

Grenzflächenanalytik zur Beschreibung der Alterung von automotiven Lithium-Ionen-Zellen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Hannes Jahnke, M. Sc.

2017

Referent: Prof. Dr. Armin Feldhoff

Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 18.05.2017

Vorwort

Mein Dank gilt einer Reihe von Menschen, mit welchen ich in den letzten Jahren zusammenarbeiten durfte. Die vorliegende Arbeit profitierte von den vielseitigen Diskussionen, der gemeinschaftlichen Arbeit, den Messungen und Probenpräparationen.

- **Leibniz Universität Hannover** – Ich danke vor allem Prof. Dr. Armin Feldhoff für seine Betreuung, stete Erreichbarkeit, das entgegengebrachte Verständnis sowie die große Hilfsbereitschaft. Frank Steinbach gilt ebenfalls ein besonderer Dank, speziell für TEM-Messungen und –Probenpräparation sowie seine stete Unterstützung.

- **Volkswagen AG** – Mein Dank gilt an erster Dr. Fellberg, Dr. Koll und Dr. Mähr, welche mir die Chance für die Arbeit und ihr Vertrauen gaben.
Nach all den Jahren bin ich weiterhin Dipl.-Ing. Felix Gottschalk, MSc Björn Rumberg, Dipl.-Ing. Ina Stradtman, MSc Anna Mitin, MSc Vincent Laue, BSc Lars Bläubaum, BSc Laurie Neumann, Dr. Daniel Burow, Dr. Mirko Herrmann, Dr. Eva-Maria Schnöckelborg sowie meinen Kollegen in der Abteilung für die Zusammenarbeit dankbar. Vincent Laue und Mirko Herrmann haben mir speziell bei der Auswertung mit *MATLAB* beziehungsweise bei der Durchführung der XAS-Messungen geholfen.

- **Technische und Wirtschaftswissenschaftliche Universität Budapest** – Ich danke insbesondere MSc Gyula Jágerszki, Dr. Lajos Höfler und Prof. Dr. Róbert E. Gyurcsányi. Die Zusammenarbeit umfasste die vorgestellten AFM-Messungen und die statistische Bewertung von Messdaten.

- **Johannes Gutenberg-Universität Mainz** – Ein großer Dank gilt Dipl.-Physiker Hermann Götz und Dr. Nils Mohri. Die Durchführung des Großteils der hier vorgestellten XPS-Messungen geht auf sie zurück.

- **Karlsruher Institut für Technologie** – Ich danke insbesondere Dr. Michael Bruns und Dr. Frieder Scheiba für die Durchführung und Diskussion von XPS-Messungen beziehungsweise der Probenkontrastierung mit Osmiumtetroxid.

Der größte Dank gilt meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Lebensgefährtin für all die Jahre der bedingungslosen Unterstützung sowie ihrer Vorbildlichkeit und Zuversicht.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation,

„Grenzflächenanalytik zur Beschreibung der Alterung von automotiven Lithium-Ionen-Zellen“,

selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Ich versichere, dass alle verwendeten Quellen, Hilfsmittel und zur Unterstützung arbeitenden Institutionen sämtlich angegeben sind.

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von Oktober 2013 bis März 2017 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover unter der Betreuung von Prof. Dr. Armin Feldhoff und im Bereich des Batteriesystems unter der Anleitung von Frau Dr. Elisabeth Fellberg, Herr Dr. Dominik Koll und Frau Dr. Eva-Maria Schnöckelborg in der Forschung und Entwicklung der Volkswagen AG angefertigt.

Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG.

Einleitung

Batteriezellen sind in Elektro- und Hybridfahrzeugen aktuell die teuersten Komponenten und beeinflussen die für die Kunden wichtigen Fahrzeugeigenschaften wie Reichweite, Ladedauer, Performance und Zuverlässigkeit. Grundlegende Qualitätskriterien für diese Zellen sind eine ausreichende Lebensdauer und Sicherheit. Die Lebensdauer hängt von vielen Faktoren ab, wie zum Beispiel Temperatur, Verspannung der Zellen, chemischer Zusammensetzung, Laderate, Entladerate und Standzeiten.^(1,2)

Um die Lebensdauer vorhersagen zu können, werden Alterungsmodelle erstellt. Umfassende Alterungsmodelle, welche unterschiedliche Betriebsbedingungen über die Lebensdauer einfließen lassen, bestehen überwiegend als empirische Modelle, basierend auf Daten aus elektrischen Zelltests. Empirische Modelle benötigen üblicherweise viele Zelltests und bieten nur eine beschränkte Aussage außerhalb der Datenbasis. Um die Zelltests effizienter zu gestalten und die Aussagekraft eines Modells zu erhöhen, ist es das Ziel Alterungsmechanismen experimentell zu identifizieren, zu quantifizieren und in die Modellierung einfließen zu lassen.

In dieser Arbeit werden zur Unterstützung der Modellierung physikalisch-chemische Parameter einer Passivierungsschicht auf der Anode über die Lebensdauer der Lithium-Ionen-Zelle untersucht und quantifiziert. Diese Passivierungsschicht auf der Anode, die SEI - *solid electrolyte interface*, ist eine nanometerdicke, luftempfindliche Schicht aus verschiedenen anorganischen und organischen Verbindungen. Die SEI gilt als eine der Hauptsinken für das freie Lithium in der Zelle und begrenzt somit deren Kapazität. Zusätzlich beeinflusst die SEI als Grenzschicht die Stabilität und den Innenwiderstand der Zelle.^(3,4)

Zur Quantifizierung von SEI-Eigenschaften, für Parameter der Modellierung, wurden Anodenproben präpariert und mittels oberflächensensitiven und hochauflösenden Analysemethoden wie Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Röntgenabsorptionsspektroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Es konnten Herangehensweisen zur Quantifizierung von SEI-Eigenschaften wie Dicke, Rauigkeit, Zusammensetzung und mechanischer Widerstandsfähigkeit aufgezeigt werden.

