werden.

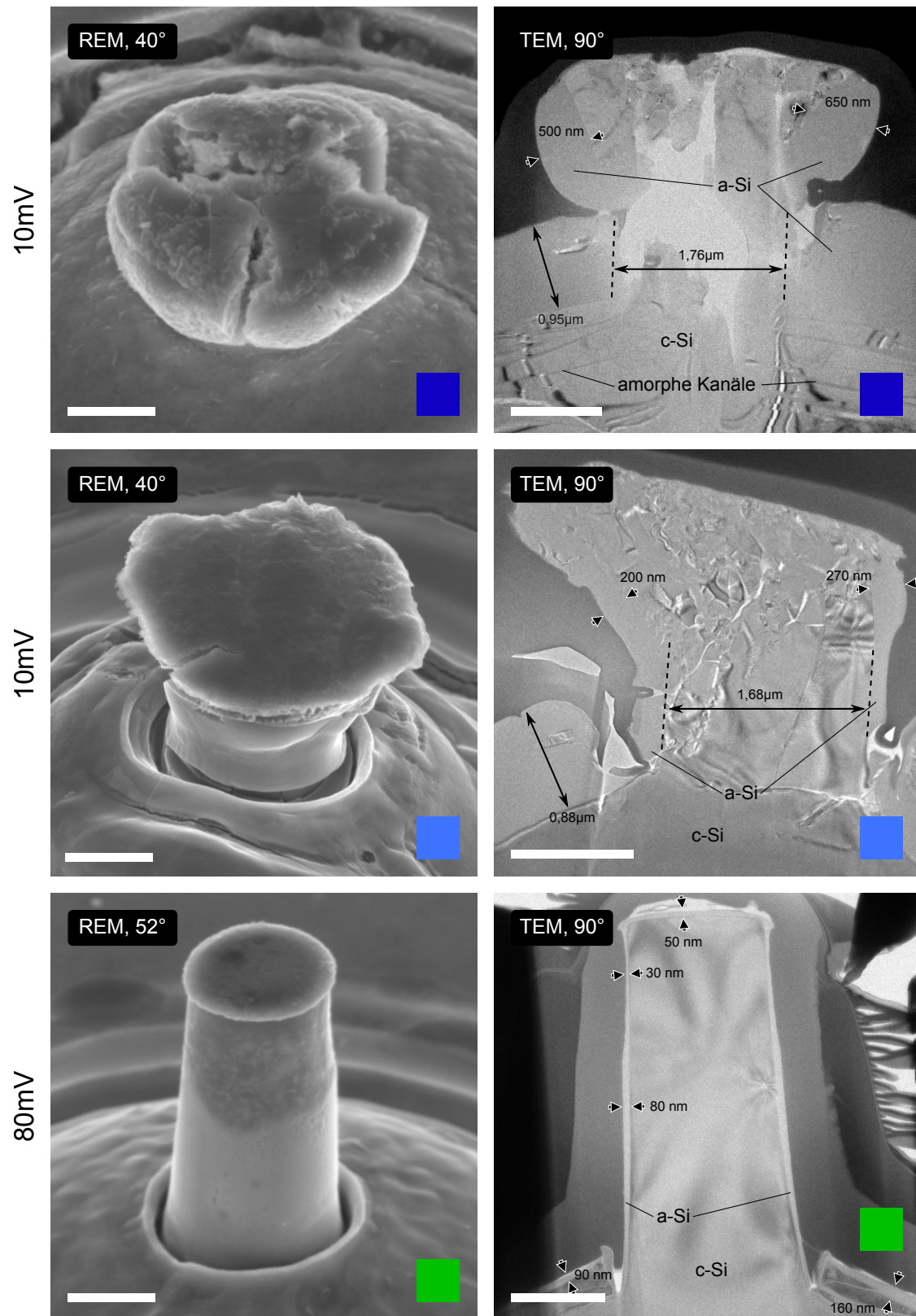


Abbildung 4.21.: Post-mortem TEM Aufnahmen von Säulen nach CSM Dilatometerversuchen ohne Mikrodruckversuch bei einer konstanten Haltekraft  $\hat{F} = 8 \text{ mN}$  und Haltezellspannungen  $\hat{E} = 10 \text{ mV}$  (oben und mitte) und  $\hat{E} = 80 \text{ mV}$  (unten), die Farbindikatoren beziehen sich auf die in Abbildung 4.20 dargestellten Kurven

### **Zusammenfassung der beobachteten Zusammenhänge der Dilatometermessungen**

Obwohl die Auswertung der Messkurven relativ unübersichtlich erscheint, konnten einige eindeutige Zusammenhänge gefunden werden, welche im Folgenden zusammenfassend für diesen Abschnitt aufgelistet sind:

1. Die Ausdehnungsrate in Segment V ist umso höher, je geringer die Kraftbeaufschlagung ist oder je höher die elektrochemische Triebkraft, d.h. je geringer die angelegte Haltezellspannung ist.
2. Eine Ausdehnung wurde nur dann gemessen, wenn im Säulenuntergrundmaterial amorphe Kanäle gefunden wurden.
3. Eine Ausdehnung wurde nur dann gemessen, wenn in Segment IV zuvor eine Kontraktion festgestellt wurde.
4. Der Beginn von Segment II kann bei gleicher Kraftbeaufschlagung reproduzierbar mit einer gewissen Ungenauigkeit bei denselben Zellspannungen gemessen werden.
5. Der Beginn von Segment II wird durch eine Erhöhung der Kraftbeaufschlagung zu tieferen Zellspannungen verschoben.
6. Eine Reduzierung der Festigkeit in einem angeschlossenen Mikrodruckversuch wurde nur dann gemessen, wenn eine Kontraktion mit anschließender Ausdehnung (Segmente IV und V) gemessen wurde.

Für alle anderen Beobachtungen konnte kein systematisches Verhalten festgestellt werden. Qualitativ kann (mit entsprechenden Ausnahmen) eine größere maximale Ausdehnung bei geringeren Haltekräften und bei geringeren Haltezellspannungen gefunden werden.

## **4.3. Graphit**

In diesem Abschnitt werden die gemessenen Änderungen der mechanischen Eigenschaften von Graphit vor und nach maximaler Lithiuminterkalation vorgestellt. Anders als aus der Literaturübersicht zu vermuten, wird eine massive Festigkeitsreduzierung festgestellt. Der Verformungsmechanismus über das Abgleiten zweier Kohlenstoffbasalebenen erscheint unverändert. In Abschnitt 4.3.1 wird die mit Mikrodruckversuchen für zwei unterschiedliche HOPG-Probentypen festgestellte Festigkeitsreduzierung sowie die post-mortem Analyse der Mikrosäulen im REM gezeigt. Im zweiten Abschnitt 4.3.2 werden die Dilatometermessungen an Mikrosäulen einmal bei der initialen Lithiierung und einmal in einem Langzeitexperiment unter Zyklisierung gezeigt. Diese

Messungen bilden die Basis für die Diskussion der erzeugten Mikrostruktur und eine mögliche Erklärung der Festigkeitsreduzierung im nächsten Kapitel dieser Arbeit. Die für  $\text{LiC}_6$  theoretisch zu erwartende Ausdehnung der Säulen um ca. 10 % wird (innerhalb der Messungenauigkeit) festgestellt.

Aufgrund der beobachteten Festigkeitsreduzierung waren Dilatometriemessungen bei unterschiedlichen Kraftbeaufschlagungen nicht möglich. Bereits bei den geringsten Kräften konnte ein Kollaps der Säulen während der initialen Lithiierung beobachtet werden. Elektrochemische Kontrollmessungen werden ebenfalls nicht gezeigt, da die Stromkurven an HOPG so gut wie ausschließlich die Elektrolytreduzierung auf den Basalebene zeigen. Die reversible Interkalation an Mikrosäulen oder Defekten, wie Oberflächenstufen, wird in den Stromkurven überdeckt. Entsprechende Kurven können in der Literatur, z.B. in den Arbeiten von Jeong et al. oder Bhattacharya et al., gefunden werden [83, 133].

### 4.3.1. Festigkeitsbestimmung mit Mikrodruckversuchen nach initialer Interkalation mit Lithium

#### Spannungs-Dehnungs-Kurven vor und nach der Interkalation

Abbildung 4.22 zeigt die technischen Spannungs-Dehnungs-Kurven für Säulen der Proben typen A und B bei den Haltezellspannungen OCV und 10 mV. Wie zuvor in Abbildung 4.7 wurde keine Korrektur um eine Volumenänderung durchgeführt.

Bei OCV ist bei beiden Proben typen während der Kompression ein nahezu linearer Verlauf bis zum Erreichen von  $\sigma_{\max} = 1,0 \text{ GPa} - 2,5 \text{ GPa}$  bei Proben typ A bzw.  $\sigma_{\max} = 1,5 \text{ GPa} - 2,0 \text{ GPa}$  bei Proben typ B zu sehen. Mit Erhöhung der Dehnung nehmen die Steigungen der Kurven leicht zu. Im Mittel wird für beide Proben typen dieselbe Steigung gemessen und beträgt  $Y \approx 20 \text{ GPa}$ . Mit dem Erreichen von  $\sigma_{\max}$  wird ein Dehnungssprung von  $\Delta h/h_0 = 0,6 - 1$  beobachtet, was dem Auftreffen des Indenters auf dem Säulenkrater bei einer instabilen Verformung nach Versagen der Säulen entspricht und von den post-mortem Aufnahmen bestätigt wird.

Nach Zellspannungshalten bei 10 mV wird ein völlig anderer Verlauf festgestellt. Beinahe im gesamten realisierten Dehnungsbereich wird keine nennenswerte Spannung aufgebaut. Für  $\frac{\Delta h}{h_0} \leq 0,2$  gilt mit der Ausnahme einer Kurve des Proben typs A bei jedem Test  $\frac{F}{A_0} < 50 \text{ MPa}$ , wie in der vergrößerten Darstellung in Abbildung 4.22 zu erkennen ist.

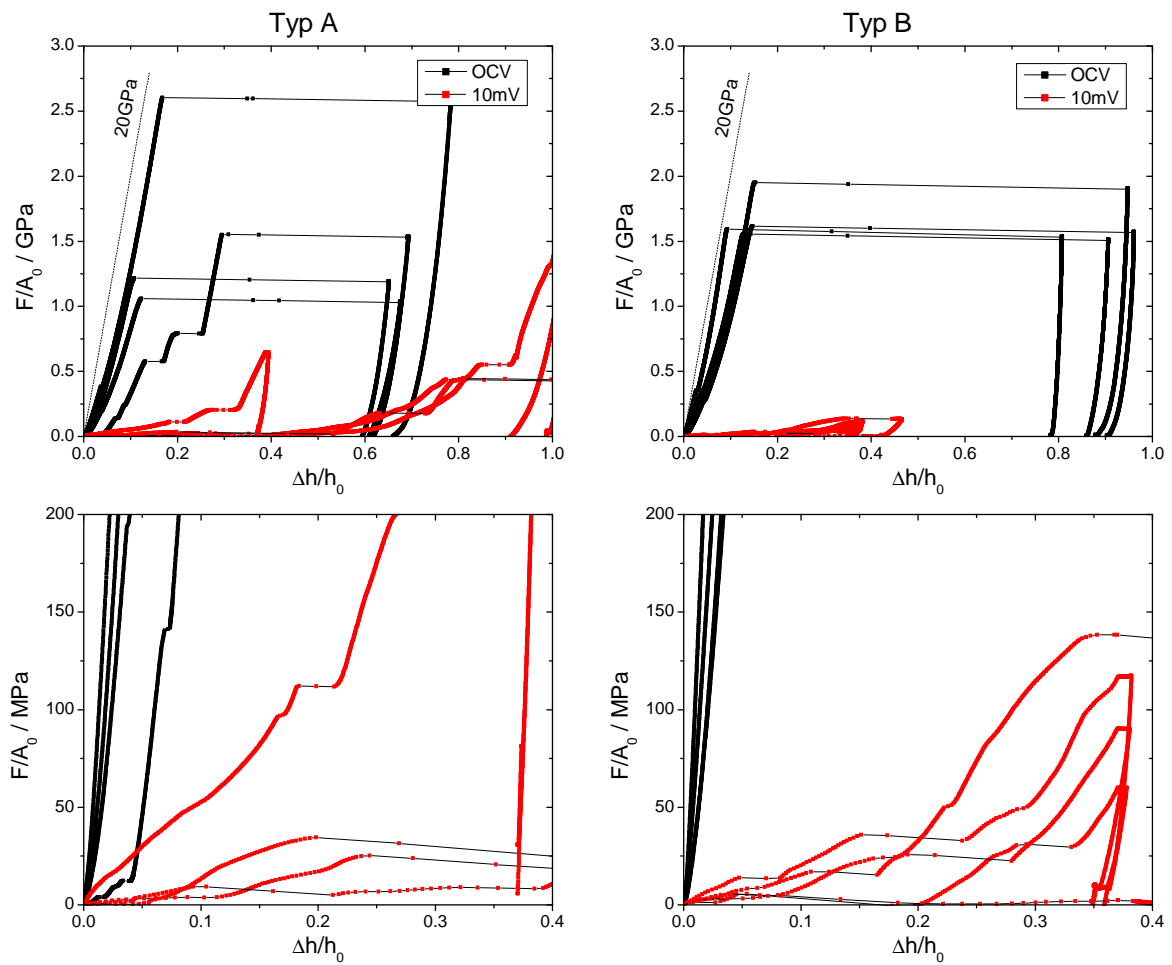


Abbildung 4.22.: Spannungs-Dehnungs-Kurven der in-situ Mikrodruckversuche bei den Haltezellspannungen OCV und 10 mV für Proben Typ A (links) und Proben Typ B (rechts), die unteren Diagramme zeigen jeweils einen Ausschnitt der oberen Abbildungen um das Signal bei  $\hat{E} = 10 \text{ mV}$  auflösen zu können



### **post-mortem Analyse der Mikrosäulen im REM**

Die REM Aufnahmen der getesteten Säulen vor und nach dem Drücken sind in Abbildung 4.23 zu finden. Es ist zu beachten, dass die getesteten Säulen erst nach der Delithierung und Reinigung abgebildet wurden, die Mikrodruckversuche aber im lithiierten Zustand durchgeführt wurden.

Bei OCV konnte nach einem Mikrodruckversuch nur noch der kreisrunde Säulenfuß erkannt werden. Das Säulenmaterial ist in der Abbildung zwar nicht mehr zu erkennen, wurde bei jedem Versuch aber im Säulenkrater gefunden. Einzelne gestauchte Graphitschichten können ebenfalls erkannt werden.

Bei 10 mV wurde das Treffen und Verformen der Säule durch den Indenter bestätigt. Aufgrund des Erscheinungsbildes der Säule auf Probenotyp B (und anderer hier nicht gezeigter Säulen) wird davon ausgegangen, dass die Säulen wie geplant von oben durch den Indenter belastet und nicht etwa seitlich von der Indenterflanke getroffen und abgeschert wurden. Nach einem Mikrodruckversuch ist in den Aufnahmen deutlich mehr vom Säulenmaterial zu erkennen als bei OCV. Einzelne abgescherte Scheiben der Säulen liegen auf dem Säulenfuß. Dies ist für Probenotyp B noch besser zu erkennen als für Probenotyp A. Zwischen den Abbildungen der beiden Probenotypen bei 10 mV ist sonst kein signifikanter Unterschied festzustellen.

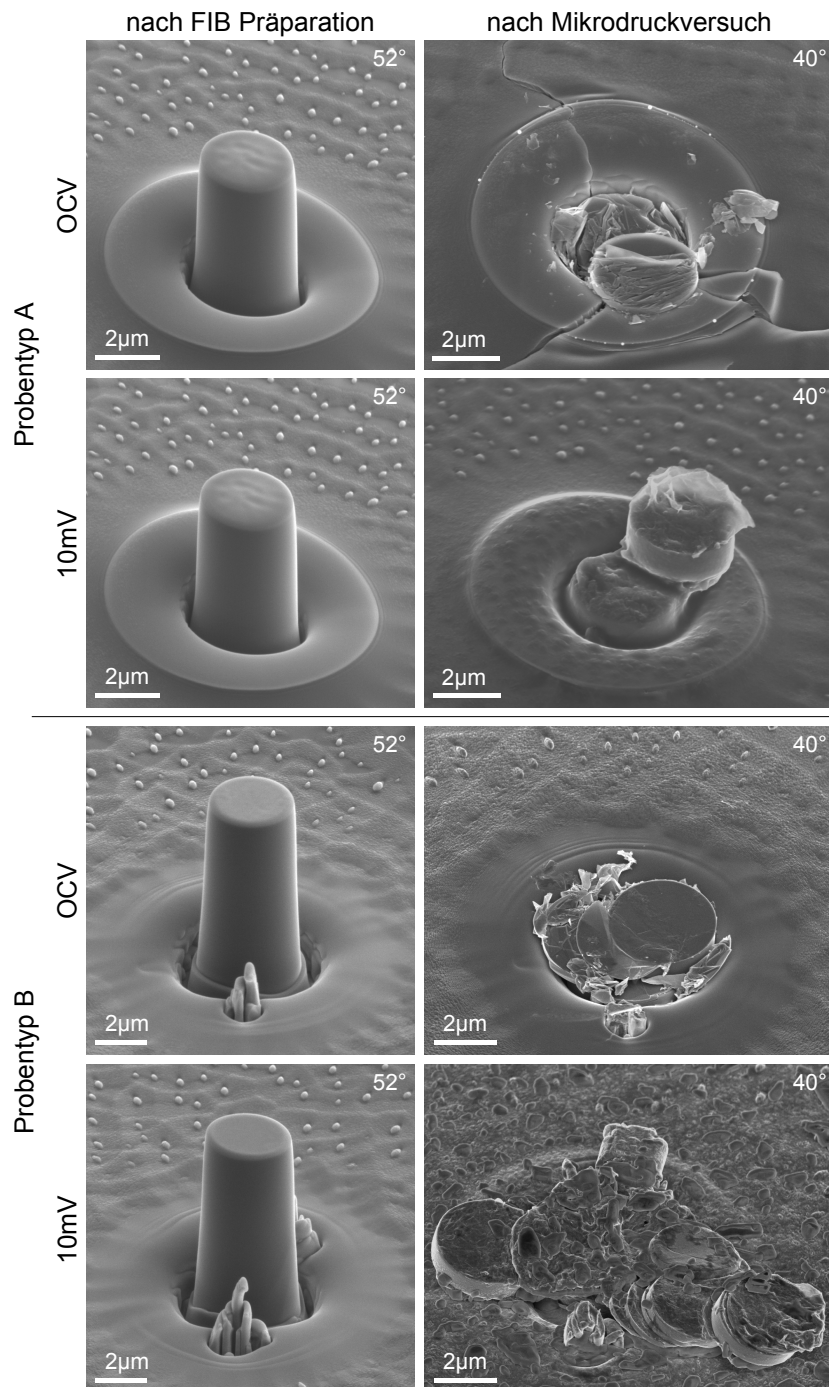


Abbildung 4.23.: Post-mortem REM Aufnahmen der beiden Probentypen für die Haltezellspannungen OCV und 10 mV nach einem Mikrodruckversuch und nach der Präparation mit dem FIB, zu beachten ist die leicht unterschiedliche Probenverkipfung

### 4.3.2. in-situ CSM Dilatometrie an Mikrosäulen

In einem ersten Unterabschnitt werden Ausdehnung und Steifigkeit der Säulen bei initialer Interkalation in Abhängigkeit der Zellspannung erläutert. In einem zweiten Unterabschnitt wird das Langzeitverhalten bei mehrfacher Interkalation und Deinterkalation (Zyklisierung) gezeigt. Letztere Messung ist die einzige, in welcher der hemmende Einfluss der Luftfeuchtigkeit berücksichtigt werden muss.

#### Initiale Lithiierung bei geringer Kraftbeaufschlagung

Der zeitliche Verlauf von Ausdehnung  $\frac{\Delta h}{h_0}$  und relativer Steifigkeit  $\frac{K_c - K_0}{K_0}$ , sowie der Zellspannung  $E$  sind in einem jeweils identischen Experiment für zwei Säulen auf zwei unterschiedlichen Proben des Typs B in Abbildung 4.24 dargestellt. Während dieser Messung wurde vom Indenter eine Spannung  $\sigma = 45$  MPa auf die Säule aufgebracht. Ausdehnung und relative Steifigkeit als Funktion der Zellspannung  $E$  sind in Abbildung 4.25 gezeigt. Das Ausdehnungssignal ist um den thermischen Drift korrigiert.

Im Zellspannungsbereich  $3\text{ V} < E < 500\text{ mV}$  wird keine Ausdehnung gemessen. Die blaue Kurve zeigt in diesem Bereich einen leichten kontinuierlichen Anstieg der relativen Steifigkeit bis auf  $\frac{K_c - K_0}{K_0} \approx 0,05$ , die rote Kurve zeigt ab  $E \approx 2,5\text{ V}$  zuerst einen steilen Anstieg und steigt im weiteren Verlauf weniger stark bis auf  $\frac{K_c - K_0}{K_0} \approx 0,45$  an. Anschließend wird an beiden Säulen eine leichte Ausdehnung von  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 2\%$  bis zum Erreichen von  $E \approx 250\text{ mV}$  bei  $t \approx 55\text{ min}$  gemessen. Im gleichen Zeitraum fällt die relative Steifigkeit deutlich ab. Die blaue Kurve zeigt einen kontinuierlichen Abfall bis  $\frac{K_c - K_0}{K_0} \approx -0,15$ . Die rote Kurve zeigt erst bei  $E \approx 500\text{ mV}$  einen starken Abfall auf  $\frac{K_c - K_0}{K_0} \approx 0,05$ , bleibt dann für ca. 10 min konstant und fällt nach ca. 50-55 min rasch auf  $\frac{K_c - K_0}{K_0} \approx -0,10$  ab. Bei weiterer Verringerung von  $E$  ist ein noch stärkeres Ansteigen der Ausdehnung zu erkennen. Bei  $t \approx 60\text{ min}$  wird in beiden Kurven ein positiver Dehnungssprung um ca. 1% beobachtet, welcher in der Abbildung mit einem Pfeil markiert wurde. In der blauen Kurve findet dieser Sprung etwas früher ( $E \approx 170\text{ mV}$ ) als in der roten Kurve ( $E \approx 140\text{ mV}$ ) statt. Gleichzeitig wird mit diesem Sprung der Beginn eines Steifigkeitsanstieges gemessen. Im weiteren Verlauf steigt die Ausdehnung bei in etwa gleicher Rate weiter an. Die rote Kurve erreicht bei  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 8\%$  ihr Maximum und stagniert. Die blaue Kurve erreicht bei  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 11\%$  ihr Maximum und fällt im Anschluss wieder leicht ab. Bei  $t \approx 110\text{ min}$  wird dann ein negativer Dehnungssprung von  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 1$  gemessen. Die post-mortem Analyse im REM (nicht dargestellt) hat gezeigt, dass es sich hierbei um das mechanisch instabile Versagen der Säule unter der konstanten, geringen Last gehandelt hat.

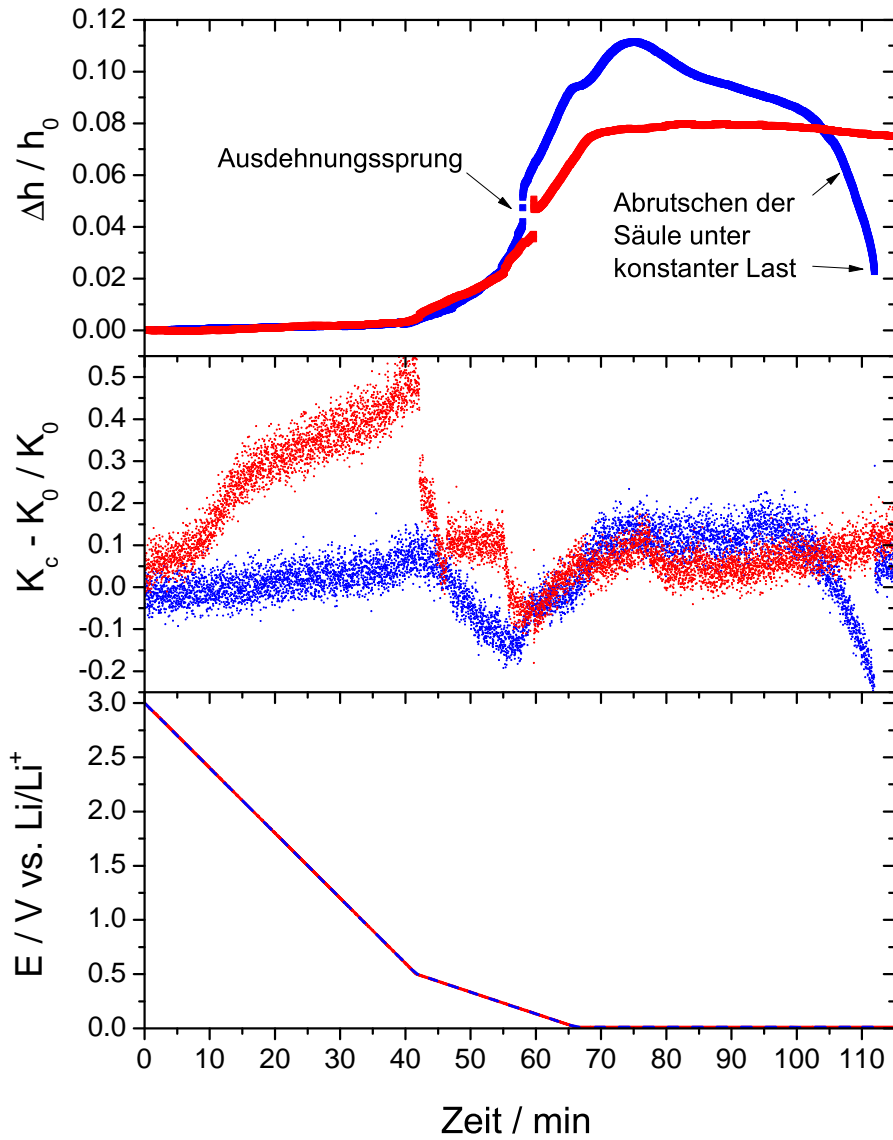


Abbildung 4.24.: Zeitlicher Verlauf von Ausdehnung  $\frac{\Delta h}{h_0}$  (oben), relativer Steifigkeit  $\frac{K_c - K_0}{K_0}$  (mitte) und Zellspannung  $E$  (unten) bei der initialen Lithiierung von zwei verschiedenen Säulen auf unterschiedlichen Proben des Typs B

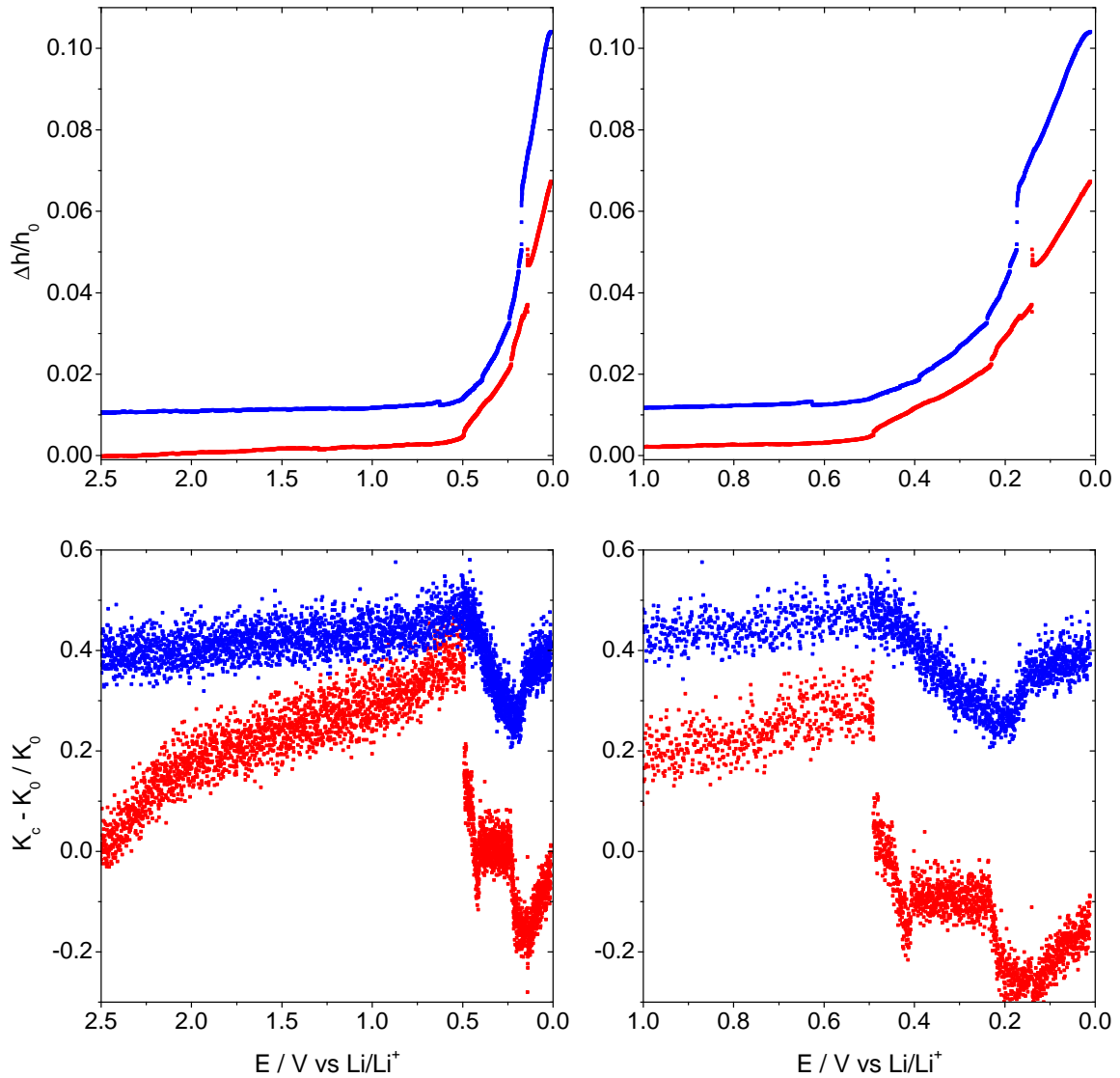


Abbildung 4.25.: Ausdehnung  $\frac{\Delta h}{h_0}$  (oben) und relative Steifigkeit  $\frac{K_c - K_0}{K_0}$  (unten) als Funktion der Zellspannung  $E$ , die Diagramme zeigen dieselben Daten wie Abbildung 4.24, der Bereich bei gehaltener Zellspannung ist nicht dargestellt, in den rechten Diagrammen ist der Zellspannungsbereich  $1,0 < E < 0$  V vergrößert dargestellt, für eine bessere Darstellung sind die Kurven zueinander verschoben

Für den durch thermischen Drift verursachten Fehler in der Dehnungsmessung kann für den gesamten Messzeitraum eine obere Grenze von  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 10\%$  abgeschätzt werden. Abweichungen der maximalen Ausdehnung vom Erwartungswert  $\frac{\Delta h}{h_0} = 10\%$  für  $\text{LiC}_6$  von einigen % können damit durch den thermischen Drift erklärt werden.

### Zyklisierung bei geringer Kraftbeaufschlagung

Der Verlauf von Ausdehnung und relativer Steifigkeit über einen längeren Zeitraum und mehrere Zyklen wurde an einer weiteren Säule einer frischen Probe des Probentyps B gemessen und ist in Abbildung 4.26 dargestellt. In dieser Abbildung ist die Ausdehnung nicht um den thermischen Drift korrigiert.

Die initiale Ausdehnung und die gleichzeitig gemessene Steifigkeit zeigen qualitativ denselben Verlauf wie in den Abbildungen 4.24 und 4.25 und werden daher nicht nochmal explizit beschrieben.

In Abbildung 4.27 sind die aufeinander folgenden Zyklen bei entsprechend gleicher Zellspannung übereinander gelegt. Qualitativ wird das Einsetzen von Ausdehnung und Kontraktion, sowie Zunahme und Abnahme der relativen Steifigkeit über die verschiedenen Zyklen gut reproduziert. Im Gegensatz zu den Versuchen des vorherigen Abschnitts wird im ersten Haltesegment nur eine maximale Ausdehnung von  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 5\%$  erreicht. Die folgende Kontraktion bei Erhöhung der Zellspannung ist nicht vollständig reversibel und es verbleibt eine Ausdehnung von  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 1\%$  gegenüber dem Ausgangszustand. Im weiteren Verlauf nehmen Ausdehnung und darauffolgende Kontraktion gleiche Werte ein, die Amplitude von  $\frac{\Delta h}{h_0}$  beträgt aber nur noch einige Prozent. Die relative Steifigkeit zeigt einen reversiblen Verlauf, steigt im zeitlichen Verlauf insgesamt aber leicht an. Bei tiefen Zellspannungen wird ein niedriger und bei hohen Zellspannungen ein hoher Wert gemessen. Mit dem Einsetzen einer Kontraktion wird eine Erhöhung und mit dem Einsetzen einer Ausdehnung eine Verringerung der relativen Steifigkeit gemessen. Mit der Sättigung im Ausdehnungssignal wird auch eine annähernd konstante relative Steifigkeit gemessen. Eine leichte Abweichung von dieser Systematik ist im ersten Zyklus zu sehen. Bei erstmaliger Erhöhung der Zellspannung nach einstündigem Halten auf 10 mV fällt die relative Steifigkeit zunächst in Kombination mit einer Kontraktion stark ab, um bei der weiteren Kontraktion wieder stark anzusteigen. Dieser Steigungswechsel während andauernder Kontraktion wird in den späteren Zyklen nicht mehr gemessen.

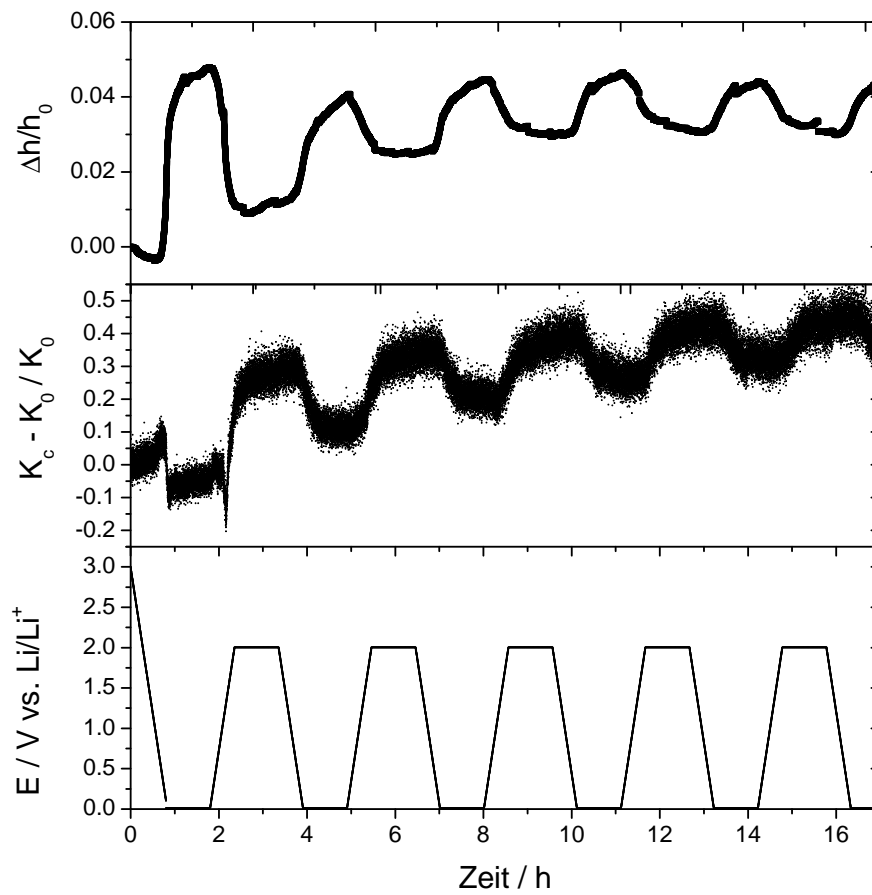


Abbildung 4.26.: Zeitlicher Verlauf von Ausdehnung  $\frac{\Delta h}{h_0}$  (oben), relativer Steifigkeit  $\frac{K_c - K_0}{K_0}$  (mitte) und Zellspannung  $E$  (unten) bei der Zyklisierung einer Säule über 5 Zyklen auf Probentyp B

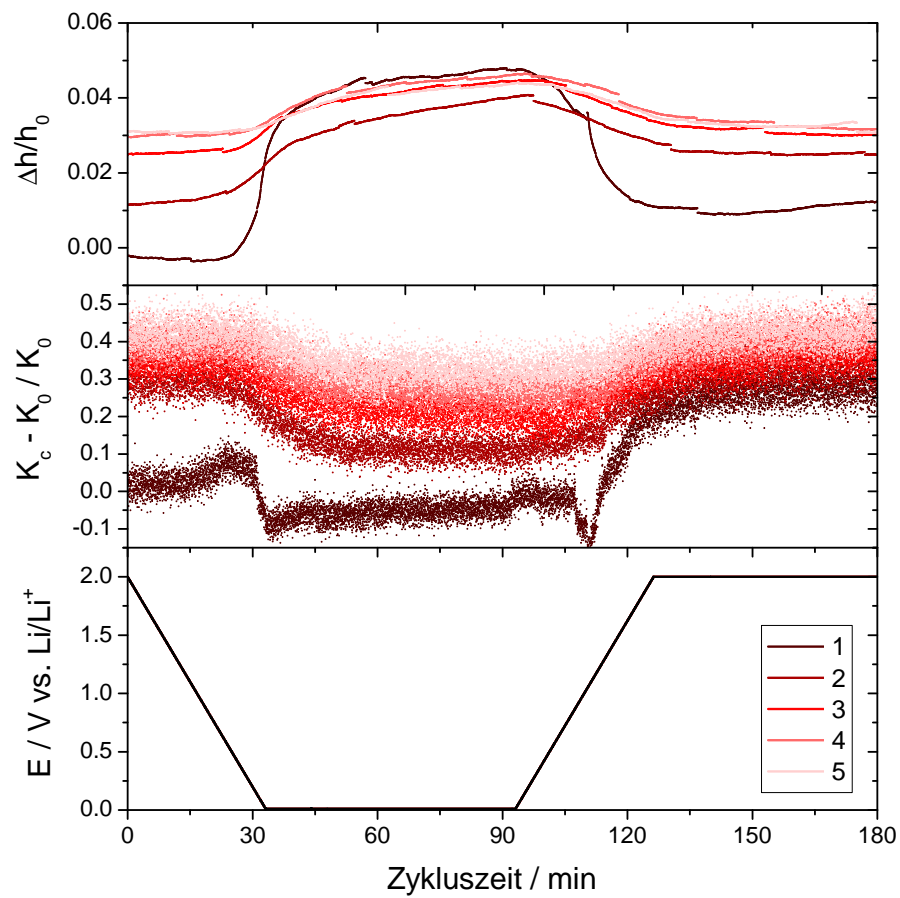


Abbildung 4.27.: Übereinanderlegung von Ausdehnung und relativer Steifigkeit der einzelnen Zyklen bei gleicher entsprechender Zellspannung der Daten aus Abbildung 4.26



## 4.4. Glassy Carbon

In diesem Abschnitt werden die Änderungen der mechanischen Eigenschaften eines ungeordneten Kohlenstoffs gezeigt. Im ersten Abschnitt 4.4.1 wird anhand von in-situ Nanoindentierung ein klarer Abfall von Härte und elastischem Modul für zwei der Probenotypen festgestellt. Der dritte Probenotyp zeigt nur einen Abfall der Härte und einen in etwa unveränderten elastischen Modul.

Von Thomas Brede wurden im Rahmen seiner Bachelorarbeit ebenfalls Druckversuche und Dilatometermessungen unter Kraftbeaufschlagung an Mikrosäulen des Probenotyps A erfolgreich durchgeführt [5]. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind hier nicht explizit dargestellt und es soll auf die Arbeit verwiesen werden. Wie bei der Nanoindentierung zeigten die Mikrodruckversuche eine Reduzierung der Festigkeit nach Lithiierung. Die Dilatometriemessungen unter Kraftbeaufschlagung zeigen eine Hemmung der Reaktion bei Erhöhung der Kraftbeaufschlagung.

Elektrochemische Kontrollmessungen sind hier nicht explizit dargestellt und können ebenfalls in der Arbeit von Thomas Brede gefunden werden [5]. Sie zeigen das erwartete Einsetzen der Lithiierungsreaktion bei  $E < 800$  mV und die sehr hohe irreversible Kapazität von glasartigem Kohlenstoff.

### 4.4.1. Messungen der mechanischen Eigenschaften nach initialer Lithiierung mit in-situ Nanoindentierung

#### Elastischer Modul und Härte

Eine Übersicht der gemessenen Kurven für Kraft, elastischen Modul und Härte in Abhängigkeit der Indentierungstiefe für alle drei Probenotypen A, B und C ist in Abbildung 4.28 zu finden. Gemessener Modul und Härte wurden in einem Indentierungstiefenbereich 100-300 nm für jede Messung gemittelt. Die Werte sind in Tabelle 4.3 zu finden. Der angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung. Eine Korrektur um den thermischen Drift wurde nicht durchgeführt.

Im trockenen Zustand besitzt Typ C mit  $Y = (33,6 \pm 0,9)$  GPa und  $H = (5,0 \pm 0,2)$  GPa den höchsten elastischen Modul und Härte. Es wird über die gesamte Indentierungstiefe ein leicht abfallender Modul und eine nahezu konstante Härte gemessen. Typ A und Typ B zeigen mit  $Y \approx 29$  GPa und  $H \approx 3,9$  GPa annähernd gleichen Modul und Härte. Hier zeigen sowohl Modul als auch Härte abfallende Werte mit zunehmender Indentierungstiefe.

Nach Halten einer Zellspannung  $\hat{E} = 50$  mV wird für die Probenotypen eine un-

terschiedliche Veränderung der mechanischen Eigenschaften festgestellt. Für Typ A wird im Rahmen der Streuung ein nahezu unveränderter bzw. leicht erhöhter elastischer Modul gemessen. Die Härte reduziert sich in etwa um einen Faktor 3 auf  $H = (1,4 \pm 0,5)$  GPa. Im Indentierungstiefenbereich 100-300 nm werden zwar für jeden Test annähernd konstante aber von Test zu Test stark streuende Werte gemessen. Bei größeren Indentierungstiefen ist ein starker Anstieg der Härte zu sehen. Für Typ B wurde hingegen ein reduzierter und stark streuender elastischer Modul  $Y = (6,9 \pm 3,6)$  GPa gemessen. Bei der Härte ist eine sehr starke Reduzierung auf  $H = (69 \pm 36)$  MPa zu sehen. Im Indentierungstiefenbereich 100-300 nm werden konstante Werte für Modul und Härte gemessen, welche bei größeren Tiefen wieder ansteigen. Ab Indentierungstiefen von ca. 1  $\mu\text{m}$  wird sogar der elastische Modul der trockenen Messung wieder erreicht. Typ C lieferte ein ähnliches Bild wie Typ B, der elastische Modul  $Y = (8,5 \pm 3,1)$  GPa und die Härte  $H = (113 \pm 45)$  GPa sind stark reduziert und streuend. Konstante Werte werden im Indentierungstiefenbereich 100-800 nm gemessen. Wieder steigen die Werte bei größeren Tiefen an. Es wurde ebenfalls die Ladung gemessen, welche im Zeitraum der Nanoindentierung im Mittel in die Probe übertragen wurde. Eine Mittelung wurde durchgeführt, da es während der mechanischen Untersuchung zu einer fortschreitenden elektrochemischen Reaktion kommt. Bei Typ A wurden ca. 420 mC in die Probe übertragen. Bei Typ B und C waren es entsprechend ca. 2,5 C und 2,0 C. Eine Korrelation zwischen Testnummer und gemessenen elastischen Modul bzw. Härte wurde nicht beobachtet.