Schlagwörter: Li-Ionen Batterie, Alterung, Passivierungsschicht

Abstract

Currently, battery cells in electric- and hybrid-electric-vehicles are the most expensive components. They affect vehicle properties like range, charging time, performance and reliability which are important for the customer. Underlying criteria for battery quality are lifetime and security. The lifetime depends on numerous factors, for example temperature, bracing of the cells, chemical composition, downtime, charging- and discharging-rate.^(1,2)

Aging models are used for the prediction of battery cell lifetimes. Comprehensive aging models, which include different operating conditions influenced by properties like the ones mentioned above, predominantly exist as empirical models based on data from electrical cell tests. Empirical models usually rely on a huge amount of cell tests and offer only a limited meaningfulness beyond the dataset. In order to configure cell tests more efficient and to improve the meaningfulness of those models, it is useful to experimentally identify and quantify aging mechanisms. These quantifications could be incorporated into the modeling.

In this thesis, physico-chemical parameters of a passivation layer on the anode are investigated and quantified over the lifetime to potentially support an aging model. The passivation layer on the anode, the SEI – solid electrolyte interface, is a nanometre thick, air-sensitive layer consisting of inorganic and organic compounds. The SEI is considered to be one of the main sinks of free Lithium in the cell, limiting the capacity and therefore the lifetime. Since the SEI represents an interface it additionally influences stability and internal resistance of the cell.^(3,4)

To quantify SEI properties for the modeling, anode samples were prepared and analysed via surface sensitive and high resolution techniques like X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy, atomic force microscopy and transmission electron microscopy. It was possible to demonstrate approaches for the quantification of SEI properties like thickness, roughness, chemical composition and mechanical strength.

Keywords: Li-ion battery, aging, solid-electrolyte-interface

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Selbstständigkeitserklärung	II
Einleitung	III
Abstract	IV
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Theorie	1
1.1 Einführung zu Lithium-Ionen-Zellen	1
1.2 Einführung in graphitische Interkalationsmaterialien	4
1.3 Bildung der SEI	6
1.4 Modelle der SEI.....	7
1.5 Dicke, Wachstum und mechanische Stabilität der SEI	10
1.6 Mechanismen der Anoden-Elektrolytzersetzung und die analytische Erfassung der SEI.....	12
1.6.1 Formierungsphase – Aufbau der SEI	13
1.6.2 Lösungsmittelzerersetzung	15
1.6.3 Leitsalz-Zersetzung	18
1.6.4 Kalendarische und zyklische Alterung.....	19
1.6.5 Einfluss des graphitischen Kohlenstoffs	21
1.6.6 Studien mittels Elektronenmikroskopie (REM, TEM).....	22
1.6.7 Studien mittels Röntgenspektroskopie (XPS, XAS)	23
2 Experiment	25
2.1 Zelldaten, Zellchemie und Elektrodenaufbau.....	25
2.2 Zelltests	26
2.2.1 Tests zur zyklischen Alterung	27
2.2.2 Tests zur kalendarischen Alterung	27
2.3 Probenbehandlung	28
2.3.1 Probenentnahme und Transport.....	28
2.3.2 Probenwaschung.....	28
2.3.3 TEM-Probenpräparation.....	29
2.3.3.1 Modifizierte Präparation	29
2.3.3.2 Präparationsschritte.....	30

2.3.4	XPS- und XAS-Probenpräparation.....	33
2.4	Messverfahren	33
2.4.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	33
2.4.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	34
2.4.2.1	Grundlegende Informationen	34
2.4.2.2	Prozedur zur Vermessung der SEI-Dicke an OsO_4 -kontrastierten Proben	35
2.4.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	37
2.4.3.1	Messaufbau und Geräteeinstellungen	37
2.4.3.2	Messverfahren.....	38
2.4.3.2.1	Nanolithographische Widerstandsrafterkraftmikroskopie (NL-SSRM)	39
2.4.3.2.2	Kraftspektroskopische Widerstandsrafterkraftmikroskopie (FS-SSRM)	39
2.4.3.3	Statistische Auswertung.....	41
2.4.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	43
2.4.4.1	Theorie	43
2.4.4.2	Einstellung der Messung und Auswertung	47
2.4.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	49
2.4.5.1	Einführung in die Theorie	49
2.4.5.2	Einstellungen der Messung und Auswertung.....	51
2.4.5.2.1	Geräte- und Messeinstellung	51
2.4.5.2.2	Sputterverfahren	51
2.4.5.2.3	Informationen zur quantitativen XPS-Auswertung	51
3	Ergebnisse und Auswertung	55
3.1	Erscheinungsbild der solid-electrolyte-interface	55
3.1.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	55
3.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	57
3.1.3	Analytik mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM)	63
3.2	Quantifizierung der Morphologie der SEI mittels AFM und TEM.....	68
3.2.1	AFM	68
3.2.2	Fazit.....	77
3.2.3	TEM an OsO_4 -kontrastierten Proben	78
3.2.4	Fazit zur Quantifizierung der SEI-Morphologie mittels AFM und TEM.....	81
3.3	Quantifizierung der Zusammensetzung der SEI mittels XAS und XPS	85
3.3.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	85
3.3.2	Fazit.....	90
3.3.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	91
3.3.3.1	Sputter-Verfahren	91

3.3.3.2	Elementtiefenprofile	92
3.3.3.3	Peak-Komponenten	94
3.3.3.3.1	Allgemeine Informationen	94
3.3.3.3.2	Sauerstoff 1s	95
3.3.3.3.3	Lithium 1s	99
3.3.3.3.4	Fluor 1s	102
3.3.3.3.5	Kohlenstoff 1s	108
3.3.3.3.6	Phosphor 2p	119
3.3.3.3.7	Fazit	123
4	Zusammenfassung	127
5	Ausblick	131
6	Literatur	135
7	Anhang	147
8	Abbildungsverzeichnis	169
9	Lebenslauf	177