Probentyp	elastischer Modul $Y$ / GPa	Härte $H$ / MPa	Ladung
A trocken	$28,5 \pm 0,7$	$3988 \pm 312$	
A 50 mV	$33,7 \pm 4,9$	$1395 \pm 448$	420 mC
B trocken	$29,8 \pm 0,8$	$3894 \pm 181$	
B 50 mV	$6,9 \pm 3,6$	$69 \pm 36$	2,0 C
C trocken	$33,6 \pm 0,9$	$5039 \pm 242$	
C 50 mV	$8,5 \pm 3,1$	$113 \pm 45$	2,5 C

Tabelle 4.3.: Ergebnisse der in-situ Nanoindentierung von Glassy Carbon für drei Probentypen A,B und C aus einer Mittelung über den Indentierungstiefenbereich 100-300 nm

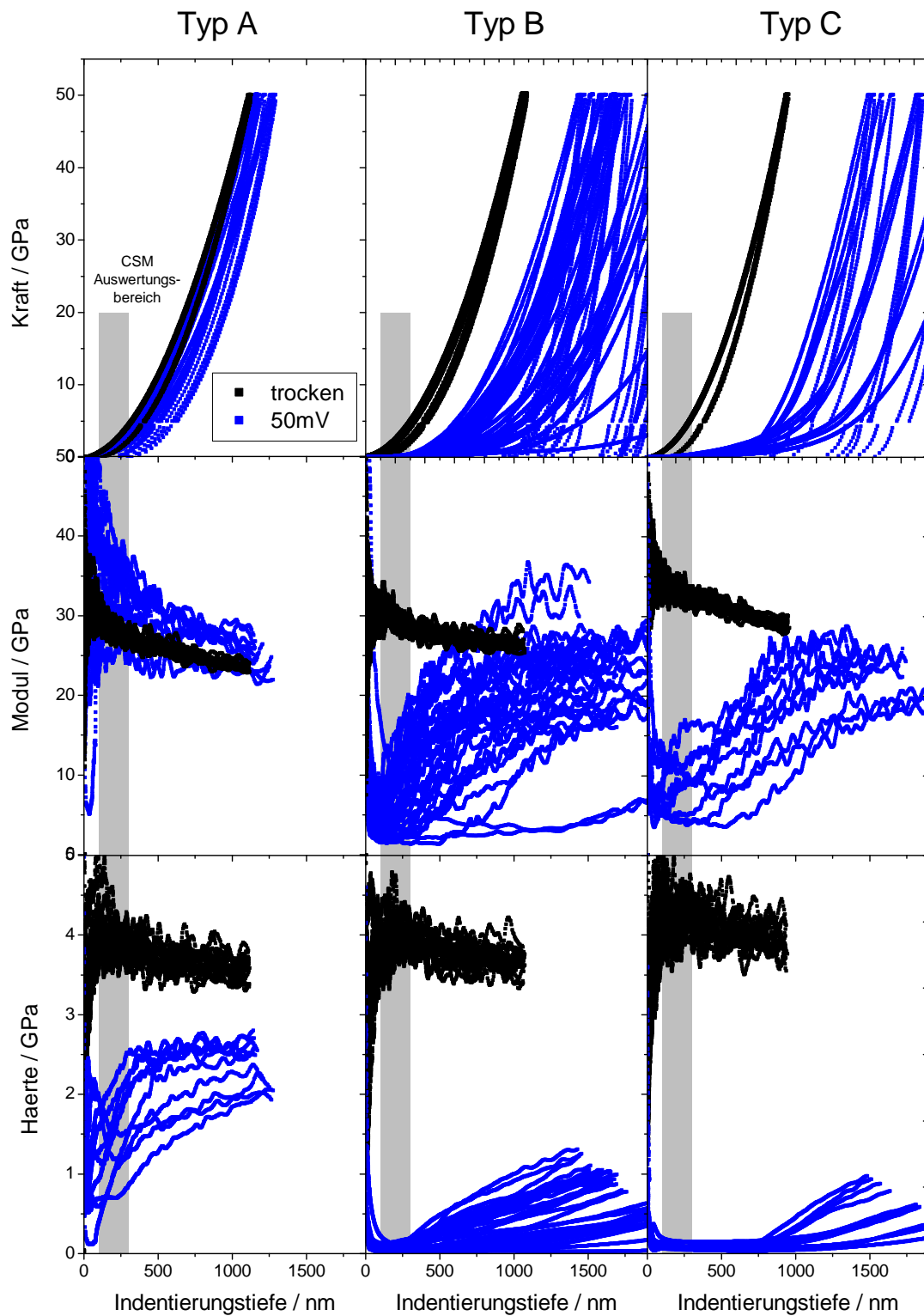


Abbildung 4.28.: An Glassy Carbon gemessene Kraft- (oben), Modul- (mitte) und Härte-Kurven (unten) für jeweils drei verschiedene Proben Typen A, B und C, einmal in trockenem Zustand (schwarz) und nach Halten einer Zellspannung  $\hat{E} = 50 \text{ mV}$  (blau)

**Post-mortem Analyse nach Nanoindentierung im REM**

Abbildung 4.29 zeigt die post-mortem REM Aufnahmen der Probenoberfläche aller Probentypen A-C vor der Lithiierung und nach erfolgter Delithiierung. Die unbehandelten Proben besitzen eine glatte Oberfläche mit vereinzelnden Rillen, welche vermutlich vom Läppen bzw. Polieren stammen.

Nach der Delithiierung zeigt Probentyp A eine teilweise poröse Oberfläche mit glatten und geschlossenen Stellen. Poröse Stellen folgen auffällig dem zuvor schon vorhandenen Rillenmuster. Probentypen B und C zeigen nach der Delithiierung eine sehr zerklüftete, raue und poröse Oberfläche. Das Rillenmuster kann auch hier nach der Delithiierung erkannt werden. Unter Berücksichtigung der insgesamt übertragenen Ladung bzw. Menge an Lithium kann auf einen Zusammenhang geschlossen werden: Je höher die übertragene Ladungsmenge, desto zerklüfteter die Probenoberfläche.

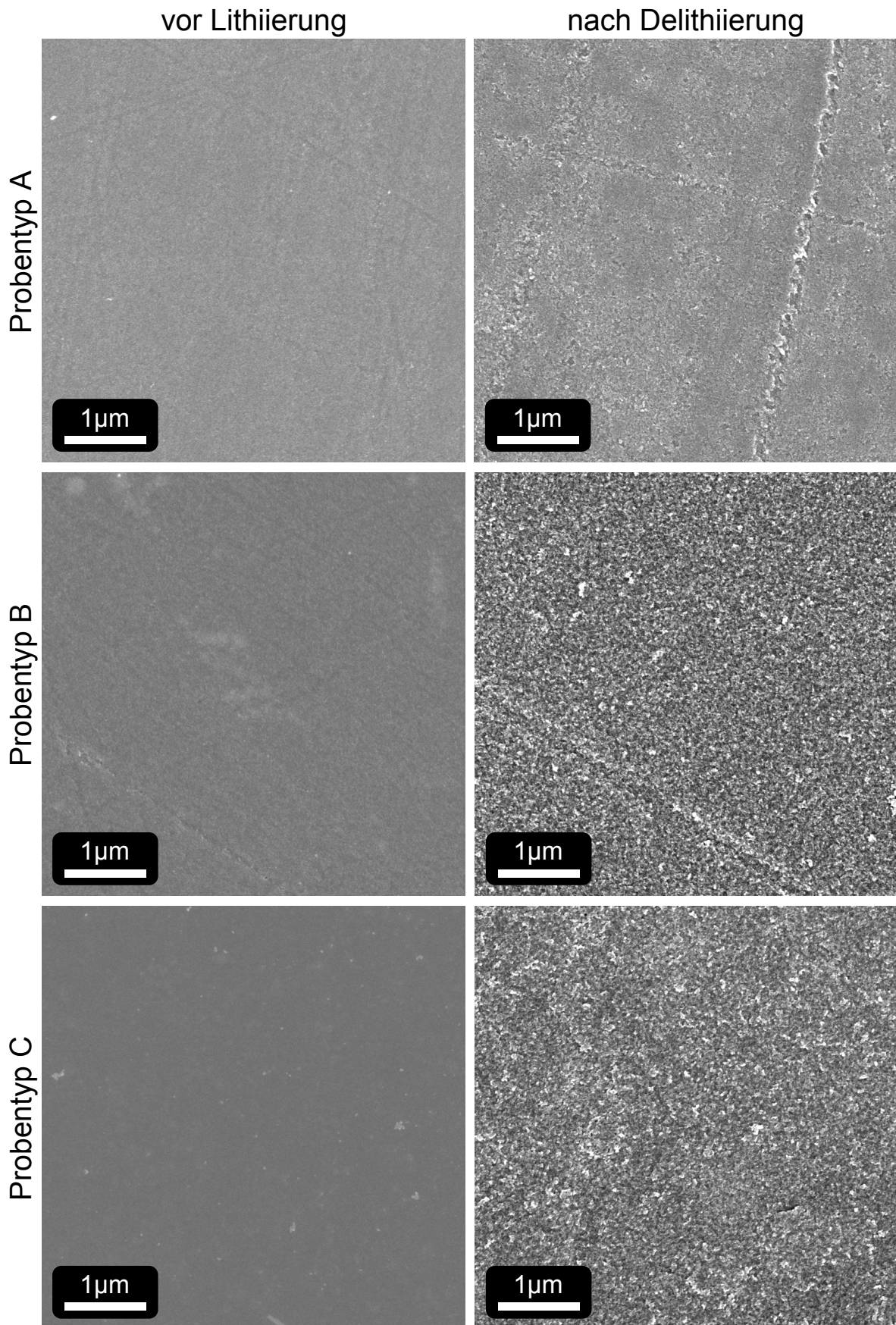


Abbildung 4.29.: REM Bilder der Oberflächen an verschiedenen Probenstellen von allen Probentypen A-C vor der Lithiierung (links) und nach der Delithiierung (rechts) unter einer Probenverkipfung von  $0^\circ$

## 4.5. Aluminium

Für Aluminium wurde anhand von in-situ Nanoindentierung eine Absenkung von elastischem Modul und Härte bei der elektrochemischen Lithiierung festgestellt. Die Auswertung der Messkurven wird im folgenden Abschnitt gezeigt. Ähnlich wie bei der initialen Lithiierung von Silizium zeigt die post-mortem Analyse keineswegs einen homogenen Reaktionsfortschritt mit glatter Probenoberfläche.

### 4.5.1. Messungen der mechanischen Eigenschaften nach initialer Lithiierung mit in-situ Nanoindentierung

#### Elastischer Modul und Härte

Eine Übersicht der gemessenen Kurven für Kraft, elastischen Modul und Härte in Abhängigkeit der Indentierungstiefe ist in Abbildung 4.30 zu finden. Zusätzlich wurden gemessener Modul und Härte in einem Indentierungstiefenbereich 100-200 nm für jede Messung gemittelt. Die jeweiligen Werte sind in Tabelle 4.4 zu finden. Der angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung.

In trockenem Zustand wird ein elastischer Modul  $Y = (73,9 \pm 3,2)$  GPa und eine Härte  $H = (580 \pm 49)$  MPa gemessen. Über die gesamte Indentierungstiefe zeigt der elastische Modul einen konstanten Wert, die Härte fällt leicht ab. Nach Halten einer Zellspannung  $\hat{E} = 100$  mV ist eine Reduzierung von elastischem Modul und Härte zu erkennen. Im Indentierungstiefenbereich 100-200 nm werden jeweils konstante Werte gemessen, welche sich bei größeren Tiefen wieder den trocken gemessenen Werten annähern. Von Test zu Test ist zudem eine starke Streuung zu beobachten. Der in diesem Indentierungstiefenbereich gemittelte elastische Modul beträgt  $Y = (15,3 \pm 10,9)$  GPa und die gemittelte Härte beträgt  $H = (214 \pm 190)$  MPa.

Haltezellspannung $\hat{E}$ /mV	elastischer Modul $Y$ /GPa	Härte $H$ /MPa
trocken	$73,9 \pm 3,2$	$580 \pm 49$
100	$15,3 \pm 10,9$	$214 \pm 190$

Tabelle 4.4.: Ergebnisse der in-situ Nanoindentierung auf Aluminium aus einer Mittelung über den Indentierungstiefenbereich 100-200 nm

#### Post-mortem Analyse nach Nanoindentierung im REM

Abbildung 4.31 zeigt eine post-mortem REM Aufnahme der Probenoberfläche nach dem Polieren und nach erfolgter Delithiierung. Ähnlich wie bei der Lithiierungsreaktion

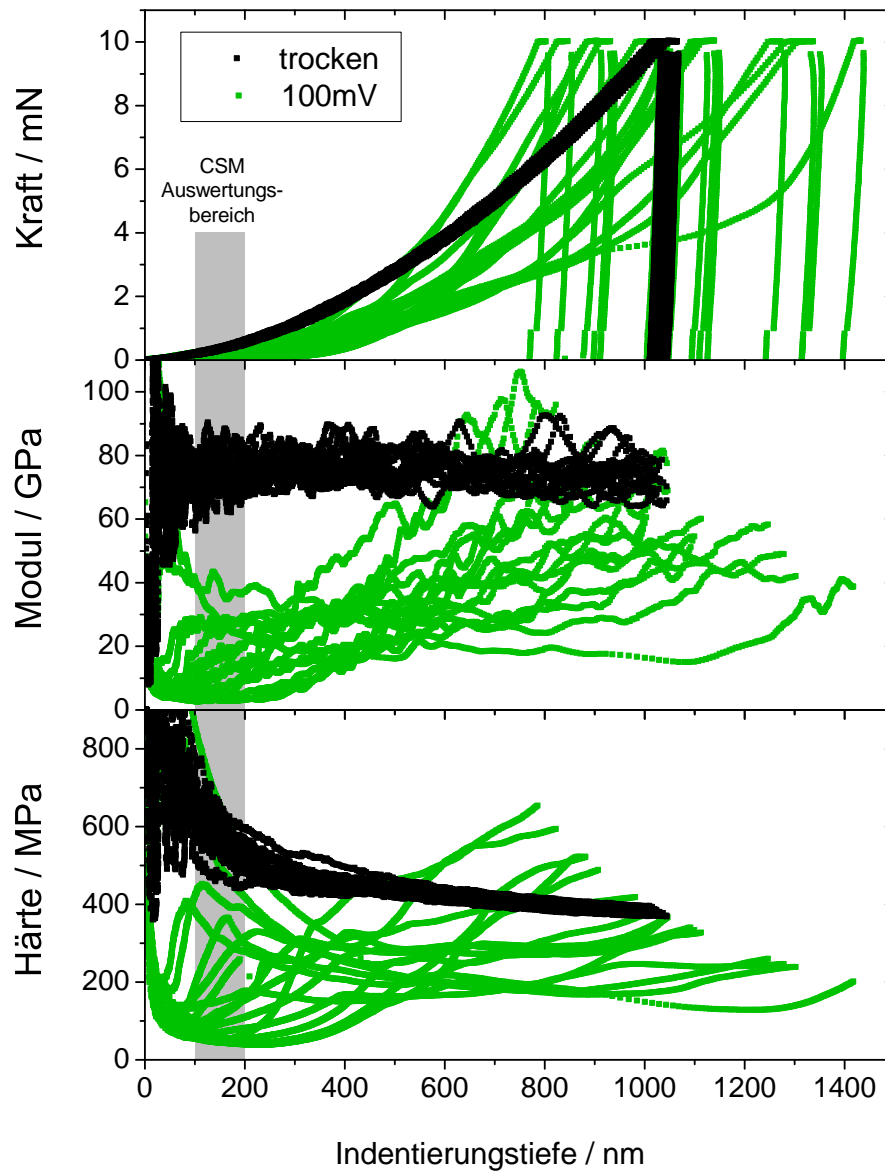


Abbildung 4.30.: Kraft- (oben), Modul- (Mitte) und Härte-Kurven (unten) in Abhängigkeit der Indentierungstiefe für jede der getesteten Aluminiumproben, gekennzeichnet mit der zugehörigen Haltezellspannung

mit einem Siliziumwafer ist keine glatte Probenoberfläche, sondern es sind getrennte und teilweise überlappende Hügel zu erkennen. Der mittlere Abstand dieser Hügel liegt in der Größenordnung von  $10\ \mu\text{m}$ .

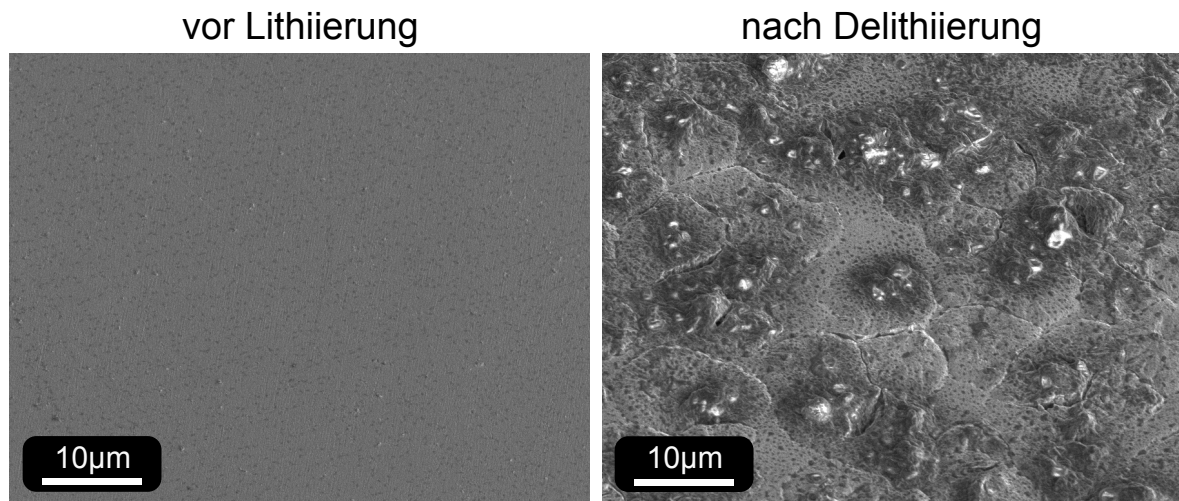


Abbildung 4.31.: REM Bilder der Probenoberflächen nach dem Polieren (links) und der Delithiierung (rechts) unter einer Probenverkipfung von  $40^\circ$



## 5. Diskussion

### 5.1. Zur Neuentwicklung der in-situ Methoden: Möglichkeiten und Beschränkungen

Die erfolgreiche Neuentwicklung der verschiedenen in-situ Methoden unter Verwendung der elektrochemischen Zelle ermöglichte die neuartige Untersuchung des Lithiierungsverhaltens verschiedener Anodenmaterialien. Es war damit möglich, völlig neue Einblicke in das Zusammenspiel zwischen Reaktionskinetik, Veränderung von mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften und mehrstufigen Reaktionsabfolgen zu sammeln. Im Gegensatz zu anderen in-situ Methoden konnten gezielt  $\mu\text{m}$ -skalige Volumina, wie sie in realen Batterien eingesetzt werden, bei quantitativer elektrochemischer Kontrolle und in Echtzeit untersucht werden [103]. Verschiedene Studien haben bereits gezeigt, dass beispielsweise in-situ TEM Untersuchungen nur eine sehr ungenaue Kontrolle der elektrochemischen Parameter zulassen [134, 135].

Allerdings sind mit den neuen Methoden auch einige Beschränkungen verbunden. So ist die Bewegung des Messensors auf eine Dimension limitiert und auch die Mikrostruktur der getesteten Volumina kann nur post-mortem nach Reinigung der Proben nachvollzogen und muss mit Literaturbeobachtungen bzw. -beweisen diskutiert werden. Eine eindeutige und zweifelsfreie Charakterisierung und Erklärung von unbekanntem Zwischenschritten einer elektrochemischen Reaktion, wie es beispielsweise mit der Kontraktion von Siliziummikrosäulen beobachtet wurde, kann somit ohne die Integration bzw. Kombination mit weiteren aufwendigen in-situ Messmethoden nicht erfolgen. Als Resultat können einige Beobachtungen nur auf Konsistenz geprüft und über die Erklärungen nur spekuliert werden.

### 5.2. Silizium

Bevor die gemessenen mechanischen Eigenschaften diskutiert werden, soll in Abschnitt 5.2.1 näher auf die Wachstumsmorphologie der lithiierten Phase auf einem (111)-Wafer

eingegangen werden. In Abschnitt 5.2.2 werden anschließend die mit in-situ Nanointerferometrie gemessenen Eigenschaften bewertet und mit der Literatur verglichen. Der Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den bereits vorhandenen Literaturangaben.

Obwohl die Ergebnisse der Druckversuche und zur Kopplung von mechanischer Spannung und elektrochemischem Potential an FIB-Mikrosäulen sehr komplexe und teilweise uneindeutige Zusammenhänge zeigten, soll in Abschnitt 5.2.3 erst das Verformungsverhalten lithierter Säulen analysiert und mit einem Kern-Schale Modell erklärt werden. Dies bildet die Grundlage für ein klares Verständnis des Lithierungsverhaltens der Säulen. Im letzten Abschnitt 5.2.4 werden dann die Ergebnisse der Dilatometermessungen und das bekannte Wissen über die Lithierungsreaktion miteinander verknüpft. Es wird diskutiert, dass kein Widerspruch zur Annahme der Hemmung der Lithierungsreaktionskinetik durch eine Kraftbeaufschlagung gefunden werden konnte. Eine quantitative Auswertung gelang allerdings nicht zweifelsfrei. Dies wird auf die Herstellung der Säulen mit dem FIB und die zu stark vereinfachende Annahme eines inerten Säulenuntergrundmaterials zurückgeführt. Zusätzlich wurde ein bisher nicht eindeutig bekannter Zwischenschritt der Amorphisierungsreaktion nachgewiesen, was als Erkenntnisgewinn über die initiale Lithierung von Silizium angesehen und separat diskutiert werden wird.

### 5.2.1. Wachstumsmorphologie der lithierten Phase

Die post-mortem Untersuchung zeigte die Bildung der lithierten Phase im Schichtwachstum. Auf jeder Probe wurde eine geschlossene, amorphisierte Schicht mit inhomogener Dicke gefunden. Im frühen Wachstumsstadium besaß die Schicht eine einheitliche Dicke mit vereinzelt dickeren Stellen (vgl. Abbildung 4.5). Sie zeigte eine zur Oberfläche annähernd spiegelsymmetrische Gestalt. An dickeren Stellen ist die Reaktionsfront gekrümmt und auf der Probenoberfläche sind Hügel bzw. Ausbeulungen zu erkennen.

Zusätzlich dazu wurden im Probeninneren weit unterhalb der amorphisierten Schicht und regelmäßig zentral unter Säulen flächenartige amorphe Kanäle bzw. Schichten gefunden. Beide Beobachtungen wurden so nicht erwartet und sind in der Literatur größtenteils nicht bekannt oder wurden in einem völlig anderen Zusammenhang diskutiert. Nur in einer kürzlich erschienenen Arbeit unter Verwendung eines ähnlichen experimentellen Aufbaus berichten Choi et al. ebenfalls von vergleichbaren amorphen Kanälen.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst die Schichtdicke im lithierten Zustand abgeschätzt und anschließend die Beobachtungen von Hügeln und amorphen

Kanälen nacheinander diskutiert. Für die beobachtete Hügelbildung/Krümmung der Reaktionsfront wird ein heterogener Keimbildungsmechanismus vorgeschlagen. Für die reproduzierbare Bildung der amorphen Kanäle bzw. Schichten wird eine Wechselwirkung mit dem mechanischen Spannungszustand des kristallinen Materials vermutet.

Generell wird nach der Amorphisierung bei der Lithiierung von Silizium bei der tiefen Haltezellspannung  $\hat{E} = 10$  mV die Bildung von kristallinem  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  erwartet. Wie in Abschnitt 5.2.2 noch gezeigt werden wird, soll aber aufgrund des als amorph bzw. teilkristallin anzunehmenden Gefüges und den sehr ähnlichen mechanischen Eigenschaften in den folgenden Abschnitten für die Beschreibung der Wachstumsmorphologie und der Kopplung von mechanischer Spannung und elektrochemischem Potential die Unterscheidung zwischen amorphem  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  und kristallinem  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  fallen gelassen werden. Auch in der Literatur wurde, z.B. in der Arbeit von Liu et al., diese Vereinfachung getroffen [27]. Die Ergebnisse werden lediglich im Kontext erhöhter Überspannungen diskutiert.

### **Abschätzung der Schichtdicke im lithiierten Zustand bei der Nanoindentierung**

Die post-mortem Analyse hat eine annähernd lineare Zunahme der mittleren Dicke der delithiierten Schicht mit Verringerung der Haltezellspannung, d.h. mit Erhöhung der Überspannung, gezeigt. Das ist konsistent mit einer reaktionsgehemmten Kinetik und auch so in der Arbeit von Pharr et al. festgestellt worden [47]. Unter der Annahme einer Volumenzunahme von 300 % gegenüber dem Siliziumkristall kann die Dicke der Schicht im lithiierten Zustand abgeschätzt werden [49]. Bei Beginn der Indentierung wurde mindestens die Hälfte der Gesamtladung übertragen. Wie unter anderem von Sethuraman et al. angenommen wurde, wird auch hier angenommen, dass durch die Geometrie eines wachsenden, plastisch fließenden und dünnen Films eine reine Dickenzunahme von ca. 300 % erzeugt wird [28]. Die Schichtdicke bei Indentierung ist also mindestens um den Faktor  $\frac{3}{2}$  größer als post-mortem gemessen.

### **Heterogene Keimbildung an (111)-Oberflächen**

Nach der Delithiierung wurde, wie in Abbildung 4.4 zu sehen, auf jeder Probe eine raue bzw. hügelige Oberfläche gefunden und es wird angenommen, dass die Oberfläche auch im lithiierten Zustand rau war, wie eine Betrachtung mit dem optischen Mikroskop des Nanoindenters im lithiierten Zustand zeigte. Die TEM Aufnahmen zeigten bei höheren Zellspannungen (z.B.  $\hat{E} = 120$  mV in Abbildung 4.5) eine glatte dünne amorphisierte Schicht mit vereinzelt dickeren Stellen. Diese Stellen werden im Folgenden als Hügel bezeichnet. Bei tieferen Zellspannungen (z.B.  $\hat{E} < 80$  mV) oder längerer Lithiierung

wurde ein Zusammenwachsen der Hügel zu einem Film mit inhomogener Filmdicke beobachtet.

Eine Auswertung des mittleren Abstands der Hügelzentren erbrachte einen von Zellhaltespannung, Lithiierungszeit oder Schichtdicke unabhängigen Wert von  $(461 \pm 27)$  nm. Die post-mortem REM Aufnahmen von Vergleichsexperimenten im frühen Stadium der Lithiierung zeigten zudem eine auffällige Hügelform von identisch orientierten gleichseitigen Dreiecken, welche mit typischen Bildern von Ätzgrübchen an (111)-Oberflächen verschiedener Materialien vergleichbar sind [136–138]. Entsprechende Aufnahmen sind im Anhang dieser Arbeit in Abbildung D.1 zu finden.

Eine Ausbeulung der Schicht (Hügelbildung) durch einen Mechanismus für mechanische Spannungsentlastung wird ausgeschlossen. In diversen Studien mit der Waferbiegungsmethode wurde gezeigt, dass während der Lithiierung starke Druckspannungen im lithiierten Film aufgebaut werden, welche schnell das Fließkriterium des lithiierten Materials erreichen, sodass von einem konstanten Spannungszustand ausgegangen werden kann. Modelle zu Mechanismen der mechanischen Spannungsentlastung zeigen allerdings eine Abhängigkeit der Periodizität mit der Schichtdicke (bei konstantem Spannungszustand), was für den vorliegenden Fall nicht zutrifft [139–141].

Aufgrund des konstanten Hügelzentrenabstands bei verschiedenen Haltezellspannungen und -zeiten wird ein heterogener Keimbildungsmechanismus an bevorzugten Stellen im Siliziumkristall vorgeschlagen. Jeder Hügel wird als Nachweis eines aktivierten Keims gedeutet. Diese Annahme kann mit den verwendeten und verfügbaren Untersuchungsmethoden nicht bewiesen werden, doch soll sie im Folgenden mit Literaturwissen diskutiert und bewertet werden.

Laut Herstellerangaben und verfügbarer Literatur zur Siliziumeinkristallzüchtung mit dem Czochralski-Verfahren (oder dem Zonenschmelzverfahren) besitzen ein- und höherdimensionale Kristalldefekte wie Versetzungen, Stapelfehler oder Mikroporen viel zu geringe Konzentrationen, als dass eine Wechselwirkung der Lithiierungsreaktion mit diesen Defekten einen konstanten Keimabstand in der Größenordnung von 500 nm erklären könnten [142]. Die heterogene Keimbildung soll wie folgt über eine Wechselwirkung mit intrinsischen Leerstellen erklärt werden.

Ein erster Hinweis für diesen Modellvorschlag wurde in einer Veröffentlichung von Huang et al. gefunden [44]. Mit der DFT-Methode wurde berechnet, dass isoliertes Li in einem perfekten Si-Kristall thermodynamisch nicht stabil ist und Leerstellen für die elektrochemische Li-Einlagerung benötigt werden.

Es wird daher vorgeschlagen, dass eine heterogene Keimbildung in oberflächennahen Leerstellen stattfindet, welche thermisch aktiviert vom Lithium durch Injektion

bzw. Diffusion mit dem bekannten Diffusionsweg über Zwischengitterplätze (vgl. Abschnitt 2.4.1) erreicht werden können, bevor es bei Erhöhung der elektrochemischen Triebkraft zur Amorphisierung des kristallinen Siliziums kommt. Als oberflächennah wird dabei ein Abstand zur Oberfläche von bis zu einigen 100 nm angenommen, was in etwa der Hügelhöhe im frühen Stadium der Lithierung entspricht. Der mittlere Abstand von Leerstellen in Silizium besitzt annähernd dieselbe Größe wie der hier beobachtete Keimbildungsabstand, wie der folgende Vergleich mit der Literatur zeigt. Als obere Grenze der Leerstellenkonzentration wird der Gleichgewichtswert nahe der Schmelztemperatur gesetzt, welcher in der Literatur mit  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  angegeben wird [143, 144]. Unter der Annahme einer gleichmäßigen kubischen Verteilung kann der mittlere Abstand dann zu 100 nm abgeschätzt werden. Die echte Leerstellenkonzentration bei Raumtemperatur ist geringer, aber nicht exakt bekannt und hängt zudem von den Prozessbedingungen der Kristallzucht ab. Der Probenhersteller konnte hierzu keine Angaben liefern. Literaturangaben zu realen Leerstellenkonzentrationen in Silizium variieren um mehrere Größenordnungen und liegen im Bereich  $1 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , was einem mittleren Abstand von ca. 200-1000 nm entspricht [142, 144–150]. Diese Konzentrationen entsprechen nicht der Gleichgewichtskonzentration bei Raumtemperatur, sind aber konsistent mit einer durch den Herstellungsprozess erzwungenen Übersättigung an Leerstellen, da es andernfalls bei der Kristallkühlung zur Ausbildung von Poren käme, was für die in dieser Arbeit untersuchten Wafer nicht beobachtet wurde und vom Hersteller auch ausgeschlossen wurde [143, 151, 152]. Die Diffusivität der Leerstellen beträgt bei Raumtemperatur nur  $D = 2 \cdot 10^{-39} \dots 1 \cdot 10^{-63} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , sodass sie als ortsfest angenommen werden können [153, 154]. Effektiv muss weiter von einer leicht geringeren Leerstellenkonzentration ausgegangen werden, da nur die oberflächennahen Leerstellen berücksichtigt werden. Die Absenkung dieser effektiven Leerstellenkonzentration wird auf weniger als eine Größenordnung abgeschätzt. Der mittlere Leerstellenabstand und der gefundene Keimzentrenabstand zeigen damit eine sehr gute Übereinstimmung.

Konzentrationen von anderen Punktdefekten sind deutlich höher und können damit klar von dieser eher unscharfen Leerstellenkonzentration abgegrenzt werden. So ist der mittlere Abstand der Phosphordotieratome<sup>1</sup>  $< 25 \text{ nm}$  [155]. Andere bekannte Verunreinigungen wie Sauer- oder Kohlenstoff besitzen in mit dem Czochralski-Verfahren hergestellten Einkristallen mit 10 nm bzw. 50 nm ebenfalls deutlich geringere mittlere Abstände [144].

Zusätzlich berichten einige Quellen von einer inhomogenen Verteilung von Leer-

---

<sup>1</sup>Die Konzentration der Dotieratome kann nach Thurber et al. aus dem spezifischen Widerstand  $\rho < 0,1 \Omega \text{ cm}$  berechnet werden

stellen in Silizium, welche von den Prozessparametern abhängt und von der Wafermitte zum Rand abnimmt [144, 146, 152]. In einem Kontrollexperiment, dessen Ergebnisse im Anhang D zu finden sind, wurde tatsächlich in guter Übereinstimmung dazu eine konsistente Zunahme des mittleren Keimabstands von der Mitte zum Rand des Wafers von 460 nm auf 540 nm gefunden. Ein doppelt so hoher Abstand, wie auf der bei  $\hat{E} = 80$  mV lithiierten Probe (vgl. Abbildung 4.4), wurde zwar nicht gefunden, dennoch ist auch diese Beobachtung konsistent mit einer variablen Leerstellenkonzentration und dem in der Literatur gefundenen Konzentrationsbereich. Beim Probenzuschnitt der mit Nanoindentierung untersuchten und in Abbildung 4.4 gezeigten Proben wurde zum Zeitpunkt der mechanischen Messungen nicht auf die radiale Herkunft der einzelnen Proben geachtet.

Für ein besseres Verständnis des vorgeschlagenen Keimbildungsmechanismus scheint an dieser Stelle eine energetische Betrachtung der involvierten Schritte sinnvoll. Abbildung 5.1 vergleicht die aus den Arbeiten von Huang et al. und Wan et al. bekannten Werte des chemischen Potentials des Lithiums in den verschiedenen Phasen gegenüber metallischem Lithium, sowie, soweit bekannt, die zugehörigen Zellspannungen [43, 44]. Durch Absenken der Zellspannung vom Ruhewert<sup>2</sup> wäre es demnach gar nicht möglich Lithium in defektfreiem Silizium elektrochemisch stabil einzufügen. Das chemische Potential des Lithiums ist im perfekten Siliziumkristall um  $\Delta\mu = 0,44$  eV höher als im metallischen Lithium. Dies ist auch konsistent mit der im binären Phasendiagramm (vgl. Abbildung 2.8) gezeigten geringen Löslichkeit. Laut Huang et al. sorgt erst das Hinzufügen einer Leerstelle in den Siliziumkristall für eine Reduzierung des chemischen Potentials des Lithiums unter den Wert von metallischem, reinen Lithium und damit für eine positive Zellspannung. Im Mono-Leerstellen-Kristall ist das chemische Potential um  $\Delta\mu = -0,28$  eV tiefer als im metallischen Lithium. In der Leerstelle selbst gilt sogar  $\Delta\mu = -0,82$  eV und es wird von einer einfangenden Wirkung der Leerstelle berichtet, welche sich auf einen Radius von ca.  $2 \text{ \AA}$  um die Leerstelle erstreckt. Die stabilsten Positionen im Siliziumkristall sind neben der Leerstelle die freien  $T_d$ -Positionen<sup>3</sup>. Als resultierende Zellspannung für das stabile Einfügen von Lithium in einen Mono-Leerstellen-Kristall geben Huang et al.  $E \approx 200$  mV an. Experimentell wird in etwa bei der gleichen Zellspannung die Lithiierung der nativen Oxidschicht beobachtet. Die Amorphisierung der kristallinen Struktur an  $\{111\}$ -Oberflächen wird experimentell allerdings erst bei  $E = 130$  mV beobachtet. Laut dem Modell von Lee et al. ist zusätzlich vor der Amorphisierung und bei leicht höheren Zellspannungen ei-

<sup>2</sup>Eine Veränderung der Zellspannung ist einer Verschiebung des elektrochemischen Potentials gleichzusetzen (vgl. Gleichung 2.1), in der Abbildung ist das chemische Potential gezeigt

<sup>3</sup>Im Diamantgitter ist jeder zweite  $T_d$ -Platz bereits von einem Siliziumatom besetzt.

ne Clusterbildung ( $\{111\}$ -Defekte mit Ebenenabstandsreduzierung) zu erwarten, was nicht im Widerspruch zu den Berechnungen von Huang et al. und Wan et al. steht [42–44]. Ein experimenteller Nachweis dieser Cluster steht allerdings aus, sodass dieser Bereich in der Abbildung mit einem „?“ markiert wurde. Eine mögliche Clusterbildung wurde in der Arbeit von Huang et al. nicht untersucht [44].

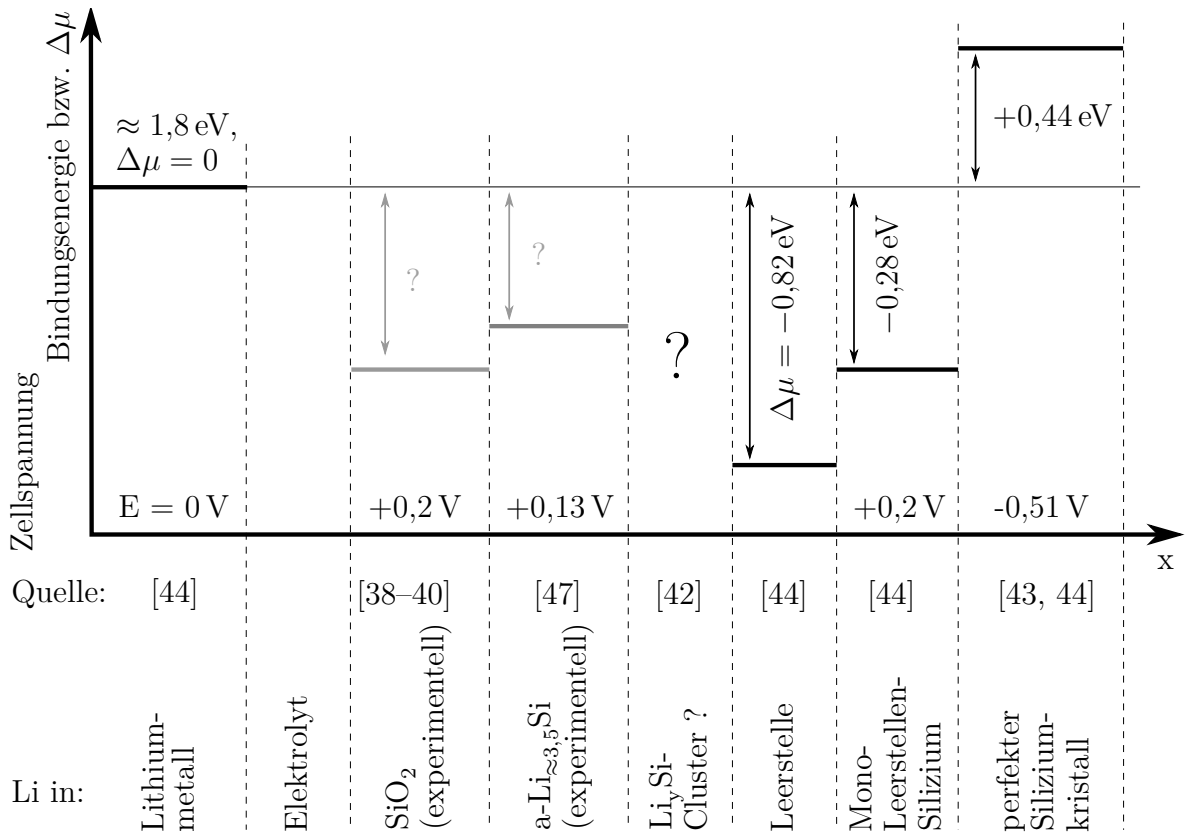


Abbildung 5.1.: Bindungsenergien bzw. relative chemische Potentiale von Lithium  $\Delta\mu$  in den auftretenden bzw. vorhandenen Phasen gegenüber metallischem Lithium (soweit bekannt, nicht maßstabsgetreu) und die zugehörigen Ruhezellspannungen mit Quellenangabe, eine hohe Bindungsenergie ist in der Grafik tief abgebildet

Bei Absenkung der Zellspannung mit konstanter Rate wäre demnach folgender Ablauf zu erwarten. Thermisch aktiviert befindet sich zu jedem Zeitpunkt eine gewisse Menge an Lithium in Oberflächennähe im Siliziumkristall. Zuerst erreicht das Einlagern in Leerstellen einen energetisch stabilen Zustand. Eventuell kommt es im weiteren Verlauf dann zu einer Clusterbildung in der Umgebung der Leerstelle. Nach Unterschreiten der kritischen Zellspannung wird dann die lithiierte, amorphe Phase wachstumsfähig. Durch den schnellen diffusiven Nachtransport an Lithium in  $[110]$ -Richtung von der Oberfläche zum Punktdefekt, kann die amorphe, lithiierte Phase bei geeigneter Zell-

spannung am schnellsten entlang dieser Transportkanäle in Richtung der Oberfläche wachsen. Gleichzeitig ist die amorphe Phase auch an jeder anderen Stelle im Silizium wachstumsfähig und durch die höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Lithiums nahe der Oberfläche wird auch hier die amorphe, lithiierte Phase gebildet und eine Reaktionsfront in den Kristall getrieben. Da bereits gezeigt wurde, dass die Amorphisierung eine reaktionsgehemmte Kinetik aufweist, ist es für das Lithium nicht ausgeschlossen über die Reaktionsfront hinweg in den kristallinen Bereich zu diffundieren und den gebildeten Keim zu erreichen [47]. Ist der Vorschub der Reaktionsfront langsamer als das rückwärts gerichtete Wachstum der heterogen gebildeten Phase, wäre dies eine gute Erklärung für die experimentelle Beobachtung einer geschlossenen, amorphisierten Schicht mit vereinzelt dickeren Stellen bzw. Hügeln. Diese Vorstellung ist schematisch in Abbildung 5.2 gezeigt. Auch die leicht dreieckige Form und exakt gleiche Ausrichtung der Hügel im frühen Stadium, wie sie in Abbildung D.1 zu erkennen ist, wird von dieser Vorstellung erfasst und durch die schnelle Diffusion parallel zu  $\{111\}$ -Ebenen erklärt<sup>4</sup>. Aufgrund der diffusiven Zufallsbewegung des Lithium wird nicht nur das Volumen eines Tetraeders amorphisiert, sondern es kommt zu einer Verschmierung der Tetraederform und der Hügel wird breiter. Diese Vorstellung ist in Abbildung 5.3 skizziert und mit einer REM Aufnahme einer Probe im frühen Stadium der Lithiierung verglichen.

Ein vollständiger Beweis dieser Vorstellung kann mit den vorliegenden Ergebnissen allerdings nicht erbracht werden, da unter anderem auch der Mechanismus und die Kinetik der gleichmäßigen Amorphisierungsreaktion an der ungekrümmten Phasengrenzfläche bisher nicht verstanden ist, wie aus der Literaturübersicht in Abschnitt 2.4.1 hervor ging. Ob auch tiefer gelegene Leerstellen im weiteren Verlauf bei Vorschub der Reaktionsfront an der Reaktion teilnehmen, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig bewertet werden.

Eine ähnliche Beobachtung von gleichseitigen und gleich orientierten Dreiecken bzw. Hügeln auf (111)-Siliziumwaferen wurde auch von Kang et al. gemacht [156]. Im Gegensatz zu dieser Arbeit wurde ein mittlerer Inselabstand von schätzungsweise einigen  $\mu\text{m}$  gefunden und mit spannungsinduzierter Hügelbildung erklärt, wobei keine systematische Untersuchung stattfand. Die Lithiierung erfolgte in der genannten Arbeit unter galvanostatischer Kontrolle. So kann eine inhomogene Stromdichteverteilung einen höheren mittleren Inselabstand durchaus erklären, wenn angenommen wird, dass nicht jede verfügbare Leerstelle als Keim bei der Erfüllung des galvanostatischen Kri-

---

<sup>4</sup>Es wurde in der Literatur gezeigt, dass die Li-Diffusion über die Diamantgitterplätze  $T_d-Hex-T_d$  stattfindet [42, 43]. Effektiv ist die langreichweitige Diffusion in  $[110]$ -Richtung, und damit parallel zu einer  $\{111\}$ -Ebene, am schnellsten. Drei  $\{111\}$ -Ebenen bilden mit der Probenoberfläche einen Tetraeder.



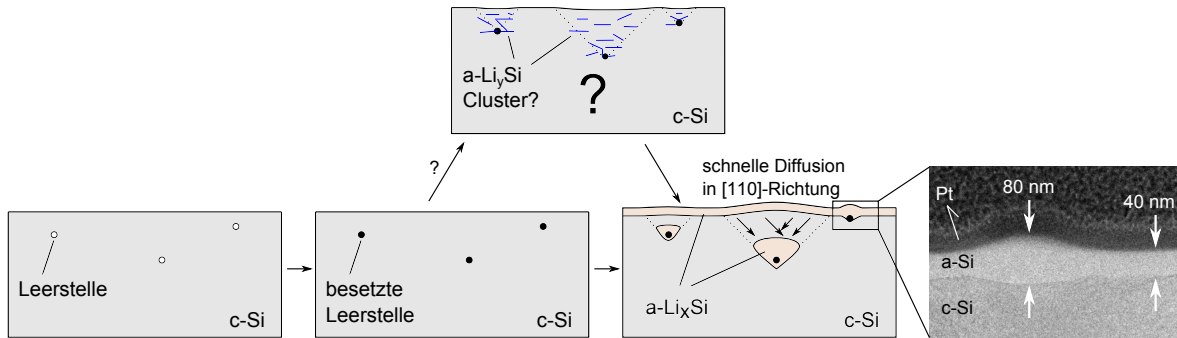


Abbildung 5.2.: Schematische Visualisierung der vermuteten, heterogenen Keimbildung über Leerstellen in Kombination mit einer gleichmäßigen und langsamen Lithiierung an der Oberfläche im Siliziumkristall im Vergleich mit einer TEM Querschnittsaufnahme der bei  $\hat{E} = 120$  mV lithiierten Probe (vgl. Abbildung 4.5)

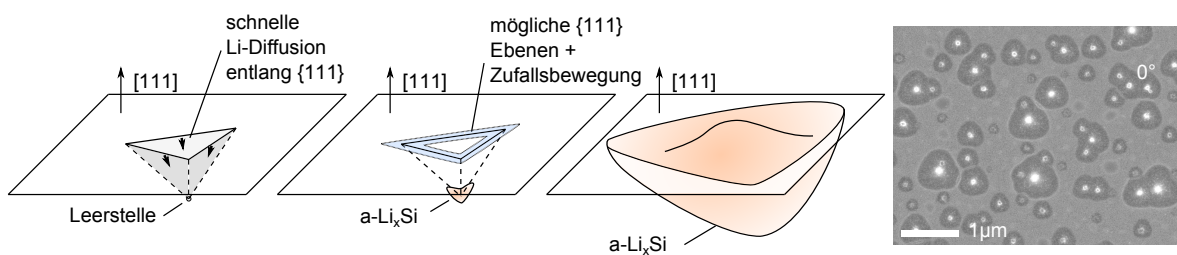


Abbildung 5.3.: Schematische Visualisierung der gleichseitigen Dreiecksform der Keime auf  $\{111\}$ -Oberflächen im Vergleich mit einer REM Aufnahme einer Probenoberfläche im frühen Stadium der Lithiierung bei  $0^\circ$  Probenverkipfung, die gleichzeitige (langsame) Lithiierung an der Oberfläche ist in dieser Darstellung nicht berücksichtigt

teriums diene. Eventuell war auch einfach eine geringere Leerstellenkonzentration im Wafer vorhanden.

Zusammenfassend lassen sich die Beobachtungen einer geschlossenen amorphisier-ten Schicht mit inhomogener Dicke aus einer Kombination von gleichmäßiger und lang-samer Amorphisierung an der Oberfläche und inhomogener Keimbildung gut nachvoll-ziehen. Es konnten keine Widersprüche zu anderen Veröffentlichungen gefunden wer-den. Ein endgültiger Beweis, dass eine heterogene Keimbildung an (111)-Oberflächen in oberflächennahe Leerstellen stattfindet, konnte nicht erbracht werden. Theoretische Berechnungen aus der Literatur und eine Abschätzung der vorliegenden Defektkonzen-trationen bestärken den vorgeschlagenen Mechanismus.

### **Amorphe Kanäle bzw. Schichten**

Neben der allgegenwärtigen Hügelbildung wurden in den Proben vereinzelt, nach ge-zielter Präparation der TEM Lamelle (vgl. Abbildung C.1), zusätzlich amorphe Kanäle bzw. Schichten wie in Abbildung 4.6 und unter allen Säulen, welche nicht mit hoher Kraftbeaufschlagung lithiiert wurden, gefunden. Alle als Kanäle bezeichneten Volumina (Schichten) besitzen eine geringe Dicke von einigen 100 nm und eine laterale Ausdeh-nung von mehreren  $\mu\text{m}$ . Die gefundenen Schichten sind nicht kristallografisch gerade, sondern leicht gekrümmt.

Die in Abbildung 4.6 dargestellte, amorphe Schicht liegt in etwa senkrecht zur Probenoberfläche und ein Riss zwischen kristallinem und amorphem Material (in der Abbildung mit einem „?“ gekennzeichnet) kann nicht ausgeschlossen werden. Im Ge-gensatz dazu befinden sich unter den Säulen eine Vielzahl voneinander getrennter und gekrümmter Schichten, welche annähernd parallel zur Probenoberfläche liegen. Risse zwischen dem amorphisierten und kristallinen Material können anhand der TEM Un-tersuchungen ausgeschlossen werden. Die beiden Beobachtungen weisen zwar ein sehr ähnliches Erscheinungsbild auf, zeigen aber keine kristallografischen Gemeinsamkeiten.

Eine sehr ähnliche Beobachtung von amorphen Schichten wurde erst kürzlich in der Literatur von Choi et al. bei der Oberflächenuntersuchung von lithiierten Silizium-wafern mit  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Oberflächennormalen gemacht [157]. Im lithiierten Zustand und in der Nähe von auffälligen Stellen an der Probenoberfläche wurden viele schmale, gekrümmte und zueinander und in etwa zu  $\{111\}$ -Ebenen parallele amorphe Schichten im Probeninneren gefunden. Eine Erklärung der Beobachtung durch mecha-nisch spannungsinduzierte Wachstumsinstabilitäten kann von den Autoren ausgeschlos-sen werden. Als Ursache der Beobachtungen werden Mikrorisse im Silizium vermutet. Sie werden durch die mit der Lithiierungsreaktion verbundenen Volumenausdehnung

hervorgerufen, da die amorphen Schichten oft parallel zu  $\{111\}$ -Ebenen liegen, was von den Autoren als bevorzugte Bruchfläche in Silizium angegeben wird. Die Risse dienen als schnelle (Oberflächen-) Diffusionspfade für das Lithium und können einen inhomogenen und deutlich schnelleren Fortschritt der Reaktion erklären. Zusätzlich wird auch eine Aufnahme mit atomarer Auflösung vom Übergang zum kristallinen Material am spitz zulaufenden Ende einer amorphen Schicht gezeigt. Eine mikrostrukturelle Analyse des Bereichs wurde aber leider nicht erbracht. Ob an dieser Stelle ein Übergang zu einem planaren Kristalldefekt zu erkennen ist, kann nicht beurteilt werden.

In völliger Analogie zu den Beobachtungen von Choi et al. wurde die reproduzierbare Bildung gekrümmter, amorpher Kanäle bzw. Schichten auch von Wuttke in seiner Masterarbeit und von Roos in weiterführenden und bisher unveröffentlichten Experimenten bei der in-situ Lithiierung von Siliziumlamellen im TEM beobachtet [116, 158]. Da sich die beobachteten amorphen Kanäle über den gesamten Querschnitt der Lamelle erstreckten, hätte ein Riss im kristallinen oder zwischen amorphem und kristallinem Material unweigerlich zum Zerfall der Lamelle geführt. Durch Volumenausdehnung erzeugte Rissbildung erscheint damit als universelle Erklärung für das Auftreten der amorphen Schichten bzw. Kanäle mehr als fraglich. Weiter wurde in den Lamellen auch keine Korrelation zur Kristallorientierung festgestellt und Form und Orientierung der amorphen Schichten deuten stark auf einen Zusammenhang zum mechanischen Spannungszustand der Lamelle hin. Denn durch die für die Lithiierung nötige mechanische Kontaktierung mit Lithium stand die Lamelle unter hoher mechanischer Belastung. Eine post-mortem Analyse der lithiierten Lamellen zeigte zusätzlich zu den amorphisierten Bereichen die Existenz von kristallografisch planaren Kristalldefekten nach der Lithiierung. Eine Korrelation zwischen der Bildung der amorphen Schichten und der Bildung von planaren Defekten konnte weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

Eine weitere und ähnliche Beobachtung von auffälligen Kontrasten im REM entlang von  $\{111\}$ -Ebenen wurde von Lee et al. im Anhang ihrer Arbeit gezeigt [42]. Im Gegensatz zu den Beobachtungen dieser Arbeit und in der Arbeit von Choi et al. sind die vermeintlich amorphen Schichten aber kristallografisch gerade und nehmen ein deutlich größeres Volumen ein. Die Dicke beträgt einige  $\mu\text{m}$  und die Länge mehrere  $10\mu\text{m}$ . Die Autoren bezeichneten diese Beobachtungen als Risse. Als Erklärung wurde der schnelle Reaktionsfortschritt in  $[110]$ -Richtung (parallel zu  $\{111\}$ -Ebenen) genannt. Eine weitere mikrostrukturelle Untersuchung sowie Erklärungsversuche dieser Beobachtung wurden nicht gemacht.

Ein Vergleich der TEM Aufnahmen dieser Arbeit mit denen von Choi et al. in Abbildung 5.4 zeigt eine hohe Ähnlichkeit und Übereinstimmung des Erscheinungsbil-

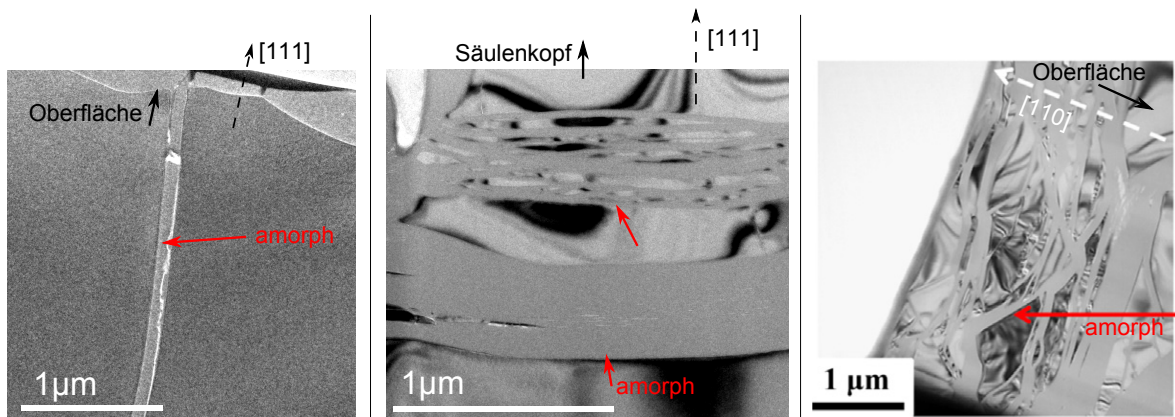


Abbildung 5.4.: Vergleich der Beobachtungen dieser Arbeit in der bei  $\hat{E} = 80$  mV lithiierten Probe (links) und im Säulenuntergrundmaterial (mitte) und der Studie von Choi et al. (rechts) zur Ausbildung von amorphen Kanälen zwischen dem kristallinen Material [157], die amorphen Bereiche sind jeweils mit roten Pfeilen markiert und anhand des schwachen/homogenen Kontrastes zu erkennen, es ist zu beachten, dass die Proben dieser Arbeit in delithiiertem Zustand und von Choi et al. in lithiiertem Zustand abgebildet wurden

des und der kristallografischen Orientierung der unter Säulen gemachten Beobachtung. Demgegenüber ist die Ähnlichkeit der an der Waferoberfläche gefundenen Schicht weniger hoch (in der Abbildung links). Zu beachten ist, dass die Proben dieser Arbeit in delithiiertem Zustand und von Choi et al. in lithiiertem Zustand abgebildet wurden.

Mikrorisse, wie sie von Choi et al. vorgeschlagen wurden, können als Erklärung für die Beobachtungen an der Waferoberfläche in dieser Arbeit zumindest nicht ausgeschlossen werden, da tatsächlich ein Riss zwischen amorphisiertem und kristallinem Material zu erkennen ist. Allerdings kann durch die post-mortem Abbildung nicht geklärt werden, ob ein Riss während der Delithiierung oder bei der Bildung der amorphen Schicht initiiert wurde. Denn tatsächlich wird an der Probenoberfläche durch die Volumenausdehnung der gebildeten Schicht im darunterliegenden Kristall ein Spannungsfeld mit positiver mittlerer Spannung  $\sigma_m > 0$  aufgebaut, welches unter Umständen bei lokalen Spannungskonzentrationen durch eine inhomogene Schichtdicke Risse initiieren könnte. Eine Wechselwirkung mit vor der Lithiierung vorhandenen höherdimensionalen Kristalldefekten wie Mikroporen, Stapelfehlern oder Versetzungen erscheint aufgrund der geringen Konzentration dieser Defekte als unwahrscheinlich, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden.

Unter Säulen, wo sehr reproduzierbar eine große Anzahl an amorphisierten Schichten gefunden wurde, wurden nach der FIB-Präparation und vor der Lithiierung aller-

dings keine Kristalldefekte gefunden (vgl. Abbildung 4.9), sodass eine Wechselwirkung mit Kristalldefekten ausgeschlossen wird. Hier kann die Beobachtung außerdem nicht mit dem Begriff Riss bezeichnet werden, da keine freien Oberflächen zwischen kristallinem und amorphem Material gefunden wurden.

Zusätzlich wurde von Lukas Diekmeyer in seiner Bachelorarbeit bei der post-mortem Analyse von reinem Silizium und von lithiiertem Silizium in der Nähe der amorphen Kanäle eine Vielzahl an planaren (111)- und (113)-Defekten beobachtet. Gleichzeitig wurden diese Defekte aber auch bei der Schädigung von reinem und lithiumfreien Silizium durch den Elektronenstrahl beobachtet und sind zudem in anderen Zusammenhängen aus der Literatur bekannt [125, 159]. Ein direkter Zusammenhang zwischen diesen Defekten und den amorphen Schichten wird damit als sehr unwahrscheinlich angenommen.

Aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit der Beobachtung von amorphen Schichten unter Säulen, dem exklusiven Auftreten dieser Schichten in der Nähe von auffälligen Probenstellen in der Arbeit von Choi et al. (z.B. Risse<sup>5</sup>) und dem Auftreten in elastisch verspannten Lamellen wird eine Bezeichnung als mechanisch spannungsabhängiger planarer Defekt vorgeschlagen. Eine endgültige Erklärung dieser Beobachtung bleibt allerdings offen. Ein Experiment, mit welchem die Bildung von Rissen durch die Lithiierung nachgewiesen oder endgültig ausgeschlossen werden könnte, wäre die Lithiierung eines Siliziumwafers unter Messung der akustischen Emission, wie es bereits erfolgreich von Rhodes et al. an kristallinen Siliziumpartikeln durchgeführt wurde [160].

### 5.2.2. Interpretation der in-situ Nanoindentierung anhand eines Schichtmodells

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der in-situ Nanoindentierung zunächst anhand eines Kompositmodells diskutiert, sodass die teilweise sehr hohen Standardabweichungen nachvollzogen werden können und die Validität der Ergebnisse veranschaulicht wird. Eine Abschätzung der Schichtdicke im lithiierten Zustand wurde bereits im vorherigen Abschnitt erbracht. In einem ersten Unterabschnitt werden die Besonderheiten bei der Indentierung eines nachgiebigen und weichen dünnen Films auf einem Substrat erklärt und die Gültigkeit der Ergebnisse gezeigt. In einem weiteren Unterabschnitt werden die Ergebnisse bei unterschiedlichen Haltezellspannungen mit aus der Literatur bekannten Stöchiometrie und Mikrostruktur der lithiierten Phasen verknüpft. Anschließend werden die Ergebnisse mit denen anderer Autoren zu den elastischen und

---

<sup>5</sup>Im Gegensatz zu den vorgeschlagenen Mikrorissen wurden diese Risse eindeutig als solche identifiziert

plastischen Eigenschaften der lithiierten Phasen verglichen und bewertet. In einem abschließenden Unterabschnitt wird kurz auf den unerwartet signifikanten Anstieg des elastischen Moduls kurz vor bzw. bei Beginn der Lithiierung eingegangen.

### **Indentierung einer nachgiebigen und weichen dünnen Schicht auf einem steifen und harten Substrat**

Überlicherweise wird konservativ argumentiert, dass es in der Konfiguration eines weichen Films auf einem harten Substrat nur möglich ist, die mechanischen Eigenschaften des Films per Nanoindentierung bis zu einer Indentierungstiefe, welche 10 % der Filmdicke entspricht, zu messen [161, 162]. Bei größeren Indentierungstiefen werden vermehrt die Eigenschaften des Substrats gemessen.

Für  $\hat{E} \geq 100$  mV ist die erzeugte Filmdicke also deutlich zu gering für eine quantitative Messung durch Nanoindentierung und Auswertung mit der CSM Methode in einem Indentierungstiefenbereich von 90-110 nm. Die inhomogene Filmdicke sorgt zudem für eine lokal unterschiedlich gewichtete Messung der lithiierten und nicht lithiierten Phase, was in den hohen Standardabweichungen resultiert. Für  $\hat{E} = 80$  mV wird die Dicke der lithiierten Schicht auf  $> 0,5 \mu\text{m}$  abgeschätzt. Gleichzeitig zeigte die Auswertung von  $Y$  und  $H$ , dass in einem Indentierungstiefenbereich bis mindestens 150 nm konstante Werte gemessen werden (vgl. Abbildung 4.3), sodass hier die maximal auswertbare Indentierungstiefe etwas größer als die als konservativ bezeichneten 10 % der Filmdicke ist. Damit kann für das Material angenommen werden, dass  $Y$  und  $H$  ab  $\hat{E} \leq 80$  mV quantitativ gemessen werden konnten.

Gegenüber der Messung bei OCV zeigten die Werte der lithiierten Phasen bei  $\hat{E} \leq 80$  mV allerdings immer noch eine erhöhte Standardabweichung. Dies ist mit der rauen Oberfläche zu erklären, was auch im lithiierten Zustand mit optischer Mikroskopie bestätigt wurde. Es wurde kein Zusammenhang zwischen elastischem Modul, Härte und Testnummer, d.h. einer größeren Schichtdicke durch anhaltendes Schichtwachstum beobachtet.

### **Elastischer Modul und Härte der lithiierten Phasen und deren Zuordnung anhand Literaturwissens**

Die elektrochemisch erzeugte Mikrostruktur wurde bei der in-situ Nanoindentierung experimentell nicht überprüft. Mit dem in diesem Zusammenhang sehr eindeutigen und unbestrittenen Literaturwissen über die elektrochemische Legierungsreaktion von kristallinem Silizium wird daher angenommen, dass das Anlegen von  $130 \leq \hat{E} \leq 50$  mV im Schichtwachstum von amorphem  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  resultiert und aufgrund der unterschiedli-

chen Überspannungen unterschiedliche Filmdicken erzielt wurden. Beim Anlegen von  $50 \leq E < 0$  mV wird die Bildung von kristallinem  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  erwartet, wobei die erzeugte Mikrostruktur unbekannt ist. In-situ TEM Untersuchungen zur Mikrostruktur von  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  an Nanopartikeln und -drähten zeigten nanokristallines und amorphes Gefüge [15, 26, 27].

Bei der Auswertung und Zuordnung der mechanischen Parameter ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass das lithiierte Material nicht vorspannungsfrei war, sondern unter hohen Druckspannungen stand, welche das Fließkriterium erreichten, wie es beispielsweise von Chon et al. gezeigt wurde [61]. Ein Einfluss auf die Messung des elastischen Moduls kann ausgeschlossen werden. Für die Härte gilt dies nicht ohne weiteres. Wang et al. zeigten in einem Modell zur Nanoindentierung von unter Spannung stehenden dünnen Filmen aus metallischen Gläsern eine signifikante Absenkung der Härte für Zugspannungen und eine leichte Erhöhung der Härte unter Druckspannungen. Die angegebene Variation der Härtemessung unter Druckspannungen, welche bis zu 80 % des Fließkriteriums erreichen, wird in dieser Studie im Bereich von 10 % angegeben. Die Abweichung der gemessenen Härte bei Erreichen des Fließkriteriums geht aus der Studie leider nicht hervor. In den bekannten Studien zur Nanoindentierung von lithiierten Filmen wird der Einfluss des Spannungszustands des lithiierten Films auf die Härtemessung gar nicht diskutiert [57, 62].

Es ist damit sinnvoll anzunehmen, dass bei  $\hat{E} = 80$  mV und  $\hat{E} = 50$  mV gleicher Modul und Härte gemessen werden. Die Mittelwerte beider Messungen  $Y = (45,1 \pm 15,7)$  GPa und  $H = (1,0 \pm 0,4)$  GPa werden amorphem  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  zugeordnet und entsprechend werden bei  $\hat{E} = 10$  mV die Mittelwerte  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  mit unbekannter Mikrostruktur zugeordnet,  $Y = (37,9 \pm 11,9)$  GPa und  $H = (0,8 \pm 0,3)$  GPa.

### Vergleich mit der Literatur

Vergleiche der Ergebnisse dieser Arbeit mit den Literaturwerten für die relevanten lithiierten Phasen sind in Tabelle 5.1 und Abbildung 5.5 gegeben. Die Abbildung zeigt die gemessenen Moduln und Härten in Abhängigkeit der Haltespannung  $\hat{E}$ . Zusätzlich sind die in der Literatur berichteten Bereiche von Modul und Härte gekennzeichnet.

Der gemessene elastische Modul für a- $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen von Shenoy et al. [59]. Für (ein-)kristallines  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  wird in dieser Studie ein etwas höherer Modul als für amorphes  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  angegeben. Für amorphes<sup>6</sup>  $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$  geben Shenoy et al. wiederum eine Reduzierung des elastischen Moduls gegenüber amorphem  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  auf  $Y \approx 40$  GPa an, was eine sehr gute

<sup>6</sup>Diese Phase weißt dieselbe Stöchiometrie wie kristallines  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  auf

Quelle	c-Si		a-Li <sub>3,5</sub> Si		c-Li <sub>15</sub> Si <sub>4</sub>	
	Y/GPa	H/GPa	Y/GPa	H/GPa	Y/GPa	H/GPa
Follstaedt et al. [17]	171 ± 5	12,2 ± 0,4				
McSkimin und Andreatch [14] (Theorie)	189					
Grillo et al. [56]		12-14				
Pharr et al. [31]			32,9 ± 9,7	1,5*		1,35*
Sethuraman et al. [29]			≈ 27	1,5*		
Chon et al. [61]				1,5*		
Hertzberg et al. [57]	≈ 92	≈ 5	≈ 70**	≈ 2,2**	≈ 12	≈ 1,7
Berla et al. [62]			≈ 60**	≈ 2,2**	≈ 41	≈ 1,3
Shenoy et al. [59] (Theorie)			40-50		≈ 50	
diese Arbeit	195 ± 6	14,8 ± 0,5	45,1 ± 15,7	1,0 ± 0,4	37,9 ± 11,9	0,8 ± 0,3

\* Berechnung von  $H$  aus  $R_p$  mit dem Taborfaktor  $\alpha = 3$

\*\* Hertzberg et al. und Berla et al. geben  $Y$  und  $H$  einer amorphen Phase nur für die Zusammensetzung a-Li<sub>2</sub>Si an [57, 62], nähere Erläuterungen finden sich im Text

Tabelle 5.1.: Vergleich von Literaturwerten und Ergebnissen dieser Arbeit für elastischen Modul und Härte der relevanten lithiierten Phasen



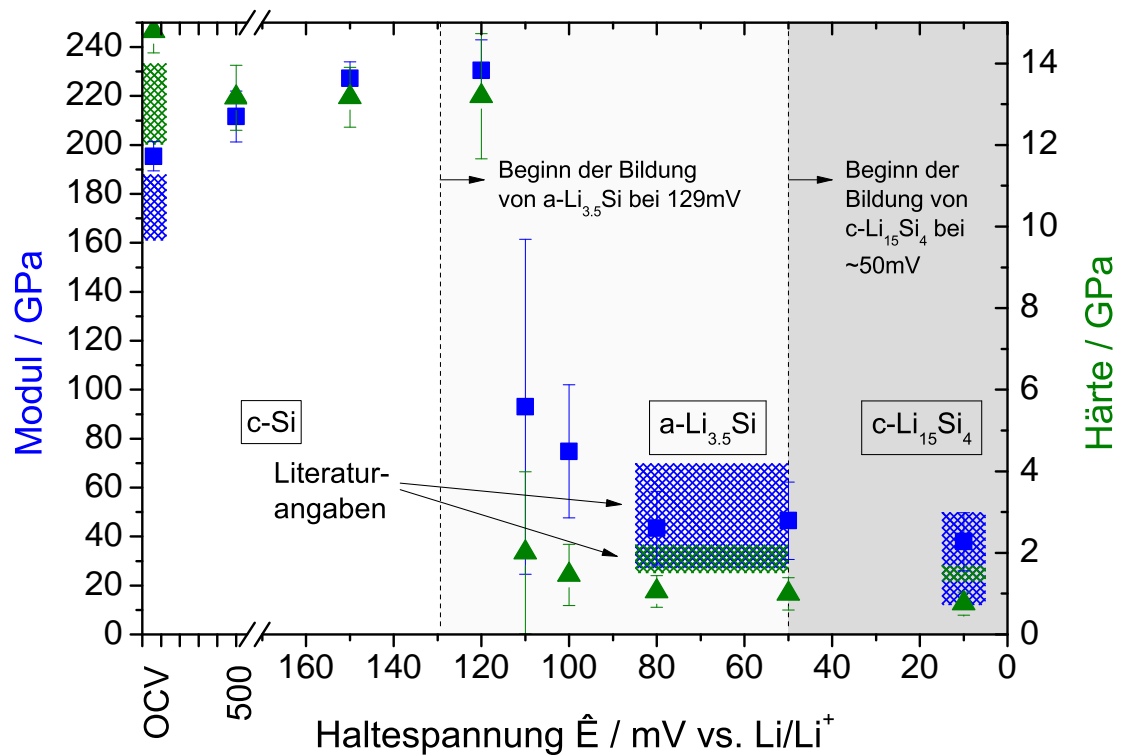


Abbildung 5.5.: Mittlerer elastischer Modul (blaue Quadrate) und Härte (grüne Dreiecke) in Abhängigkeit der Haltezellschaltung  $\hat{E}$ , die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung, inklusive der Angaben aus der Literatur für elastischen Modul (blau schraffiert) und Härte (grün schraffiert) für kristallines Silizium ( $c$ -Si),  $\alpha$ -Li<sub>3,5</sub>Si und  $c$ -Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>

Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit und den experimentellen Beobachtungen anderer Autoren zeigt [15, 26, 27]. Es liegt damit nahe anzunehmen, dass bei  $\hat{E} = 10$  mV kein oder nur ein teilweise kristallines Gefüge gebildet wurde.

Geeignete experimentelle Vergleichsstudien stammen von Hertzberg et al. und Berla et al., wo mit der ex-situ Nanoindentierung mit Cube Corner- bzw. Berkovichspitze eine annähernd identische Methode gewählt wurde [57, 62]. Das Ausgangsprobenmaterial in diesen Studien war allerdings nanokristallines bzw. amorphes Silizium. Für die Zusammensetzung  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  geben die Studien keine Werte an, doch wurde ein vergleichbarer Abfall von elastischem Modul und Härte bei einer höheren Konzentration in der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{Si}$  gegenüber reinem Silizium beobachtet. Für kristallines<sup>7</sup>  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  nach Spannungshalten bei  $E = 10$  mV geben Hertzberg et al. einen sehr geringen elastischen Modul von 12 GPa an. Berla et al. berichten an dieser Stelle 41 GPa, was eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis dieser Arbeit zeigt. Die gemessenen Härten sind leicht höher als die Ergebnisse dieser Arbeit. Allerdings ist in beiden Arbeiten ein ex-situ Aufbau verwendet worden, sodass fraglich ist, ob in beiden Fällen die metastabile  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase vermessen wurde. Die starke Abweichung des elastischen Moduls in der Arbeit von Hertzberg et al. vom theoretischen Wert aus der Studie von Shenoy et al. legt nahe anzunehmen, dass dort Reaktionsprodukte aus einer Korrosionsreaktion mit dem Elektrolyten vermessen wurden.

Relativ gute Übereinstimmungen werden mit den experimentellen Ergebnissen der Wafer-Biegung Methode von Pharr et al., Sethuraman et al. und Chon et al. festgestellt [29, 31, 61]. Im Vergleich ist der in dieser Arbeit gemessene elastische Modul für amorphes  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  leicht höher. Mithilfe der Tabor-Formel (Gleichung 2.35) zeigt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung der hier gemessenen Härte mit den von diesen drei Studien genannten Streckgrenzen. Für den Vergleich wurde der Taborfaktor  $\alpha = 3$  angenommen, wie es für metallische Materialien üblich ist. Eine perfekte Übereinstimmung der hier gemessenen Härte mit den Literaturwerten wäre allerdings für  $\alpha = 2$  gegeben, was für das beobachtete  $Y/R_p$  Verhältnis nicht ausgeschlossen werden kann [13]. Für die vermeintlich kristalline  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase geben Pharr et al. in guter Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen ebenfalls einen Abfall der Streckgrenze gegenüber amorphem  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  an, wobei auch in dieser Studie die erzeugte Mikrostruktur nicht untersucht wurde.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass trotz der hohen Standardabweichungen eine Präzisierung bzw. Bestätigung der Literaturangaben gelungen ist. Der elastische Modul der amorphen  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ -Phase konnte präzisiert werden und für die metasta-

---

<sup>7</sup>Die tatsächliche Mikrostruktur wurde nicht untersucht

bile  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  Zusammensetzung liefert diese Arbeit den einzigen bekannten belastbaren Wert, wobei die Charakterisierung der erzeugten Kristallstruktur aussteht. Die Absenkung des elastischen Moduls gegenüber amorphem  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  spricht eher für ein amorphes oder teilkristallines Gefüge, was konsistent mit den Gefügeuntersuchungen von Kushi-ma et al. und Liu et al. und den Berechnungen von Shenoy et al. ist [15, 26, 27, 59]. Die Härtemessungen zeigen eine gute Übereinstimmung zu den Ergebnissen von Hertzberg et al. und Berla et al. [57, 62]. Mit den Studien von Pharr et al., Sethuraman et al., und Chon et al. wurde eine konsistente Beobachtung der plastischen Eigenschaften gemacht, wobei ein exakter Taborfaktor nicht bekannt ist [29, 31, 61]. Mit der Wafer-Biegung Methode konnte von Pharr et al. und Sethurman et al. der elastische Modul für amorphes  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  nur über eine Variation der Zusammensetzung bestimmt werden, sodass der hier neu erhobene Wert deutlich belastbarer erscheint. Dies wird von der guten Übereinstimmung mit den von Shenoy et al. berechneten Werten bestätigt. Für die Bestimmung der Fließspannung erscheint die Wafer-Biegung Methode wiederum geeigneter, da mit Nanoindentierung nur eine Härte gemessen werden kann und zum einen der Umrechnungsfaktor nicht bekannt ist und zum anderen ein Einfluss der Vorspannung im lithiierten Material nicht ausgeschlossen werden kann.

### **Anstieg des elastischen Moduls bis $\hat{E} = 120$ mV**

Bisher unklar erscheint der als signifikant anzusehende Anstieg des elastischen Moduls bei  $\hat{E} = 120$  mV bzw.  $\hat{E} = 150$  mV gegenüber reinem Silizium, welcher im Folgenden diskutiert werden soll. Die lithierte, amorphe Phase wurde bei  $\hat{E} = 120$  mV zwar schon gebildet, doch ist das Volumen viel zu gering, als dass es im ausgewerteten Indentierungstiefenbereich messbar wäre.

Systematische Fehler durch die Auswertung mit der CSM Methode können ausgeschlossen werden. Denn auch bei der klassischen Auswertung der Kraft-Weg-Kurven nach der Methode von Oliver und Pharr zeigt sich bei Entlastungsbeginn eine größere Steigung und damit ein höherer elastischer Modul (vgl. Abbildung 4.3). Eine Lastverteilung zwischen der gebildeten SEI Schicht oder einem Reaktionsprodukt der nativen Oxidschicht mit Lithium wären denkbar, denn Abbildung 4.3 zeigt, dass bei größeren Tiefen derselbe elastische Modul wie bei reinem Silizium gemessen wird. Aufgrund des geringen Volumens beider Phasen wird das als Erklärung aber ausgeschlossen, wie die Erläuterungen im folgenden Absatz zeigen.

Über die Zusammensetzung und das Volumen der SEI auf Silizium ist in der Literatur nicht viel bekannt. Nadimpalli et al. versuchten anhand des irreversiblen Kapazitätsverlustes im ersten Zyklus die SEI zu charakterisieren und geben Alkyl-

carbonate und LiF als Hauptbestandteile an [163]. Allerdings wurde ein fluorhaltiger Elektrolyt verwendet und es sind keine Informationen über die Dicke oder die mechanische Stabilität der SEI bekannt. Andere Studien über die SEI auf Graphitelektroden geben typische Dicken um 5 nm und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  als Hauptbestandteil an [113, 164]. Laut Shang et al. besitzt  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aber nur einen elastischen Modul  $Y = 60 - 70$  GPa. Damit ist eine Lastverteilung mit einer steifen SEI eher unwahrscheinlich. Aus Studien von Xun et al. und Zhang et al. ist bekannt, dass  $\text{SiO}_2$  reversibel mit Lithium zu  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  reagiert [37, 41]. Der elastische Modul dieser Reaktionsprodukte sind allerdings nicht bekannt. Da die Dicke der nativen Oxidschicht aber auch nur wenige nm beträgt, ist eine messbare Lastverteilung ebenfalls sehr unwahrscheinlich.

Strukturelle Veränderungen können weder bestätigt noch ausgeschlossen werden und erscheinen als vielversprechende Erklärung. Unter Umständen liefert der Modulanstieg ebenfalls einen Einblick in bzw. Hinweise für einen Reaktionsschritt, welcher der Amorphisierung vorgelagert ist. Beispielsweise wurde von Lee et al. eine Dichteerhöhung gegenüber der Matrix durch Clusterbildung des Lithiums in Verbindung mit einer Volumenkontraktion nach Halten der Zellspannung bei  $E = 120$  mV berichtet [42]. Unter Umständen wurde ein Zustand mechanisch getestet, wie er in Abbildung 5.2 über den mit „?“ gekennzeichneten Reaktionspfad erreicht wurde. Ein erhöhter elastischer Modul wäre damit zu erklären. Eine nähere Diskussion der Reaktionsschrittabfolge unter Hinzunahme der Ergebnisse der FIB-Mikrosäulen wird in Abschnitt 5.2.4 wieder aufgegriffen, wo ein zusätzlicher Teilreaktionsschritt vor der eigentlichen Amorphisierung identifiziert und diskutiert werden wird, wobei kein Widerspruch zu einem erhöhten elastischen Modul festgestellt wird.

### 5.2.3. Interpretation der in-situ Mikrodruckversuche anhand eines Kompositmodells

Die post-mortem Analyse der in-situ Mikrodruckversuche hat klar gezeigt, dass keine der Säulen vollständig mit Lithium reagierte. Jeder Mikrodruckversuch stellt damit einen komplizierten mechanischen Test einer Kompositstruktur aus lithierter amorpher Hülle und kristallinem Kern dar, welcher sich zudem auf einem teilweise lithiierten Substrat befindet. In den folgenden Unterabschnitten wird die Verformung der Mikro-säulen mit einem einfachen Kern-Schale Modell nachvollzogen und in einem Vergleich mit den experimentellen Daten die Gültigkeit dieses Modells veranschaulicht. Dies dient als Vorarbeit für die Diskussion der Kopplung von elektrochemischem Potential und mechanischer Spannung im nächsten Abschnitt.

### Kern-Schale Modell

Für die Diskussion der gemessenen Spannungs-Dehnungs- bzw. Kraft-Weg-Kurven soll nun ein einfaches Kern-Schale Modell mit Lastverteilung herangezogen werden, wie es in Abbildung 5.6 schematisch dargestellt ist. In diesem Modell werden eine zylindersymmetrische Säule (Vernachlässigung des Säulenkonus) mit kristallinem Kern und amorpher, lithierter Hülle angenommen. Aus der Literatur und den Ergebnissen der in-situ Nanoindentierung ist bekannt, dass die lithierte Phase fließfähig und die delithierte, amorphe Phase, sowie kristallines Silizium spröde sind [31, 61]. Bei mechanischer Belastung in ausschließlich axialer Richtung wird ein uniaxialer Spannungszustand der Säule angenommen. Als Randbedingungen dienen dafür sowohl ein unendlich steifes Untergrundmaterial, als auch eine Vernachlässigung der Reibung zwischen Säule und Indenter und Säule und Untergrundmaterial, sodass keine radialen Spannungsanteile auftreten. Bei Belastung und nach dem Erreichen der Fließgrenze des duktilen lithierten Materials, trägt die Hülle nur noch eine konstante Kraft (Annahme des ideal elastisch-plastischen Übergangs). Eine weitere Krafterhöhung führt zur weiteren elastischen Verformung des kristallinen Kerns bis zum Erreichen der Bruchspannung. Der Einfachheit halber wird für beide Materialien noch  $\nu = 0$  angenommen. Für das lithierte Material der Hülle wird gemäß der Ergebnisse von Lee et al. eine Querschnittsflächenzunahme von 272 % gegenüber der kristallinen Phase angenommen [42]. Für elastischen Modul und Festigkeit bzw. Fließgrenze werden gemäß den Ergebnissen der in-situ Nanoindentierung, sowie der in-situ Mikrodruckversuche jeweils für die kristalline Phase  $Y_{\text{Si}} = 180 \text{ GPa}$  und  $\sigma_{\text{Si,max}} = 8,0 \text{ GPa}$  sowie für die lithierte Phase  $Y_{\text{LiSi}} = 40 \text{ GPa}$  und  $\sigma_{\text{LiSi,max}} = H/3 = 0,33 \text{ GPa}$  angenommen. Der Radius des kristallinen Kerns sei  $r_c$  und der Gesamtradius einer lithierten Säule sei  $r_f$ . Als Referenzwert wird der Säulenradius nach der FIB Präparation  $r_0$  gewählt. Ein amorpher Säulendeckel, sowie ein lithiertes Untergrundmaterial sind in diesem Modell nicht berücksichtigt. Auch eine mögliche Volumenausdehnung entlang der Zylinderachse ist im Modell nicht enthalten. Eine Abschätzung des so hervorgerufenen Fehlers wird im folgenden Unterabschnitt erbracht.

Abbildung 5.6 zeigt die unter diesen Annahmen berechneten Spannungs-Dehnungs-Kurven für verschiedene Verhältnisse  $\frac{r_c}{r_0}$ , d.h. für verschiedene Reaktionsfortschritte. Im Experiment wird nach kontaktfreier Lithierung  $\frac{r_c}{r_0} \approx 0,6$  (vgl. Abbildung 4.8) beobachtet, sodass hierbei von dem minimal erreichbaren Radienverhältnis ausgegangen wird. Es ist gut zu erkennen, dass die Existenz einer duktilen Hülle bei einsetzendem plastischen Fließen für einen charakteristischen Knick sorgt und bei höheren Dehnungen eine geringere Steigung gemessen wird. Die Variation von  $\frac{r_c}{r_0}$  zeigt

eine starke Abhängigkeit der maximalen (Gesamt-) Spannung der Säule und eine eher schwächere Abhängigkeit von dem Einsetzen des plastischen Fließens der Hülle. Die Reduzierung in  $\frac{r_c}{r_0}$  von 1 auf 0,6 führt zu einer kontinuierlichen Verringerung der Bruchspannung von 8,0 GPa auf 1,3 GPa.

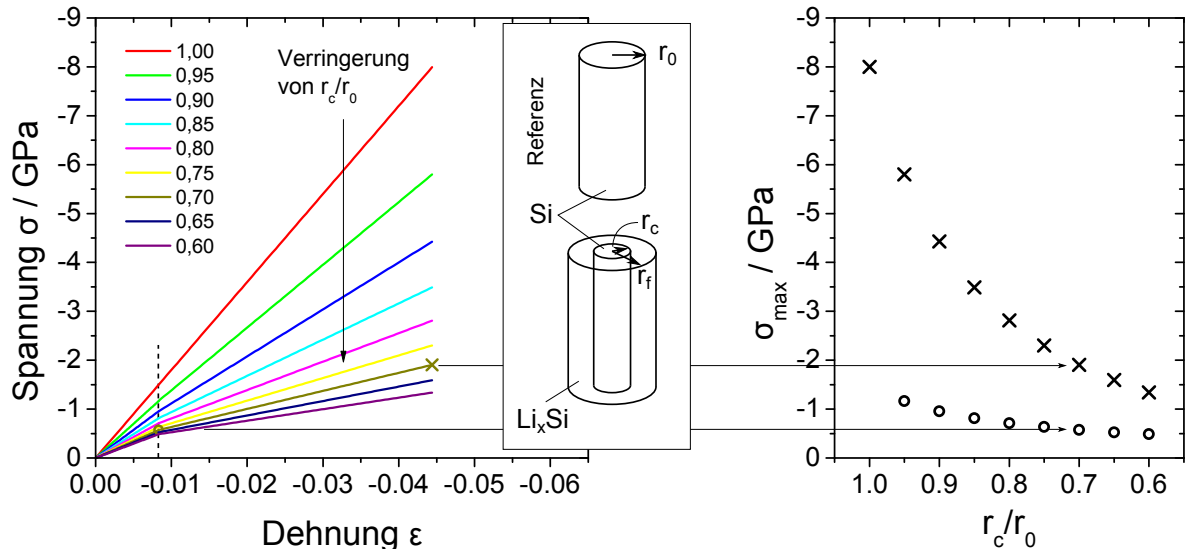


Abbildung 5.6.: Berechnete Spannungs-Dehnungs-Kurven (links) für die uniaxiale Kompression der in der Skizze gezeigten Kern-Schale Struktur für verschiedene Radienverhältnisse  $\frac{r_c}{r_0}$ , sowie die zugehörigen Spannungswerte bei Einsetzen des plastischen Fließens (offener Kreis) und Erreichen der Bruchspannung (Kreuz)

### Vergleich der experimentellen Kraft-Weg-Kurven mit dem Kern-Schale Modell

Ein Vergleich mit den experimentellen Kraft-Weg Kurven der Mikrodruckversuche von Referenzsäulen vor und nach kontaktfreier Lithiierung bei  $\hat{E} = 10 \text{ mV}$  ( $\frac{r_c}{r_0} \approx 0,6$ ) in Abbildung 5.7 verdeutlicht eine gute Wiedergabe der gemessenen Festigkeiten bzw. Fließspannungen und eine sehr schlechte Reproduzierung der Verformung bzw. Dehnung. Im Experiment werden deutlich höhere Dehnungen erreicht. Die OCV Säulen zeigen mit  $Y = 126 \text{ GPa}$  einen um 33 % geringeren elastischen Modul als für uniaxiale Kompression in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung erwartet wird und mit Nanoindentierung gemessen wurde.

In guter Übereinstimmung mit der Literatur kann dies zum einen durch eine Schwäche der Methode des Mikrodruckversuchs erklärt werden, wonach in der Regel ein zu geringer elastischer Modul gemessen wird [130–132]. Die elastische Verformung eines als komplett kristallin angenommenen Untergrundmaterials nach Gleichung 3.15 ist in allen experimentellen Daten bereits enthalten. Aus der Literatur ist bekannt, dass

die Annahme des uniaxialen Druckzustandes aufgrund von Konus und Wechselwirkungen mit Substrat und Indenter nicht gerechtfertigt ist und mechanische Parameter wie elastischer Modul nur mit aufwendigen Korrekturen quantitativ bestimmt werden können. Zum anderen muss bei der Kompression von lithiierten Säulen zusätzlich noch der besondere Zustand des Säulenuntergrunds und des Säulendeckels berücksichtigt werden. Denn ab  $\sigma \approx 330$  MPa wird neben der elastischen Verformung des lithiierten Materials, was ebenfalls einen reduzierten elastischen Modul  $Y \approx 40$  GPa besitzt, plastisches Fließen von Säulendeckel und -untergrund erwartet, was eine deutliche Erhöhung der gemessenen Verformung erklären kann. Der durch plastisches Fließen des Säulendeckels nach Dickenverdoppelung hervorgerufene Fehler im Modell beträgt ca. 140 nm, sodass die Kombination aus plastischem Fließen und elastischer Verformung von Säulendeckel, Untergrundmaterial und Early Plasticity die verbleibende Abweichung erklären können.

Das instabile Versagen der Säulen wird im Modell durch das Erreichen der Bruchspannung im kristallinen Kern erklärt, kann im Experiment aber auch durch eine Verformung des Substratmaterials hervorgerufen werden. Die post-mortem Aufnahmen suggerieren aber eher eine homogene Substratverformung und die instabile Verformung der Kern-Schale-Struktur, was trotzdem nicht ausschließt, dass beispielsweise eine Säulenverkipfung durch Substratverformung zum instabilen Versagen der Säule führen kann. Sämtliche post-mortem Aufnahmen zeigten aber einen intakten unteren Säulenteil und die gute Übereinstimmung der gemessenen Festigkeiten mit dem Modell deuten auf eine instabile Säulenverformung nach Bruch des kristallinen Kerns.

Nicht berücksichtigt sind andere Abweichungen von der Zylindersymmetrie und -form. So kann ein inhomogener Lithiiierungsfortschritt in der Säule zu Spannungskonzentrationen führen. Auch wurde in post-mortem REM Aufnahmen für lithiierte Säulen ebenfalls die Abweichung von einem kreisförmigen äußeren Querschnitt nachgewiesen und die Säulen weisen eine eher fassartige Form als die eines perfekten Zylinders auf. Alle Faktoren stellen eine Entfernung von dem einfachen analytischen Modell dar.

Der Verlauf der Kraft-Weg-Kurven der delithiierten Säulen kann mit dem Modell nicht erklärt werden.

Im Großen und Ganzen können die Ergebnisse Mikrodruckversuche an lithiierten Säulen nachvollzogen werden und es werden keine quantitativen Widersprüche zu Ergebnissen der Nanoindentierung gefunden. Der charakteristische Knick in den Spannungs-Dehnungs-Kurven kann durch die Kern-Schale-Konfiguration erklärt werden.