Abkürzungsverzeichnis

18650er	Zellen mit dem Format $\approx 18 \cdot 650$ mm Durchmesser zu Länge
AEY	Auger-Elektronenausbeute (<i>Auger electron yield</i>)
AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>atomic force microscope</i>)
BE	Bindungsenergie
BEV	Batteriebetriebenes vollelektrisches Fahrzeug (<i>battery electric vehicle</i>)
BF	Hellfeldabbildung (<i>bright field</i>)
C	C-Rate zur Quantifizierung von Strömen bezogen auf die nominelle Zellkapazität
cAFM	Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie (<i>conductive atomic force microscopy</i>)
CAr	Sputterquelle mit Clustern von Argonatomen
CC	Konstanter Strom (<i>constant current</i>)
CCD	Ladungsgekoppelte Vorrichtung (<i>charge-coupled device</i>)
CHB	Cyclohexylbenzol
CV	Konstante Spannung (<i>constant voltage</i>)
D502	Heißwachs Deiberit D502® von Siladent
DEMS	Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie
DF	Dunkelfeldabbildung (<i>dark field</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMC	Dimethylcarbonat
DN	Glycolmethylenether
EAC	Komponente im Fit des C1-s Signals durch XPS (s.Tab. 11)
EC	Ethylencarbonat
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (<i>electron energy loss spectroscopy</i>)
EMC	Ethylmethylcarbonat
EXAFS	Erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (<i>extended X-ray absorption fine structure</i>)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (<i>focused ion-beam</i>)
FT-IR	Fourier – Transformations – Infrarotspektrometrie
FWHM	Halbwertsbreite (<i>full width at half maximum</i>)
FY	Fluoreszenzausbeute (<i>fluorescence yield</i>)
GC-MS	Glimmentladungsmassenspektrometrie (<i>glow-discharge mass spectrometry</i>)
HEV	Hybridfahrzeug mit Batterie und Verbrennungsmotor (<i>hybrid electric vehicle</i>)
HOMO	Höchste besetzte Orbital eines Moleküls (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
HOPG	Hochreiner und geordneter synthetischer Graphit (<i>highly oriented pyrolytic graphite</i>)

HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (<i>high-resolution transmission electron microscopy</i>)
IMFP	Mittlere freie Weglänge inelastisch gestreuter Elektronen im Festkörper (<i>inelastic mean free path of electrons in a solid</i>)
IR	Infrarotspektroskopie
LCF	Fits mittels Linearkombination von Spektren (<i>linear combination fitting</i>)
LIZ	Lithium-Ionen Zelle(n)
LUMO	Niedrigste unbesetzte Orbital eines Moleküls (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MAD	Absolute mediane Abweichung um den Median (<i>mean absolute deviation</i>)
MAr	Sputterquelle mit Mono-Argon-Ionen
MCMB	Mikrogranularer Kohlenstoff-Verbund (<i>mesocarbon microbead</i>)
Me	Metall(e)
MS	Massenspektroskopie
NaCMC	Natrium-Carboxymethylcellulose (s. Abb. 51)
NCA	$Li(Ni_xCo_yAl_z)O_2$
NEXAFS	Röntgenabsorptionsnahkantenfeinstruktur (<i>near-edge absorption fine structure</i>)
NMC	$Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$
OCV	Ruhespannung (<i>open cell voltage</i>)
PAK	Polyzyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PC	Polyethylencarbonat
PCNF	Plattierte Kohlenstoffnanofasern (<i>platted carbon nanofibers</i>)
PE	Polyethylen
PEO	Polyethylenglycol, Polyethylenoxid, Oligomere aus Oxyethyleneinheiten
PHEV	Hybridfahrzeug mit Batterie, Ladestecker, sowie Verbrennungsmotor (<i>plug-in hybrid electric vehicle</i>)
PIPS	Präzisions-Ionen-Polieranlage von GATAN (<i>precision ion-polishing system</i>)
ph	Photonen
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
ReM	Relativer Fehler des Mittelwerts (<i>relative robust error of the mean</i>)
RSF	Elementspezifische Sensitivitätsfaktoren für XPS-Signale (<i>relative sensitivity factor</i>)
RT	Raumtemperatur
SAED	Feinbereichselektronenbeugung (<i>selected area electron diffraction</i>)
SAM	Raster-Auger-Mikroskopie (<i>scanning Auger microscopy</i>)
SE	Sekundärelektronen
SEI	Passivierungsschicht auf der Anode (<i>solid electrolyte interface/ solid electrolyte interphase</i>)

SeM	Standardfehler des Mittelwerts (<i>standard error of the mean</i>)
SoC	Ladezustand der Zelle [%] (<i>state of charge</i>)
SoH	Restkapazität der Zelle [%] (<i>state of health</i>)
SPI	Passivierungsschicht auf der Anode (<i>solid permeable interface</i>)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop(ie) (<i>scanning transmission electron microscopy</i>)
SXES	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie im weichen Röntgenbereich (<i>soft X-ray emission spectroscopy</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TEY	Gesamtelektronenausbeute (<i>total electron yield</i>)
TGA	Thermogravimetrie
ToF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (<i>time-of-flight – secondary ion mass spectrometry</i>)
UHV	Ultrahochvakuum
VC	Vinylencarbonat
<i>vol.</i>	Volumenanteil
vs.	versus
XANES	Röntgenabsorptionsnahkantenstruktur (<i>X-ray absorption near edge structure</i>)
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (<i>X-ray absorption spectroscopy</i>)
XP	Röntgenphotoelektronen
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XPS1	Spektrometer am Fachbereich Medizin der Johannes Gutenberg Universität Mainz
XPS2	Spektrometer am Institut für angewandte Materialien des Karlsruher Instituts für Technologie
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>X-ray diffraction</i>)

Ausgewählte Formelzeichen & Einheiten

2H	hexagonaler Graphit (α -Graphit)
3R	rhomboedrischer Graphit (β -Graphit)
<i>A</i>	Massenzahl
<i>Ah</i>	Amperestunde
<i>At. %</i>	Atomprozent
<i>cps</i>	Zählrate pro Sekunde (<i>counts per second</i>)
E_0	Lage der Absorptionskante [eV]
<i>E</i>	Energie [J]
<i>eV</i>	Elektronenvolt