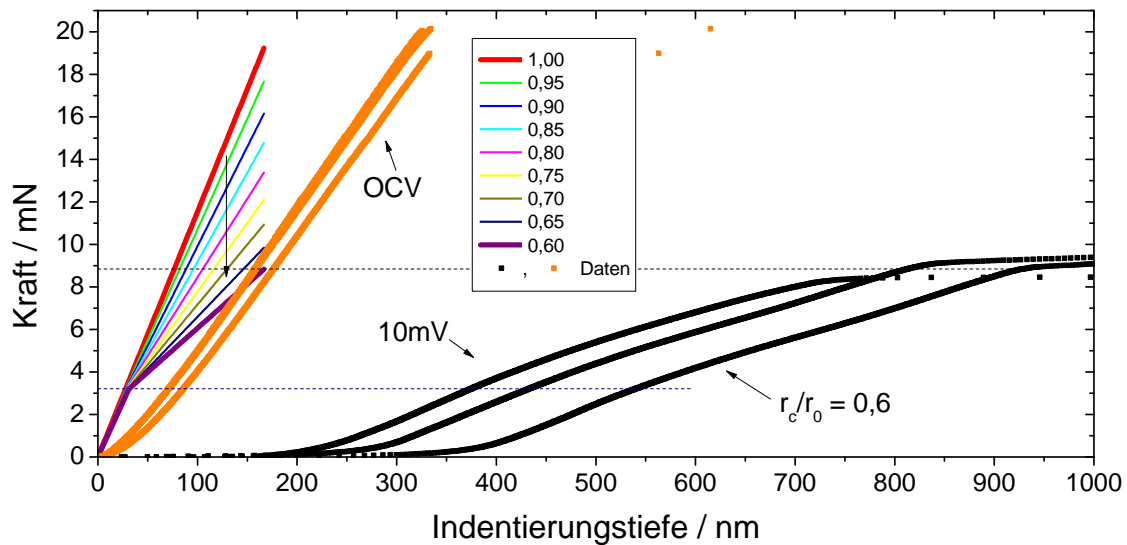


Abbildung 5.7.: Vergleich der Kraft-Weg-Kurven aus dem analytischen Modell mit dem Experiment, die post-mortem Analyse der Probe in Abbildung 4.9 zeigt  $\frac{r_c}{r_0} \approx 0,6$

#### 5.2.4. Kopplung von elektrochemischem Potential und mechanischer Spannung und Erkenntnisgewinn zur Amorphisierungsreaktion anhand der Dilatometriemessungen an Mikrosäulen

In diesem Abschnitt wird in mehreren Unterabschnitten die messbare Kopplung von elektrochemischem Potential und mechanischem Spannungszustand herausgearbeitet. Exemplarisch wird zunächst die Reaktionsabfolge sowie die zugehörige Entwicklung des Gefüges einer mit geringster Kraftbeaufschlagung lithiierten Mikrosäule in fünf Segmente eingeteilt, mit Literaturwissen diskutiert und eine Zuordnung der elektrochemischen Vorgänge unternommen. Eine Trennung der elektrochemischen Reaktionen von amorpher FIB-Hülle und kristallinem Kern bzw. Untergrundmaterial gelang. Da eine Ausdehnung von Säulen mit [111]-Symmetrieachse in der Literatur eindeutig nicht beobachtet wurde, wird diese Beobachtung in einem weiteren Abschnitt kurz erklärt und auf die Ausbildung der amorphen Schichten unter der Säule zurückgeführt (vgl. Abschnitt 5.2.1) und der Unterschied zur in der Literatur verwendeten Messmethode dargestellt. Anschließend wird der messbare Einfluss der Kraftbeaufschlagung auf die Reaktionsabfolge, d.h. die Kopplung von elektrochemischem Potential und mechanischer Spannung diskutiert. Es wird eine quantitative Auswertung der Lithierungsreaktion der amorphen FIB-Hülle gezeigt und die Eignung der neu entwickelten Methode



demonstriert. Eine quantitative Auswertung zur Lithierungsreaktion des kristallinen Materials unter Kraftbeaufschlagung gelang jedoch nicht. Als Ursache wird eine, durch einen notwendigen Teilreaktionsschritt hervorgerufene Festigkeitsreduzierung vermutet. In einem weiteren Unterabschnitt wird gezeigt, dass auch die Auswertung der an unter Kraftbeaufschlagung lithiierten Mikrosäulen durchgeführten Mikrodruckversuche mit dem bereits beschriebenen Kern-Schale Modell keine eindeutige Aussage zulässt.

Da eine Messung zur Kopplung von elektrochemischem Potential und mechanischer Spannung im Sinne der Fragestellung dieser Arbeit also nur für die amorphe FIB-Hülle quantitativ gelang, wird in einem eigenen Unterabschnitt noch die reproduzierbare Feststellung einer Kontraktion als notwendiger Teilreaktionsschritt der Amorphisierung näher eingegangen, da dies in dem Modell von Lee et al. bereits vorgeschlagen wurde, aber bisher in keiner anderen Arbeit gemessen werden konnte [42]. In Kombination mit der per Nanoindentierung gemessenen Modulerhöhung und einer Festigkeitsabsenkung im Frühstadium der Lithierung wird der Nachweis einer Kontraktion als signifikanter Erkenntnisgewinn zur Amorphisierungsreaktion von Silizium angesehen.

Zusammenfassend wird anschließend argumentiert, weshalb die Messergebnisse mit dem Modell von Larché und Cahn trotzdem zu vereinbaren sind und welche Strategien für eine verbesserte Ergebnisausbeute möglich wären. Als zentrales Problem wird die Säulenpräparation mit dem FIB genannt.

### **Reaktionsabfolge und Gefügeentwicklung bei Lithierung einer Säule**

Der Zusammenhang zwischen Ausdehnung, Steifigkeit und Zellspannung als Funktion der Zeit im zuvor ausgewerteten Bereich wurde exemplarisch für die Haltespannung  $\hat{\sigma} = 200 \text{ MPa}$  in Abbildung 4.10 detailliert gezeigt. Der Verlauf der Kurven lies sich in fünf Segmente unterteilen. Es wird angenommen, dass aufgrund von  $\hat{\sigma} \neq 0$  zwar die Kinetik der Reaktion beeinflusst wird, die qualitative Reaktionsfolge bei geringer Kraftbeaufschlagung aber unverändert gegenüber der kontaktfreien Lithierung bleibt. Abbildung 5.8 zeigt schematisch die angenommenen Veränderungen des Säulengefüges beim Durchlaufen der einzelnen Segmente, welche im Folgenden diskutiert werden.

Segment I endet bei Zellspannungen  $E \approx 200 \text{ mV}$ . Hier wird die Bildung der SEI, die Lithierung der amorphen Hülle, sowie die Lithierung der nativen Oxidschicht erwartet. Das Ausbleiben einer Dehnung und eine leichte Erhöhung der Steifigkeit ab  $E \approx 2 \text{ V}$  können in diesem Segment für die Bildung der SEI sprechen. Dies ist auch konsistent mit den zyklischen Voltammetriemessungen (vgl. Abbildung 4.1), wo im ersten Zyklus ein Anstieg des Stroms bei  $E \approx 2 - 2,5 \text{ V}$  gemessen und der SEI Bil-

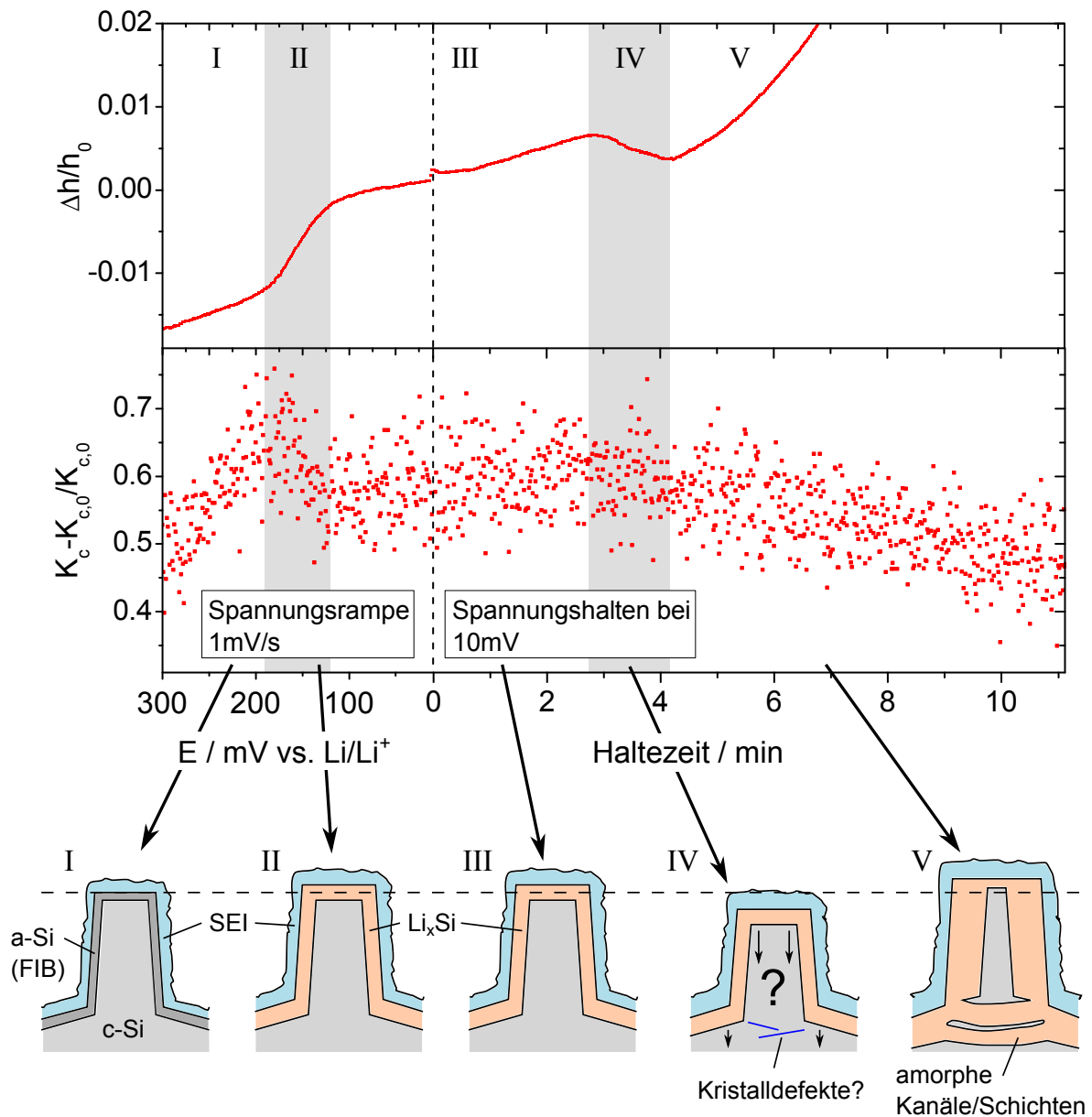


Abbildung 5.8.: Repräsentative Ausdehnungs- und Steifigkeitskurven einer Mikrosäule mit der in Abbildung 4.10 vorgenommenen Unterteilung der Segmente, sowie die Skizzierung der angenommenen Veränderungen im Säulengefüge, es ist zu beachten, dass die Daten mit zwei zeitlich unverfälschten aber verschiedenen x-Achsen dargestellt sind, da einmal der Bereich der linearen Spannungsrampe gegenüber der Zellspannung und einmal der Bereich des Zellspannungshaltens gegenüber der Haltezeit dargestellt sind

dung zugeordnet wurde. Aus der Literatur ist der Beginn der SEI Bildung nicht exakt bekannt, da oft chronopotentiometrische Messungen durchgeführt und verschiedene Elektrolyte verwendet wurden. Die Erhöhung der Steifigkeit ist bei Bildung einer zusätzlichen Phase auf der Säulenoberfläche durch eine Lastverteilung bei Erhöhung der effektiven Säulenmasse zu erklären. Eine signifikante Änderung der Phasenverschiebung der Schwingung durch eine Viskositätsänderung des Elektrolyten bei Stromfluss und Bildung der SEI kann in den experimentellen Daten nicht gefunden werden (vgl. Gleichung 3.9). Die durch Lithiierung der amorphen Hülle erwartete Ausdehnung im Spannungsbereich  $E = 400 - 600$  mV wird nicht gemessen [28–32, 34]. Mögliche Erklärungen wären eine sehr langsame Reaktion, sodass das Signal nicht vom thermischen Drift unterschieden werden kann, oder ein elektrochemisch anderes Verhalten der mit dem FIB erzeugten amorphen Siliziumschicht gegenüber reinem amorphem Silizium. Denn beispielsweise wird von McDowell et al. spekuliert, ob allein die Dichte der oft mit verschiedenen Methoden erzeugten amorphen Siliziumphasen das elektrochemische Verhalten beeinflusst [20]. Die Dichte der mit dem FIB erzeugten Phase und Verunreinigungskonzentrationen sind nicht bekannt. Die Lithiierung der nativen Oxidschicht sollte aufgrund ihrer geringen Dicke von wenigen nm nicht von der Methode aufgelöst werden können.

Im folgenden Segment II wird mit einer raschen Ausdehnung von ca. 1 % innerhalb ca. 1 min ein Abfall der Steifigkeit gemessen. Beides ist konsistent mit der Reduzierung des elastischen Moduls und einer Volumenausdehnung durch eine Lithiierungsreaktion. Aus der Messung ist zunächst nicht zu unterscheiden, ob eine Reaktion mit der amorphen Hülle, dem kristallinen Material oder beidem stattfindet. Die Amorphisierung des kristallinen Materials wird für  $E > 150$  mV allerdings nicht erwartet und die gemessene Ausdehnung von ca. 50 nm spricht für eine Verdoppelung der Dicke des amorphen Säulendeckels bei isotroper Volumenzunahme ( $\varepsilon_{zz} \approx 1$ ) um ca. 300 % [47]. Ein weiteres Indiz für eine reine Reaktion mit der amorphen Hülle ist die Beobachtung, dass Segment II (im Gegensatz zu den Segmenten IV und V) keinen Zusammenhang zu einer Festigkeitsabsenkung der gesamten Säule zeigt.

In Segment III wird für einige Minuten keine Veränderung von Ausdehnung und Steifigkeit gemessen. Der Grund dafür ist nicht bekannt. Es könnte sich hierbei um eine Inkubationszeit einer nachgelagerten Reaktion handeln.

Nach ca. 4,5 min wird in Segment IV reproduzierbar eine Kontraktion innerhalb von einigen Minuten gemessen. Eine Änderung des Steifigkeitssignals in Segment IV im Bezug auf eine mögliche Dichteerhöhung durch axiale Kontraktion der Säule kann in den Daten nicht beobachtet, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Ein Zusammen-

hang zur vorherigen Ausdehnung in Segment II kann ebenfalls weder direkt erkannt, noch ausgeschlossen werden, wird aber als unwahrscheinlich angenommen. In ein und demselben Test werden jeweils unterschiedliche Beträge der Höhenänderung und andere Zeiträume für Ausdehnung (Segment II) und Kontraktion (Segment IV) festgestellt. Weiterhin kann nicht unterschieden werden, ob es sich um eine Kontraktion der Säule, des Untergrundmaterials oder beidem handelt. Eine separate Diskussion dieser Beobachtung erfolgt in einem späteren Abschnitt. Es werden Kristalldefekte als Vorstufe der Ausbildung der amorphen Schichten unter den Säulen vermutet, wie sie bereits im Modell von Lee et al. vorgeschlagen wurden [42].

Die Ergebnisse deuten zudem klar auf einen Zusammenhang zur signifikanten finalen Ausdehnung um bis zu  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 70\%$  im folgenden Segment V hin. Denn es wurde nur eine finale Ausdehnung festgestellt, wenn zuvor eine Kontraktion gemessen wurde. Mit dieser Ausdehnung ist eine Steifigkeitsreduzierung verbunden, was für eine Lithiierungsreaktion spricht. Durch Ausschlusslogik wird angenommen, dass hier die Amorphisierungsreaktion mit dem kristallinen Material der Säule und des Untergrunds stattfindet. Auch diese Beobachtung wird im folgenden Unterabschnitt separat im Detail diskutiert und mit der Bildung der amorphen Schichten unter den Säulen erklärt.

Nach Delithiierung zeigt die post-mortem Analyse klar, dass keine der Säulen vollständig mit Lithium reagierte und amorphisierte. Es verbleibt ein defektfreier einkristalliner Kern in der Säule. Der Radius des kristallinen Kerns  $r_c$  reduzierte sich im Bezug zum Ausgangszustand  $r_0$  maximal auf den Wert  $\frac{r_c}{r_0} \approx 0,6$ .

Die nicht vollständige Lithiierung der Säulen ist durch die Kopplung von elektrochemischem Potential und mechanischer Spannung zu erklären und ist aus der Literatur bekannt [9, 65, 66]. Die Volumenausdehnung des lithiierten Materials sorgt für den Aufbau starker kompressiver Ringspannungen an der Reaktionsfront und führt gemäß der Gleichungen 2.40 und 2.45 zu einer Verlangsamung bzw. zum Erliegen der Reaktion. Der durch Volumenausdehnung erzeugte Spannungszustand im Substratmaterial neben der Säule ist unbekannt. Damit ist nicht zu klären, ob es hier ebenfalls zum frühzeitigen Stoppen der Reaktion kommt.

Die sechseckige Form der delithiierten Säulen, wie sie in Abbildung 4.8 gezeigt ist, deckt sich exakt mit den Beobachtungen und dem Modell von Lee et al. und wird durch die (schnelle) Reaktion in radialer Richtung entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen erklärt. Sechs  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen bilden einen rechten Winkel mit der  $\langle 111 \rangle$ -Achse der Säule. Im Gegensatz zur Hypothese der heterogenen Keimbildung über Leerstellen in Abschnitt 5.2.1 zeigen die amorphisierten Säulen eine eher gleichmäßige amorphe Filmdicke. Hier dient die durch FIB Präparation erzeugte amorphe Hülle als Keim.

Alleine aus den in-situ CSM Dilatometermessungen und post-mortem Analysen ist der Reaktionsablauf bei der Lithiierung der Mikrosäulen nicht vollständig und zweifelsfrei zu klären. Trotzdem wurden unerwartete (Ausdehnung in Segment V) und interessante (Kontraktion in Segment IV) Beobachtungen gemacht, welche im Folgenden auf Konsistenz geprüft und mit Literaturkenntnissen diskutiert werden. Auch wird der messbare Einfluss der externen Spannungsbeaufschlagung auf die Lithiierungsreaktion diskutiert.

### **Unerwartete Säulenausdehnung**

Aus zwei Arbeiten von Lee et al. und Goldman et al. geht deutlich hervor, dass für  $\langle 111 \rangle$ -orientierte Säulen keine axiale Ausdehnung durch die Lithiierungsreaktion erwartet wird [42, 46]. Dies steht zunächst im deutlichen Gegensatz zu den experimentellen Beobachtungen dieser Arbeit. Es wurden reproduzierbar finale Ausdehnungen der Säulen (Segment V) von bis zu  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 70\%$  (vgl. Abbildungen 4.16 und 4.18,  $\hat{E} = 10$  mV,  $\hat{F} = 1$  mN bzw.  $\hat{\sigma} = 400$  MPa) gemessen. Weiter wurde gezeigt, dass die maximal gemessenen Ausdehnungen durch den thermischen Drift zwar nur ungenau bestimmt werden konnte, eine reale Ausdehnung aber zweifelsfrei statt fand.

Da die Säulen einen nahezu intakten und defektfreien kristallinen Kern besitzen, erscheint es schwer vorstellbar, dass die Volumenausdehnung des umliegenden lithiierten Hüllenmaterials für eine Streckung des Säulenkerns um bis zu 70 % gesorgt hat. Bei ca. 5 % Dehnung, was einer Spannung von ca. 8 GPa entspricht, wäre der Bruch von kristallinem Silizium zu erwarten. Der axiale Anteil des Spannungsfeldes sollte im lithiierten Material zudem die Fließspannung von  $\sigma \approx 330$  MPa nicht übersteigen können.

Die post-mortem TEM Aufnahmen zeigten zusätzlich zur Säulenhülle aber noch eine Amorphisierung des Materials direkt unterhalb der Säule. In Abbildung 4.9 wurde nach Delithiierung unterhalb der Säule über den gesamten Querschnitt amorphisiertes Volumen gefunden. Besonders gut ist dies in der TEM Lamelle nach dem Mikrodruckversuch in Abbildung 4.9 zu erkennen. Die Höhe des amorphisierten Bereichs beträgt dort in der Summe mehr als 1  $\mu\text{m}$ . Dabei ist zu beachten, dass die Aufnahmen nach erfolgter Kompression aufgenommen wurde und der Wert damit nur eine untere Abschätzung darstellt.

Eine Ausdehnungsmessung um bis zu 70 % kann also alleine durch eine Volumenausdehnung des Untergrundmaterials und einen durch den thermischen Drift hervorgerufenen großen Fehler erklärt werden, ohne das die eigentliche Säule eine Höhenänderung erfahren muss.

Im Gegensatz zu dieser Arbeit, in welcher die Säulenhöhe gegenüber einem ortsfesten Referenzpunkt gemessen wurde, ist in den Studien von Lee et al. und Goldman et al. lediglich die Höhe der Säulen relativ zum umliegenden Material gemessen worden. Eine Anhebung der Säulen durch die Ausbildung von amorphen Schichten unter den Säulen ist in den genannten Arbeiten damit ebenfalls nicht auszuschließen.

Damit wurde gezeigt, dass auch die Gestalt des Säulenuntergrunds entscheidenden Einfluss auf die erreichbaren Dehnungen hat und die starke Variation der gemessenen Ausdehnungen erklärt werden kann. Gleichzeitig wird deutlich, dass aufgrund der fehlenden Kontrolle eine quantitative Auswertung der erreichten Ausdehnungen nicht sinnvoll ist und so kein Zusammenhang zu den Triebkräften (elektrisch und mechanisch) geschlossen werden kann.

### **Triebkraftabsenkung der Lithiierungsreaktion der amorphen Hülle durch Kraftbeaufschlagung**

Der Lithiierungsbeginn des (FIB-) amorphen Hüllenmaterials (Segment II) lässt sich mit Erhöhung von  $\hat{\sigma}$  zu tieferen Zellspannungen verschieben, was heißt, dass für dieselbe Reaktion eine höhere elektrische Triebkraft benötigt wird. Für  $\hat{\sigma} \geq 1,6$  GPa wurde keine Reaktion mit der amorphen FIB-Hülle mehr gemessen. Eine Auswertung dieses Zusammenhangs, d.h. der Ergebnisse aus Tabelle 4.2 ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Der beschriebene Zusammenhang ist eindeutig zu erkennen. Da Gleichung 2.46 einen linearen Zusammenhang zwischen Zellspannung  $E$  und mechanischer Spannung  $\sigma$  voraussagt, wurden die einzelnen Datensätze noch linear gefittet. In Kombination der drei Datensätze beträgt die ermittelte Steigung  $\frac{E}{\sigma} = (135 \pm 16)$  mV GPa<sup>-1</sup> und der y-Achsenabschnitt, d.h. das anzunehmende Einsetzen der elektrochemischen Reaktion ohne Kraftbeaufschlagung, liegt bei  $E_0 = (200 \pm 10)$  mV. Die Auswertung über Gleichung 2.46 ist gerechtfertigt, da für das mit dem FIB amorphisierte Material eine isotrope Volumenzunahme anzunehmen ist.

Der bestimmte Wert zeigt eine gute Übereinstimmung zu den von Sethuraman et al. an amorphem Silizium und mit der Wafer-Biegungsmethode festgestellten Werten im Bereich 104-125 mV GPa<sup>-1</sup> [28]. Gegenüber der Erwartung des Modells von Larché und Cahn für kristallines Silizium (36 mV GPa<sup>-1</sup>) ist der gemessene Wert allerdings in etwa um einen Faktor 3,5 größer. Eine Erklärung bleibt offen, denn zum einen sind die physikalischen Eigenschaften der amorphen FIB-Hülle nicht bekannt. Zum anderen wurde dieser Trend auch von Sethuraman et al. festgestellt und damit erklärt, dass sich das Modell nicht der gesamten Physik des Problems bedient.

Dieses Ergebnis ist sicherlich nicht von hoher Relevanz im Bezug auf kristalline

Siliziumanoden in Lithiumionen Batterien, doch zeigt es anschaulich die Fähigkeit der Methode zur quantitativen experimentellen Untersuchung der Kopplung von elektrochemischem Potential des Lithiums und mechanischem Spannungszustand.

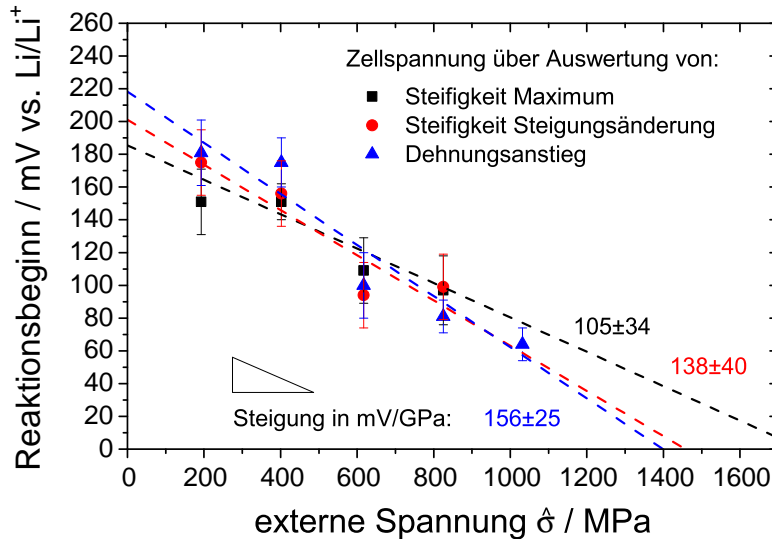


Abbildung 5.9.: Zusammenhang des beobachteten Reaktionsbeginns (Segment II) mit der externen Spannungsbeaufschlagung  $\hat{\sigma}$  für das amorphe Hüllenmaterial

### Messbarkeit des Einflusses der Kraftbeaufschlagung auf die Amorphisierung

Qualitativ konnten zwar einige Auswirkungen der Kraftbeaufschlagung auf die Amorphisierung des kristallinen Materials festgestellt werden, die quantitative Messung des Einflusses der Kraftbeaufschlagung gelang aber nicht. In den folgenden Absätzen wird erläutert, weshalb eine Auswertung der festgestellten Ausdehnungsraten nicht sinnvoll ist. Weiterhin wird erläutert, dass bei höchster Kraftbeaufschlagung ein qualitativer Trend zur Hemmung der amorphen Schichtbildung unter den Säulen erkennbar ist. Ein Nachweis der systematischen Triebkraftabsenkung durch die Kraftbeaufschlagung mittels nachgelagerter Mikrodruckversuche gelang nicht. Es wird auch über eine Verknüpfung der Kontraktion (Segment IV) mit einer Festigkeitsreduzierung spekuliert.

Die Ausdehnungsrate  $\frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta h}{h_0} \right)$  in Segment V zeigte eine klare Abhängigkeit von der Kraftbeaufschlagung, wie in Abbildung 4.13 gezeigt wurde: Je höher  $\hat{\sigma}$  bzw.  $\hat{F}$  ist, desto geringer ist  $\frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta h}{h_0} \right)$ . Wie aber bereits festgestellt, erscheint eine Auswertung der maximalen Ausdehnung oder der Ausdehnungsrate nicht sinnvoll. Denn die finale Ausdehnung wurde der Bildung von amorphen Schichten unter den Säulen zugeordnet. Unterhalb der Säulen ist der mechanische Spannungszustand nicht bekannt und die

Annahme des uniaxialen Spannungszustandes nicht gerechtfertigt. Zudem wurde in der Annahme über das Modell von Larché und Cahn ein inertes Untergrundmaterial der Säulen angenommen.

Qualitative Erkenntnisse konnten aber dennoch aus den in-situ CSM Dilatometermessungen bei Lithiierung unter höchster Kraftbeaufschlagung ( $\hat{\sigma} = 3,3 \text{ GPa}$ ) und ohne nachgelagertem Mikrodruckversuch gewonnen werden.

Bei geringer elektrischer Triebkraft ( $\hat{E} = 80 \text{ mV}$ ) und  $\hat{\sigma} = 3,3 \text{ GPa}$  ist nur ein geringer Unterschied zum Gefüge nach der FIB Präparation festzustellen. Es wurde keine axiale Ausdehnung der Säule, wie in Vergleichsexperimenten mit geringerem  $\hat{\sigma}$  gemessen, was als partielle Unterdrückung der Reaktion gedeutet werden kann (vgl. Abbildung 4.11). Die Schichtdickenzunahme der amorphen Hülle zum Säulenfuß hin wird durch den vom Konus erzeugten Abfall im axialen Anteil der Spannung erklärt werden. Eine Kontraktion (Segment IV) wurde nicht erkannt, bzw. war nicht vom thermischen Drift zu unterscheiden. Eine Amorphisierung des Untergrundmaterials oder die Bildung anderer Defekte wurde nicht beobachtet. Es wird damit angenommen, dass unter diesen Bedingungen die Amorphisierungsreaktion unterdrückt wurde.

Bei hoher elektrischer Triebkraft ( $\hat{E} = 10 \text{ mV}$ ) und  $\hat{\sigma} = 3,3 \text{ GPa}$  zeigten beide dargestellten Säulen ein zueinander ähnliches aber kompliziertes Gefüge. In beiden Fällen kam es während der Lithiierung zum Bruch des kristallinen Kerns. Eine der Säulen zeigte bereits wenige Minuten nach der charakteristischen Kontraktion (Segment IV) einen instabilen Kollaps. Die TEM Aufnahme dieser Säule zeigte zahlreiche Risse im kristallinen Säulenkern und ein defektfreies Säulensubstrat. Es konnte auch kein amorphes Volumen unter der Säule gefunden werden und es wurde im gesamten Test keine Ausdehnung gemessen. Unter der zweiten Säule, welche nach ca. 3 h instabil kollabierte und vorher eine Ausdehnung von ca. 20% zeigte, konnte amorphisiertes Material gefunden werden. Im Vergleich zur spannungsfrei lithiierten Säule war das amorphisierte Volumen aber deutlich geringer. Bei beiden Säulen war  $r_c$  im Gegensatz zur spannungsfreien Lithiierung nur geringfügig kleiner als nach der FIB Präparation ( $r_c/r_0 = 1 \dots 0,95$ ). Eine amorphe Hülle war vorhanden. Allerdings war durch die instabile Verformung nicht differenzierbar, ob die amorphe Hülle vor oder nach dem Kollaps signifikant gebildet und ob sie stark mechanisch verformt wurde. Die Lithiierung am Säulenkrater neben dem unter mechanischer Spannung stehenden Material war indes deutlich weiter fortgeschritten als an der Säule selber.

Eine Unterdrückung der Amorphisierungsreaktion wie unter gleicher mechanischer Spannung und geringerer elektrischer Triebkraft  $\hat{E} = 80 \text{ mV}$  konnte damit nicht festgestellt werden. Die Beobachtung von  $r_c$  widerspricht nicht der Erwartung der Trieb-



kraftabsenkung unter externer (negativer) Spannungsbeaufschlagung, sodass der Triebkraft absenkende Einfluss von  $\hat{\sigma}$  angenommen werden kann. Der Grund der spontan einsetzenden instabilen Verformung ist zunächst unklar.

Unter Umständen ist mit der Kontraktion eine Absenkung der Festigkeit verbunden, denn in drei von vier Fällen wurde unter konstanter Kraftbeaufschlagung mit  $\hat{\sigma} \geq 3,3 \text{ GPa}$  der Kollaps bereits wenige Minuten nach der Kontraktion beobachtet, ohne dass eine Ausdehnung gemessen wurde. Bei unveränderter Festigkeit des kristallinen Kerns müsste nach dem Kern-Hülle Modell  $r_c$  um fast 20 % reduziert sein ( $r_c/r_0 = 0,8$ , vgl. Abbildung 5.6) um einen Kollaps bei  $\sigma = 3,3 \text{ GPa}$  zu erklären. Für mindestens eine der zwei Säulen in Abbildung 4.21 kann anhand der post-mortem TEM Analyse eine Reduzierung auf  $r_c/r_0 = 0,8$  ausgeschlossen werden. Es finden sich dort auch keine amorphen Bereiche im Säulensubstrat, sodass ein instabiles Versagen durch (duktile) Verformung des Untergrundmaterials ausgeschlossen werden kann. Eine Festigkeitsreduzierung des kristallinen Materials wird damit als wahrscheinlich angenommen. Über einen Zusammenhang der Festigkeitsreduzierung mit durch die Lithiierung erzeugten Kristalldefekten, wie sie von Lee et al. vorgeschlagen wurden, kann nur spekuliert werden [42].

Die Diskussion zur Kontraktion und eine eventuelle Festigkeitsabsenkung des kristallinen Materials wird im nächsten Unterabschnitt wieder aufgenommen. Zunächst wird noch gezeigt, dass die Mikrodruckversuche, welche der Lithiierung unter Kraftbeaufschlagung nachgelagert wurden, kein verändertes Radienverhältnis von kristallinem Kern und amorpher Hülle abbilden konnten.

Nach dem in Abschnitt 5.2.3 vorgestellten Modell ist bei Reduzierung des Kerndurchmessers eine Absenkung der Festigkeit zu erwarten. Die Mikrodruckversuche nach gleicher Haltespannung  $\hat{\sigma} = 400 \text{ MPa}$  und unterschiedlichen Zellspannungen  $\hat{E}$  (vgl. Abbildung 4.18) zeigen diese Verringerung der maximalen Festigkeit beim Übergang von OCV  $\rightarrow 100 \text{ mV} \rightarrow 80 \text{ mV} \rightarrow 50 \text{ mV}$ . Lediglich die Kurve bei 10 mV weicht von dieser Systematik ab und zeigt die gleiche Festigkeit wie bei 100 mV. Bei 120 mV wird annähernd die identische Festigkeit wie für OCV gemessen, was darauf schließen lässt, dass eine Amorphisierung hier noch nicht stattfand. In guter Übereinstimmung wurden bei 120 mV Segment IV und V in der Dilatometermessung auch nicht gefunden. Ein charakteristischer Knick in den Spannungs-Dehnungs-Kurven ist mit Ausnahme von  $\hat{E} = 120 \text{ mV}$  erkennbar und kann auf die Kern-Schale-Struktur zurückgeführt werden. Es wurde angenommen, dass eine Erhöhung der elektrischen Triebkraft (Überspannung) sukzessive für einen geringeren Kerndurchmesser sorgt und damit zu einer geringeren Festigkeit führt. Dies lässt sich anhand der Daten zwar vermuten, aber nicht

zweifelsfrei bestätigen, da bei 10 mV wieder eine erhöhte Festigkeit gegenüber 50 mV festgestellt wurde. Die maximal gemessenen Kräfte<sup>8</sup> in Abhängigkeit der Zellspannung, sowie die Vorhersagen des Modells für verschiedene Kerndurchmesser sind in Abbildung 5.10 gegenüber gestellt.

Die Ergebnisse der in-situ CSM Mikrodruckversuche bei Variation der Haltespannung  $\hat{\sigma}$  und fester Zellspannung  $\hat{E} = 10$  mV (vgl. Abbildung 4.16) zeigen ein undifferenzierbares Bild. Wie ebenfalls in Abbildung 5.10 zu erkennen ist, werden für alle  $\hat{\sigma}$  annähernd gleiche maximale Festigkeiten gemessen. Eine systematische Triebkraftabsenkung durch die Kraftbeaufschlagung konnte damit nicht nachgewiesen werden.

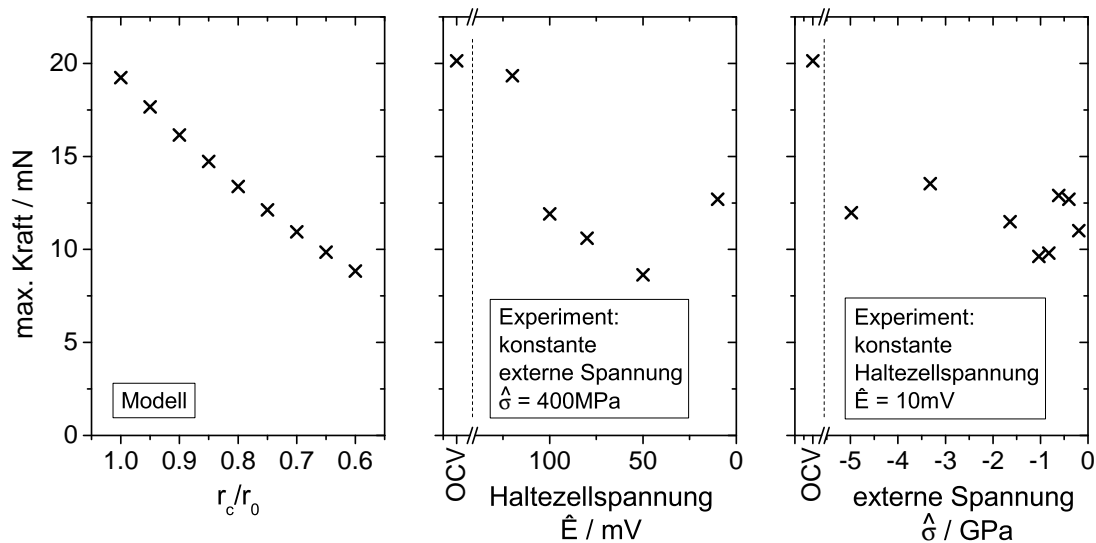


Abbildung 5.10.: Vergleich der maximalen Kräfte der Kern-Hülle-Struktur für das analytische Modell (links), unterschiedliche Zellspannungen  $\hat{E}$  bei konstanter Haltezellspannung  $\hat{\sigma} = 400$  MPa (mitte) und unterschiedliche externen Haltespannungen  $\hat{\sigma}$  bei konstanter Zellspannung  $\hat{E} = 10$  mV (rechts)

### Kontraktion des kristallinen Materials als vorgelagerter Teilreaktionsschritt der Amorphisierung und Anerkennung als bedeutender Erkenntnisgewinn

Es wurde reproduzierbar gezeigt, dass einer signifikanten Volumenausdehnung, d.h. der Bildung von amorphen Schichten unter den Säulen (Segment V), eine Kontraktion (Segment IV) um  $(1,5 \pm 1,0)\%$  in axialer Richtung vorgelagert ist. Wurde keine Ausdehnung gemessen, so wurde auch keine vorgelagerte Kontraktion festgestellt<sup>9</sup>. Mit

<sup>8</sup>Da die exakte Volumenänderung nicht bekannt ist, sind in der Abbildung die maximalen Kräfte miteinander verglichen.

<sup>9</sup>Eine Ausnahme bildet natürlich die Lithiierung unter höchster Kraftbeaufschlagung ( $\hat{F} = 12$  mN).

dem Auftreten der Kontraktion wurde gleichzeitig eine Absenkung der Festigkeit festgestellt, wie wiederholtes Säulensagen unter konstanter hoher Last zeigte. Dies konnte nicht mit einer Reduzierung des Radienverhältnisses  $r_c/r_0$  erklärt werden. Ein eventueller Zusammenhang der Kontraktion mit der Bildung von kristallinem  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  kann ausgeschlossen werden, da die Kontraktion reproduzierbar auch bei Zellspannungen  $\hat{E} \geq 50 \text{ mV}$  gemessen wurde, wo die Bildung dieser Phase nicht erwartet wird (vgl. Abbildung 4.14).

Eine Kontraktion als Vorstufe der Amorphisierung wird auch in dem Modell von Lee et al. vorgeschlagen und widerspricht nicht den in Abbildung 5.1 gezeigten energetischen Zuständen des Lithiums [42–44]. In der Arbeit von Lee et al. wurde in einem ex-situ Experiment nach 20-stündigem Halten bei  $E = 120 \text{ mV}$  eine axiale Kontraktion einer  $\langle 111 \rangle$ -orientierten Säule um  $(10 \pm 5) \%$  beobachtet. Die Autoren schließen aus dieser Beobachtung in Analogie zur Reaktion von Silizium mit Wasserstoff auf die Bildung von  $(111)$ -Planardefekten bzw. Clustern in Verbindung mit einer Abstandsreduzierung der  $(111)$ -Ebenen bei geringen (Gesamt-)Lithiumkonzentrationen. Eine Untersuchung der Kristallstruktur oder ein Nachweis der Defekte wurden leider nicht erbracht. Bestätigung erfährt diese Schlussfolgerung aus der theoretischen Arbeit von Wan et al., welche ebenfalls die strukturellen Änderungen bei geringen Lithiumkonzentrationen untersuchte und Li-Clusterbildung fand [43]. Von einer Kontraktion wird in dieser Arbeit aber nicht berichtet.

Die bisher einzige experimentelle Beobachtung von planaren Kristalldefekten (und amorphen Kanälen) während der in-situ Lithiierung im TEM wurde von Wuttke in seiner Masterarbeit gezeigt [116]. Das Auftreten der Defekte konnte zwar auf die Lithiierungsreaktion zurückgeführt werden, ein eindeutiger Übergang von Planardefekten bzw. Cluster in amorphe Schichten bzw. Kanäle konnte aber leider nicht erbracht werden. Bedingt durch die Methode war eine quantitative Kontrolle der angelegten Überspannung in der Arbeit nicht möglich.

Insgesamt ergeben die Ergebnisse dieser Arbeit zur beobachteten Kontraktion und die Berichte aus der Literatur über die Verknüpfung zu Planardefekten ein konsistentes Bild zum Frühstadium der Amorphisierungsreaktion und stellen einen Erkenntnisgewinn dar. Eine weitere zeitaufgelöste und reproduzierbare Messung einer Kontraktion aus der Literatur ist nicht bekannt. Ein stabiler Zustand, in welchem eine Kontraktion ohne anschließende Ausdehnung vorliegt und wie sie von Lee et al. gefunden wurde, ist in dieser Arbeit nicht gemessen worden, was aber keinen Widerspruch darstellt. Unter Umständen kann zwischen  $\hat{E} = 120 \text{ mV} - 100 \text{ mV}$  eine Haltezellspannung gefunden werden, sodass die Beobachtung von Lee et al. reproduziert werden kann. Auch zu

anderen Veröffentlichungen konnten keine Widersprüche gefunden werden.

Planardefekte wären zudem eine geeignete Erklärung für eine Kombination aus Kontraktion und Festigkeitsabsenkung. Denn eine Verknüpfung der Beobachtungen der Kontraktion von Mikrosäulen, der Erhöhung des elastischen Moduls bei verringerter Härte aus der Nanoindentierung nach Halten bei  $\hat{E} = 120$  mV und der Beobachtung einer Dichteerhöhung durch Volumenkontraktion aus der Literatur nach Halten bei  $\hat{E} = 120$  mV erscheint zudem plausibel und naheliegend.

Für eine zweifelsfreie Identifikation wären allerdings weiterentwickelte Methoden nötig, welche gleichzeitig die lokale mikrostrukturelle Analyse bei quantitativer elektrochemischer Kontrolle erlauben.

### **Vereinbarkeit der Ergebnisse mit dem Modell von Larché und Cahn und Empfehlungen für eine bessere Ergebnisausbeute**

Mit den verwendeten Methoden konnte kein quantitativer Zusammenhang zwischen Kraftbeaufschlagung und Reaktionsfortschritt festgestellt werden. Es wurde lediglich eine systematische Verringerung der Ausdehnungsrate mit der Erhöhung der Kraftbeaufschlagung gemessen. In diesem Abschnitt wird diskutiert, welche Rolle ein anisotroper Reaktionsfortschritt auf die Vorhersage des Modells von Larché und Cahn hat und welche Strategien für eine bessere Ergebnisausbeute angewendet werden könnten. In den bisherigen Berechnungen wurde von einer isotropen Reaktion ausgegangen, d.h. der Ausdehnungstensor  $\frac{d}{dc}\boldsymbol{\varepsilon}$ , welcher ein zentraler Term in Gleichung 2.40 ist, lässt sich als Produkt aus Einheitsmatrix und einem Skalar darstellen.

Der Grund für die beobachtete Anisotropie der Volumenausdehnung während der Amorphisierung geht aus der Literatur nicht klar hervor. Die reine Volumenausdehnung könnte an sich auch isotrop sein, durch eine Kombination aus geometrischer Eingrenzung, gerichteter Amorphisierungsreaktion und niedriger Fließspannung aber auch ein anisotropes Erscheinungsbild annehmen. Diese Unterscheidung ist wichtig, denn für den isotropen Fall gilt  $\frac{d}{dc}\varepsilon_{zz} \approx 1$ , für den anisotropen Fall im Sinne der Arbeiten von Lee et al. und Goldman et al. gilt  $\frac{d}{dc}\varepsilon_{zz} \approx 0$  [42, 46]. Dabei bezieht sich der Index  $z$  auf die Orientierung der Mikrosäulen und die  $z$ -Achse ist parallel zu einer [111]-Richtung.

Dieses Verständnis und das Wissen von  $\frac{d}{dc}\varepsilon_{zz}$  sind essentiell, um die Kopplung von mechanischer Spannung und elektrochemischem Potential des Lithiums korrekt beschreiben zu können. Leider lieferten auch die Ergebnisse dieser Arbeit diesbezüglich keine eindeutigen Erkenntnisse. Denn lässt man die Näherung der isotropen Volumenausdehnung in Gleichung 2.46 fallen, so zeigt das Modell von Larché und Cahn (Gleichung 2.40), dass das Skalarprodukt  $\frac{d}{dc}\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}$  für eine Verschiebung der Triebkraft

durch  $\sigma$  entscheidend ist. Im Bild des uniaxialen Spannungszustandes ist es mit dem Nanoindenter mit nur einem Freiheitsgrad der Bewegung in  $z$ -Richtung aber demnach nur möglich Einflüsse für den Term  $\frac{d}{dc}\varepsilon_{zz}\sigma_{zz}$  quantitativ zu untersuchen. Für  $\frac{d}{dc}\varepsilon_{zz} = 0$  wäre damit eine Quantifizierung der Kopplung ausgeschlossen.

Ob die Annahme der isotropen Volumenausdehnung richtig ist, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es wurden zwar Hinweise gesammelt, konnten aber keine Beweise gefunden werden. Denn eine Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit in radialer Richtung durch  $\hat{\sigma}$  sollte anhand von Mikrodruckversuchen leicht nachzuweisen sein. Dies gelang aber nicht. Unter Umständen wurde dies durch die unerwartete Herabsetzung der Stabilität von kristallinem Silizium durch einen vorgelagerten Reaktionsschritt verhindert.

Qualitativ konnte immerhin gezeigt werden, dass die Ausdehnungsrate und damit die Bildung der amorphen Schichten unter den Säulen signifikant durch ein negatives  $\hat{\sigma}$  verringert wird, was einer Reduzierung der Triebkraft entspricht. Gleichzeitig wurde die Kontraktion (Segment IV) befördert, was einer Triebkraftherhöhung entspricht. Beide Beobachtungen sind konsistent mit dem Modell von Larché und Cahn und der Triebkraftverschiebung durch eine mechanische Spannung in die richtige Richtung.

Als Empfehlung kann eine Änderung der Säulenpräparation ohne die Verwendung des FIB genannt werden, sodass in einem ersten Schritt die Einflüsse des zuvor amorphisierten Hüllenmaterials verschwinden. Lokales Ätzen wäre ein geeignetes Verfahren. In einem weiteren Schritt muss ein inertes Untergrundmaterial gewählt werden. Als aussichtsreicher Kandidat wäre ein SOI<sup>10</sup>-System zu nennen, wobei hier die elektrische Kontaktierung des aktiven Materials sichergestellt werden muss und die Kontaktierung selbst nicht an der Lithiierungsreaktion teilnehmen darf.

## 5.3. Graphit

Begonnen werden soll in Abschnitt 5.3.1 mit der Diskussion der initialen sowie reversiblen Lithiuminterkalation mit den Ergebnissen der in-situ CSM Dilatometrie und dem Literaturwissen. Die erwartete Steifigkeitserhöhung um das Dreifache wurde nur zu einem Bruchteil dieses Wertes festgestellt, sodass bei den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht von der Bildung eines einkristallinen Gefüges ausgegangen wird. Anders als für mikrostrukturelle Untersuchungen sonst üblich, wurde eine hohe Laderate von 2C festgestellt und als Ursache dieser Diskrepanz vermutet. Gleichzeitig wird betont, dass mit dem verwendeten Aufbau an Luft eine signifikante Reduzierung

---

<sup>10</sup>engl.: silicon-on-insulator - Silizium auf einem Isolator

der Laderate nicht möglich war. Dennoch werden die Ergebnisse für den Spezialfall einer schnellen Ladung als belastbar anerkannt. Um das Verhalten eines ungeordneten Lithium-Kohlenstoff-Gemisches in die Diskussion zu integrieren werden in einem eigenen Abschnitt 5.3.2 die Ergebnisse der Glassy Carbon Proben besprochen. Von einer getrennten Diskussion dieses Materials wird abgesehen, da es aufgrund der Struktur eines ungeordneten Kohlenstoffs untersucht wurde und bei Raumtemperatur keine gute Eignung als Anodenmaterial aufweist, wie es bereits aus der Literatur bekannt ist [101].

Nach einem kurzen Exkurs zur instabilen Verformung von nicht interkaliertem HOPG werden dann in Abschnitt 5.3.3 mögliche Ursachen für die Festigkeitsreduzierung nach der Lithiuminterkalation gesucht und ein teilweise ungeordnetes Li-C Gefüge als wahrscheinlichste Erklärung für die drastische Festigkeitsreduzierung genannt. Im letzten Abschnitt 5.3.4 wird auf die Relevanz dieser Ergebnisse für den Betrieb von (Komposit-) Elektroden eingegangen.

### 5.3.1. Interkalationsreaktion von geordnetem Kohlenstoff (HOPG)

Zunächst werden die einzelnen Reaktionsschritte bei der initialen Lithiuminterkalation besprochen und argumentiert, weshalb nicht von der Bildung einer einkristallinen Struktur auszugehen ist. In einem zweiten Unterabschnitt wird nachvollzogen, dass eine reversible Reaktion und nicht etwa eine unerwünschte Nebenreaktion beobachtet und ausgewertet wurde.

#### Initiale Interkalationsreaktion

Die Ergebnisse der in-situ CSM Dilatometermessungen beschreiben die initiale Lithiuminterkalation unter speziellen Randbedingungen, welche für eine vergleichsweise hohe Laderate sorgten. Aufgrund der guten Literaturübersicht ist der erwartete Reaktionsverlauf bei Reduzierung der Zellspannung wie folgt detailliert beschreibbar.

Laut Literatur kommt es bei höheren Zellspannungen vor der eigentlichen Lithiuminterkalation zur Reduzierung des Elektrolyten bzw. des VC und der Ausbildung der SEI Schicht. Von Jeong et al. wurde die Reduzierung des gleichen wie hier verwendeten Elektrolyten im Bereich  $E = 2,3 - 1,0$  V festgestellt [83]. Ohne die Verwendung von VC käme es bei  $E \approx 1,0 - 0,8$  V zu einer massiven, irreversiblen Solvationshülleninterkalation und zur Exfolierung der Graphitstruktur [82, 83]. Der Beginn der regellosen Interkalation des Li geht aus der Literatur aufgrund von galvanostatischen Messungen nicht exakt hervor und liegt im Zellspannungsbereich  $E = 1,0 - 0,3$  V [73, 78, 82–

84, 165]. Mit zykovoltammetrischen Messungen zeigen Aurbach et al. in sehr guter Übereinstimmung zu galvanostatischen Messungen<sup>11</sup>, dass dann ab  $E \approx 210$  mV die Bildung der Stufe *IV* einsetzt [73, 78, 82–84, 111, 165]. Ob es tatsächlich zur Bildung der Stufe *III* kommt, wird in der Literatur nicht exakt beschrieben. Beispielsweise wurde von Pang et al. und Seynshyn et al. die Bildung der Stufen *IV* oder *III* gar nicht, sondern bei entsprechenden Konzentrationen eher eine ungeordnete Struktur beobachtet [166, 167]. Bei weiterer Absenkung der Zellspannung kommt es zur Bildung der ähnlichen Stufe *III*. Aurbach et al. geben die Bildung dieser Stufe bei  $E < 130$  mV an [111]. Bei  $E < 85$  mV wird in Stufe *I* die maximal mögliche Konzentration  $\text{LiC}_6$  erreicht. Sämtliche galvanostatische Messungen in anderen Veröffentlichungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit diesen Werten, wenngleich Schwankungen um einige 10 mV von Studie zu Studie festzustellen sind [73, 78, 83, 84, 165]. Entlang der *c*-Achse des Kristalls ist in Stufe *I* eine Ausdehnung um  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 10\%$  gegenüber dem Ausgangszustand zu erwarten [92, 94].

Abbildung 5.11 zeigt den grafischen Vergleich der Ergebnisse (Ausdehnung und relative Steifigkeit) mit den zuvor beschriebenen strukturellen Umwandlungen im Säulenmaterial, welche sich in sechs Bereiche unterteilen lassen und farblich gekennzeichnet wurden. Im Bereich 1 (grün) wird nach Jeong et al. die Reduzierung des Elektrolyten bzw. VC erwartet [83]. Die Messdaten zeigen in diesem Bereich keine Ausdehnung und einen Anstieg der relativen Steifigkeit. Beides ist konsistent mit der Bildung einer SEI. In Bereich 2 (orange) wäre die Solvationshüllenkointerkalation zu erwarten. Weder Ausdehnung noch Steifigkeit zeigen eine signifikante Signaländerung, welche dafür eigentlich zu erwarten wäre. Erst nach einer weiteren Absenkung der Zellspannung um ca. 300 mV wird eine Änderung im Signal festgestellt. Da dies eine sehr hohe Überspannung<sup>12</sup> ist und eine heftige Reaktion zu erwarten wäre, kann die Kointerkalation der Solvathülle in diesem Spannungsbereich ausgeschlossen werden. Im folgenden Bereich 3 (grau) beginnt in Kombination mit einer Ausdehnung und Herabsenkung der relativen Steifigkeit die Interkalation des Li in die Säule. Laut Literatur ist davon auszugehen, dass das Material ungeordnet in Stufe *II* vorliegt. In Bereich 4 wird ab  $E \approx 210$  mV die Umwandlung in Stufe *IV* erwartet. Exakt bei diesem Spannungswert kann eine leichte Erhöhung der Ausdehnungsrate festgestellt werden. In der Mitte des Bereichs 4 zeigen beide Messkurven dann einen markanten Ausdehnungssprung um  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 1\%$  in Verbindung mit einem Anstieg der relativen Steifigkeit. Beide Beobachtungen sind konsistent mit der erwarteten Bildung der Stufenstruktur und Erhöhung des elastischen Moduls.

<sup>11</sup>Bei galvanostatischen Messungen ist die stromabhängige Überspannung  $\eta$  zu berücksichtigen

<sup>12</sup>Gemäß der Butler-Volmer-Gleichung 2.17 folgt einer Erhöhung der Überspannung um 300 mV und bei  $\alpha = 0,5$  eine Erhöhung des Durchtrittsstroms um 12 Dekaden

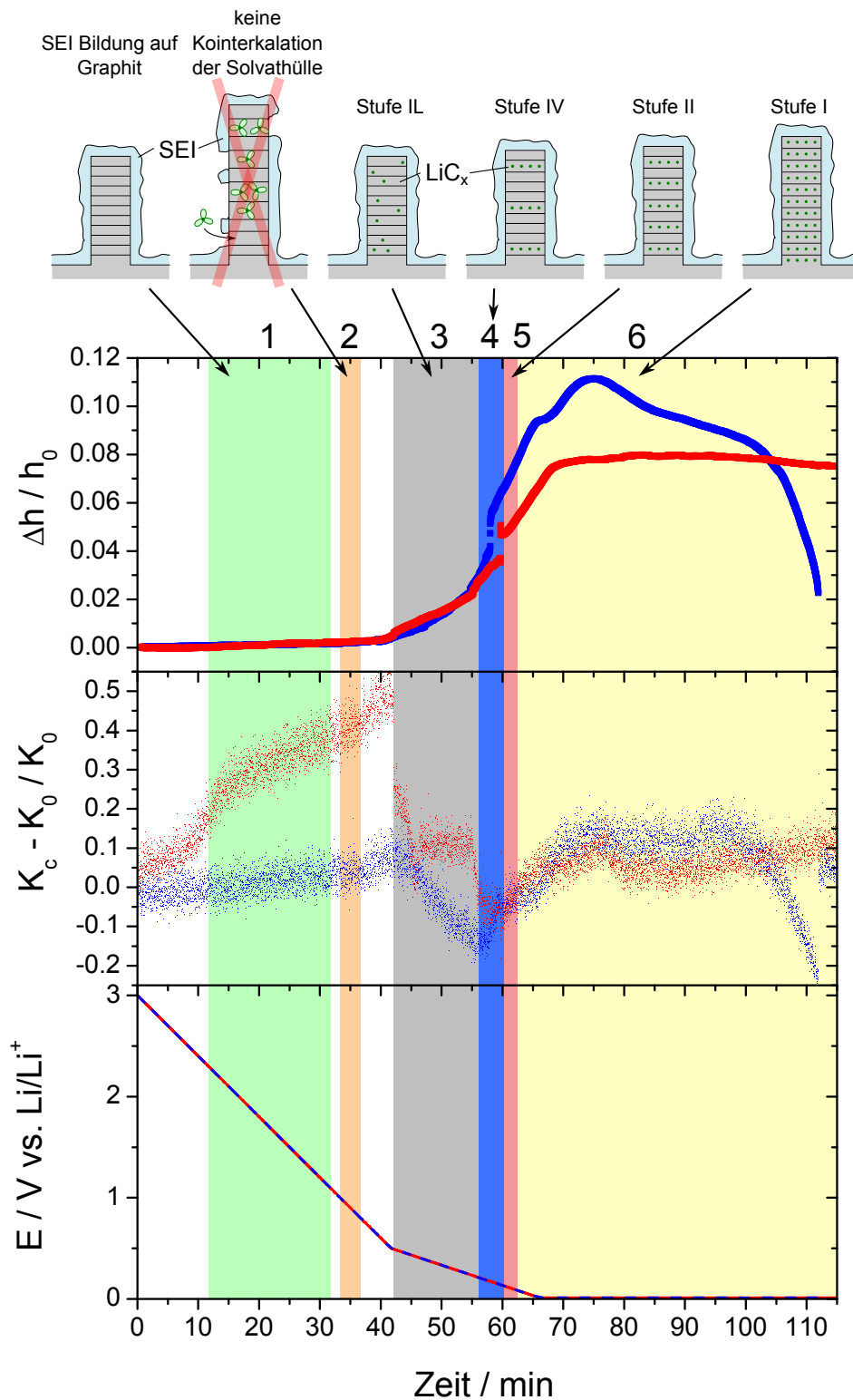


Abbildung 5.11.: Gemessene Ausdehnung und relative Steifigkeit im grafischen Vergleich mit den nach Jeong et al. und Aurbach et al. zu erwartenden strukturellen Änderungen im Säulenmaterial durch die Lithiuminterkalation (Einzelheiten siehe Text) [83, 111]



Weshalb diese Beobachtung nicht bereits bei 210 mV gemacht wird, ist nicht klar, aber wahrscheinlich mit einer gehemmten Kinetik zu erklären. In Bereich 5 steigen Ausdehnung und Steifigkeit weiter an, was konsistent mit der konsekutiven Bildung von Stufe *III* und *II* ist. In Bereich 6 wird ab  $E < 85$  mV die Bildung von Stufe *I* erwartet. Charakteristische Signaländerungen bei den Übergängen der Bereiche  $4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$  konnten im Messsignal nicht festgestellt werden. Unter Umständen ist die Absenkungsrate der Zellspannung zu hoch und es kommt zur Überlagerung der Teilreaktionen. Bereits nach wenigen Minuten Halten der Zellspannung wird dann die finale Ausdehnung in beiden Kurven erreicht und damit eine Stagnation der Steifigkeit gemessen. Es wird eine gesamte Ausdehnung von  $\frac{\Delta h}{h_0} \approx 10\%$  erwartet. Die blaue Kurve erreicht diesen Wert, die rote Kurve liegt knapp darunter. Die erwartete Erhöhung des elastischen Moduls um einen Faktor  $\approx 3$  wird allerdings von keiner Kurve erreicht, sodass davon ausgegangen werden muss, dass die Säule nicht komplett in einkristallines und defektfreies  $\text{LiC}_6$  umgewandelt wurde, sondern eher ein ungeordnetes Gefüge besitzt. Die Messungen an ungeordnetem Kohlenstoff (Glassy Carbon) zeigten eine Abnahme des elastischen Moduls, was konsistent mit dieser Annahme wäre. Über die Ursachen kann nur spekuliert werden. Eine langsame Diffusion des Lithiums im Graphit kann ausgeschlossen werden, denn mit der Diffusionskonstanten nach Persson et al. sollte die Diffusionszeit eines Lithiumions von der Säulenoberfläche bis zum Säulenzentrum in der Größenordnung von 1 ms und damit um drei Größenordnungen unter der Datenaufzeichnungsrate liegen [79]. Nicht bekannt sind die Diffusionszeiten durch die SEI und vom FIB erzeugten amorphen Hülle, sowie die Durchtrittsrate durch die Elektrolyt/HOPG-Grenzfläche. Auch Einflüsse des nicht interkalierten Untergrundmaterials der Säule können nicht quantifiziert werden, könnten aber einen verringerten elastischen Modul in der CSM Messung erklären. Eine diskussionsfähige Kenngröße, anhand welcher sich die Beobachtungen mit der verfügbaren Literatur vergleichen lassen, ist die Laderate. Deren Bedeutung soll im folgenden kurz besprochen werden.

Der Zeitraum von Beginn der Säulenausdehnung bis Erreichen einer Sättigung umfasst in etwa 30 min, was einer Laderate von 2 C entspricht. Die Laderate ist damit vergleichsweise hoch, denn zur Untersuchung der Mikrostruktur nahe des thermodynamischen Gleichgewichts im ersten Zyklus werden üblicherweise deutlich geringere Laderaten in der Größenordnung 0,1 C gewählt (vgl. Abbildung 2.18). Als Hauptgrund wird dafür allerdings die Sicherstellung der lückenlosen Bildung einer SEI angeführt [72].

In der Literatur zeigen Experimente bei höheren Laderaten unter galvanostatischen Bedingungen eine Verschmierung der Plateaus zu monoton fallenden Zellspan-

nungskurven und eine verringerte Kapazität gegenüber geringen Laderaten, was konsistent mit der Annahme von ungeordneten Phasen bei schneller Ladung ist, welche zudem nicht die Stöchiometrie von Stufe *I* bzw.  $\text{LiC}_6$  erreichen [78, 168, 169]. Die Studien zeigten gleichzeitig, dass hohe Raten von bis zu 20 C nur bei der Entladung (Deinterkalation) von Graphit zu erreichen sind. Ein Zusammenhang zur Mikrostruktur wurde in diesen Arbeiten aber nicht erbracht. Eine vergleichbare Beobachtung wurde in der Literatur für das Kathodenmaterial  $\text{LiFePO}_4$  gemacht, wonach es bei einer schnellen (De-) Lithiierung zur Stöchiometrieverletzung der thermodynamisch stabilen Phasen kommen kann [170].

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind also nicht nah am thermodynamischen Gleichgewicht durchgeführt worden, sind aber trotzdem von hoher Relevanz für real erzielte Laderaten im Bereich von 2 C anzusehen.

Eine Möglichkeit, eine geringere Laderate zu erzielen, wäre die Reduzierung der Zellspannungsabsenkungsrate. Allerdings würde eine Reduzierung um den Faktor 10 zu einer entsprechenden Verlängerung des Messzeitraums führen, sodass der Einfluss der Luftfeuchtigkeit nicht länger ausgeschlossen werden kann. Als Empfehlung für weiterführende Untersuchungen ist eine Erweiterung des Messaufbaus unter wasserfreier Schutzgasatmosphäre zu nennen.

Insgesamt wird also eine gute Deckung von Experiment und Voraussage der Literatur beobachtet. Lediglich die erwartete Erhöhung der Steifigkeit kann nicht gemessen werden, was mit einem defektreichen bzw. ungeordneten Gefüge erklärt wird. Das instabile Versagen einer der Säulen unter konstanter geringer Last während der Beladung im Dilatometerexperiment wird mit einer Festigkeitsabsenkung erklärt. Die Diskussion über die plastischen Eigenschaften soll in Abschnitt 5.3.3 wieder aufgegriffen werden. Zunächst soll unter Hinzunahme der Zyklisierungsergebnisse die Reversibilität der Interkalationsreaktion im nächsten Unterabschnitt weiter diskutiert werden.

### **Reversible Interkalationsreaktion**

Laut Literatur wäre in jedem Zyklus reproduzierbar der konsequente Übergang zwischen den Phasen zu erwarten, wie es beispielsweise anhand von galvanostatischen Messungen (vgl. Abbildung 2.18) gezeigt wurde [72]. Dies kann mit den Ergebnissen der Zyklisierung einer Säule (vgl. Abbildung 4.26) nicht vollständig nachvollzogen werden. Ein Grund ist, dass über den gesamten Messzeitraum der Einfluss der Luftfeuchtigkeit nicht mehr ausgeschlossen werden kann. Ein weiterer Grund ist die durch die hohe Zellspannungsänderungsrate hervorgerufene schnelle Lade- bzw. Entladerate. Die Ergebnisse wurden dennoch gezeigt, um nachvollziehen zu können, dass eine reversible

Reaktion beobachtet wurde.

Im ersten Zyklus des Experiments kann anhand des Verlaufs von relativer Steifigkeit und Ausdehnung ein reversibles Durchlaufen einzelner Stufen wie im vorherigen Abschnitt nachvollzogen werden. In den weiteren Zyklen findet die Lithiuminterkalation und -deinterkalation weiterhin reproduzierbar bei den gleichen und erwarteten Zellspannungen statt, wie es an Signaländerungen in Ausdehnung und Steifigkeit gemessen wurde. Es werden allerdings nur noch reversible Ausdehnungen um wenige % gemessen. Auch ist die Steifigkeit im interkalierten Zustand geringer als im deinterkalierten Zustand. Dies widerspricht der Annahme eines höheren elastischen Moduls der Stufenkonfigurationen und lässt einen Zustand von geringer kristallografischer Ordnung annehmen. Der Grund für die Abweichung vom erwarteten Verhalten geht aus der Messung nicht hervor. Als wahrscheinlich ist eine Kombination aus hoher Laderate und Einfluss der Luftfeuchtigkeit anzunehmen.

Konsistente Beobachtungen bei schneller Zyklisierung wurden aber auch in der Literatur von Buqa et al. und Sivakkumar et al. gemacht [168, 169]. Bei hohen Laderaten um 2 C wird eine sehr schlechte Zyklisierbarkeit von Graphitelektroden berichtet, wobei nicht einmal 50 % der maximal möglichen Ladung interkaliert wird, was wiederum in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Säulenzyklisierung in dieser Arbeit ist. Eine hohe Zyklisierbarkeit wurde in der Literatur nur bei hohen Entladeraten nach langsamer Interkalation in der Größenordnung 0,2 C angegeben.

### 5.3.2. Interkalationsreaktion von wenig geordnetem Kohlenstoff am Beispiel des Glassy Carbons

Mit den Ergebnissen der in-situ Nanoindentierung von interkaliertem Glassy Carbon konnte die Erkenntnis gewonnen werden, dass die Lithiuminterkalation für eine Reduzierung von elastischem Modul und Härte in wenig geordnetem Kohlenstoff sorgt, was konsistent mit den Beobachtungen und Vermutungen von schnell interkaliertem Graphit ist. Im Folgenden wird die Konsistenz der Messungen an verschiedenen Glassy Carbon Proben erklärt und das erzielte Li/C-Verhältnis diskutiert.

Die Mechanismen für die Interkalation von Lithium in ungeordnetem Kohlenstoff wurden bereits in Abschnitt 2.4.3 eingehend erläutert und werden als gültig angenommen.

Nach der Li-Interkalation durch Halten der Zellspannung bei  $\hat{E} = 50$  mV zeigen die Probentypen B und C eine drastische Reduzierung von elastischem Modul und alle drei Probentypen eine Reduzierung der Härte. Durch die indentierungstiefenabhängige

Auswertung der Messwerte kann ein Zusammenhang zwischen übertragener Ladung, d.h. der Menge an Li, mechanischem Verhalten und reagiertem Volumen erkannt werden. Bei Typ C wurde die meiste Ladung übertragen, es wurden aber nicht die geringsten Werte für elastischen Modul und Härte gemessen. Probentyp B zeigte leicht geringere Werte. Hier wurde etwa 20% weniger Gesamtladung übertragen, allerdings werden über einen deutlich kleineren Indentierungstiefenbereich konstanter elastischer Modul und Härte gemessen als bei Probentyp B. Daraus wird geschlossen, dass die erzielte Li-Konzentration bei Probentyp B höher als bei Probentyp C ist. Je höher das Li/C-Verhältnis ist, desto geringer sind elastischer Modul und Härte. Der Hersteller gibt für Probentyp C eine höhere Dichte als für Probentyp B an. Unter Umständen ist das unterschiedliche Li/C-Verhältnis allein über das freie Volumen innerhalb der Kohlenstoffstruktur zu erklären.

Obwohl die Probentypen A und B laut Hersteller vom gleichen Typ sind, wird elektrochemisch unterschiedliches Verhalten festgestellt. Im gleichen Zeitraum wurde bei Probentyp A deutlich weniger Ladung übertragen, der elastische Modul zeigt nahezu keine Veränderung gegenüber OCV und auch die Härte zeigt im Vergleich zu Probentyp B eine eher schwache Absenkung. Die Gründe für diese Diskrepanz sind unklar und wahrscheinlich in der Oberflächenpräparation der Proben durch den Hersteller zu finden. Die mechanischen Messungen zeigen aber einen konsistenten Zusammenhang zwischen Absenkung von elastischem Modul und Härte und der erzielten Li-Konzentration.

### 5.3.3. Verformung und Festigkeit von Graphitsäulen

In den folgenden beiden Unterabschnitten wird die Verformung von nicht interkalierten und interkalierten Mikrosäulen diskutiert. Als Ursache für die beobachtete Festigkeitsreduzierung erscheint eine nicht als einkristallin zu betrachtende Mikrostruktur, welche durch die hohe Laderate erzeugt wurde, als plausibel.

#### Nicht interkaliertes Material (OCV)

Der Vergleich zwischen den Probentypen A und B zeigt eine gute Übereinstimmung der gemessenen Festigkeiten der nicht interkalierten Graphitsäulen. Es wurde eine instabile Verformung beobachtet, welche durch ein Abgleiten zwischen zwei Kohlenstoffbasalebenen erklärt wird. Das Abscheren ist möglich, da die Säulenachse und die c-Achse des Kristalls eine leichte Verkippung um einige Grad zueinander aufweisen, sodass eine resultierende Scherspannung in den Kohlenstoffebenen auftritt. Die instabile Verfor-

mung setzt nach Aufbringen von (Normal)-Spannungen bei  $\sigma = 1 - 3 \text{ GPa}$  ein. Die Verkipfung der c-Achse ist zwar unbekannt, aber die gemessenen Festigkeiten sind konsistent mit der geringen Scherfestigkeit zwischen den schwach Van-der-Waals gebundenen Kohlenstoffebenen [95].

Eigentlich ist durch den Säulenkonus zu erwarten, dass das Abscheren der Säule im oberen verjüngten Teil der Säule stattfindet. Doch kann eine unkontrollierte Verformung durch den Indenter nach Versagen der ersten Schicht aufgrund des kraftkontrollierten Aufbaus nicht vermieden werden, sodass das in post-mortem Aufnahmen beobachtete Abgleiten der gesamten Säulen erklärt werden kann.

Der gemessene elastische Modul  $Y \approx 20 \text{ GPa}$  ist etwas geringer als für uniaxiale Kompression entlang der c-Achse erwartet. In sehr grober Näherung kann  $Y \approx c_{33} = 31 - 37 \text{ GPa}$  angenommen werden. Diese Abweichung kann zum einen mit den bereits bekannten Problemen des Mikrodruckversuchs (vgl. Abschnitt 4.2.3) und der Verkipfung der c-Achse erklärt werden. Denn auch die Scherung bei niedrigem Schermodul zwischen den Kohlenstoffebenen kann zur Verformung der Säule in Richtung der Indenterbewegung beitragen.

### **Drastische Reduzierung der Festigkeit nach Interkalationsreaktion**

In sehr guter Übereinstimmung wurde für beide Probenotypen eine massive Absenkung der Festigkeit in lithiiertem Zustand festgestellt. Dies wurde sowohl für Säulen auf jeweils denselben Proben<sup>13</sup>, als auch für unterschiedliche Proben reproduzierbar gemessen. Bereits einige 10 MPa an beaufschlagter Spannung reichten aus, um eine Dehnung von mehreren 10 % zu erzeugen. Ein einheitlicher linearer Anstieg der Kurven, welcher bei geringen Dehnungen eine rein elastische Verformung beschreiben würde, ist nicht zu erkennen. Zum Vergleich: Vor der Li-Interkalation müssen für dieselbe Dehnung mehrere GPa an Spannung aufgewendet werden.

Da nach jedem Mikrodruckversuch einzelne intakte Scheiben der ehemaligen Säule gefunden wurden, wird davon ausgegangen, dass die instabile Verformung unabhängig von der Lithiumkonzentration wieder durch das Abscheren zweier Kohlenstoffschichten realisiert wird. Damit wird davon ausgegangen, dass die Scherfestigkeit des interkalierten Materials drastisch herabgesetzt ist. Wie bereits aus den vorherigen Abschnitten hervorgegangen ist, ist nicht klar, ob die Säulen in interkaliertem Zustand ein einkristallines oder eine defektreiches Gefüge besitzen. Eigentlich sollte bei der durch das Lithium hervorgerufenen ionischen Bindung zwischen den Schichten eine Erhöhung der

---

<sup>13</sup>Auf derselben Probe wurden erst Säulen trocken getestet, die Probe anschließend lithiiert und dann Säulen im lithiierten Zustand gedrückt.

Festigkeit gegenüber der schwachen Van-der-Waals-Bindung im Ausgangszustand zu erwarten sein, wie es in der Literatur für die elastischen Konstanten von Einkristallen belegt wurde. Unter Umständen ist aber nur eine defektreiche Schicht mit gemischten Bindungstypen oder exfolierten Bereichen ausreichend, um die Festigkeit einer gesamten Säule herabzusetzen.

Die erhaltenen Kraftkurven zeigen im Gegensatz zum reinen Graphit allerdings keine instabile Verformung, sondern eine Verfestigung des Materials. Eine konsistente Erklärung für diese Beobachtung wäre eine Veränderung der Mikrostruktur, d.h. eine Verteilungsänderung des Lithiums zwischen den Kohlenstoffebenen bei anhaltender Verformung hin zu einer mechanisch geringfügig stabileren Konfiguration.

Aufgrund der in-situ CSM Dilatometermessungen kann ausgeschlossen werden, dass es zumindest vor der Li-Interkalation und nach der SEI Bildung zur signifikanten Exfolierung durch Solvationshülleninterkalation kam, was sonst eine gute Erklärung für eine Festigkeitsreduzierung liefern würde. Eine vereinzelt Solvationshülleninterkalation während der anhaltenden Lithiuminterkalation (und bei mechanischer Dehnung der SEI) kann nicht völlig ausgeschlossen werden, erscheint aufgrund der guten Übereinstimmung von gemessener und erwarteter Ausdehnung der Säulen aber als unwahrscheinlich.

Zusätzlich wurde in einer in-situ CSM Dilatometermessung auch das instabile Versagen einer Säule unter einer konstanten geringen Spannungsbeaufschlagung von  $\sigma \approx 50$  MPa beobachtet (Abbildung 4.24, blaue Kurve), was konsistent mit den in Mikrodruckversuchen gemessenen Festigkeiten ist.

Insgesamt liefert die Literatur leider keine Aussage zur Festigkeit der interkalierten Phasen, sodass eine Erklärung ohne die Kenntnis über das tatsächlich erzeugte Gefüge offen bleibt. Eine sinnvolle Erklärung würde ein Verlust der langreichweitigen kristallinen Ordnung im Gefüge der Säule liefern, wobei das Lithium teilweise ungeordnet im Kohlenstoffgerüst vorliegt. Denn auch die Ergebnisse an ungeordnetem Kohlenstoff zeigten eine signifikante Reduzierung der Härte nach der Lithiuminterkalation. Beispielsweise wurde von Zabel et al. für andere Graphit-Alkalimetall-Interkalationsverbindungen ( $AC_x$ , A=K, Cs, Rb) ebenfalls eine Reduzierung der elastischen Konstanten gemessen, wobei diese Verbindungen nicht in einer  $AC_{n \cdot 6}$ , sondern in einer  $AC_{n \cdot 8}$ -Stöchiometrie und damit in einer anderen Ordnung vorliegen [86, 87, 171]. Die sogenannte Stufenbildung mit Alkalimetallschichten zwischen den Kohlenstoffschichten wird auch für diese Verbindungen beobachtet. Auch vereinzelt exfolierte Bereiche können nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden. Die Festigkeitsreduzierung ist insgesamt für den Spezialfall hoher Laderaten als belastbar an-

zusehen.

#### 5.3.4. Bedeutung der Ergebnisse für den Einsatz von Graphitanoden in Lithiumionen Batterien

Die beobachtete Festigkeitsherabsenkung bei hoher Laderate kann unter Umständen von großer Bedeutung für den Einsatz von Graphitanoden sein. Bei Kontakt und Beschränkung mit und durch andere Kristalle (Aggregate), Partikel (Agglomerate), Stromsammler oder Separator entstehen mechanische Spannungen, welche bei einer Volumenzunahme von  $\approx 10\%$  und elastischen Konstanten von mehreren GPa bis mehreren 10 GPa deutlich über der gemessenen Festigkeit liegen.

In einer sehr einfachen Abschätzung für die lineare Kompression um  $\varepsilon = 3\% \approx \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0}$  eines porösen Kohlenstoff(schaum)s mit einer realistischen (und eher hoch gewählten) Porosität von 50% und einem elastischen Modul von 35 GPa ist nach der Gleichung von Gibson eine Spannung von ca. 250 MPa aufzuwenden [106]. Experimentell werden von Sethuraman et al. in (Komposit-) Graphitanoden bei einer geringen Laderate von  $\approx 0,03\text{ C}$  aber nur Spannungen im Bereich von 10 MPa berichtet [8]. Eine experimentelle Messung der auftretenden Spannungen bei höheren Laderaten ist nicht bekannt. Es ist nicht klar, ob diese Differenz der Spannungen aufgrund der geringen Festigkeit der Primärpartikel oder aufgrund der geometrischen Anordnung eines porösen Komposits mit nachgiebigem Bindermaterial zustande kommen und nicht überschritten werden. Die von Sethuraman et al. gemessenen Spannungen liegen in derselben Größenordnung wie die in dieser Arbeit festgestellten Festigkeiten. Weiterer Forschungsbedarf ist an dieser Stelle also durchaus vorhanden, wobei dieser Fragestellung innerhalb von GEENI durch das Projekt D10 nachgegangen wird.

Würde die geringe Festigkeit der Primärpartikel für die geringen Spannungen sorgen, käme es fortlaufend zur plastischen Verformung, was einen anhaltenden Neuaufbau der SEI oder den Verlust von aktiver Masse und damit den irreversiblen Verlust von Li bzw. Ladung zur Folge hätte. Tatsächlich wird eine solche Degradation experimentell bei der Zyklisierung von reinem Graphit auch so beobachtet.

Damit wäre es gelungen, eine völlig neue Verknüpfung von Zyklenstabilität und mechanischen Eigenschaften der Primärpartikel bzw. aktivem Material herzustellen. Der Einfluss der Laderate bleibt unbekannt, doch passt eine schlechtere Zyklisierbarkeit kommerzieller Anoden bei hohen Laderaten in das Bild einer mechanischen Degradation des Graphits.

## 5.4. Aluminium

Da das Material weniger intensiv untersucht wurde als beispielsweise Silizium, wird in den folgenden Abschnitten nur kurz auf die Validität der Ergebnisse eingegangen. Ein Vergleich der mechanischen Eigenschaften der lithiierten Phase mit der Literatur kann nicht erfolgen, da keine Literaturangaben bekannt sind. Zusätzlich wird kurz auf die Wachstumsmorphologie eingegangen.

### 5.4.1. Elastischer Modul und Härte aus Nanoindentierung

Für reines Aluminium wurde der Literaturwert des elastischen Moduls reproduziert, sodass noch einmal die Exaktheit der Methode bestätigt werden konnte [2, 106]. Nach der Lithiierung zeigten sowohl der elastische Modul als auch die Härte eine starke Reduzierung gegenüber reinem Aluminium. Beide Werte sind dabei geringer als für eine lineare Mischung der Werte von reinem Al und reinem Li zu erwarten. Ähnlich wie bei der Untersuchung von Silizium ist die hohe Standardabweichung durch eine raue Oberfläche zu erklären, was anhand der post-mortem Analyse angenommen werden kann. Die tatsächlich erzeugte Kristallstruktur, sowie das Gefüge sind nicht bekannt. Anhand des Literaturwissens ist anzunehmen, dass ein nano- bzw. teilkristallines LiAl-Gefüge gebildet wurde [102, 105].

Es ist kein Widerspruch zur Aussage der Pulverisierung von Liu et al. zu erkennen. In der REM Aufnahme der delithiierten Probe in Abbildung 4.31 sind Risse gut zu erkennen. Für quantitative Aussagen über das Bruchverhalten bei der Delithiierung wäre allerdings eine Messung von Bruchenergie und Bruchzähigkeit notwendig.

Der Einfluss der lithiierten nativen Oxidschicht und der SEI auf die Messung von elastischem Modul und Härte sind nicht zu quantifizieren. Da aber davon ausgegangen werden kann, dass beide Schichtdicken, wie auch im Fall des Siliziums, im mehrstelligen nm-Bereich liegen, ist eine signifikante Lastverteilung eher unwahrscheinlich [105].

Soweit bekannt, stellen diese Ergebnisse die erste erfolgreiche Messung von elastischem Modul und Härte bzw. Fließspannung von elektrochemisch lithiiertem Aluminium dar.

### 5.4.2. Gebildete Mikrostruktur und Wachstumsmorphologie der lithiierten Phase

Die post-mortem Analyse legt auch hier nahe eine heterogene Keimbildung zu vermuten. Da allerdings nur wenige Proben untersucht und keine Systematik wie bei-



spielsweise bei der Untersuchung von Silizium angewandt wurde, fällt eine belastbare Aussage schwer. Der mittlere Abstand der vermuteten Keime beträgt in etwa  $10\ \mu\text{m}$  und lässt eine Korrelation mit dem kristallinen Gefüge des reinen Al vermuten. Da es sich bevorzugt um punktförmige Orte auf der Oberfläche für die angenommene heterogene Keimbildung handelt, ist eine Wechselwirkung mit Punktdefekten nahe der Kristalloberfläche oder Versetzungen, welche die Oberfläche durchstoßen, naheliegend. Für eine quantitative Aussage ist allerdings eine experimentelle Untersuchung des Kristallgefüges vor und nach der Lithiierung notwendig, da Defektkonzentrationen nach der mechanischen Probenpräparation unbekannt sind.



## 6. Fazit

Die in dieser Arbeit neu entwickelte Methode konnte einen wichtigen Schritt zur Erweiterung des materialwissenschaftlichen Verständnisses von Lithiumionen Batterieelektrodenmaterialien beitragen. Sie ermöglichte die Untersuchung von teilweise völlig neuen Zusammenhängen zwischen elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften der Aktivmaterialien. Durch die Verwendung eines Nanoindenters war es möglich kleine Volumen bzw. Einkristalle auf der gleichen Längenskala, wie sie real in Batterien verwendet werden, mechanisch und bei zeitlicher Synchronisation der elektrochemischen Kontrolle zu untersuchen. Während der Entwicklungsphase bestätigte sich zudem die vielseitige Einsetzbarkeit dieser Methode an anderen Materialsystemen, wie der reversiblen Oxidation von nanoporösem Gold [172, 173] oder der Wasserstoffbeladung von Palladium [174].

Die mechanischen Eigenschaften der initial lithiierten Phasen von kristallinem Silizium konnten aufgrund der wohl kalibrierten Messmethode der Nanoindentierung bei quantitativer elektrochemischer Kontrolle exakt gemessen werden. Die Werte bestätigten den in der Literatur gefundenen Wertebereich und ließen eine Bewertung der Ergebnisse einzelner Studien zu. Lediglich die unerwartete Oberflächenrauigkeit der lithiierten Proben verhinderte eine präzisere Bestimmung. Exakte Werte bilden eine wichtige Grundlage für weiterführende Arbeiten, wie z.B. eine erfolgreiche Modellierung dieses Materialsystems. Die Diskussion hat gezeigt, dass die Verwendung der mechanischen Parameter aus ex-situ Untersuchungen oder mechanisch nicht exakt kalibrierten Methoden durch einige modellierende Studien nicht ideal war [10, 47].

Obwohl es kein formuliertes Ziel dieser Arbeit war, wurde, aufgrund des auffälligen Erscheinungsbildes und der unerwarteten Erzeugung einer Oberflächenrauigkeit, dem Mechanismus zur initialen Lithiierung von kristallinem Silizium nachgegangen. Gegenüber dem bestehenden Literaturwissen gelang eine erfolgreiche Erweiterung des Wissensstands. Für das Frühstadium der Lithiierung an (111)-Oberflächen wurde ein auf heterogener Keimbildung basierendes Modell vorgeschlagen.

Zusätzlich wurde ein Zwischenschritt der Amorphisierungsreaktion identifiziert, wie er bereits in der Literatur von Lee et al. vorgeschlagen wurden, aber bisher in kei-

ner bekannten Arbeit eindeutig gemessen werden konnte [42]. Dieser Reaktionsschritt wurde mit einer Festigkeitsabsenkung und einer Erhöhung des elastischen Moduls in Verbindung gebracht. Darüber hinaus wurden interessante Beobachtungen zum vereinzelten, aber einer Systematik folgenden und durch die Lithiierung verursachten, Auftreten von flachen amorphen Schichten (Kanälen) im kristallinen Silizium gemacht. Die Diskussion mit der verfügbaren Literatur ließ eine Korrelation des Auftretens dieser Schichten mit dem mechanischen Spannungszustand des Siliziums bei bzw. vor der Lithiierung zu.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die experimentelle Quantifizierung des Koppungseffekts zwischen elektrochemischem Potential und mechanischer Spannung von Lithium in kristallinem Silizium. Dieses Ziel wurde verfehlt. Als Ursache konnten der im Vorfeld unbekannt Einfluss der Präparation mit dem FIB und eine unerwartete Festigkeitsreduzierung im Frühstadium der Lithiierung identifiziert werden. Trotzdem konnten qualitative Hinweise für die Hemmung der Amorphisierungsreaktion von Silizium durch externe Druckspannungen gefunden werden, welche mit den im Vorfeld über das Modell von Larché und Cahn getroffenen Voraussagen zu vereinbaren sind. Die Fähigkeit der neu entwickelten Methode zur Quantifizierung dieses Koppungseffekts wurde an dem vom FIB amorphisierten Material dennoch demonstriert. Allerdings ist dieses Ergebnis nur von einer geringen Relevanz für kommerziell genutzte Aktivmaterialien.

Insgesamt ist die gelungene Verständniserweiterung zur Lithiierung und Amorphisierung von kristallinem Silizium von hoher Bedeutung. Unter Umständen wäre es beispielsweise denkbar durch eine gezielte Steuerung des Keimbildungsmechanismus die Amorphisierung zu unterdrücken oder zu optimieren und so eine Verbesserung der Energie- und Leistungsdichte, sowie der Zyklenstabilität zu erzielen. Weiterhin nicht vollständig verstanden verbleibt der mikrostrukturelle Übergang bei der gleichmäßigen langsamen Amorphisierung an kristallinen Siliziumoberflächen durch das Hinzufügen von Lithium.

Für das weit verbreitete Lithium-Graphit-System gelang aufgrund der zeitlichen Beschränkung der elektrochemischen Stabilität des Elektrolyten die erfolgreiche Untersuchung der Lithiuminterkalation von Graphit bei einer hohen Laderate. Zweifelsfrei wurde für diese Bedingungen eine Absenkung der Festigkeit festgestellt. Es wurde argumentiert, dass es sich um belastbare Ergebnisse von hoher Relevanz für die Anwendung handelt. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen elektrochemischer Untersuchungen zur Interkalation von Graphit bei vergleichbaren hohen Laderaten. Eine vergleichbare Messung der Festigkeit von interkaliertem Graphit ist aus der

Literatur bisher nicht bekannt. Die Ergebnisse zeigen keinen Widerspruch zu den vorhandenen Studien über die mechanischen Eigenschaften der thermodynamisch stabilen Phasen. Die weitreichenden Bedeutungen dieser Erkenntnisse für die Anwendung von Graphit in Batterieelektroden wurden erläutert. Als zentrale offene Frage wurde die unbekannte Mikrostruktur des erzeugten Gefüges herausgearbeitet. Eine langreichweitig geordnete (Ein-) Kristallstruktur wurde als unwahrscheinlich angenommen. In guter Übereinstimmung zeigte auch ungeordneter Kohlenstoff (Glassy Carbon) eine signifikante Verringerung der Festigkeit nach der Lithiuminterkalation. Die im Graphit erwarteten Phasenumwandlungen konnten für Teile des getesteten Volumens exakt in dem in der Literatur gegebenen Zellspannungsbereich nachvollzogen werden. Eine signifikante Solvationshülleninterkalation vor der Lithiuminterkalation konnte als naheliegende Erklärung für die Festigkeitsreduzierung ausgeschlossen werden. Eine Untersuchung des Kopplungseffektes zwischen elektrochemischem Potential und mechanischer Spannung wurde durch die massive Festigkeitsreduzierung des Graphits verhindert.

Aluminium zeigte das elektrochemisch erwartete Verhalten und die mechanischen Messungen zeigten auch bei diesem Material eine Absenkung von Härte und elastischem Modul. Andere Veröffentlichungen, welche ebenfalls elastischen Modul, Härte oder Fließspannung angeben, sind nicht bekannt, sodass kein Literaturvergleich stattfinden konnte.

Offene Fragen ergaben sich bei allen untersuchten Materialien über die tatsächlich erzeugten Mikrostrukturen der getesteten Volumina. Die Erweiterung der Methode um eine Möglichkeit zur lokalen Charakterisierung der Mikrostruktur wäre der nächste logische Schritt. Elektronenbasierte Methoden wären allerdings ungeeignet, da in jedem Fall die quantitative elektrochemische Kontrolle verloren ginge [134, 135]. Vielversprechend wären Abbildungs- und Beugungsmethoden mit Photonen. Beispielsweise existiert mit der in-situ Mikro-Beugung bereits eine mögliche Methode zur mikrostrukturellen Charakterisierung bei gleichzeitiger mechanischer Verformung in einem flüssigen Medium [175]. Auch andere Methoden unter der Verwendung von Synchrotronstrahlung wären vorstellbar. Einfachere optische Methoden mit sichtbarem Licht wären ebenfalls denkbar, denn unter anderem zeigt Graphit bei langreichweitiger kristalliner Ordnung einen Farbumschlag von blau über rot zu gelb beim subsequenten Erzeugen der interkalierten stabilen Phasen bei anhaltender Lithiuminterkalation [176].

Aber auch ohne aufwendige Erweiterungen zur in-situ mikrostrukturellen Charakterisierung lassen sich Verbesserungen der Methode erzielen. So wäre ein Wechsel der Atmosphäre in der Messkammer zu Argon oder ein Wechsel des Nanoindenterstandorts in einen Trockenraum, wie er bei der Batterieproduktion sowieso benötigt wird,

ein großer Vorteil, da die zeitliche Beschränkung des Messzeitraums wegfiel. Es ließen sich Experimente sehr viel näher am thermodynamischen Gleichgewicht durchführen und Einflüsse unbekannter Mikrostrukturen könnten minimiert werden.