<i>Gew. %</i>	Gewichtsprozent
<i>h</i>	Planksches Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js
I_t	Intensität der transmittierten Strahlung
I_0	Intensität der Eingangsstrahlung
<i>M</i>	1 mol $\approx 6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen
<i>N</i>	Anzahl an Messwerten
<i>o. E.</i>	Ohne Einheit
R^2	Bestimmtheitsmaß einer linearen Funktion
R_a	Mittlere Rauigkeit [nm]
R_i	Innenwiderstand der Zelle [m Ω]
res.STD	Residuale Standardabweichung (<i>residual standard deviation</i>)
<i>x</i>	Probendicke [m]
<i>Z</i>	Atomnummer/Kernladungszahl
$\sigma_{\bar{x}}$	Standardabweichung des Mittelwerts einer Stichprobe
σ_s	Einfache Standardabweichung einer Stichprobe
μ	Linearer Absorptionskoeffizient
ϕ/ρ	Dichte [g/cm ³]
ν	Frequenz [1/s]
λ	Wellenlänge des Lichts [nm]
Φ_s	Austrittsarbeit des Spektrometers [eV]

Ausgewählte chemische Verbindungen

DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylcarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
$LiPF_6$	Lithiumhexafluorophosphat
NMC	$Li(Ni_x Mn_y Co_z)O_2$

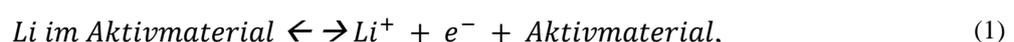
1 Theorie

Zu Beginn dieser Arbeit werden Grundlagen zur Funktionsweise der Lithium-Ionen-Zelle, der Interkalation und der Bildung der Passivierungsschicht SEI auf der Anode (SEI, *solid electrolyte interface*) dargestellt. Weiterhin wird der aktuelle Wissensstand rund um die Kernthemen SEI-Aufbau, Zersetzung des Elektrolyten, Einfluss des Anodenaktivmaterials und den Erkenntnissen aus verwendeten Analysemethoden zusammengefasst. Die Forschung setzt hierbei überwiegend auf *ex-situ*-Techniken und die Untersuchung der SEI nach der Formierungsphase. Die Vergleichbarkeit zwischen den Publikationen ist eingeschränkt, da diese sich mitunter in verschiedenen Punkten unterscheiden wie zum Beispiel in der Auswahl der Messverfahren, der Formierungsphase, der Auswahl und Reinheit der Chemikalien sowie der Alterungsversuche. Es liegt weiterhin keine einheitliche Prozedur für die Probenwaschung, Präparation und Zellöffnung vor. Die folgende Aufarbeitung wird den Fokus auf Einblicke und Wissen um die SEI auf Graphit in $LiPF_6$ -haltigen carbonatischen Elektrolytsystemen legen.

1.1 Einführung zu Lithium-Ionen-Zellen

Alternative, regenerative Energiequellen, mit ihrer fluktuierenden Bereitstellung von Energie, sowie nachfolgende Energiespeichersysteme werden zur natur- und ressourcenschonenden Stillung des weltweiten Hungers nach Energie benötigt. Die Zwischenspeicherung von elektrischer Energie kann über die Umwandlung in elektrochemische Energie mittels Akkumulatoren, Brennstoffzellen oder elektrochemischen Kondensatoren erfolgen.⁽⁵⁾ Besonders Li-Ionen-Sekundärzellen können, durch ihre Speicher- und Leistungsfähigkeit, ihre breite und potentiell schnelle Marktverbreitung, sowie ihre hohe Nutzerakzeptanz, die Bedürfnisse zur dezentralen Energiespeicherung, des Mobilitätssektor und der privaten Haushalten decken.

Lithium-Ionen-Sekundärzellen beziehungsweise Akkumulatoren speichern chemische Energie und liefern elektrische Energie. Eine Lithium-Ionen-Zelle ist ein geschlossenes System, in dem Anode und Kathode die Aktivmassen darstellen, welche über Redoxreaktionen bei Ladung und Entladung die Kapazität der Zelle bereitstellen. Die Grundlage der Funktionsweise bildet ein interner Strom aus Li^+ -Ionen über einen Elektrolyten durch den Separator und ein vornehmlich externer Strom von Elektronen durch die Elektroden und angrenzenden Stromableiter über den Stromkreis (Abb. 1). Die Basis bildet die Reaktion



wobei das Aktivmaterial eine Legierungsverbindung, metallisches Lithium oder ein Wirtskristall sein kann. Energiespeicherung und Umwandlung liegen somit am selben Ort vor.⁽⁵⁾ Die Einlagerung in einen Wirtskristall wird seit den 1990iger Jahren vornehmlich mit Interkalationsmaterialien wie $LiCoO_2$ und Graphit durchgeführt⁽⁶⁾.