Insgesamt erwies sich der neu entwickelte experimentelle Aufbau und die Methode als robust und vielseitig einsetzbar. Sie lieferte wichtige neue Erkenntnisse unter anwendungsnahen Bedingungen. Zu allen untersuchten Materialien konnten neue Erkenntnisse, aber auch neue Fragestellungen gewonnen werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] SCHWARZER, CHRISTOPH M.: *Die Physik setzt der Batterie Grenzen*. Onlineartikel <http://www.zeit.de/mobilitaet/2014-10/elektroauto-akku-wunderbatterie>, Oktober 2014. zuletzt geprüft: 11.05.2015, 14:25.
- [2] OLIVER, W. C. und G. M. PHARR: *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 7(6):1564–1583, Juni 1992.
- [3] UCHIC, M. D. und D. M. DIMIDUK: *A methodology to investigate size scale effects in crystalline plasticity using uniaxial compression testing*. Materials Science and Engineering: A, 400–401:268–278, Juli 2005.
- [4] VOLKERT, C. A. und E. T. LILLEODDEN: *Size effects in the deformation of sub-micron Au columns*. Philosophical Magazine, 86(33):5567–5579, 2006.
- [5] BREDE, THOMAS: *In-situ Untersuchung der mechanischen Eigenschaften einer Glassy-Carbon-Elektrode in einer Lithium-Ionen-Batterie in Abhängigkeit des Ladezustandes*. unveröffentlichte Bachelorarbeit, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen, 2014.
- [6] AMANIEU, HUGUES-YANIS, MOHAMMAD ARAMFARD, DANIELE ROSATO, LEONARDO BATISTA, UTE RABE und DORU C. LUPASCU: *Mechanical properties of commercial Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode under different States of Charge*. Acta Materialia, 89(0):153–162, Mai 2015.
- [7] AMANIEU, HUGUES-YANIS, DANIELE ROSATO, MARCO SEBASTIANI, FEDERICO MASSIMI und DORU C. LUPASCU: *Mechanical property measurements of heterogeneous materials by selective nanoindentation: Application to LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode*. Materials Science and Engineering: A, 593(0):92–102, Januar 2014.
- [8] SETHURAMAN, V.A., N. VAN WINKLE, D.P. ABRAHAM, A.F. BOWER und P.R. GUDURU: *Real-time stress measurements in lithium-ion battery negative-electrodes*. Journal of Power Sources, 206(0):334–342, Mai 2012.
- [9] MCDOWELL, MATTHEW T., ILL RYU, SEOK WOO LEE, CHONGMIN WANG, WILLIAM D. NIX und YI CUI: *Studying the Kinetics of Crystalline Silicon Nanoparticle Lithiation with In Situ Transmission Electron Microscopy*. Advanced Materials, 24(45):6034–6041, November 2012.
- [10] ZHAO, KEJIE, MATT PHARR, QIANG WAN, WEI L. WANG, EFTHIMIOS KAXIRAS, JOOST J. VLASSAK und ZHIGANG SUO: *Concurrent Reaction and Plasticity*

- during Initial Lithiation of Crystalline Silicon in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(3):A238–A243, Januar 2012.
- [11] HAMANN, CARL H. und WOLF VIELSTICH: *Elektrochemie*. Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [12] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer, 3rd edition Auflage, 2007.
- [13] TABOR, D.: *The hardness of solids*. *Review of Physics in Technology*, 1(3):145, 1970.
- [14] MCSKIMIN, H. J. und P. ANDREATCH: *Elastic Moduli of Silicon vs Hydrostatic Pressure at 25.0°C and -195.8°C*. *Journal of Applied Physics*, 35(7):2161–2165, 1964.
- [15] KUSHIMA, AKIHIRO, JIAN YU HUANG und JU LI: *Quantitative Fracture Strength and Plasticity Measurements of Lithiated Silicon Nanowires by In Situ TEM Tensile Experiments*. *ACS Nano*, 6(11):9425–9432, Oktober 2012.
- [16] BOLES, STEVEN T., ANDREAS SEDLMAYR, OLIVER KRAFT und REINER MÖNING: *In situ cycling and mechanical testing of silicon nanowire anodes for lithium-ion battery applications*. *Applied Physics Letters*, 100(24):243901, 2012.
- [17] FOLLSTAEDT, D.M., J.A. KNAPP und S.M. MYERS: *Mechanical properties of ion-implanted amorphous silicon*. *Journal of Materials Research*, 19(01):338–346 M3 – 10.1557/jmr.2004.19.1.338, 2004.
- [18] OKAMOTO, H.: *Li-Si (Lithium-Silicon)*. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 30(1):118–119, 2009.
- [19] WEN, C. JOHN und ROBERT A. HUGGINS: *Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system*. *Journal of Solid State Chemistry*, 37(3):271–278, Mai 1981.
- [20] MCDOWELL, MATTHEW T., SEOK WOO LEE, WILLIAM D. NIX und YI CUI: *25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries*. *Advanced Materials*, 25(36):4966–4985, September 2013.
- [21] LI, JING und J. R. DAHN: *An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si*. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(3):A156–A161, 2007.
- [22] KEY, BARIS, RANGEET BHATTACHARYYA, MATHIEU MORCRETTE, VINCENT SEZNÉC, JEAN-MARIE TARASCON und CLARE P. GREY: *Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries*. *Journal of the American Chemical Society*, 131(26):9239–9249, 2009. PMID: 19298062.



- [23] OBROVAC, M. N. und LEIF CHRISTENSEN: *Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(5):A93–A96, 2004.
- [24] LIMTHONGKUL, PIMPA, YOUNG-IL JANG, NANCY J. DUDNEY und YET-MING CHIANG: *Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage*. *Acta Materialia*, 51(4):1103–1113, Februar 2003.
- [25] CHEVRIER, V. L., H. M. DAHN und J. R. DAHN: *Activation Energies of Crystallization Events in Electrochemically Lithiated Silicon*. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(11):A1207–A1213, 2011.
- [26] LIU, XIAO HUA, LI ZHONG, SHAN HUANG, SCOTT X. MAO, TING ZHU und JIAN YU HUANG: *Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation*. *ACS Nano*, 6(2):1522–1531, Januar 2012.
- [27] LIU, XIAO HUA, JIANG WEI WANG, SHAN HUANG, FEIFEI FAN, XU HUANG, YANG LIU, SERGIY KRYLYUK, JINKYOUNG YOO, SHADI A. DAYEH, ALBERT V. DAVYDOV, SCOTT X. MAO, S. TOM PICRAUX, SULIN ZHANG, JU LI, TING ZHU und JIAN YU HUANG: *In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon*. *Nature Nanotechnology*, 7(11):749–756, November 2012.
- [28] SETHURAMAN, V. A., V. SRINIVASAN, A. F. BOWER und P. R. GUDURU: *In Situ Measurements of Stress-Potential Coupling in Lithiated Silicon*. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(11):A1253–A1261, Januar 2010.
- [29] SETHURAMAN, V.A., M.J. CHON, M. SHIMSHAK, N. VAN WINKLE und P.R. GUDURU: *In situ measurement of biaxial modulus of Si anode for Li-ion batteries*. *Electrochemistry Communications*, 12(11):1614–1617, November 2010.
- [30] SETHURAMAN, VIJAY A., MICHAEL J. CHON, MAXWELL SHIMSHAK, VENKAT SRINIVASAN und PRADEEP R. GUDURU: *In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation*. *Journal of Power Sources*, 195(15):5062–5066, August 2010.
- [31] PHARR, MATT, ZHIGANG SUO und JOOST J. VLASSAK: *Measurements of the Fracture Energy of Lithiated Silicon Electrodes of Li-Ion Batteries*. *Nano Letters*, 13(11):5570–5577, 2013.
- [32] BEAULIEU, L. Y., T. D. HATCHARD, A. BONAKDARPOUR, M. D. FLEISCHAUER und J. R. DAHN: *Reaction of Li with Alloy Thin Films Studied by In Situ AFM*. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(11):A1457–A1464, November 2003.
- [33] POLLAK, ELAD, GREGORY SALITRA, VALENTINA BARANCHUGOV und DORON AURBACH: *In Situ Conductivity, Impedance Spectroscopy, and Ex Situ Raman Spectra of Amorphous Silicon during the Insertion/Extraction of Lithium*. *J. Phys. Chem. C*, 111(30):11437–11444, Juli 2007.

- [34] WANG, JIANG WEI, YU HE, FEIFEI FAN, XIAO HUA LIU, SHUMAN XIA, YANG LIU, C. THOMAS HARRIS, HONG LI, JIAN YU HUANG, SCOTT X. MAO und TING ZHU: *Two-Phase Electrochemical Lithiation in Amorphous Silicon*. Nano Letters, 13(2):709–715, 2013.
- [35] MCDOWELL, MATTHEW T., SEOK WOO LEE, JUSTIN T. HARRIS, BRIAN A. KORGEL, CHONGMIN WANG, WILLIAM D. NIX und YI CUI: *In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres*. Nano Letters, 13(2):758–764, Januar 2013.
- [36] WANG, LIHUA, ZE ZHANG und XIAODONG HAN: *In situ experimental mechanics of nanomaterials at the atomic scale*. NPG Asia Materials, 5(2):e40, 2013.
- [37] ZHANG, YUEFEI, YUJIE LI, ZHENYU WANG und KEJIE ZHAO: *Lithiation of SiO<sub>2</sub> in Li-Ion Batteries: In Situ Transmission Electron Microscopy Experiments and Theoretical Studies*. Nano Lett., 14(12):7161–7170, Dezember 2014.
- [38] SAINT, J., M. MORCRETTE, D. LARCHER, L. LAFFONT, S. BEATTIE, J.-P. PÉRÈS, D. TALAGA, M. COUZI und J.-M. TARASCON: *Towards a Fundamental Understanding of the Improved Electrochemical Performance of Silicon-Carbon Composites*. Adv. Funct. Mater., 17(11):1765–1774, Juli 2007.
- [39] ZHANG, T., J. GAO, H.P. ZHANG, L.C. YANG, Y.P. WU und H.Q. WU: *Preparation and electrochemical properties of core-shell Si/SiO nanocomposite as anode material for lithium ion batteries*. Electrochemistry Communications, 9(5):886–890, Mai 2007.
- [40] HU, YONG-SHENG, REZAN DEMIR-CAKAN, MARIA-MAGDALENA TITIRICI, JENS-OLIVER MÖLLER, ROBERT SCHLÄGL, MARKUS ANTONIETTI und JOACHIM MAIER: *Superior Storage Performance of a Si@SiO<sub>x</sub>/C Nanocomposite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries*. Angewandte Chemie International Edition, 47(9):1645–1649, Februar 2008.
- [41] XUN, S., X. SONG, L. WANG, M. E. GRASS, Z. LIU, V. S. BATTAGLIA und G. LIU: *The Effects of Native Oxide Surface Layer on the Electrochemical Performance of Si Nanoparticle-Based Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 158(12):A1260–A1266, 2011.
- [42] LEE, SEOK WOO, MATTHEW T. MCDOWELL, JANG WOOK CHOI und YI CUI: *Anomalous Shape Changes of Silicon Nanopillars by Electrochemical Lithiation*. Nano Letters, 11(7):3034–3039, Juni 2011.
- [43] WAN, WENHUI, QIANFAN ZHANG, YI CUI und ENGE WANG: *First principles study of lithium insertion in bulk silicon*. Journal of Physics: Condensed Matter, 22(41):415501–, 2010.
- [44] HUANG, JINMEI, ZHIQIANG WANG, XIN GONG, MUSHENG WU, GANG LIU, XUELING LEI, JIANXIONG LIANG, HANBIAO CAO, FENJIN TANG, MINSHENG LEI, BO XU und CHUNYING OUYANG: *Vacancy assisted Li intercalation in cry-*

- stalline Si as anode materials for lithium ion batteries.* Int. J. Electrochem. Sci., 8:5643–5649, 2013.
- [45] TRITSARIS, GEORGIOS A., KEJIE ZHAO, ONYEKWELU U. OKEKE und EFTHIMIOS KAXIRAS: *Diffusion of Lithium in Bulk Amorphous Silicon: A Theoretical Study.* J. Phys. Chem. C, 116(42):22212–22216, Oktober 2012.
- [46] GOLDMAN, JASON L., BRANDON R. LONG, ANDREW A. GEWIRTH und RALPH G. NUZZO: *Strain Anisotropies and Self-Limiting Capacities in Single-Crystalline 3D Silicon Microstructures: Models for High Energy Density Lithium-Ion Battery Anodes.* Advanced Functional Materials, 21(13):2412–2422, Juli 2011.
- [47] PHARR, MATT, KEJIE ZHAO, XINWEI WANG, ZHIGANG SUO und JOOST J. VLASSAK: *Kinetics of Initial Lithiation of Crystalline Silicon Electrodes of Lithium-Ion Batteries.* Nano Letters, 12(9):5039–5047, August 2012.
- [48] ROHRER, JOCHEN, ASHKAN MORADABADI, KARSTEN ALBE und PAYAM KAGHAZCHI: *On the origin of anisotropic lithiation of silicon.* Journal of Power Sources, 293(0):221–227, Oktober 2015.
- [49] BEAULIEU, L. Y., K. W. EBERMAN, R. L. TURNER, L. J. KRAUSE und J. R. DAHN: *Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys.* Electrochemical and Solid-State Letters, 4(9):A137–A140, September 2001.
- [50] LIU, XIAO HUA, YANG LIU, AKIHIRO KUSHIMA, SULIN ZHANG, TING ZHU, JU LI und JIAN YU HUANG: *In Situ TEM Experiments of Electrochemical Lithiation and Delithiation of Individual Nanostructures.* Advanced Energy Materials, 2(7):722–741, Juli 2012.
- [51] ASHCROFT, NEIL W. und DAVID N. MERMIN: *Festkörperphysik.* Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2005.
- [52] RUGE, INGOLF: *Halbleiter-Technologie (Halbleiter-Elektronik).* Springer; Auflage: 3., völlig Neubearb. und erw. Aufl., 1991.
- [53] LATTO, MATTHEW NEIL: *The Electrochemistry of Diamond.* Dissertation, University of Bristol, 2001.
- [54] GERISCHER, H.: *The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry.* Electrochimica Acta, 35(11-12):1677–1699, November 1990.
- [55] ZHAO, KEJIE, GEORGIOS A. TRITSARIS, MATT PHARR, WEI L. WANG, ONYEKWELU OKEKE, ZHIGANG SUO, JOOST J. VLASSAK und EFTHIMIOS KAXIRAS: *Reactive Flow in Silicon Electrodes Assisted by the Insertion of Lithium.* Nano Letters, 12(8):4397–4403, 2012.
- [56] GRILLO, S E, M DUCARROIR, M NADAL, E TOURNIE und J-P FAURIE: *Nanoindentation of Si, GaP, GaAs and ZnSe single crystals.* Journal of Physics D: Applied Physics, 36(1):L5–, 2003.

- [57] HERTZBERG, BENJAMIN, JIM BENSON und GLEB YUSHIN: *Ex-situ depth-sensing indentation measurements of electrochemically produced Si-Li alloy films*. Electrochemistry Communications, 13(8):818–821, August 2011.
- [58] BALLARINI, R., R. L. MULLEN, Y. YIN, H. KAHN, S. STEMMER und A. H. HEUER: *The Fracture Toughness of Polysilicon Microdevices: A First Report*. Journal of Materials Research, 12(04):915–922, 1997.
- [59] SHENOY, V.B., P. JOHARI und Y. QI: *Elastic softening of amorphous and crystalline Li-Si Phases with increasing Li concentration: A first-principles study*. Journal of Power Sources, 195(19):6825–6830, Oktober 2010.
- [60] ZHAO, KEJIE, WEI L. WANG, JOHN GREGOIRE, MATT PHARR, ZHIGANG SUO, JOOST J. VLASSAK und EFTHIMIOS KAXIRAS: *Lithium-Assisted Plastic Deformation of Silicon Electrodes in Lithium-Ion Batteries: A First-Principles Theoretical Study*. Nano Letters, 11(7):2962–2967, Juni 2011.
- [61] CHON, M. J., V. A. SETHURAMAN, A. MCCORMICK, V. SRINIVASAN und P. R. GUDURU: *Real-Time Measurement of Stress and Damage Evolution during Initial Lithiation of Crystalline Silicon*. Physical Review Letters, 107(4):045503, Juli 2011.
- [62] BERLA, LUCAS A., SEOK WOO LEE, YI CUI und WILLIAM D. NIX: *Mechanical behavior of electrochemically lithiated silicon*. Journal of Power Sources, 273(0):41–51, Januar 2015.
- [63] BOLES, STEVEN T., CARL V. THOMPSON, OLIVER KRAFT und REINER MÖNIG: *In situ tensile and creep testing of lithiated silicon nanowires*. Applied Physics Letters, 103(26):263906, 2013.
- [64] KNORR, I., N.M. CORDERO, E.T. LILLEODDEN und C.A. VOLKERT: *Mechanical behavior of nanoscale Cu/PdSi multilayers*. Acta Materialia, 61(13):4984–4995, 2013.
- [65] LIU, XIAO HUA, FEIFEI FAN, HUI YANG, SULIN ZHANG, JIAN YU HUANG und TING ZHU: *Self-Limiting Lithiation in Silicon Nanowires*. ACS Nano, 7(2):1495–1503, Dezember 2012.
- [66] LEE, SEOK WOO, LUCAS A. BERLA, MATTHEW T. MCDOWELL, WILLIAM D. NIX und YI CUI: *Reaction Front Evolution during Electrochemical Lithiation of Crystalline Silicon Nanopillars*. Isr. J. Chem., 52(11-12):1118–1123, Dezember 2012.
- [67] LARCHÉ, F., F und J.W CAHN: *A linear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress*. Acta Metallurgica, 21(8):1051–1063, August 1973.
- [68] LARCHÉ, FRANCIS und JOHN W. CAHN: *A nonlinear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress*. Acta Metallurgica, 26(1):53–60, Januar 1978.

- [69] LARCHÉ, F.C. und J.W. CAHN: *Overview no. 41 The interactions of composition and stress in crystalline solids*. Acta Metallurgica, 33(3):331–357, März 1985.
- [70] ZHAO, KEJIE, MATT PHARR, SHENGQIANG CAI, JOOST J. VLASSAK und ZHIGANG SUO: *Large Plastic Deformation in High-Capacity Lithium-Ion Batteries Caused by Charge and Discharge*. Journal of the American Ceramic Society, 94:s226–s235, 2011.
- [71] BRASSART, LAURENCE und ZHIGANG SUO: *Reactive flow in solids*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 61(1):61–77, Januar 2013.
- [72] WINTER, MARTIN, JÜRGEN O. BESENHARD, MICHAEL E. SPAHR und PETR NOVAK: *Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*. Advanced Materials, 10(10):725–763, Juli 1998.
- [73] DAHN, J. R.: *Phase diagram of  $\text{Li}_x\text{C}_6$* . Physical Review B, 44(17):9170–9177, November 1991.
- [74] QI, YUE, HAIBO GUO, LOUIS G. HECTOR und ADAM TIMMONS: *Threefold Increase in the Youngs Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation*. Journal of The Electrochemical Society, 157(5):A558–A566, Mai 2010.
- [75] OKAMOTO, H.: *The C-Li (Carbon-Lithium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 10(1):69–72–, 1989.
- [76] BINDRA, CHETNA, VERA A. NALIMOVA, DMITRY E. SKLOVSKY, WILLIAM A. KAMITAKAHARA und JOHN E. FISCHER: *Statics and dynamics of interlayer interactions in the dense high-pressure graphite compound  $\text{LiC}_2$* . Physical Review B, 57(9):5182–5190, März 1998.
- [77] DIVINCENZO, D. P., C. D. FUERST und J. E. FISCHER: *( $P, T$ ) phase boundary in Li-intercalated graphite: Theory and experiment*. Physical Review B, 29(2):1115–1117, Januar 1984.
- [78] HESS, MICHAEL und PETR NOVAK: *Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta, 106(0):149–158, September 2013.
- [79] PERSSON, KRISTIN, VIJAY A. SETHURAMAN, LAURENCE J. HARDWICK, YOYO HINUMA, YING SHIRLEY MENG, ANTON VAN DER VEN, VENKAT SRINIVASAN, ROBERT KOSTECKI und GERBRAND CEDER: *Lithium Diffusion in Graphitic Carbon*. J. Phys. Chem. Lett., 1(8):1176–1180, März 2010.
- [80] KGANYAGO, K. R. und P. E. NGOEPE: *Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite  $\text{LiC}_6$* . Physical Review B, 68(20):205111–, November 2003.

- [81] ZHOU, PING und JOHN E. FISCHER: *Interlayer interactions in LiC<sub>6</sub>: Compressibility and thermal expansion*. Physical Review B, 53(19):12643–12646, Mai 1996.
- [82] WINTER, MARTIN, GERHARD H. WRODNIGG, JÜRGEN O. BESENHARD, WERNER BIBERACHER und PETR NOVAK: *Dilatometric Investigations of Graphite Electrodes in Nonaqueous Lithium Battery Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 147(7):2427–2431, Juli 2000.
- [83] JEONG, SOON-KI, MINORU INABA, RYO MOGI, YASUTOSHI IRIYAMA, TAKESHI ABE und ZEMPACHI OGUMI: *Surface Film Formation on a Graphite Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries: Atomic Force Microscopy Study on the Effects of Film-Forming Additives in Propylene Carbonate Solutions*. Langmuir, 17(26):8281–8286, November 2001.
- [84] YOSHIO, MASAKI, HONGYU WANG, KENJI FUKUDA, YOICHIRO HARA und YOSHIO ADACHI: *Effect of Carbon Coating on Electrochemical Performance of Treated Natural Graphite as Lithium-Ion Battery Anode Material*. Journal of The Electrochemical Society, 147(4):1245–1250, April 2000.
- [85] KAMITAKAHARA, W.A.: *Dynamics of li-carbon and carbon solids*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 57(68):671–676, Juni 1996.
- [86] ZABEL, H., A. MAGERL und J. J. RUSH: *Phonons in LiC<sub>6</sub>*. Physical Review B, 27(6):3930–3933, März 1983.
- [87] ZABEL, H., W. A. KAMITAKAHARA und R. M. NICKLOW: *Neutron scattering investigation of layer-bending modes in alkali-metal-graphite intercalation compounds*. Physical Review B, 26(10):5919–5926, November 1982.
- [88] ZABEL, H. und A. MAGERL: *Inelastic neutron measurement of phonons in graphite-alkali intercalation compounds*. Physical Review B, 25(4):2463–2471, Februar 1982.
- [89] BLAKSLEE, O. L., D. G. PROCTOR, E. J. SELDIN, G. B. SPENCE und T. WENG: *Elastic Constants of Compression Annealed Pyrolytic Graphite*. Journal of Applied Physics, 41(8):3373–3382, 1970.
- [90] SELDIN, E. J. und C. W. NEZBEDA: *Elastic Constants and Electron Microscope-Observations of Neutron-Irradiated Compression-Annealed Pyrolytic and Single-Crystal Graphite*. Journal of Applied Physics, 41(8):3389–3400, 1970.
- [91] WOO, K. C., W. A. KAMITAKAHARA, D. P. DIVINCENZO, D. S. ROBINSON, H. MERTWOY, J. W. MILLIKEN und J. E. FISCHER: *Effect of In-Plane Density on the Structural and Elastic Properties of Graphite Intercalation Compounds*. Physical Review Letters, 50(3):182–185, Januar 1983.
- [92] BILLAUD, D., F.X. HENRY, M. LELAURAIN und P. WILLMANN: *Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 57(6):775–781, Juni 1996.

- [93] GUERARD, D. und A. HEROLD: *Intercalation of lithium into graphite and other carbons*. Carbon, 13(4):337–345, August 1975.
- [94] MAGERL, A., H. ZABEL und J.J. RUSH: *Phonons in LiC<sub>6</sub> and in heavy alkali metal-graphite intercalation compounds*. Synthetic Metals, 7(3-4):339–345, Dezember 1983.
- [95] TELLING, ROB H. und MALCOLM I. HEGGIE: *Stacking fault and dislocation glide on the basal plane of graphite*. Philosophical Magazine Letters, 83(7):411–421, Juli 2003.
- [96] ROBERTSON, J.: *Properties of diamond-like carbon*. Surface and Coatings Technology, 50(3):185–203, Februar 1992.
- [97] HARRIS, P. J. F.: *Fullerene-related structure of commercial glassy carbons*. Philosophical Magazine, 84(29):3159–3167, Oktober 2004.
- [98] WAKIHARA, MASATAKA: *Recent developments in lithium ion batteries*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 33(4):109–134, Juni 2001.
- [99] ZHAO, J.X., R.C. BRADT und P.L. WALKER JR.: *The fracture toughness of glassy carbons at elevated temperatures*. Carbon, 23(1):15–18, 1985.
- [100] HAWTHORNE, H.M.: *The microindentation hardness behaviour of carbon filaments, glassy carbons, and pyrolytic graphites*. Carbon, 13(3):215–223, Juni 1975.
- [101] ZHENG, HONGHE, QUNTING QU, LI ZHANG, GAO LIU und VINCENT S. BATTAGLIA: *Hard carbon: a promising lithium-ion battery anode for high temperature applications with ionic electrolyte*. RSC Advances, 2(11):4904–4912, 2012.
- [102] HAMON, Y., T. BROUSSE, F. JOUSSE, P. TOPART, P. BUVAT und D.M. SCHLEICH: *Aluminum negative electrode in lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 97–98(0):185–187, Juli 2001.
- [103] WINTER, MARTIN und JUERGEN O. BESENHARD: *Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites*. Electrochimica Acta, 45(1-2):31–50, September 1999.
- [104] FAUTEUX, D. und R. KOKSBANG: *Rechargeable lithium battery anodes: alternatives to metallic lithium*. Journal of Applied Electrochemistry, 23(1):1–10–, 1993.
- [105] LIU, YANG, NICHOLAS S. HUDAK, DALE L. HUBER, STEVEN J. LIMMER, JOHN P. SULLIVAN und JIAN YU HUANG: *In Situ Transmission Electron Microscopy Observation of Pulverization of Aluminum Nanowires and Evolution of the Thin Surface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layers during Lithiation–Delithiation Cycles*. Nano Letters, 11(10):4188–4194, 2011.
- [106] LORNA J. GIBSON, MICHAEL F. ASHBY: *Cellular Solids: Structure and Properties - Second edition*. Cambridge Univ Press, 1997.

- [107] KOESTER, WERNER und H. FRANZ: *Poisson's ratio for metals and alloys*. Metallurgical Reviews, 6(1):1–56, Januar 1961.
- [108] VALLIN, J., M. MONGY, K. SALAMA und O. BECKMAN: *Elastic Constants of Aluminum*. Journal of Applied Physics, 35(6):1825–1826, 1964.
- [109] OKAMOTO, H.: *Al-Li (Aluminum-Lithium)*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 33(6):500–501–, 2012.
- [110] AURBACH, DORON, YOSEF TALYOSEF, BORIS MARKOVSKY, ELENA MARKEVICH, ELLA ZINIGRAD, LIRAZ ASRAF, JOSEPH S. GNANARAJ und HYEONG-JIN KIM: *Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review*. Electrochimica Acta, 50(2):247–254, November 2004.
- [111] AURBACH, D, B MARKOVSKY, I WEISSMAN, E LEVI und Y EIN-ELI: *On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries*. Electrochimica Acta, 45(1–2):67–86, September 1999.
- [112] GOODENOUGH, JOHN B. und YOUNGSIK KIM: *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. Chemistry of Materials, 22(3):587–603, August 2009.
- [113] FONG, ROSAMARIA, ULRICH VON SACKEN und J. R. DAHN: *Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 137(7):2009–2013, Juli 1990.
- [114] SHANG, SHUN-LI, LOUIS G. HECTOR JR., SIQI SHI, YUE QI, YI WANG und ZI-KIU LIU: *Lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of monoclinic  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  from density functional theory*. Acta Materialia, 60(13-14):5204–5216, August 2012.
- [115] MARKOWITZ, M. M. und D. A. BORYTA: *Lithium Metal-Gas Reactions*. Journal of Chemical & Engineering Data, 7(4):586–591, 1962.
- [116] WUTTKE, TIMO: *TEM in-situ Lithiierung von Silicium*. unveröffentlichte Masterarbeit, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen, 2012.
- [117] SACCI, ROBERT L., LANCE W. GILL, EDWARD W. HAGAMAN und NANCY J. DUDNEY: *Operando NMR and XRD study of chemically synthesized  $\text{LiC}_x$  oxidation in a dry room environment*. Journal of Power Sources, 287(0):253–260, August 2015.
- [118] TECHNOLOGIES, AGILENT: *G200 Users Guide*. Agilent Technologies, Oktober 2009.
- [119] HAY, J., P. AGEE und E. HERBERT: *Continuous Stiffness Measurement during instrumented indentation testing*. Experimental Techniques, 34(3):86–94, may/jun 2010.



- [120] BARNOUSH, A. und H. VEHOFF: *Electrochemical nanoindentation: A new approach to probe hydrogen/deformation interaction*. Scripta Materialia, 55(2):195–198, Juli 2006.
- [121] BARNOUSH, A., C. BIES und H. VEHOFF: *In situ electrochemical nanoindentation of FeAl (100) single crystal: Hydrogen effect on dislocation nucleation*. Journal of Materials Research, 24(3):1105–1113, März 2009.
- [122] BARNOUSH, AFROOZ und HORST VEHOFF: *Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation*. Acta Materialia, 58(16):5274–5285, 2010.
- [123] BARNOUSH, AFROOZ, MASOUD ASGARI und ROY JOHNSEN: *Resolving the hydrogen effect on dislocation nucleation and mobility by electrochemical nanoindentation*. Scripta Materialia, 66(6):414–417, 2012.
- [124] VOLKERT, C. A. und A. M. MINOR: *Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining*. MRS Bulletin, 32(5):389–399, Mai 2007.
- [125] DIEKMEYER, LUKAS: *Mikrostrukturuntersuchung von lithiiertem Silicium*. unveröffentlichte Bachelorarbeit, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen, 2014.
- [126] SNEDDON, I. N.: *The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*. International Journal of Engineering Science, 3(1):47–57, Mai 1965.
- [127] HAY, J.: *Introduction to instrumented indentation testing*. Experimental Techniques, 33(6):66–72, nov/dec 2009.
- [128] CHAN, CANDACE K., HAILIN PENG, GAO LIU, KEVIN MCILWRATH, XIAO FENG ZHANG, ROBERT A. HUGGINS und YI CUI: *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*. Nature Nanotechnology, 3(1):31–35, Januar 2008.
- [129] GE, D., A. M. MINOR, E. A. STACH und J. W. MORRIS: *Size effects in the nanoindentation of silicon at ambient temperature*. Philosophical Magazine, 86(25–26):4069–4080, September 2006.
- [130] KURODA, M.: *Higher-order gradient effects in micropillar compression*. Acta Materialia, 61(7):2283–2297, April 2013.
- [131] SCHWAIGER, RUTH, MATTHIAS WEBER, BENEDIKT MOSER, PETER GUMBSCH und OLIVER KRAFT: *Mechanical assessment of ultrafine-grained nickel by microcompression experiment and finite element simulation*. Journal of Materials Research, 27(01):266–277, 2012.
- [132] BÜCHSENSCHÜTZ-GÖBELER, M.: *Einfluss der Oberflächenstruktur und der Korngrenzen auf die Verformung nanoskaliger Cu-Proben*. unveröffentlichte Diplomarbeit, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen, August 2010.

- [133] BHATTACHARYA, SANDEEP, A. REZA RIAHI und AHMET T. ALPAS: *In-situ observations of lithiation/de-lithiation induced graphite damage during electrochemical cycling*. Scripta Materialia, 64(2):165–168, Januar 2011.
- [134] JIANG, NAN: *On the in situ study of Li ion transport in transmission electron microscope*. Journal of Materials Research, 30(03):424–428 M3 – 10.1557/jmr.2014.355, 2015.
- [135] MILDNER, STEPHANIE, MARCO BELEGGIA, DANIEL MIERWALDT, THOMAS W. HANSEN, JAKOB B. WAGNER, SADEGH YAZDI, TAKESHI KASAMA, JIM CISTON, YIMEI ZHU und CHRISTIAN JOOSS: *Environmental TEM Study of Electron Beam Induced Electrochemistry of Pr<sub>0.64</sub>Ca<sub>0.36</sub>MnO<sub>3</sub> Catalysts for Oxygen Evolution*. The Journal of Physical Chemistry C, 119(10):5301–5310, 2015.
- [136] NIJDAM, A.J, J.G.E GARDENIERS, C GUI und M ELWENSPÖEK: *Etching pits and dislocations in Si111*. Sensors and Actuators A: Physical, 86(3):238–247, November 2000.
- [137] SHAH, ISMAIL A., BENJAMIN M.A. VAN DER WOLF, WILLEM J.P. VAN ENCKEVORT und ELIAS VLIEG: *Wet chemical etching of silicon 111: Etch pit analysis by the Lichtfigur method*. Journal of Crystal Growth, 311(5):1371–1377, Februar 2009.
- [138] GOTTSTEIN, GÜNTER: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*. Springer-Verlag, 2014.
- [139] CRANSTON, EMILY D., MOHAMED EITA, ERIK JOHANSSON, JULIA NETRVAL, MICHAELA SALAJKOVA, HANS ARWIN und LARS WAGBERG: *Determination of Youngs Modulus for Nanofibrillated Cellulose Multilayer Thin Films Using Buckling Mechanics*. Biomacromolecules, 12(4):961–969, 2011. PMID: 21395236.
- [140] SROLOVITZ, D.J.: *On the stability of surfaces of stressed solids*. Acta Metallurgica, 37(2):621–625, Februar 1989.
- [141] SCHLENKRICH, SUSANNE: *Spannungsinduzierte Wellenbildung in laserdeponierten Polymer/Metall-Systemen*. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 2014.
- [142] FALSTER, R und V.V VORONKOV: *The engineering of intrinsic point defects in silicon wafers and crystals*. Materials Science and Engineering: B, 73(1-3):87–94, April 2000.
- [143] VORONKOV, V.V. und R. FALSTER: *Grown-in microdefects, residual vacancies and oxygen precipitation bands in Czochralski silicon*. Journal of Crystal Growth, 204(4):462–474, August 1999.
- [144] HUTH, STEFFEN: *Durchbruchverhalten von Gateoxiden: Einfluss eingewachsener Defekte und metallischer Verunreinigungen*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002.

- [145] HULL, ROBERT (Herausgeber): *Properties of crystalline silicon*. INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 1999.
- [146] ZIMMERMANN, H., U. GOESELE, M. SEILENTHAL und P. EICHINGER: *Vacancy concentration wafer mapping in silicon*. Journal of Crystal Growth, 129(3-4):582–592, April 1993.
- [147] ZIMMERMANN, H.: *Accurate measurement of the vacancy equilibrium concentration in silicon*. Applied Physics Letters, 59(24):3133–3135, 1991.
- [148] BAKOVETS, V. V.: *Vacancy Equilibrium Concentration on (111), (100) and (110) Planes of Silicon Crystal Surface in Gibbs Adsorption Model*. physica status solidi (b), 205(2):507–509, Februar 1998.
- [149] JACOB, M., P. PICHLER, H. RYSEL und R. FALSTER: *Determination of vacancy concentrations in the bulk of silicon wafers by platinum diffusion experiments*. Journal of Applied Physics, 82(1):182–191, 1997.
- [150] VORONKOV, V. V. und R. FALSTER: *Intrinsic Point Defects and Impurities in Silicon Crystal Growth*. Journal of The Electrochemical Society, 149(3):G167–G174, März 2002.
- [151] YU, XUEGONG, DEREN YANG, XIANGYANG MA, YEJUN SHEN, DAXI TIAN, LIBEN LI und DUANLIN QUE: *Oxidation-induced stacking faults and related grown-in oxygen precipitates in nitrogen-doped Czochralski silicon*. Semiconductor Science and Technology, 18(4):393–, 2003.
- [152] SINNO, T, E DORNBERGER, W VON AMMON, R.A BROWN und F DUPRET: *Defect engineering of Czochralski single-crystal silicon*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 28(5-6):149–198, Juli 2000.
- [153] TAN, T.Y. und U. GÖSELE: *Point defects, diffusion processes, and swirl defect formation in silicon*. Applied Physics A: Solids and Surfaces, 37(1):1–17–, 1985.
- [154] TANG, MEIJIE, L. COLOMBO, JING ZHU und T. DIAZ DE LA RUBIA: *Intrinsic point defects in crystalline silicon: Tight-binding molecular dynamics studies of self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes*. Phys. Rev. B, 55:14279–14289, Jun 1997.
- [155] THURBER, W. R., R. L. MATTIS, Y. M. LIU und J. J. FILLIBEN: *Resistivity-Dopant Density Relationship for Phosphorus-Doped Silicon*. Journal of The Electrochemical Society, 127(8):1807–1812, August 1980.
- [156] KANG, CHAN SOON, SEOUNG-BUM SON, JI WOO KIM, SEUL CHAM KIM, YONG SEOK CHOI, JAE YOUNG HEO, SOON-SUNG SUH, YOUNG-UGK KIM, YEON YI CHU, JONG SOO CHO, SE-HEE LEE und KYU HWAN OH: *Electrochemically induced and orientation dependent crack propagation in single crystal silicon*. Journal of Power Sources, 267(0):739–743, Dezember 2014.
- [157] CHOI, YONG SEOK, MATT PHARR, CHAN SOON KANG, SEOUNG-BUM SON, SEUL CHAM KIM, KEE-BUM KIM, HYUNCHUL ROH, SE-HEE LEE, KYU HWAN

- OH und JOOST J. VLASSAK: *Microstructural evolution induced by micro-cracking during fast lithiation of single-crystalline silicon*. Journal of Power Sources, 265(0):160–165, November 2014.
- [158] ROOS, BURKHARD: *persönliche Mitteilung*.
- [159] FEDINA, LUDMILA I., SE AHN SONG, ANDREY L. CHUVILIN, ANTON K. GUTAKOVSKII und ALEXANDER V. LATYSHEV: *The Mechanism of 113 Defect Formation in Silicon: Clustering of Interstitial-Vacancy Pairs Studied by In Situ High-Resolution Electron Microscope Irradiation*. Microscopy and Microanalysis, 19(Supplement S5):38–42 M3 – 10.1017/S1431927613012294, 2013.
- [160] RHODES, KEVIN, NANCY DUDNEY, EDGAR LARA-CURZIO und CLAUS DANIEL: *Understanding the Degradation of Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries Using Acoustic Emission*. Journal of The Electrochemical Society, 157(12):A1354–A1360, Dezember 2010.
- [161] TECHNOLOGIES, AGILENT: *Indentation Rules of Thumb – Applications and Limits*. Agilent Technologies, 2010.
- [162] HAY, J. und B. CRAWFORD: *Measuring substrate-independent modulus of thin films*. Journal of Materials Research, 26(6):727–738, März 2011.
- [163] NADIMPALLI, SIVA P.V., VIJAY A. SETHURAMAN, SWAPNIL DALAVI, BRETT LUCHT, MICHAEL J. CHON, VIVEK B. SHENOY und PRADEEP R. GUDURU: *Quantifying capacity loss due to solid-electrolyte-interphase layer formation on silicon negative electrodes in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 215(0):145–151, Oktober 2012.
- [164] CRESCE, ARTHUR V., SELENA M. RUSSELL, DAVID R. BAKER, KAREN J. GASKELL und KANG XU: *In Situ and Quantitative Characterization of Solid Electrolyte Interphases*. Nano Letters, 14(3):1405–1412, März 2014.
- [165] JONES, E.M.C., M.N. SILBERSTEIN, S.R. WHITE und N.R. SOTTOS: *In Situ Measurements of Strains in Composite Battery Electrodes during Electrochemical Cycling*. Experimental Mechanics, 54(6):971–985–, 2014.
- [166] PANG, WEI KONG, MOSHIUL ALAM, VANESSA K. PETERSON und NEERAJ SHARMA: *Structural evolution of electrodes in the NCR and CGR cathode-containing commercial lithium-ion batteries cycled between 3.0 and 4.5 V: An operando neutron powder-diffraction study*. Journal of Materials Research, 30(03):373–380 M3 – 10.1557/jmr.2014.297, 2015.
- [167] SENYSHYN, A., O. DOLOTKO, M. J. MÜHLBAUER, K. NIKOLOWSKI, H. FUESS und H. EHRENBERG: *Lithium Intercalation into Graphitic Carbons Revisited: Experimental Evidence for Twisted Bilayer Behavior*. Journal of The Electrochemical Society, 160(5):A3198–A3205, Januar 2013.
- [168] BUQA, HILMI, DIETRICH GOERS, MICHAEL HOLZAPFEL, MICHAEL E. SPAHR und PETR NOVAK: *High Rate Capability of Graphite Negative Electrodes for*

- Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 152(2):A474–A481, Februar 2005.
- [169] SIVAKKUMAR, S.R., J.Y. NERKAR und A.G. PANDOLFO: *Rate capability of graphite materials as negative electrodes in lithium-ion capacitors*. Electrochimica Acta, 55(9):3330–3335, März 2010.
- [170] MALIK, RAHUL, AZIZ ABDELLAHI und GERBRAND CEDER: *A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in LiFePO<sub>4</sub> Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 160(5):A3179–A3197, Januar 2013.
- [171] ZABEL, H., A. MAGERL, A. J. DIANOUX und J. J. RUSH: *Planar Diffusive Motion of Alkali-Metal Intercalant Atoms in Graphite*. Physical Review Letters, 50(26):2094–2097, Juni 1983.
- [172] EPLER, EIKE: *Mechanisches Verhalten von nanoporösem Gold und Kompositen*. unveröffentlichte Diplomarbeit, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen, 2011.
- [173] EPLER, EIKE, AFROOZ BARNOUSH, JAN BÖKENKRÖGER, HOLGER PFAFF und CYNTHIA A. VOLKERT: *In-situ nanoindentation of nanoporous gold during electrochemical cycling*. Vortrag auf der MRS Fall Meeting and Exhibit Fachtagung in Boston, USA, 2011.
- [174] DEUTGES, MARTIN, CHRISTINE BORCHERS und REINER KIRCHHEIM: *In-situ Nanoindentation of Palladium-Hydrogen Alloys*. Posterbeitrag zur Fachkonferenz MH 2014: Fundamentals and applications in Manchester, Vereinigtes Königreich, 2014.
- [175] MAASS, ROBERT, STEVEN VAN PETEGEM, HELENA VAN SWYGENHOVEN, PETER M. DERLET, CYNTHIA A. VOLKERT und DANIEL GROLIMUND: *Time-Resolved Laue Diffraction of Deforming Micropillars*. Physical Review Letters, 99:145505, 2007.
- [176] HARRIS, STEPHEN J., ADAM TIMMONS, DANIEL R. BAKER und CHARLES MONROE: *Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes*. Chemical Physics Letters, 485(4-6):265–274, Januar 2010.



# A. Elektrochemische Zelle für den Nanoindenter

Für die Verwendung einer elektrochemischen Zelle im Nanoindenter MTS G200 XP sind mehrere Voraussetzungen zu erfüllen. Die Probenoberfläche sollte vom Elektrolyten komplett bedeckt, der Elektrolyt flüssig und durchsichtig sein und die Probe muss von oben mit der Indenterspitze erreicht werden können. Zudem darf es zu keiner chemischen Reaktion zwischen Indenterspitze und dem Elektrolyten kommen. Damit eine makroskopisch einfache Handhabung, wie z.B. ein einfaches Befüllen der Zelle mit einer Pipette gewährleistet ist, beträgt der Flüssigkeitsstand in der Zelle in der Regel zudem einige mm und ist damit deutlich höher als die maximale Bewegungsstrecke des Indenters (ca. 1 mm). Es stellen sich damit einige Anforderungen an den Aufbau einer elektrochemischen Zelle in diesem Indenter, welche im Folgenden erläutert werden.

Im normalen Betrieb des Nanoindenters wird die Probe mit einer starren Probenaufnahme auf dem x-y Tisch montiert, wobei der Abstand von x-y Tisch und dem Aufnahmegehäuse des Indenters konstant ist. Die Probe wird auf einer idealen Höhe montiert, dass der Abstand von Indenterspitze in ihrer Ruheposition und Probenoberfläche ca. 0,5 mm beträgt. Der Abstand von Aufnahmegehäuse und Probe beträgt dann ca. 1 mm. So ist es möglich, die Probe lateral unter dem Indenter zu verfahren und verschiedene Positionen zu testen. Befindet sich die Probe nun mehrere mm unterhalb der Oberfläche einer Flüssigkeit, muss der Schaft des Indenters entsprechend verlängert werden. Andernfalls würde die Probenoberfläche vom Indenter nicht erreicht werden oder das Aufnahmegehäuse des Indenters käme mit dem Elektrolyten in Kontakt, was zu einer Zerstörung des Messkopfes führen würde. Für den praktikablen Gebrauch des Nanoindenters ist eine laterale Positionierung der Probe mit dem x-y Tisch aber unabdingbar. Um dies zu ermöglichen, muss die elektrochemische Zelle auf einer Hebevorrichtung platziert werden. Weiter ist bei der Konstruktion darauf zu achten, dass ein Kontakt zwischen dem Rand der elektrochemischen Zelle mit dem Indenterschafte während der lateralen Positionierung ebenfalls zu einer Zerstörung des Messkopfes führen würde und umgangen werden muss. Aus den selben Gründen muss zusätzlich ein Mikroskopobjektiv mit verkürzter Gehäusebaulänge verwendet werden, da Abstand von Fokusebene und Gehäuse der standardmäßigen Objektive nur ca. 1 mm beträgt. Abbildung A.1 vergleicht den standardmäßigen Aufbau mit den Anforderungen an einen Aufbau für das Testen mit einer elektrochemischen Zelle<sup>1</sup>.