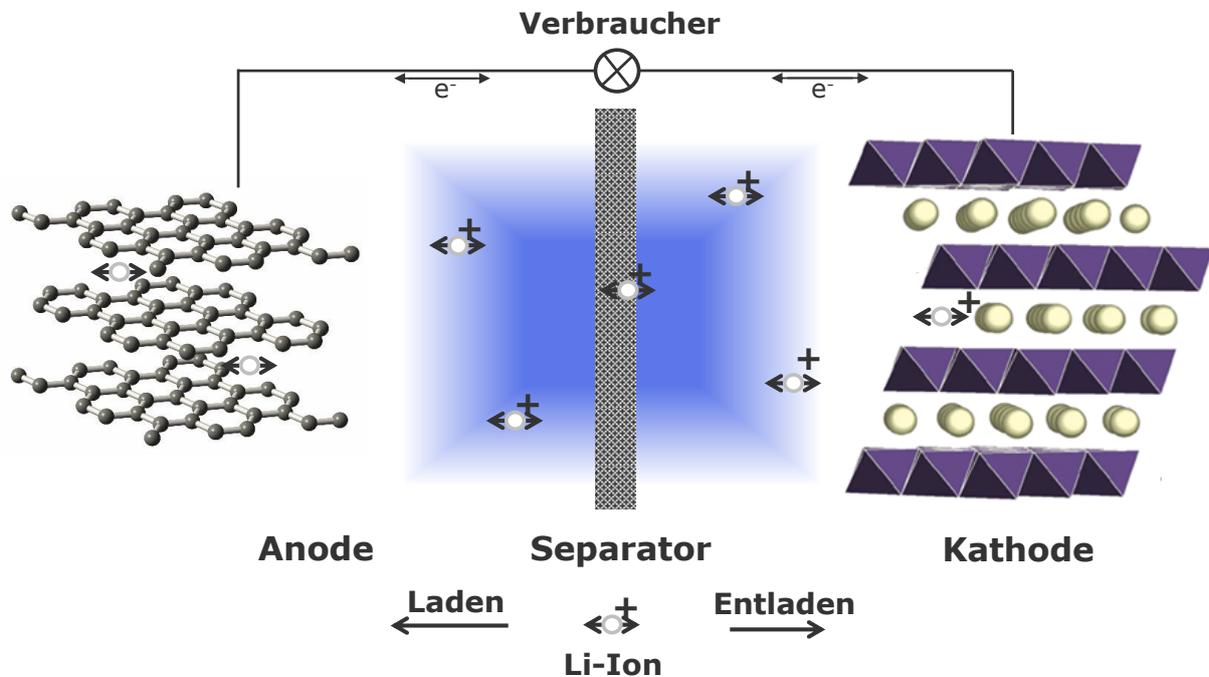


Abb. 1 Beispielhafte schematische Ansicht der Funktionsweise einer Li-Ionen-Zelle während der Interkalation oder Deinterkalation von Li-Ionen (eingepfeilte Kreise) durch eine $LiCoO_2$ -Kathode⁽⁷⁾ (cyan) und eine Graphit-Anode⁽⁸⁾ (grau), einem Separator (kariert), mit einem externen Stromkreis zur Leitung der Elektronen durch einen Verbraucher sowie einem Elektrolyten (hellblau).

Li-Ionen-Zellen (LIZ) ermöglichen durch ihre hohe spezifische Energie, speziell in Kombination mit anderen Energiesystemen für höhere Leistungsanforderungen, einen Ersatz zu Verbrennungssystemen im Mobilitätssektor (Abb. 2).⁽⁵⁾

Derzeit werden für den Sektor der Elektromobilität im Automobilbereich vornehmlich zwei Zellformate genutzt. Dies betrifft 18650er Rundzellen oder prismatischen Zellen, welche jeweils mit aufgewickelten Elektroden gefertigt werden. Die typischen Elektrodenmaterialien sind Graphit auf einem Kupferableiter für die Anode und Schichtoxide mit verschiedenen Übergangsmetallkombinationen (Me) wie Nickel-Cobalt-Aluminium (NCA) und Nickel-Mangan-Cobalt (NMC) als $LiMeO_2$ für die Kathode. Für vollelektrische Fahrzeuge mit Traktionsbatterie (BEV, *battery electric vehicle*) werden Hochenergiezellen, zur Ausnutzung von hohen Kapazitäten bei geringen Strömen, verwendet. Hingegen werden für teilelektrische Fahrzeuge, mit hybridem Antrieb zum Beispiel aus Batterie und Verbrennungsmotor (PHEV, *plug-in hybrid electric vehicle*, HEV,

hybrid electric vehicle), Zellen für höhere Strom-Raten mit geringerer Kapazität genutzt. Ein grundlegender Unterschied zwischen den Zellen besteht in der Verdichtung und Dicke der Elektroden.

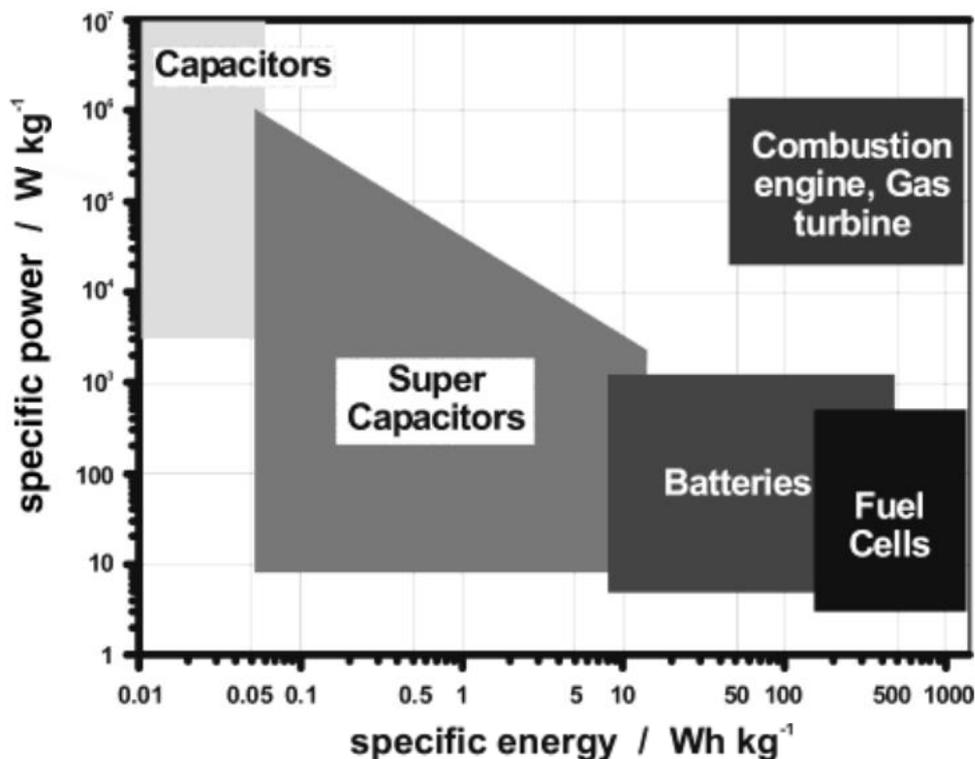


Abb. 2 Vereinfachtes Ragone-Diagramm für Systeme der elektrochemischen Energieumwandlung.⁽⁵⁾ bearbeitet