In den folgenden Kapiteln werden die Spezifikationen und Designs, sowie die Bedienung der einzelnen Elemente dokumentiert und detailliert beschrieben. Als Hebevorrichtung wurde ein Hubtisch vom Typ Thorlabs Mini Lab Jack L200/M verwendet

---

<sup>1</sup>Das Mikroskopobjektiv ist aufgrund der Übersichtlichkeit nicht mit eingezeichnet

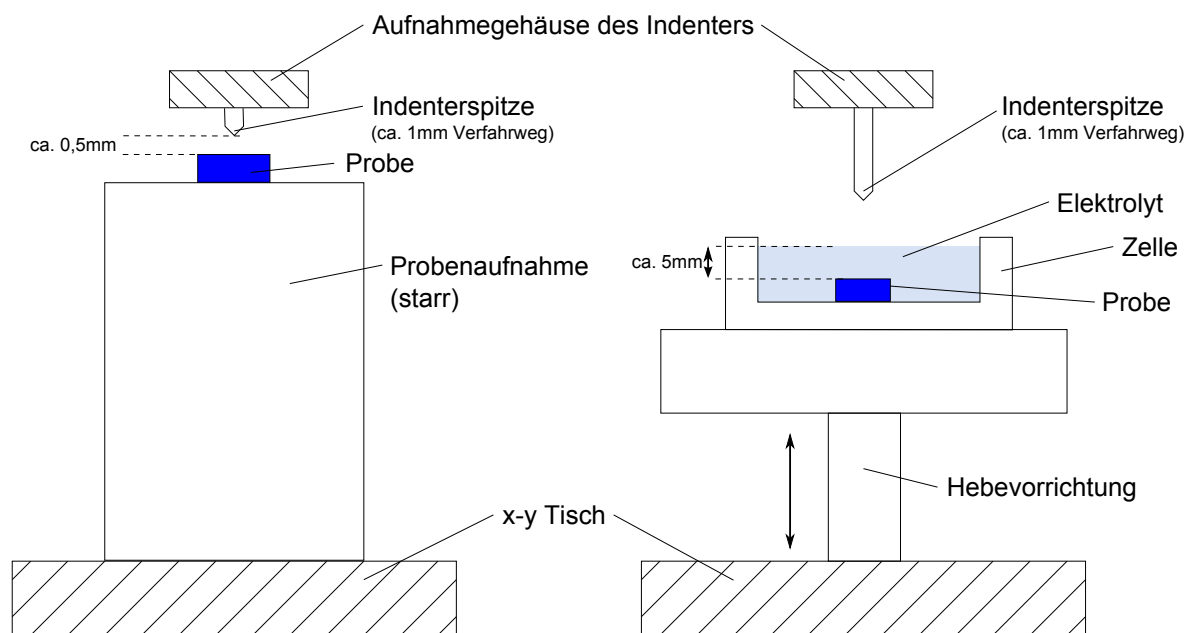


Abbildung A.1.: Prinzipielle Anforderungen für den Betrieb einer elektrochemischen Zelle im Nanoindenter MTS G200 XP, links: Darstellung von Probenaufnahme und Abstand von Indenterspitze und Probe für die normale Anwendung ohne eine elektrochemische Zelle, rechts: Zusammenhang von Indenterschafthöhe, Elektrolytfüllhöhe, elektrochemischer Zelle und benötigter Hebevorrichtung, nicht eingezeichnet sind die notwendigen Gegen- und ggf. Referenzelektroden



Höhe komplett eingefahren	21,5 mm
Höhe komplett ausgefahren	47,0 mm
Referenzhöhe ( $= y_0$ ):	24,0 mm

Tabelle A.1.: Hubtischhöhen

(siehe Kapitel A.1) und mit einem Schrittmotor vom Typ Nanotec ST2818L1006 und der Schrittmotorsteuerung Nanotec SMCI33 USB kombiniert (siehe Kapitel A.2). Zusätzlich konnte die Höhenverstellung so in die Steuerungssoftware des Nanoindenters NanoSuite integriert werden, dass eine sehr benutzerfreundliche Bedienung des Aufbaus gewährleistet ist (siehe Kapitel A.8).

## A.1. Spezifikationen Hubtisch Thorlabs Mini Lab Jack L200/M

Dieser Abschnitt beschreibt die Spezifikation sowie die Anwendung des Hubtisches für die Verwendung einer elektrochemischen Zelle.

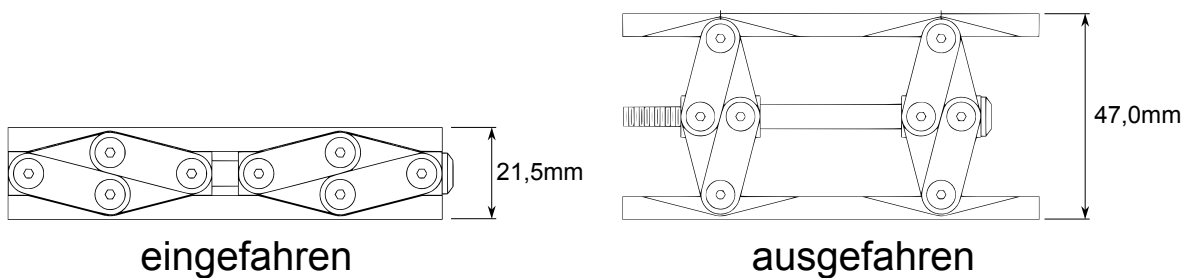


Abbildung A.2.: Seitenansicht des Hubtisches Thorlabs Mini Lab Jack L200/M

Abbildung A.2 zeigt die Seitenansicht des Hubtisches. Ein nicht zu vernachlässigender Effekt dieser Bauweise, ist ein ausgeprägter Totgang des Gewindes. Um eine reproduzierbare und exakte Positionierung zu gewährleisten, sollte die Höhe also immer aus derselben Richtung angefahren werden. Dafür wurde eine Referenzhöhe  $y_0$  definiert. Für die Referenzierung der Höhe wird der Tisch erst komplett eingefahren und anschließend bis zur Referenzhöhe  $y_0$  wieder ausgefahren. Das Anfahren der gewünschten Höhe geschieht dann immer aus der Referenzhöhe heraus. Das exakte Erreichen der Referenzhöhe wird durch einen externen Taster überwacht. Die maximale, minimale und Referenzhöhe des Tisches sind in Tabelle A.1 eingetragen.

Der Hersteller des Hubtisches stellt zusätzlich eine diskrete Umdrehung-Höhen-Information bereit. Für eine praktische Anwendung wurde diese Kurve mit einer Exponentialfunktion

$$y = A(x - x_c)^p \quad (\text{A.1})$$

angefittet. Die erhaltenen Parameter  $A$ ,  $x_c$  und  $p$  sind in Tabelle A.2 eingetragen. Verschiebt man nun die Funktion A.1 um  $x_0$  und  $y_0$  löst sie nach  $x$  auf, so erhält man

$A$	18,489 57 mm
$x_c$	-1,66269
$p$	0,28065
$x_0$	0,87039759
$y_0$	24 mm

Tabelle A.2.: Parameter des Fits mit Gleichung A.1 und die Werte der Referenzhöhe  $x_0$  und  $y_0$

eine Funktion, um die benötigte Umdrehungszahl  $x$  für eine gewünschte Tischhöhe in mm ab Referenzhöhe  $y_{\text{ab Referenz}}$  zu berechnen.

$$y_{\text{ab Referenz}} = A(x + x_0 + x_c)^p - y_0 \quad (\text{A.2})$$

$$x = \left( \frac{y_{\text{ab Referenz}} + y_0}{A} \right)^{\frac{1}{p}} - x_0 + x_c \quad (\text{A.3})$$

Dieser mathematische Zusammenhang ist in Abbildung A.3 nochmal grafisch dargestellt.

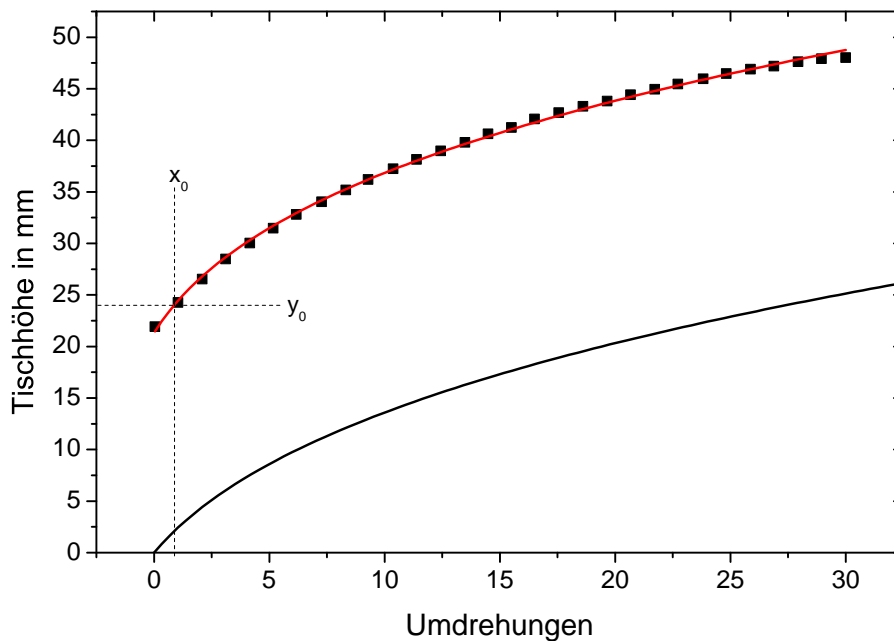


Abbildung A.3.: Umdrehungen-Höhen-Kurve: ■ Herstellerangaben, — Fit der Datenpunkte mit Exponentialfunktion, — Für die Referenzhöhe verschobene Kurve

## A.2. Spezifikationen und Bedienung des Schrittmotors

Schrittmotor und Steuerung sind von folgendem Typ:

Schrittmotor Typ: Nanotec ST2818L1006  
Details unter [http://de.nanotec.com/schrittmotor\\_st2818.html](http://de.nanotec.com/schrittmotor_st2818.html)

Steuerung über: Nanotec SMCI33 USB  
Details unter [http://de.nanotec.com/schrittmotorsteuerung\\_smci33.html](http://de.nanotec.com/schrittmotorsteuerung_smci33.html)

Die Schrittmotorsteuerung besitzt ein externes Gehäuse mit drei Schaltern für Positionierungsfahrten. Wie später in Kapitel A.4 erläutert, werden folgende drei Positionen benötigt: 1. Referenzhöhe, 2. Probenhöhe unter dem Mikroskop, 3. Probenhöhe unter dem Indenter.

Um die Schrittmotorsteuerung auf einem Windows-PC verwenden zu können, müssen folgende Schritte durchgeführt werden:

1. Herunterladen und Installation der Treibersoftware unter [http://de.nanotec.com/dyn\\_downloads\\_ind/78/Vista\\_XP\\_Windows%20signed.zip](http://de.nanotec.com/dyn_downloads_ind/78/Vista_XP_Windows%20signed.zip) oder [http://de.nanotec.com/download\\_driver.html](http://de.nanotec.com/download_driver.html) (USB Treiber für SMCI-Steuerungen)
2. Herunterladen und Installation der Steuerungssoftware Nanotec NanoPro unter [http://de.nanotec.com/dyn\\_downloads\\_ind/169/Setup\\_1\\_60\\_1\\_6.zip](http://de.nanotec.com/dyn_downloads_ind/169/Setup_1_60_1_6.zip) oder [http://de.nanotec.com/dc\\_1531\\_software\\_nanopro.html](http://de.nanotec.com/dc_1531_software_nanopro.html) (neueste Version)

Der Treiber richtet für die Kommunikation zwischen Schrittmotorsteuerung und PC per USB eine virtuelle (serielle) COM-Schnittstelle ein. Nach der Installation von Treiber und Software folgt die Konfiguration des Schrittmotors über das Programm NanoPro:

1. Netzstecker der Schrittmotorsteuerung mit Stromnetz verbinden.
2. USB-Stecker mit Steuerungscomputer verbinden.  
**!!ACHTUNG: NICHT MIT LAPTOPS IM NETZBETRIEB VERBINDEN!!**  
(Führt laut Hersteller zur Zerstörung der Schrittmotorsteuerung)
3. Schrittmotorsteuerung einschalten.
4. Start des Steuerungsprogramms NanoPro.
5. Verbindungsaufbau mit Schrittmotorsteuerung (Abbildung A.4):
  - a) Kommunikation (1.)
  - b) Steuerung suchen (2.)
  - c) Konfiguration aus Steuerung lesen (3.)
  - d) Hinweis auf Firmwareupdate
  - e) Info-Meldung: (Abbildung A.5)  
Achtung! Die I/O's sind maskiert. Soll die Maskierung zurückgesetzt werden?  
Antwort mit: Abbrechen
6. Einstellen der gewünschten Schrittzahlen (Abbildung A.6):
  - a) Modus (1.)
  - b) Fahrprofil 02 oder 03 auswählen (2.)  
(Fahrprofil 02 = Position 1, Fahrprofil 03 = Position 2)
  - c) Einstellen der gewünschten Stellgröße in Schritten (im Schrittmodus Halb-

schritt, 1 Schritt = 0,9°) (3.)

d) Konfiguration in Steuerung schreiben (4.)

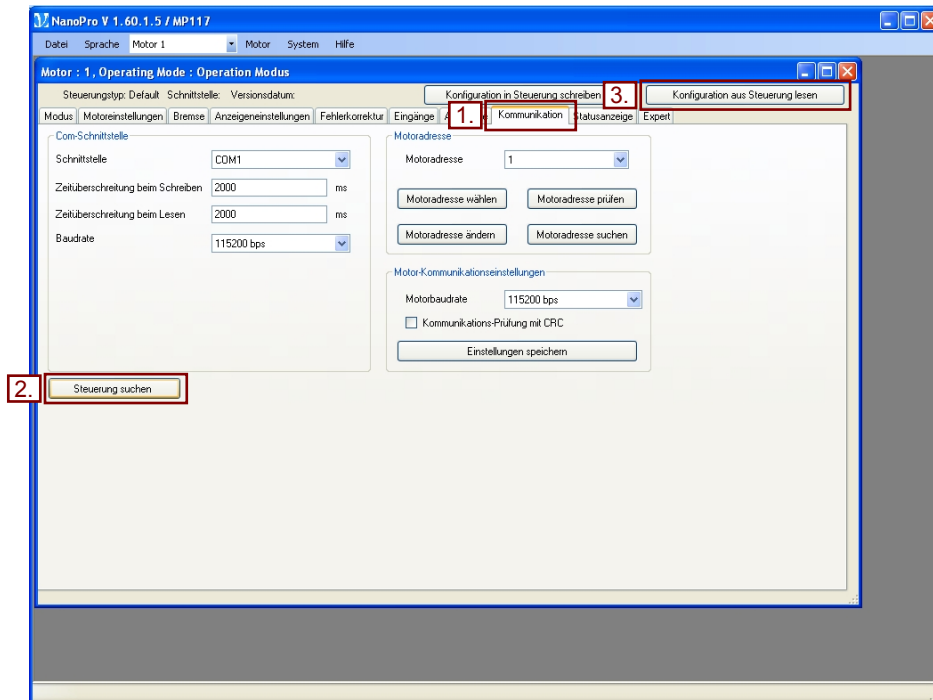


Abbildung A.4.: Verbindungsaufbau der Schrittmotorsteuerung mit dem Steuerprogramm NanoPro

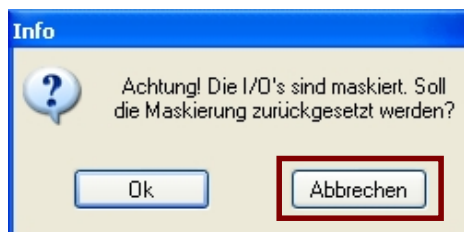


Abbildung A.5.: Info-Meldung

Der Schrittmotor kann nun über drei verschiedene Ansteuerungen bewegt werden:

1. Manuelles Anfahren von Referenzhöhe, Position 1 oder Position 2, alle durch Drücken des jeweiligen Schalters an der Schrittmotorsteuerung und nach erfolgter Programmierung der Steuerung (siehe vorheriger Schritt)
2. Direktes Anfahren einer Schrittzahl mit der Steuerungssoftware Nanotec NanoPro
3. Implementierung der Schrittmotorsteuerung in die Software des Nanoindenters NanoSuite (siehe Kapitel A.8)

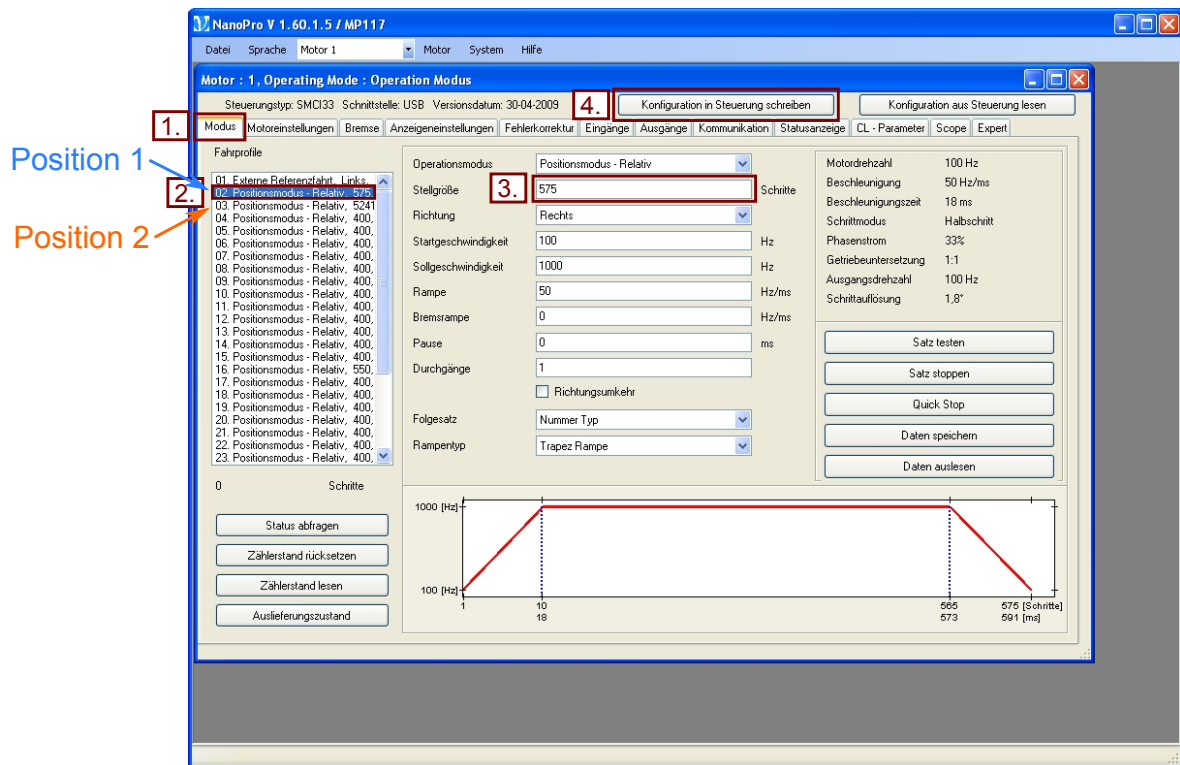


Abbildung A.6.: Einstellen der Schrittzahlen mit dem Programm NanoPro

### A.3. Spezifikationen der Indenterspitzen

Wie bereits erklärt, müssen speziell verlängerte Indenterspitzen für das Testen in der elektrochemischen Zelle verwendet werden. Im Vergleich zu den üblichen Spitzen besitzen diese einen um 10 mm verlängerten Schaft und wurden von der Firma Synton MDP-AG, Schweiz bezogen. Abbildung A.7 zeigt schematisch die Modifikation. Das Schaftmaterial ist Titan, am Ende des Schafts ist eine Diamantspitze eingepresst, die je nach Anwendung eine andere Form besitzt. Die verfügbaren Spitzentypen sind in Tabelle A.3 zusammengefasst.

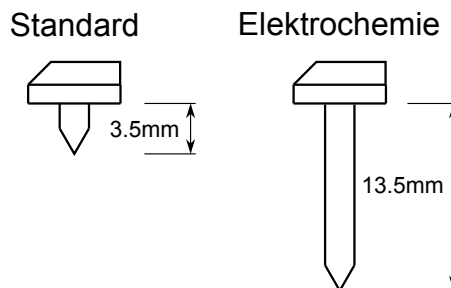


Abbildung A.7.: Schematische Darstellung der verlängerten Indenterspitzen



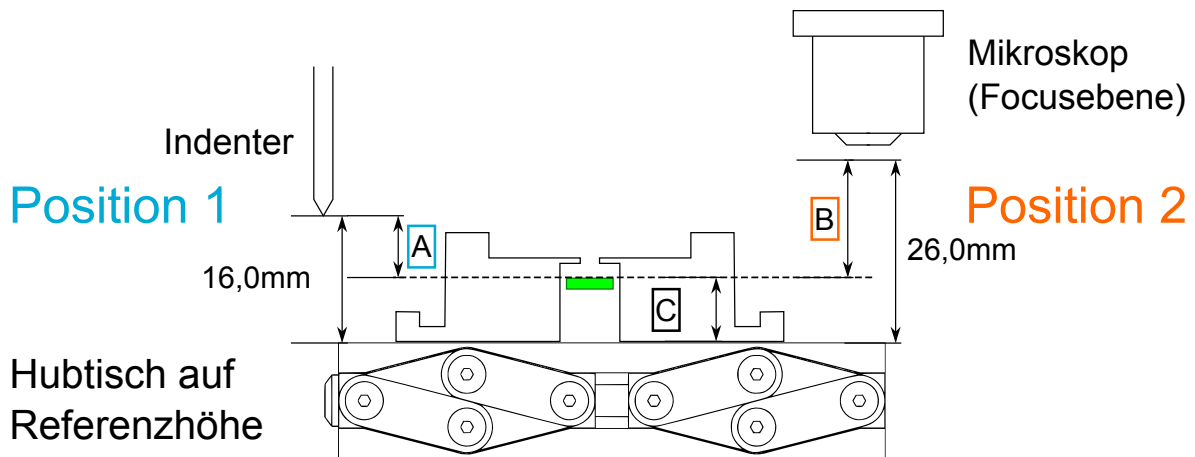


Abbildung A.9.: Exakte Höhenangaben von Indenterspitze und Mikroskopfocusebene, bezogen auf die Referenzhöhe des Hubtisches

## A.5. Implementierung der Hubtischsteuerung in NanoSuite Software

Für eine komfortable Verwendung der Zelle wurde die Steuerung des Hubtisches in die Nanoindenter Software NanoSuite integriert. Die Umsetzung wird in diesem Abschnitt detailliert erläutert.

Zuerst muss ein Kommunikationskanal zwischen Hubtisch und NanoSuite geschaffen werden. Dies ist per Zugriff auf die virtuelle COM-Schnittstelle möglich. Dafür muss mit dem Programm NanoConfig des Nanoindenters der Zugriff auf sämtliche Systemkanäle erlaubt werden. Hierfür muss der Haken im Feld 'Enable System Channels' gesetzt werden (siehe Abbildung A.10).

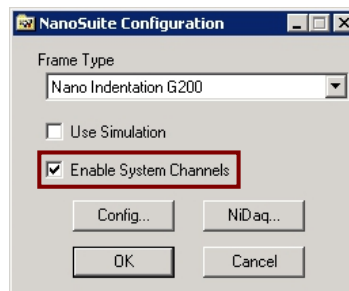


Abbildung A.10.: Setzen des Hakens 'Enable System Channels' im Programm Nano-Config

Sollte dieses Feld ausgegraut sein, muss NanoSuite mit einem neuen Autorisierungsschlüssel für erweiterte Berechtigungen installiert werden.

Jetzt kann in geöffneter NanoSuite der Hubtisch als Gerät hinzugefügt werden. Dazu wird in der Adressleiste des NanoSuite Programms unter 'Configure' der Punkt 'Device...' angewählt. Hier kann nun der COM-Port der virtuellen seriellen Schnittstelle ausgewählt werden. Im Beispiel in Abbildung A.11 ist es COM3.

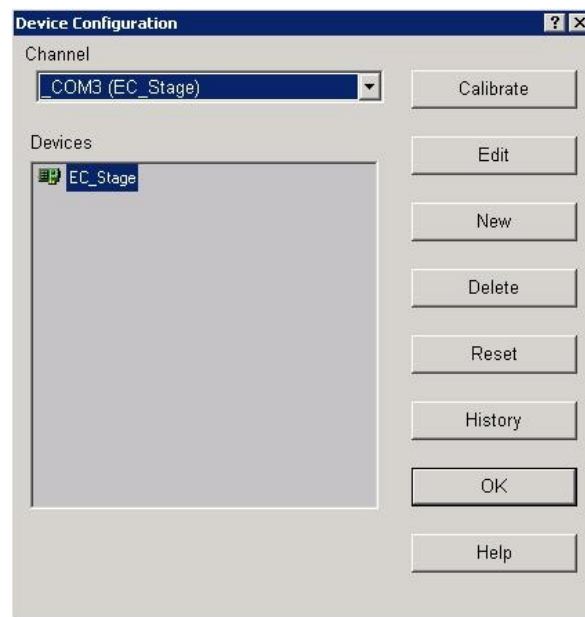


Abbildung A.11.: Hinzufügen der Hubtischsteuerung als 'Device' in der NanoSuite Software

Unter 'New' kann nun ein serielles Gerät hinzugefügt werden. Im vorliegenden Beispiel wurde der Name 'EC-Stage' gewählt. Unter 'Edit' kann nun die korrekte Kommunikation konfiguriert werden (siehe Abbildung A.12). Folgende Angaben sollten in den jeweiligen Feldern gemacht werden:

Type: Bi-Directional

Unit Class: String

Units: (String)

Weitere Details der Kommunikation müssen noch unter den Punkten 'Settings...' (siehe Abbildung A.13), 'Configure' (siehe Abbildung A.14) und 'Advanced' (siehe Abbildung A.15) aus den Abbildungen A.13 - A.15 übernommen werden.

Nun ist die Kommunikation zwischen Hubtischsteuerung und NanoSuite korrekt eingerichtet und kann von den Methoden innerhalb von NanoSuite verwendet werden.



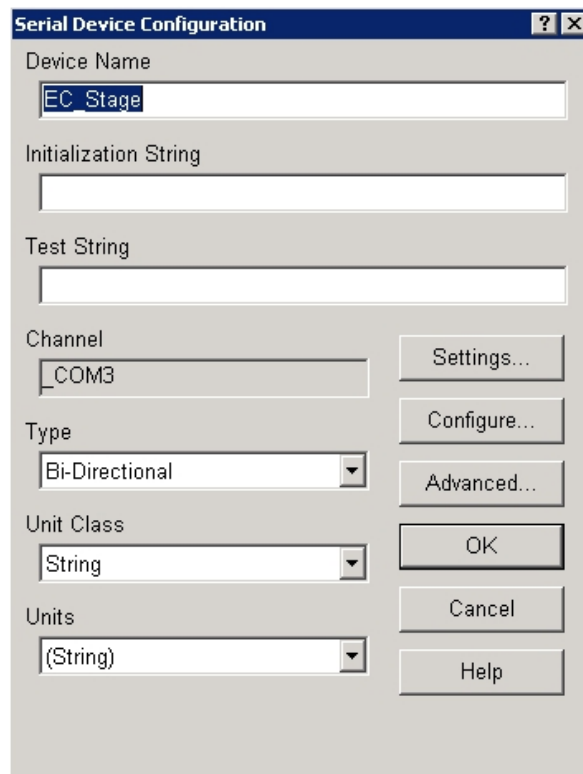


Abbildung A.12.: Konfiguration der seriellen Kommunikation

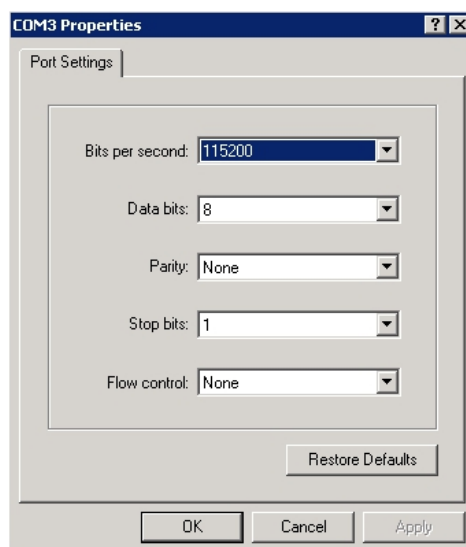


Abbildung A.13.: Konfiguration der seriellen Kommunikation unter 'Settings...' aus Abbildung A.12

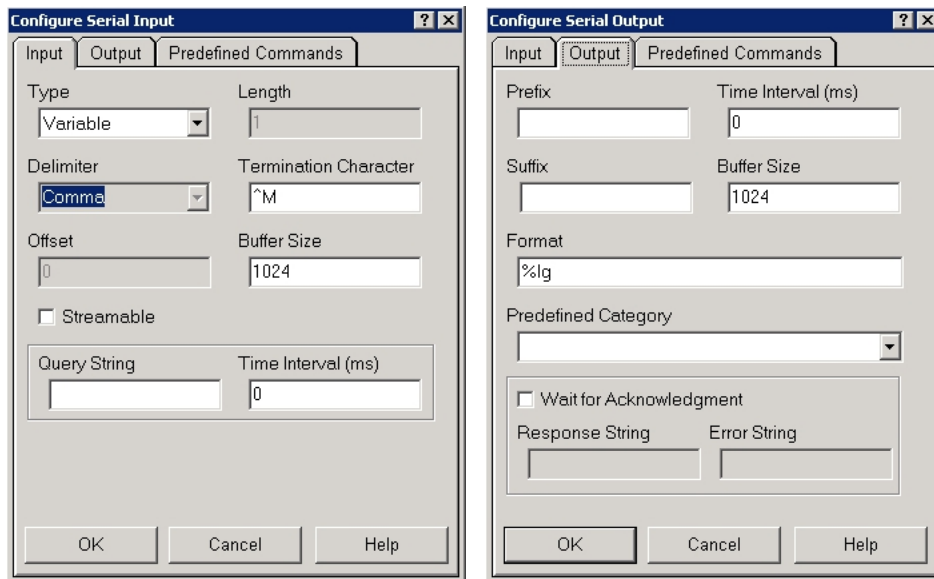


Abbildung A.14.: Konfiguration der seriellen Kommunikation unter 'Configure...' aus Abbildung A.12

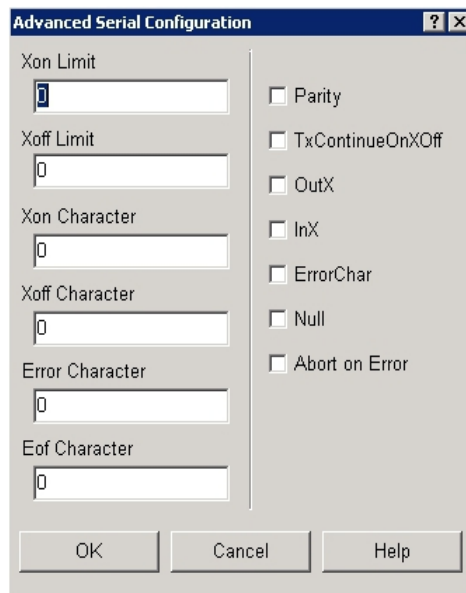


Abbildung A.15.: Konfiguration der seriellen Kommunikation unter 'Advanced...' aus Abbildung A.12

## A.6. Aufbau der elektrochemischen Zelle

Wie bereits erwähnt wurden mehrere verschiedene elektrochemische Zellen hergestellt, um den Anforderungen verschiedener Materialien und Probengrößen gerecht zu werden. In diesem Kapitel werden die zwei Zellen, welche für diese Arbeit verwendet wurden, vorgestellt. Es konnten in Vorarbeiten und zeitlich parallel verlaufenden Kooperationen auch noch weitere Zellen erfolgreich entwickelt werden.

Beide Zellen sind nach demselben Prinzip konstruiert. Als Material für den Korpus der Zelle wurde der thermoplastische Kunststoff Polyoxymethylen (POM) verwendet, da es eine vergleichbar hohe Steifigkeit, sowie eine sehr gute chemische Beständigkeit gegenüber einer Vielzahl von chemischen Substanzen, insbesondere dem verwendeten Elektrolyten Propylencarbonat besitzt. Wie in Abbildung A.16 zu erkennen, wird die Probe von unten und mit einer Konterschraube gegen einen Viton O-Ring gedrückt. So kann die Oberfläche der Probe vom Elektrolyten bedeckt, abgedichtet und vom Nanoindenter erreicht werden. Die elektrische Kontaktierung der Probe erfolgt über die Konterschraube. Als Referenz- und Gegenelektrode wird jeweils reines Lithium Metall verwendet. Da Lithium ein sehr weiches Material ist, kann es seitlich mit einer Schraube durch eine Öffnung in den Elektrolytraum gedrückt werden und ihn so gleichzeitig abgedichten. Die elektrische Kontaktierung beider Elektroden von außen erfolgt über die Schrauben.

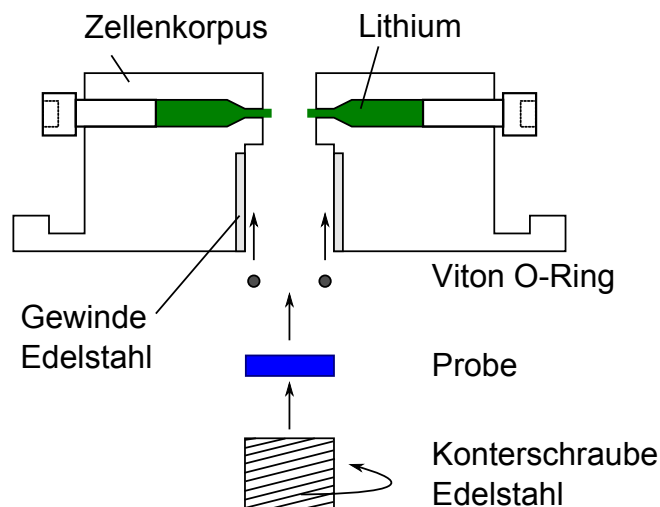


Abbildung A.16.: Schematischer Aufbau der verwendeten elektrochemischen Zellen

Eine der Zellen (A) wurde für die Verwendung von glatten quadratischen Proben mit einer Kantenlänge von 10 mm und einer Dicke von  $< 1$  mm, z.B. Stücke von Silizium Wafern mit oder ohne dünnen Filmen oder Glassy Carbon Proben entwickelt. Die zweite Zelle (B) wurde für Proben entwickelt, die auf einem polierten Kupfersubstrat befestigt werden können und einen Durchmesser  $< 5$  mm besitzen. Hier können z.B. HOPG Proben oder einzelne Partikel getestet werden. Die Abdichtung gegenüber dem Elektrolyten findet hier zwischen O-Ring und dem Kupfersubstrat statt, sodass die Probe leitfähig auf dem Kupfer befestigt werden muss. Um chemische Nebenreaktionen zwischen Elektrolyt und Befestigungsmaterial zu unterbinden, muss sie in der Regel

zusätzlich versiegelt werden. Aufgrund der chemischen Beständigkeit empfiehlt sich hier ein Epoxidharz (siehe Abbildung A.18). Eine maßstabsgetreue Darstellung der beiden Zellen ist in Abbildung A.17 gezeigt. Beide Zellen fassen eine Elektrolytmenge von ca. 0,5 ml.

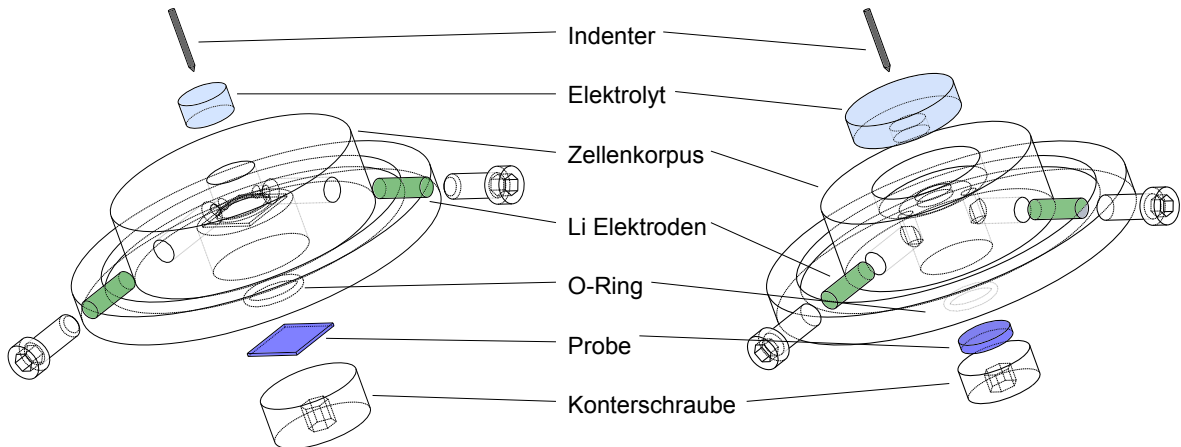


Abbildung A.17.: 3D Darstellung der verwendeten elektrochemischen Zellen für verschiedene Probengeometrien, links: Zelle A, rechts: Zelle B

## A.7. Zusammenbau der elektrochemischen Zelle

### A.7.1. Einbau der Probe

Der Zusammenbau ist für jeden Zellentyp annähernd identisch und wird im Folgenden kurz erklärt. In Zelle B muss die Probe auf einem Kupfer Substrat montiert werden (siehe Abbildung A.18). Idealerweise wird die Probe mit einer leitfähigen Einbettmasse fixiert und die Probenhalterung mit einer Versiegelung gegenüber dem Elektrolyten isoliert (z.B. Epoxidharz). Für den Einbau einer glatten Probe (z.B. Si-Wafer) in Zelle A ist keine weitere Präparation notwendig. Der Einbau der Probe in die Zelle ist dann

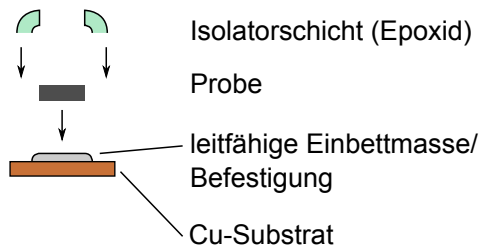


Abbildung A.18.: Fixierung der Probe auf einem Kupfersubstrat für den Einbau in Zelle B

für alle Zelltypen identisch (siehe Abbildung A.18). Die Probe wird von unten gegen einen O-Ring gedrückt bzw. geschraubt und mit einer Konterschraube fixiert (siehe Abbildung A.16).

### **A.7.2. Einbau der Elektroden**

Nach der Probe werden die Lithium Elektroden mit den Schraube in den Elektrolytraum gedrückt und die Zelle mit dem Elektrolyten befüllt. Für ein möglichst gutes Mikroskopbild ist darauf zu achten, dass die Oberfläche des Elektrolyten eine möglichst geringe Krümmung besitzt.

### **A.7.3. Einbau in den Nanoindenter und Kontaktierung der Zelle**

Für den Einbau im Nanoindenter muss die Zelle nur noch auf dem Hubtisch fixiert und die Elektroden mit einem Potentiostaten kontaktiert werden. Die montierte Zelle ist exemplarisch für Zelle B in Abbildung A.19 gezeigt.

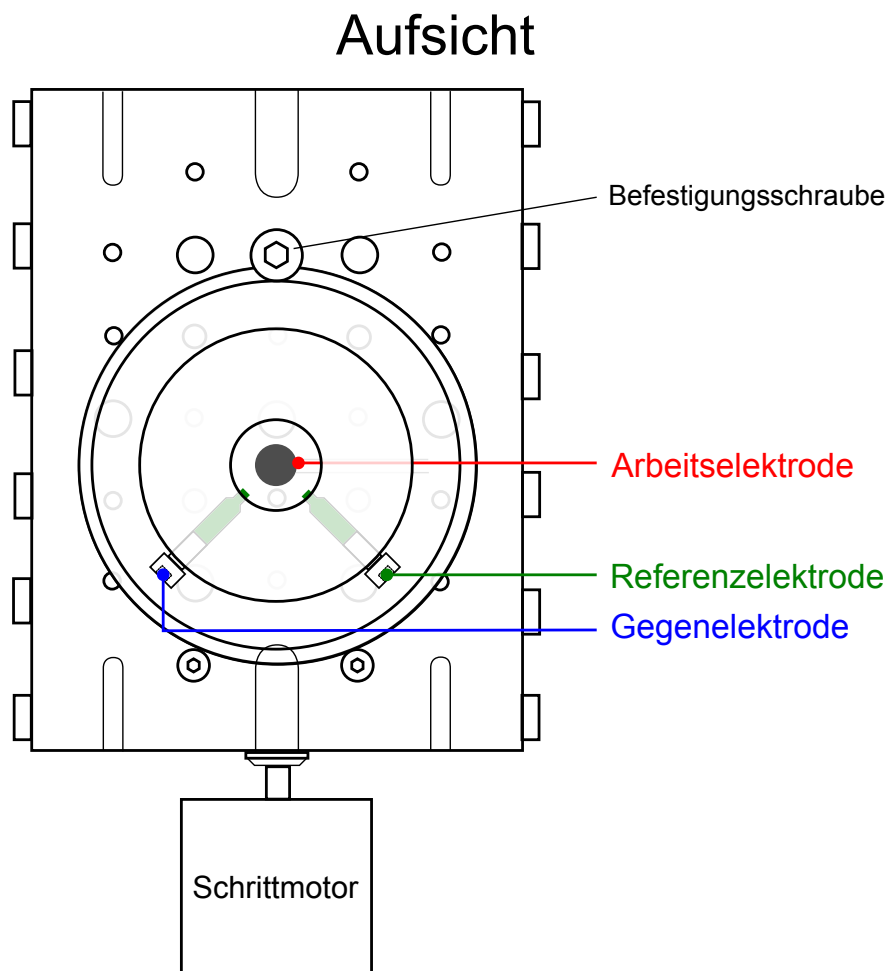
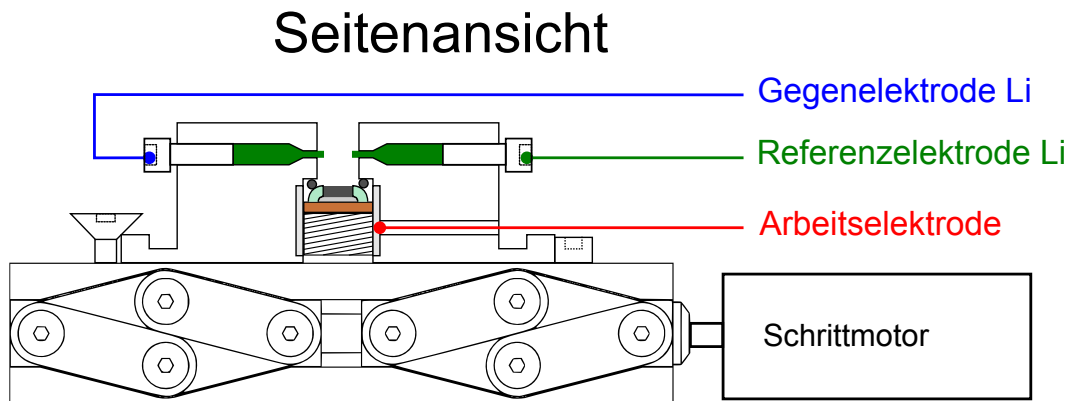


Abbildung A.19.: Montage und Kontaktierung der Zelle auf dem Hubtisch, schemenhaft gezeigt für Zelle B und ohne Elektrolyt, oben: Seitenansicht, unten: Aufsicht

## A.8. Verwendung der Zelle im Nanoindenter

### A.8.1. Einbau der passenden Indenterspitze

Vor dem Einbau der Zelle muss eine passende Indenterspitze eingebaut werden. Der Spitzenwechsel wird wie gehabt durchgeführt, nur ist bei der Benutzung der langen Spitzen besondere Vorsicht geboten. In keinem Fall darf die standardmäßige Probenaufnahme mit einer langen Spitze verwendet werden.

### A.8.2. Einbau des passenden Objektivs

Für eine Messung mit der elektrochemischen Zelle muss zusätzlich das passende Objektiv mit kurzer Gehäuselänge (10-fache Vergrößerung) eingebaut und in der Software NanoSuite ausgewählt werden.

### A.8.3. Messung mit Nanoindentersoftware NanoSuite

Vor dem Benutzen der Steuerungssoftware des Nanoindenters NanoSuite muss das automatische Zurückfahren der Probe nach erfolgtem Test abgeschaltet werden, da dies unter Umständen zu einer Zerstörung der Indenterspitze und des Messkopfs führen kann. Dazu muss bei geschlossener NanoSuite Software die Batchdatei 'stagereturnOFF.bat' einmal ausgeführt werden. Anschließend kann die Software gestartet werden.

Zusätzlich zur elektrochemischen Zelle ist auf dem Hubtisch noch eine weitere Referenzprobe montiert, welche für die Kalibrierung von Mikroskop und Indenter benötigt wird (Microscope-to-Indenter Calibration). Abbildung A.20 zeigt die Positionen der Referenzprobe FS A und der Probe in der elektrochemischen Zelle bei der Verwendung des standardmäßigen Templates für die fünffache Probenaufnahme.

### A.8.4. Kalibrierung von Indenter und Mikroskop (Microscope-to-Indenter Calibration) auf der Referenzprobe

**ACHTUNG:** Hier ist besondere Vorsicht geboten, da bei Verwendung einer langen Spitze das Starten der normalen 'Microscope to Indenter Calibration' zu der Zerstörung des XP-Prüfkopfes inklusive der Spitze führen kann.