Vier Hauptaspekte bestimmen maßgeblich den Erfolg auf dem Batteriemarkt: Kosten, Leistungsfähigkeit, Verlässlichkeit und Aufmachung⁽⁵⁾. Die Batterieeigenschaften müssen den jeweiligen Anwendungs- und Nutzeranforderungen genügen. Zur Unterstützung der Li-Ionen-Technologie hoben Eichinger und Semrau schon 1990 die geringe Selbstentladung, die Lagerfähigkeit und den breiten Temperaturbereich für die Anwendung hervor⁽⁹⁾. Im Vergleich zu anderen Zellsystemen besitzen LIZ außerdem Vorteile durch hohe spezifische Energien und Energiedichten (Abb. 3). Weiterhin ermöglichen sie eine hohe Ladungsdichte und durch große Unterschiede in den Redoxpotentialen eine hohe Spannung⁽¹⁰⁾. LIZ werden aufgrund dieser Eigenschaften bereits flächendeckend für mobile Endgeräte wie Laptops und Smartphones⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾, aber auch in Herzschrittmachern oder für militärische Anwendungen genutzt⁽⁵⁾. Mittlerweile sind sie auch fester Bestandteil der automotiven Elektromobilität, für deren beschleunigte Umsetzung unter anderem die deutsche Bundesregierung Grenzwerte für CO₂-Werte von Fahrzeugflotten ausgibt⁽¹²⁾.

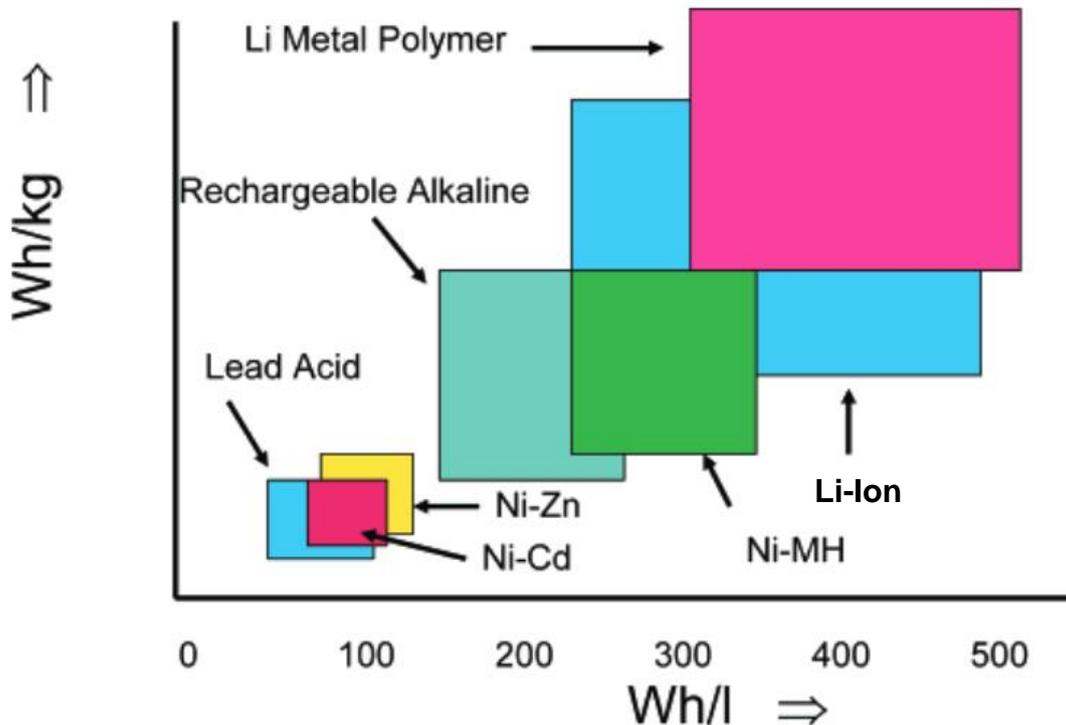


Abb. 3 Ein Vergleich der spezifischen Energiedichte [Wh/kg] und der volumetrischen Energiedichte [Wh/l] von verschiedenen wiederaufladbaren Zellen ^{bearbeitet in (10)}.

1.2 Einführung in graphitische Interkalationsmaterialien

Das Funktionsprinzip der weit verbreiteten, kommerziellen LIZ basiert auf der Bewegung von Li-Ionen zwischen Interkalationsmaterialien, bekannt als *rocking-chair* Prinzip⁽¹³⁾. Die erste LIZ wurde durch Lazzari und Scrosati 1980 vorgestellt⁽¹⁴⁾. Die erste Verwendung des bestimmten Kathodenaktivmaterials $Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$ (NMC) fand 2001 durch Ohzuku statt^(15,16). Das wesentliche Anodenaktivmaterial bildet Graphit, ein Schichtmaterial mit sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff in Sechseringen. Man unterscheidet unterschiedliche Kristallstrukturen, über die hexagonale und rhomboedrische Modifikation des Graphits mit AB- und ABC- Stapelfolge. Der Energieunterschied zwischen beiden ist gering, daher liegt für gewöhnlich eine Mischung aus beiden Materialien vor. Das Volumen erhöht sich durch die Interkalation von Li-Ionen um etwa 10% und die Lagigkeit verschiebt sich zu einer AAA-Stapelung.⁽¹⁷⁾ Die gängige Annahme über die Schritte der Interkalation beschreibt den Einbau der Li-Ionen in den Graphit mit einem mehrstufigen Prozess, den Interkalationsstufen, in welchen mehrere Zwischenschichten, aufeinanderfolgend bei unterschiedlichen Potentialen geöffnet und aufgefüllt werden, bevor sich neue Schichten öffnen (Abb. 4).⁽¹⁷⁾