Bevor die eigentliche Kalibrierung durchgeführt werden kann, muss zunächst eine grobe Kalibrierung von Mikroskop und Indenterspitze auf der Referenzprobe durchgeführt werden. Diese muss 'per Hand' durchgeführt werden, da die Hubtischsteuerung in diesem Fall nicht von der Software übernommen werden kann. Dazu wird die Referenzprobe unter das Mikroskop gefahren (x-y) und anschließend mit dem Tisch die Mikroskophöhe (Position 2, 6950 Schritte, siehe Abbildung A.9) angefahren (z). Es wird ein beliebiger Ort ausgewählt und das Menü für die gewohnte Microscope-to-Indenter Calibration geöffnet. Im erscheinenden Eigenschaftsfeld muss nun manuell ein Offset-Wert eingetragen werden. Es empfiehlt sich hier die Werte

$$x = 75,563\ 200\ \text{mm}$$

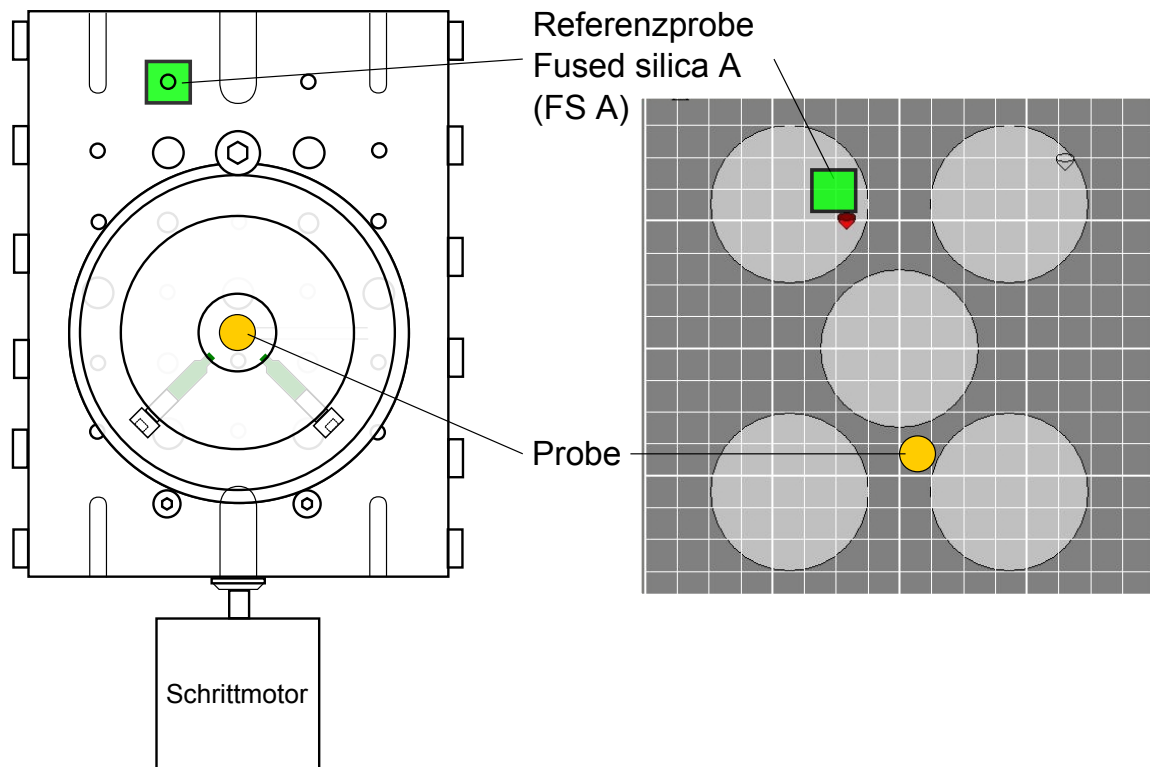


Abbildung A.20.: Positionen von Referenzprobe FS A und Probe bei der Verwendung des standardmäßigen Templates für den fünfmaligen Probenhalter

und

$$y = -85,373\,700\text{ mm}$$

zu verwenden. Anschließend muss vor der Bestätigung des Ortes der Hubtisch auf die Referenzprobenhöhe (Position 1, 2050 Schritte, siehe Abbildung A.9) gefahren werden. Das Mikroskop zeigt jetzt ein schwarzes Bild. Jetzt kann die Microscope-to-Indenter Calibration gestartet werden.

Nachdem der x-y-Tisch die Referenzprobe wieder unter das Mikroskop gefahren hat, muss die Probe wieder auf die richtige Höhe gebracht werden (Position 2, 6950 Schritte). Wie gewohnt muss der Abdruck des Indents angefahren und der Dialog anschließend geschlossen werden. Damit ist der korrekte Wert für die Microscope-to-Indenter Calibration für die Referenzprobe gespeichert.

### A.8.5. Kalibrierung von Indenter und Mikroskop auf der eigentlichen Probe

Indenter und Mikroskop wurden im vorherigen Schritt grob miteinander kalibriert. Für die exakte Indentierung der eigentlichen Probe, welche sich in der Regel in einer Flüssigkeit befindet, muss nun noch eine weitere Kalibrierung durchgeführt werden. Dazu wird die Methode 'A Microscope-to-Indenter Calibration' geöffnet und mit einem Batch in der Mitte der Probe ein oder mehrere Indents durchgeführt. Es empfiehlt sich, den



Schwellwert für die Driftmessung auf einen hohen Wert zu setzen (z.B. 10 nm/s). Der korrekte Wert für die Hubtischschrittzahl hängt von der verwendeten Probe und Zelle ab. Nach erfolgter Indentierung muss die Probe per Rechtsklick auf 'Move location under microscope' unter das Mikroskop zurück gefahren werden. Der Indent wird jetzt nicht exakt an der angewählten Stelle liegen. Für die Korrektur müssen der tatsächliche Indent nun in die Mitte des Mikroskops gefahren werden und nach einer Neuberechnung der Test-Ergebnisse die Werte für 'X-Offset' und 'Y-Offset' notiert werden. Anschließend wird die Prozedur aus Kapitel A.8.4 wiederholt und eine 'Microscope-to-Indenter Calibration' auf der Referenzprobe gestartet. Der einzige Unterschied ist, dass dieses Mal die eben notierten Werte für 'X-Offset' und 'Y-Offset' eingetragen werden müssen. Nach erfolgter Indentierung auf der Referenzprobe wird der Abdruck nicht der angewählten Stelle entsprechen, doch muss der Dialog ohne weiteres Verfahren des Tisches mit einem Klick auf 'OK' geschlossen werden. Erst jetzt sind die korrekten Offset-Werte für ein exaktes Indentieren auf der eigentlichen Probe gespeichert. Gegebenfalls muss diese Prozedur ein oder mehrere Male wiederholt werden.

#### **A.8.6. Indentierung der Probe**

Sind Mikroskop und Indenter miteinander kalibriert, kann die Probe wie gewohnt indentiert werden. Wichtig ist hier, dass eine Methode verwendet wird, welche die Hubtischsteuerung enthält und die korrekte Schrittzahl angegeben wird, da es sonst zur Beschädigung oder Zerstörung des Nanoindenters und der Spitze kommen kann.



# B. Quantifizierung der Elektrochemischen Zelle für den Nanoindenter

Im folgenden Kapitel wird die Quantifizierung der Messwerte erklärt. Dies ist notwendig, um sicherzustellen, dass die an Proben in der elektrochemischen Zelle gemessenen Werte mit den auf gewohnter Weise und an den selben Proben gemessenen Werten übereinstimmen. Nur so ist eine quantitative Auswertung möglich. Eine solche Quantifizierung muss auch im normalen Betrieb des Indenters durchgeführt werden. Die Bestimmung dieser Parameter soll in den folgenden Kapiteln und in Anlehnung an die Arbeit von Hay et al. kurz erläutert werden [119].

## B.1. Rahmensteifigkeit eines Indenters

Bringt man den Indenter in Kontakt mit einer Probe, wird zunächst eine Kraft gemessen, welche nicht nur der Verformung der Probe, sondern auch einer elastischen Verformung des Indenteraufbaus entspricht. Ist dieser zweite Anteil bekannt, so kann die gemessene Verformung um diesen Wert korrigiert werden und das erhaltene Signal entspricht der reinen Verformung der Probe. Die gemessene Kraft wird dabei nicht korrigiert. Um die Rahmensteifigkeit des Messaufbaus zu bestimmen, wird eine Referenzprobe benötigt, deren Eigenschaften präzise bekannt sind. In diesem Fall wurde Quarzglas als Referenzmaterial verwendet. Die Probe wird bis zu einer beliebigen Tiefe indentiert und die Kraft-Weg-Kurven entsprechend der verwendeten (und zunächst beliebigen) Spitzengeometrie ausgewertet. Über ein iteratives Verfahren wird anschließend die Rahmensteifigkeit so angepasst, dass die gemessenen Kraft-Weg-Kurven die erwarteten Eigenschaften der Probe reproduzieren. Für weitere Versuche mit beliebigen Proben wird die Rahmensteifigkeit dann als konstante Größe angenommen.

Die Berechnung der Rahmensteifigkeit erfolgt unter der Annahme eines Modells, welches den Aufbau des Indenters inklusive des Rahmens als eine Reihen- und Parallelkombination von linearen Federn und Dämpfungselementen darzustellen. Dieses Modell ist in Abbildung B.1 gezeigt.  $K$  bezeichnet die Federkonstanten bzw. Steifigkeiten und  $D$  die Dämpfungselemente.  $m_i$  ist die Masse des gesamten Indenterkopfs,  $F$  die gemessene Kraft und  $z$  die Auslenkung des Indenters. Mit dem Index  $i$  sind hierbei sämtliche Eigenschaften des Indenterkopfs, mit dem Index  $c$  die des mechanischen Kontakts zwischen Probe und Indenterkopf und mit dem Index  $f$  die des Rahmens benannt. Die Dämpfungsmodule werden in diesem Modell berücksichtigt, um das dynamische Verhalten des Aufbaus bei der Überlagerung des statischen Kraftsignals mit

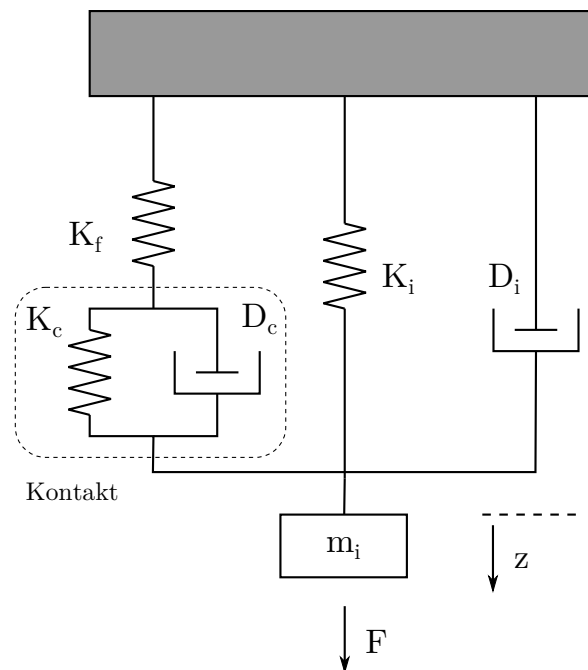


Abbildung B.1.: Modell eines Nanoindenters als Reihen- und Parallelkombination von linearen Federn und Dämpfungselementen, nach Hay et al. [119]

einer Oszillation beschreiben zu können. Eine detaillierte Beschreibung der Messmethodik mit einem oszillierenden Indenterkopf (CSM) kann Kapitel 3.2.1 entnommen werden und die exakte Berechnung aller Größen (insbesondere derer des dynamischen Verhaltens) ist in der Arbeit von Hay et al. zu finden [119]. Knapp zusammengefasst wird die Rahmensteifigkeit  $K_f$  aus der gemessenen Kontaktsteifigkeit  $K_c$  und der Indentersteifigkeit  $K_i$  berechnet.  $K_c$  setzt sich aus dem reduzierten Elastizitätsmodul von Referenzprobe und Indenterspitze sowie der Kontaktfläche und -geometrie zusammen, die Indentersteifigkeit  $K_i$  wird über die kontaktfreie Bewegung des Indenters gemessen und beträgt  $K_i \approx 100 \text{ N/m}$ . Die Rahmensteifigkeit des MTS G200 XP mit standardmäßigem Probenhalter und normaler (kurzer) Indenterspitze beträgt  $K_f \approx 8,8 \cdot 10^6 \text{ N/m}$ .

## B.2. Rahmensteifigkeit des MTS G200 XP mit elektrochemischer Zelle

Da die Rahmensteifigkeit iterativ bestimmt wird, ist es möglich den kompletten Aufbau der elektrochemischen Zelle mit einer langen Indenterspitze und mit Elektrolyten für die Kalibrierung zu verwenden. Lediglich die Eigenschaften der benutzten Referenzprobe müssen exakt bekannt sein. Da die Befestigung der Probe ebenfalls einen Einfluss auf die Rahmensteifigkeit hat, empfiehlt es sich die Referenzprobe genauso zu befestigen (z.B. mit Epoxidharz auf Cu Substrat in Zelle B, siehe auch Abbildung A.19), wie es für die eigentliche Probe vorgesehen ist. Zusätzlich zur Rahmensteifigkeit kann in

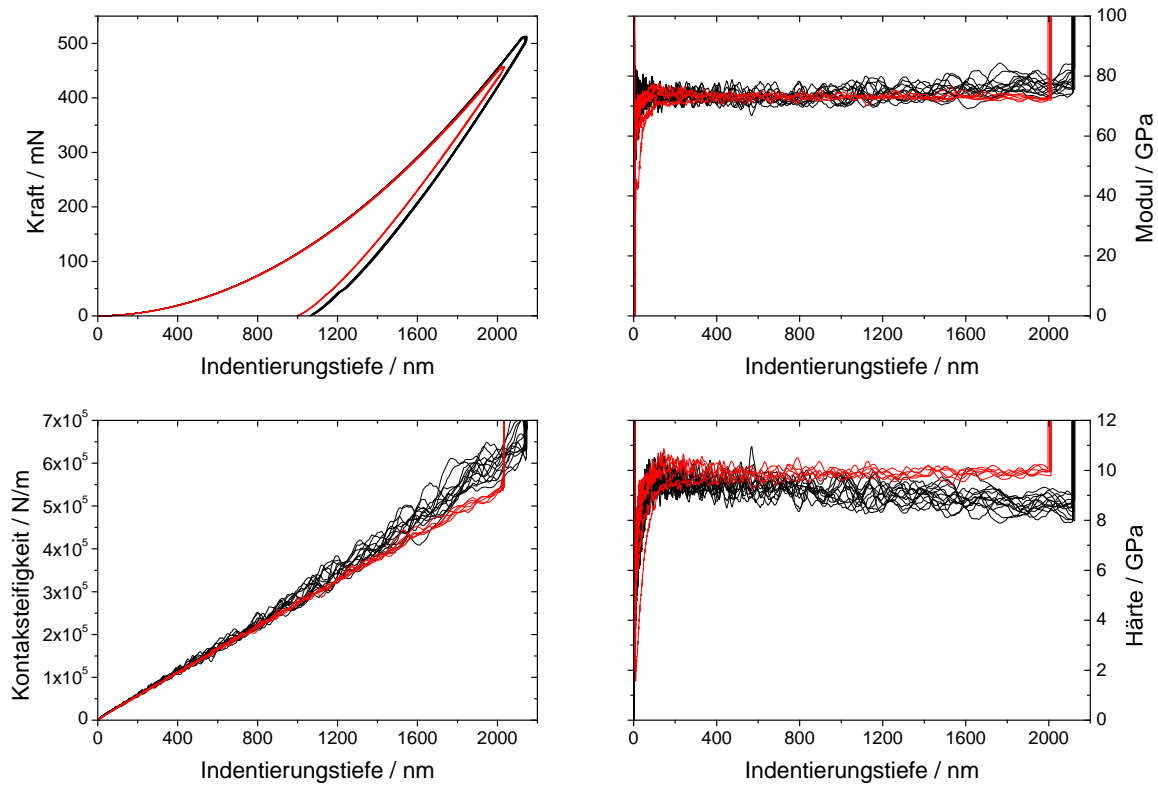


Abbildung B.2.: Kraft (links oben), Modul (rechts oben, selbe Indents), Kontaktsteifigkeit (links unten) und Härte (rechts unten) als Funktion der Indentierungstiefe von 13 Indents einer langen Berkovichspitze auf einer Quarzglasprobe in Zelle A (schwarz) im Vergleich zu 6 Indents einer kurzen Berkovichspitze auf einer Quarzglasprobe in der standardmäßigen Probenaufnahme (rot), beide ohne Elektrolyt

demselben iterativen Verfahren die Kontaktflächenfunktion der Spitze bestimmt werden. Die Bestimmung der Rahmensteifigkeit soll an dem Beispiel der Benutzung einer Berkovichspitze mit langem Schaft, einer Quarzglasprobe und des Aufbaus mit Zelle A im folgenden Absatz erläutert werden. Quarzglas besitzt einen Elastizitätsmodul  $Y = 72 \text{ GPa}$  und eine Poissonzahl  $\nu = 0,17$ .

Für die Kalibrierung wird die Probe zunächst mehrfach bis zum Erreichen der maximalen Kraft des Indenters oder der maximal erlaubten Indentierungstiefe der Spitze und unter Verwendung der CSM Option indentiert. Mit den erhaltenen Kraft-Weg, sowie Modul-Weg und Härte-Weg Kurven, wird nun die Kontaktflächenfunktion der Spitze und die Rahmensteifigkeit des Aufbaus iterativ angepasst, bis die Messungen über die gesamte Indentierungstiefe einen konstanten Elastizitätsmodul von  $Y \approx 72 \text{ GPa}$  zeigen.

Abbildung B.2 zeigt Kraft, Modul, Kontaktsteifigkeit und Härte für die Indentierung von zwei unterschiedlichen Quarzglasproben in der standardmäßigen Probenaufnahme und in der elektrochemischen Zelle A mit zwei verschiedenen Berkovichspitzen nach der Kalibrierung von Rahmensteifigkeit und Kontaktflächenfunktion. Es ist zu er-

kennen, dass die Kurven aller vier Messgrößen eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Lediglich bei hohen Indentierungstiefen ist eine gewisse Abweichung voneinander zu erkennen. Laut Hersteller des Indenters wird allerdings empfohlen, nur bis zu einer Tiefe zu indentieren, in der die Kontaktsteifigkeit 10% der Rahmensteifigkeit entspricht, da die Rahmensteifigkeitskorrektur sonst einen zu großen Fehler enthält. Die Kalibrierung erbrachte eine leicht reduzierte Rahmensteifigkeit des Aufbaus mit elektrochemischer Zelle von  $K_f \approx 1,5 \cdot 10^6 \text{ N/m}$ . Eine Kontaktsteifigkeit von  $K_c = 1,5 \cdot 10^5 \text{ N/m}$  wird bei einer Indentierungstiefe von etwa 600 nm erreicht, sodass die Werte von höheren Tiefen (auf Quarzglas) nicht mehr miteinander verglichen werden sollten und somit eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Größen gegeben ist.

### B.3. Einfluss des Elektrolyten auf die Messung im Nanoindenter

Da nun die Rahmensteifigkeit des Aufbaus quantifiziert werden konnte, stellt sich noch die Frage, ob die Präsenz eines Elektrolyten einen Einfluss auf die Messung zeigt. Hierfür wurde in Zelle A je einmal eine Quarzprobe an Luft und mit Elektrolyt mit derselben Indenterspitze getestet. Die erhaltenen Werte für Kraft, Modul, Kontaktsteifigkeit und Härte als Funktion der Indentierungstiefe sind in Abbildung B.3 dargestellt. In beiden Fällen wurde dieselbe Kontaktflächenfunktion und Rahmensteifigkeit verwendet. Es ist zu erkennen, dass bis zu einer Indentierungstiefe von 600 nm kein Unterschied in sämtlichen Werten zu erkennen ist. Erst bei höheren Werten ist ähnlich wie in Abbildung B.2 eine Abweichung zu erkennen. Sie kann ebenfalls mit der fehlerhaften Korrektur aufgrund der geringen Rahmensteifigkeit erklärt werden. Kleine Abweichungen können dafür sorgen, dass die Messwerte bei hohen Tiefen falsch korrigiert werden und Abweichungen, wie in Abbildung B.2 zu beobachten sind.

Es lässt sich damit feststellen, dass die Präsenz des Elektrolyten keinen Einfluss auf die gemessenen mechanischen Werte derselben Probe im Nanoindenter hat.

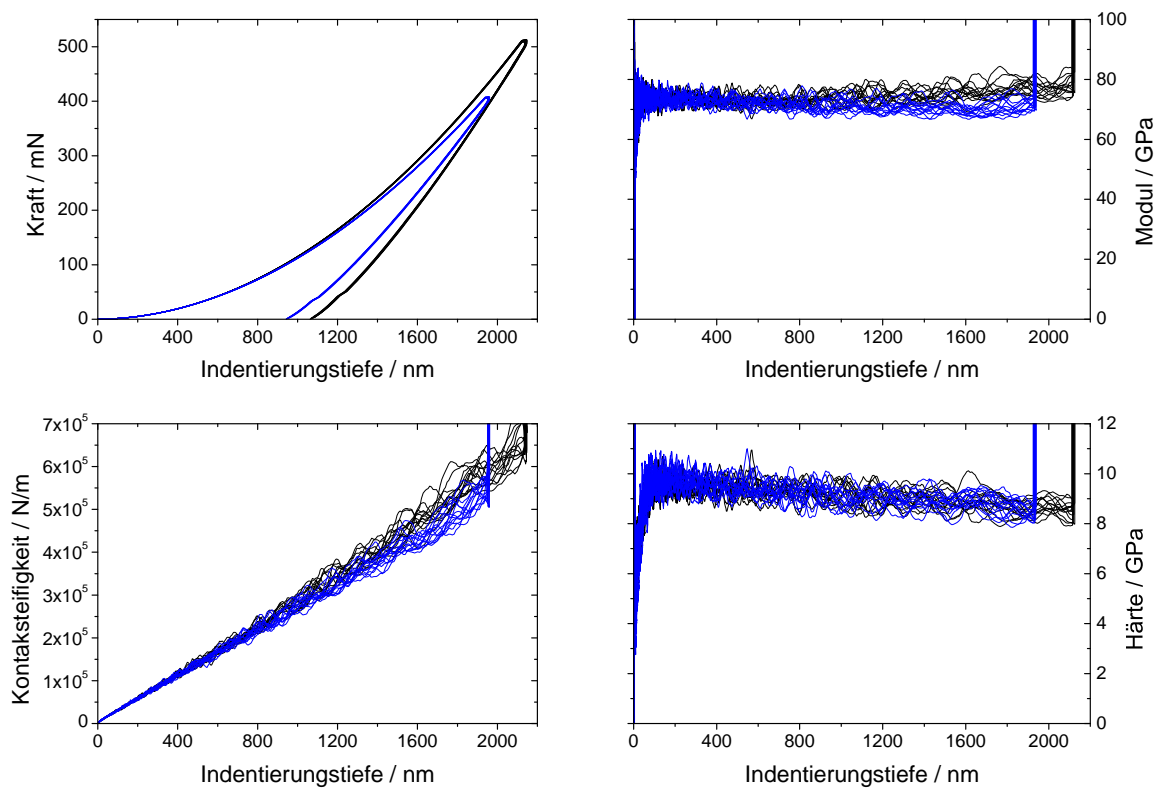


Abbildung B.3.: Kraft (links oben), Modul (rechts oben, selbe Indents), Kontaktsteifigkeit (links unten) und Härte (rechts unten) als Funktion der Indentierungstiefe von je 13 Indents in Zelle A, einmal ohne (schwarz) und einmal mit (blau) Elektrolyt





## C. Übersichtsaufnahme der bei $\hat{E} = 80 \text{ mV}$ lithiierten Probe

Abbildung C.1 zeigt eine Übersichtsaufnahme der bei  $\hat{E} = 80 \text{ mV}$  lithiierten Probe. Auf der Probenoberfläche sind neben der Hügelbildung langreichweitige Linien zu erkennen, welche in der Abbildung mit weißen Pfeilen markiert sind. Quer zu einer der Linien wurde die in Abbildung 4.6 gezeigte TEM Lamelle präpariert. Es ist davon auszugehen, dass die Linien die Durchstoßpunkte der amorphen Kanäle bzw. Schichten anzeigen. Eine mögliche Erklärung für die gute Sichtbarkeit der Linien, wäre eine langsame Korrosionsreaktion des tief in den lithiierten Schichten gespeicherten Lithiums mit der Luftfeuchtigkeit, welches bei der Delithierung nicht komplett entfernt wurde. Das Produkt dieser Reaktion wäre dann als Linie gut auf der Oberfläche zu erkennen. An der Bruchkante der Probe sind zusätzlich die in der TEM Lamelle gefundenen amorphen Kanäle bzw. Schichten zu erkennen und in der Abbildung markiert.

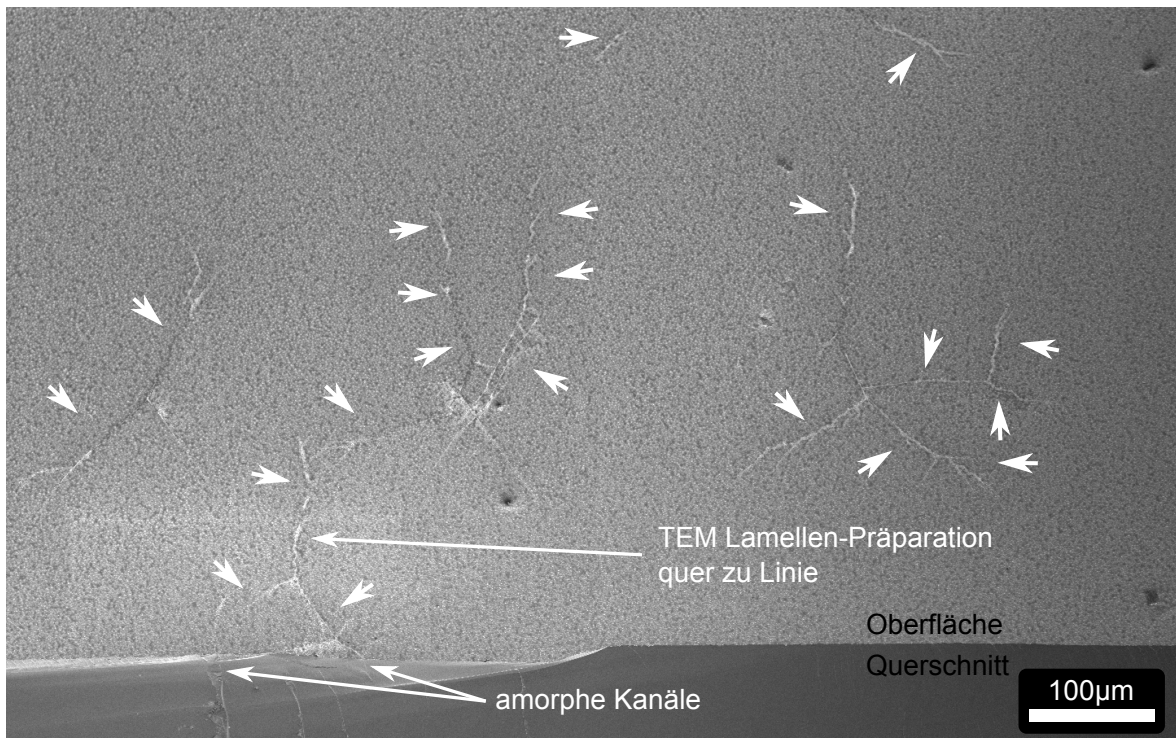


Abbildung C.1.: REM Übersichtsaufnahme der bei  $\hat{E} = 80$  mV lithiierten Probe bei einer Probenverkipfung von  $40^\circ$ , die weißen Pfeile markieren Linien unter welchen in einer TEM Lamelle (vgl. Abbildung 4.6) ein amorpher Kanal gefunden wurde

## D. Kontrollexperimente zum Frühstadium der Lithiierung von Silizium

Zusätzlich wurden Kontrollexperimente zum Frühstadium der Lithiierung von Silizium durchgeführt. Dafür wurde die Zellspannung von OCV (ca. 2,7 V) mit  $1 \text{ mV s}^{-1}$  auf  $\hat{E} = 10 \text{ mV}$  geregelt und für 1 min gehalten. Anschließend wurde sofort  $E = 2 \text{ V}$  angelegt, bis der Strom auf null abgefallen ist.

Abbildung D.1 zeigt REM Aufnahmen der Probenoberflächen in Abhängigkeit der radialen Position bzw. Herkunft auf dem Siliziumwafer. Wie auch in Abbildung 4.4 sind einzelne Inseln zu erkennen. Die Inseln zeigen eine schwach ausgeprägte Form von gleichseitigen Dreiecken bei gleicher Orientierung. Auf der Probe, welche aus der Mitte des Wafers stammt, beträgt der mittlere Abstand der Inselzentren ca. 460 nm und weicht damit nur um wenige nm vom Mittelwert der in Abbildung 4.4 gezeigten Proben ab. Auf der Probe, welche dem Rand des Wafers entstammt, ist der mittlere Abstand in etwa 16 % größer und beträgt 540 nm. Die Abweichung vom Mittelwert beträgt mehr als die doppelte Standardabweichung. Am Waferrand können zudem weniger, aber etwas größere Inseln in den REM Aufnahmen erkannt werden.

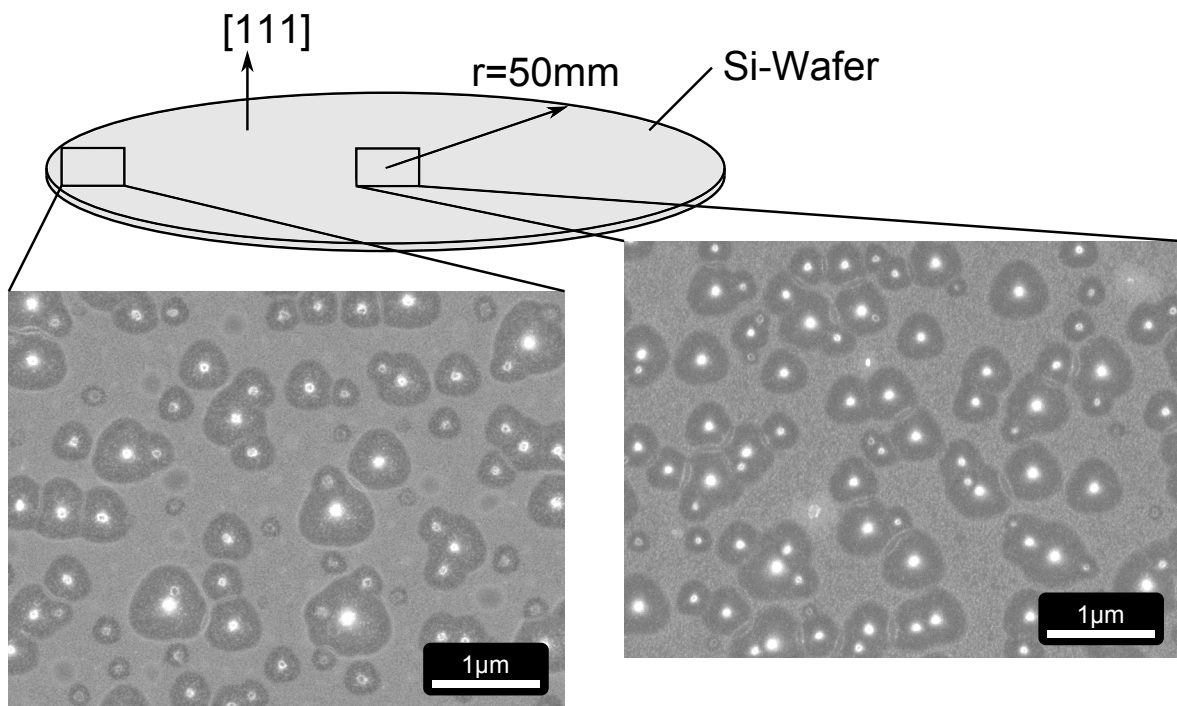


Abbildung D.1.: REM Aufnahmen von kurz lithiierten Proben, welche dem Rand (links) und der Mitte (rechts) des Wafers entstammen

# E. Reproduzierbarkeit der neu entwickelten CSM Dilatometer Methode

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der Untersuchung der Reproduzierbarkeit der in-situ CSM Dilatometer Methode an Silizium Säulen vorgestellt.

## E.1. Wiederholte Messung der Ausdehnung bei konstanter Haltekraft

Abbildung E.1 zeigt die Messung der Ausdehnung von drei unterschiedlichen Silizium Säulen bei einer Haltekraft von 0,5 mN. Die Absenkrate der Spannung beträgt  $1 \text{ mVs}^{-1}$ . Die in der Darstellung dicker gezeichnete Kurve ist ebenfalls in Abbildung 4.11 enthalten. Die Auswertung zeigt, dass in jeder Messung ein sprunghafter Anstieg der Dehnung bei  $E < 200 \text{ mV}$  enthalten ist. Auch die Amplitude des Anstieges besitzt dieselbe Größe. Lediglich die Bestimmung der zugehörigen Zellspannung zeigt eine Unsicherheit von ca. 20 mV. Der im Mittel bestimmte Wert beträgt  $E = (181 \pm 20) \text{ mV}$ .

Abbildung E.2 zeigt die gleiche Messung bei einer Haltekraft von 1 mN von fünf unterschiedlichen Silizium Säulen. Wieder ist die dicker gezeichnete Kurve auch in Abbildung 4.11 enthalten. Wieder ist ein sprunghafter Anstieg der Dehnung bei  $E < 200 \text{ mV}$  mit vergleichbarer Amplitude zu erkennen. Im Mittel wurde die zugehörige

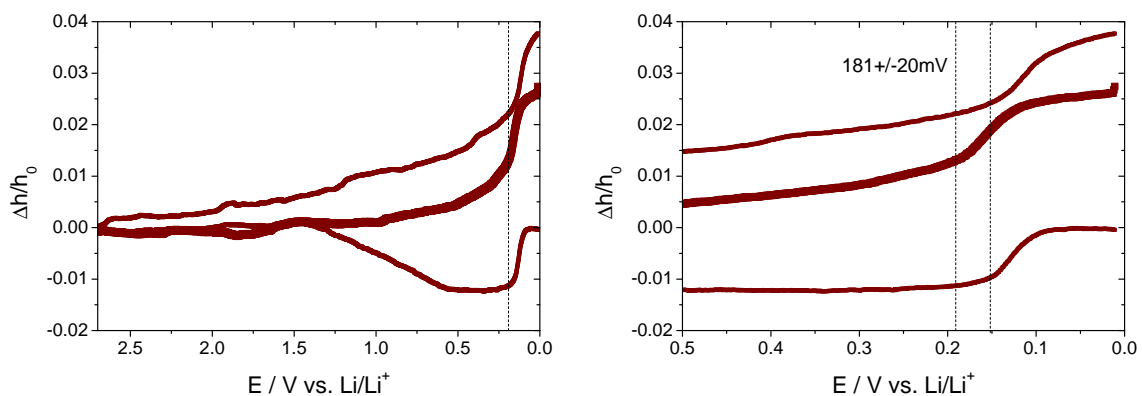


Abbildung E.1.: Gemessene Dehnung als Funktion der Zellspannung  $E$  für eine Haltekraft  $\hat{F} = 0,5 \text{ mN}$

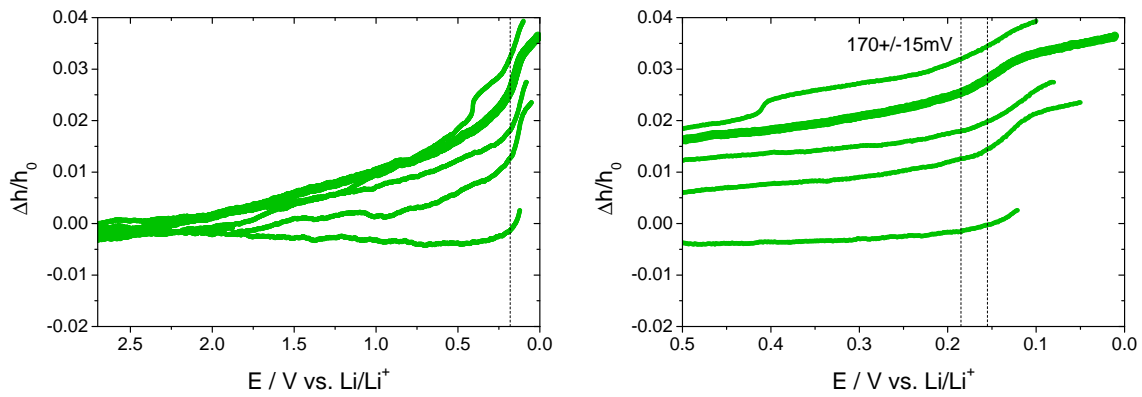


Abbildung E.2.: Gemessene Dehnung als Funktion der Zellspannung  $E$  für eine Haltekraft  $\hat{F} = 1,0$  mN

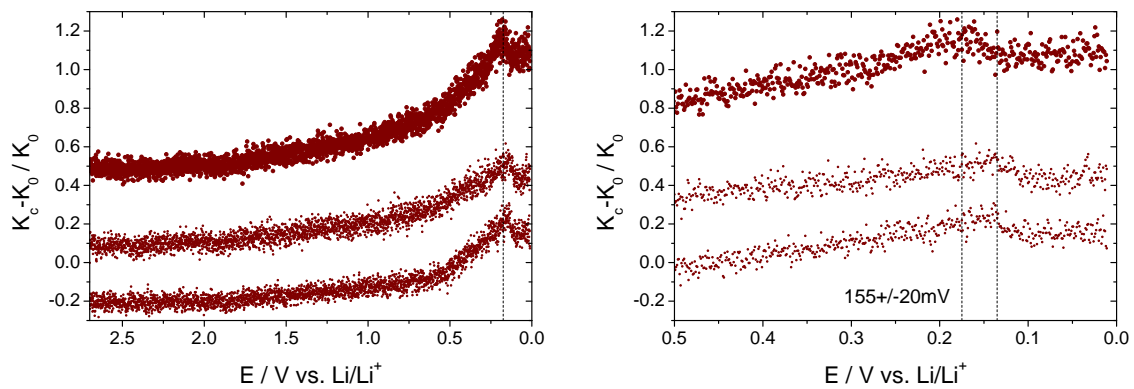


Abbildung E.3.: Gemessene relative Steifigkeit als Funktion der Zellspannung  $E$  für eine Haltekraft  $\hat{F} = 0,5$  mN, für eine bessere Darstellung wurden die Kurven zueinander verschoben

Zellspannung zu  $E = (170 \pm 15)$  mV bestimmt.

## E.2. Wiederholte Messung der relativen Steifigkeit bei konstanter Haltekraft

Abbildung E.1 zeigt die gleiche Messung der relativen Steifigkeit von drei unterschiedlichen Silizium Säulen bei einer Haltekraft von 0,5 mN. Die in der Darstellung dicker gezeichnete Kurve ist ebenfalls in Abbildung 4.11 enthalten. Die Auswertung zeigt, dass in jeder Messung ein Abfall der relativen Steifigkeit bei  $E < 200$  mV enthalten ist. Der Maximalwert der Steifigkeit wurde zu  $E = (155 \pm 20)$  mV bestimmt.

Abbildung E.1 zeigt die gleiche Messung der relativen Steifigkeit von fünf unterschiedlichen Silizium Säulen bei einer Haltekraft von 1 mN. Die in der Darstellung dicker gezeichnete Kurve ist ebenfalls in Abbildung 4.11 enthalten. Die Auswertung zeigt, dass in jeder Messung ein Abfall der relativen Steifigkeit bei  $E < 200$  mV ent-

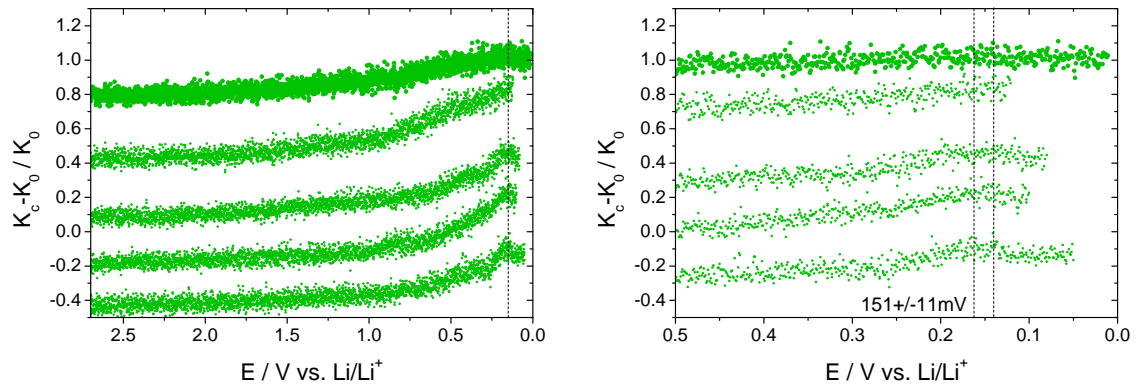


Abbildung E.4.: Gemessene relative Steifigkeit als Funktion der Zellspannung  $E$  für eine Haltekraft  $\hat{F} = 1,0 \text{ mN}$ , für eine bessere Darstellung wurden die Kurven zueinander verschoben

halten ist. Der Maximalwert der Steifigkeit wurde zu  $E = (151 \pm 11) \text{ mV}$  bestimmt.





# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, welche zu einem erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt natürlich meiner Betreuerin Prof. Cynthia A. Volkert. Sie ermöglichte mir erst die Bearbeitung dieses spannenden Projektes in ihrer Arbeitsgruppe und im Graduiertenkolleg. Während der gesamten Zeit erfuhr ich eine stetige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und bekam viele nützliche Anregungen.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Arno Kwade für die bereitwillige Übernahme des Korreferats und viele Diskussionen bedanken, der darüber hinaus auch stets ein offenes Ohr hatte und viel Interesse an dem bearbeiteten Thema gezeigt hat.

Ebenfalls möchte ich Dr. Carsten Nowak für die Betreuung und die andauernde Diskussionsbereitschaft danken.

Einen ganz besonderen Dank richte ich an die Feinmechanik, insbesondere an Frank Köhler, und an die Elektronikwerkstatt des Instituts für Materialphysik. Die großartige und schnelle technische Hilfe war unerlässlich für die erfolgreiche Konstruktion des experimentellen Aufbaus. Natürlich möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Afroz Barnoush für die große Hilfe bei der Entwicklung der elektrochemischen Zelle und Dr. Holger Pfaff bei der Integration der elektrochemischen Zelle in den Nanoindenter bedanken. Für die unerlässliche Hilfe bei der TEM Untersuchung möchte ich mich bei Volker Radisch, Dr. Burkhard Roos und Dr. Vladimir Roddatis bedanken.

Auch den Mitgliedern der AG Volkert und insbesondere Bahne Kapelle muss ich für die, doch zahlreichen und zum Teil auch zähen, Diskussionen danken, welche diese Arbeit bedeutend voran getrieben haben. Ebenso haben Jan Bökenkröger, Thomas Brede und Lukas Diekmeyer mit ihren Bachelorarbeiten wichtige Erkenntnisse zu dieser Arbeit beigetragen. Auch allen anderen Mitgliedern des Instituts für Materialphysik gilt mein Dank für die jahrelange freundliche Atmosphäre, insbesondere natürlich Tobias Schulz für die Organisation zahlreicher gemeinsamer Aktivitäten.

Sehr genossen habe ich auch die zahlreichen Treffen des Graduiertenkollegs GEENI mit einem stetigen wissenschaftliche Austausch auf hohem Niveau und mit einem konstant hervorragenden Rahmenprogramm.

Meinen langjährigen Bürokollegen Dr. Burkhard Roos und Dominik Tönnies möchte ich ebenfalls für die nette Atmosphäre und den regen und hilfreichen Gedankenaustausch danken.

Zu guter Letzt möchte ich mich natürlich noch bei meiner Freundin Saskia bedanken, die es geschafft hat, mich täglich neu zu motivieren maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Auch bei meinen Eltern und meiner Familie, welche mich stets unterstützten und mit Rat und Tat zur Seite standen, möchte ich mich bedanken.

# Lebenslauf

## Zu meiner Person

Name Eike Epler  
Geboren am 20.12.1984 in Göttingen  
Staatsangehörigkeit deutsch  
Familienstand ledig, keine Kinder

## Schulbildung

1990–1994 Erich Kästner Grundschule Göttingen  
1994–2003 Geschwister-Scholl-Gesamtschule Göttingen  
06/2003 Abitur

## Studium

10/2004–05/2011 Studium der Physik an der Georg-August-Universität Göttingen  
04/2007 Vordiplom  
08/2008–12/2008 Auslandsaufenthalt an der University of Kentucky, Lexington, USA  
07/2008–05/2011 Diplomarbeit im Institut für Materialphysik, Titel der Diplomarbeit: „Mechanisches Verhalten von nanoporösem Gold und Kompositen“  
05/2011 Diplom  
07/2011–07/2015 Promotion am Institut für Materialphysik in der Arbeitsgruppe von Prof. Cynthia A. Volkert an der Georg-August-Universität Göttingen zum Thema „Mechanische Eigenschaften von Lithiumionen Batteriematerialien bei verschiedenen Ladezuständen“, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Materialphysik und Mitglied des Graduiertenkollegs GEENI

Göttingen, 23.06.2015