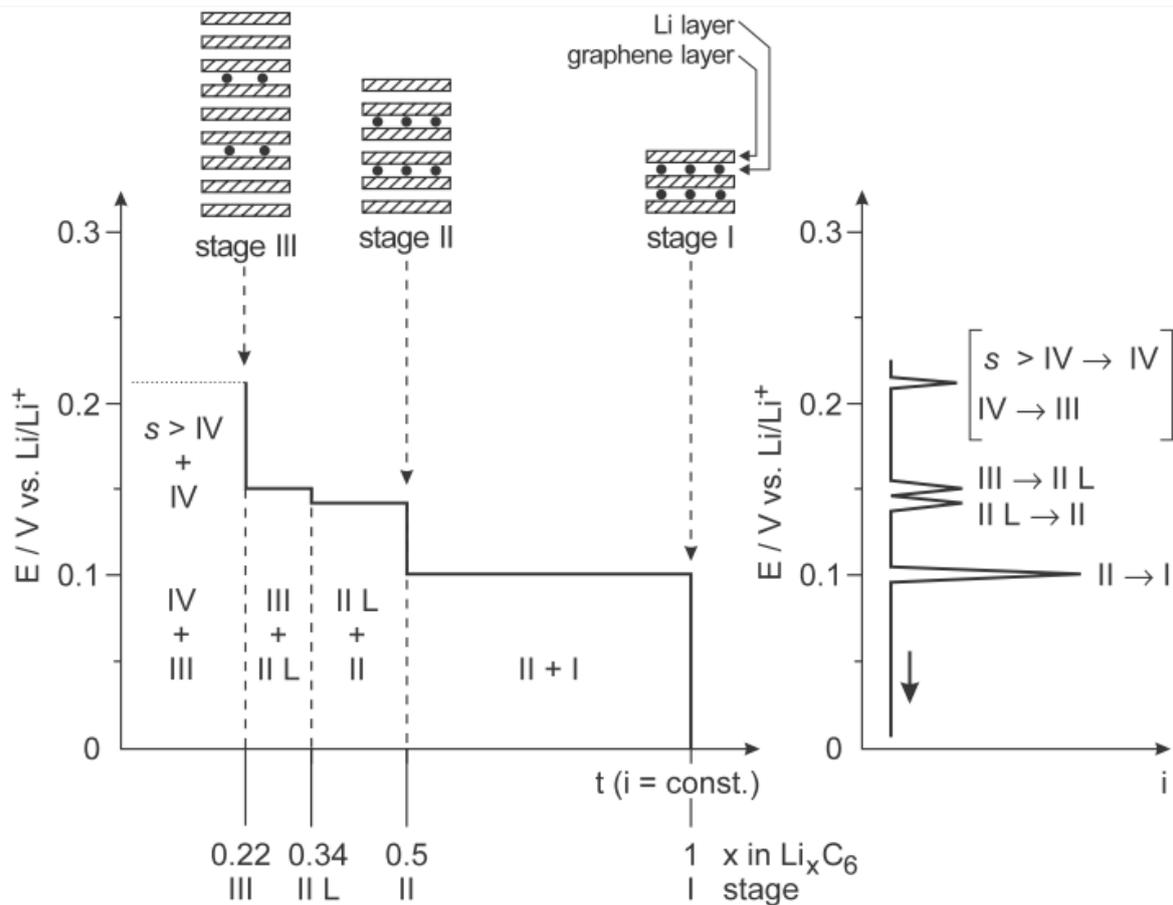


Abb. 4 Abfolge der Interkalationsstufen bei der elektrochemischen Interkalation von Lithium in Graphit. Bearbeitet in(17) aus(18)

Graphitische Anoden bieten eine hohe spezifische Ladung, ein stark negatives Redoxpotential und eine stabile Struktur zur Interkalation. Graphitische und nicht-graphitische ungeordnete Kohlenstoffmaterialien werden in LIZ verwendet. Es gibt natürliche und synthetische Graphite, unter denen der pyrolitisch hergestellte HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*) ein häufig verwendeter hochgeordneter Graphit ist. Mit erhöhter Amorphisierungsrate bietet sich der turbostratische Kohlenstoff an, welcher viele Störungen in seiner Struktur enthält, aber weiterhin eine ausgeprägte Lagigkeit mit erhöhtem Zwischenschichtabstand besitzt.⁽¹⁷⁾

Nicht-graphitische Kohlenstoffmaterialien bestehen aus einer amorphen kohlenstoffhaltigen Matrix mit eingebundenen und verlinkten graphitischen Bereichen. Der Unterschied zwischen graphitischen ungeordneten und nicht-graphitischen Materialien ist fließend und zeigt sich mitunter erst nach der Umwandlung unter erhöhten Temperaturen. Nicht-graphitische Materialien behalten einen Teil der Verlinkungen bei und somit ihre erhöhte mechanische Stabilität, sie werden daher auch als *hard-carbon* bezeichnet. Graphitische, sogenannte graphitisierende Materialien wandeln sich zu graphitischen geordneten Materialien um und werden daher als *soft-carbon* bezeichnet.⁽¹⁷⁾

1.3 Bildung der SEI

Der Ansicht, die Passivierungsschicht der Anode (SEI, *solid electrolyte interface*) sei die Ursache der Alterung, wohnt eine gewisse Ambivalenz inne. Einerseits bindet die SEI Lithium, wodurch die Kapazität gesenkt wird und die SEI erhöht den Innenwiderstand als Übergangsschicht für die Li-Ionen vom Elektrolyten zum Anodenaktivmaterial.^(19,20) Dies in Verbindung mit ihrem Wachstum oder ihrer Umwandlung macht sie zu einer Ursache der Alterung von Li-Ionen-Zellen (LIZ). Andererseits führt erst eine stabile SEI zum Erhalt einer funktionsfähigen LIZ, da die Passivierung der Anode gegenüber dem Elektrolyten die andauernde Zersetzung desselbigen minimiert. Hierbei gilt die SEI als guter Li^+ -Leiter⁽²¹⁾, bestehend aus elektrischen Nichtleitern, wodurch die sukzessive Elektrolytzersetzung gehemmt und die Zelle stabilisiert wird⁽²²⁾. Eine funktionsfähige SEI zeichnet eine zügige Bildung beziehungsweise Passivierung der Anode aus, noch bevor im ersten Lade-Schritt der Formierung die Interkalation von Li-Ionen in die Anode stattfindet⁽²³⁾. Dies kann besonders durch gezielte Verwendung von Additiven im Elektrolyten unterstützt werden⁽²⁴⁾. Weiterhin sollte die SEI morphologisch homogen, flexibel und im Elektrolyten, durch Bestandteile wie Li_2CO_3 unlöslich sein⁽²³⁾.

Die thermodynamische Stabilität der SEI gegenüber Redoxreaktionen kann an einem Energiediagramm qualitativ veranschaulicht werden^(1,23) (Abb. 5). Dieses legt den Elektrolyten, als entscheidenden Faktor der Stabilität gegenüber beiden Elektroden, in das Zentrum einer stabil funktionierenden Zelle (Abb. 5a). Hierbei müsste das Energielevel der Elektronen des Elektronendonators, also das der Anode als Reduktionsmittel, unterhalb des niedrigsten unbesetzten Orbitals eines Moleküls (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) des Elektrolyten liegen und jenes der Kathode oberhalb des höchsten besetzten Orbitals eines Moleküls (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) des Elektrolyten. Liegen die Energien jeweils ober- und unterhalb von LUMO und HOMO, so muss die SEI den angesprochenen Kriterien für die geforderte Leistungsfähigkeit genügen (Abb. 5c).

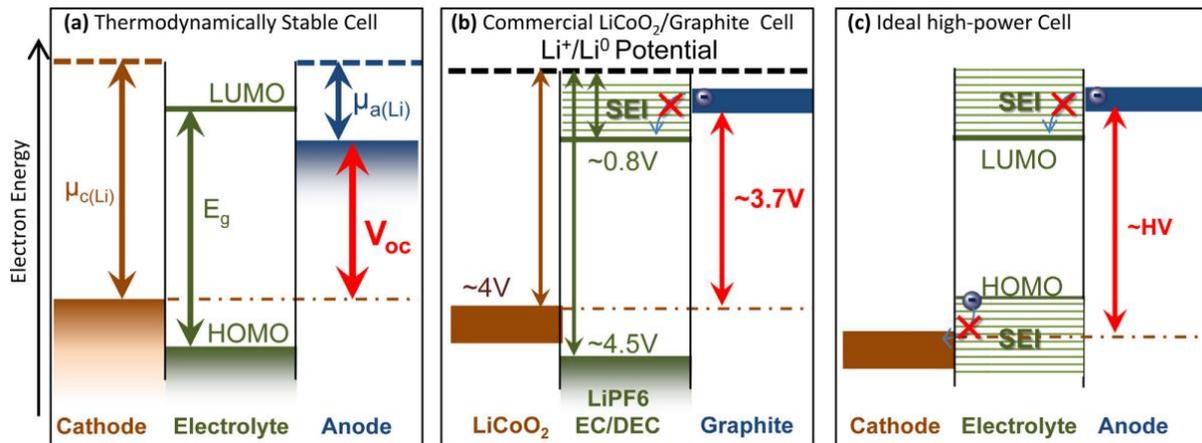


Abb. 5 Vereinfachte vergleichende Darstellung der Energieniveaus von Anode und Kathode, durch deren (elektro-)chemische Potentiale, gegenüber dem LUMO und HOMO des Elektrolyten in einer thermodynamisch stabilen Zelle (a), einer üblichen kommerziellen LIZ (b) und einer Hochspannungszelle (c).⁽²⁵⁾ Liegt das Energieniveau zum Beispiel in der Anode höher als im LUMO des Elektrolyten, so bildet sich eine SEI (b,c) und behindert die weitere Reduktion des Elektrolyten, verdeutlicht durch das rote Kreuz.

1.4 Modelle der SEI

Das grundlegende Modell der SEI von Peled besteht seit nun beinahe 40 Jahren⁽²¹⁾. Im Anschluss wurden Erweiterungen dieses Modells proklamiert. Es gibt Modelle zur Entstehung, zum strukturellen Aufbau und zur Wirkungsweise.^(26,27) Huang *et al.* haben 2014 die Modelle für die Entstehung der SEI zusammengefasst. Es bestehen hauptsächlich zwei miteinander konkurrierende Modelle. Es handelt sich einerseits um den Abbau von ternären Verbindungen nach der Interkalation von solvatisiertem Lithium in die Graphitlagen und andererseits um den Abbau von Radikalen der zersetzten Lösungsmittel nach deren Reduktion auf dem Graphit. In beiden Fällen kommt es zu einer Nukleation der Reduktionsprodukte und deren Vermehrung und Wachstum.⁽²³⁾

Im ersten Fall ist ein Teil der SEI nicht als Schicht direkt auf dem Graphit zu erwarten. Besenhard *et al.* haben hier ein Modell vorgestellt, indem ein Teil der SEI in den Graphitrandbereichen aufgebaut wird, in dem interkaliertes Lösungsmittel zersetzt wird⁽²⁶⁾ (Abb. 6). Die Interkalation von solvatisierten Li-Ionen ist bei geringem Interkalationsgrad thermodynamisch gegenüber der direkten Li-Ionen-Interkalation begünstigt, da die coulombsche Wechselwirkung zwischen Li-Ionen und Graphenlagen noch gering ist. Die gebildeten ternären Komponenten aus Li-Ionen, Solvat-Hülle und Graphit sind allerdings thermodynamisch instabil gegenüber der Reduktion der Solvatkomponenten und führt zu deren Zersetzung.⁽¹⁷⁾

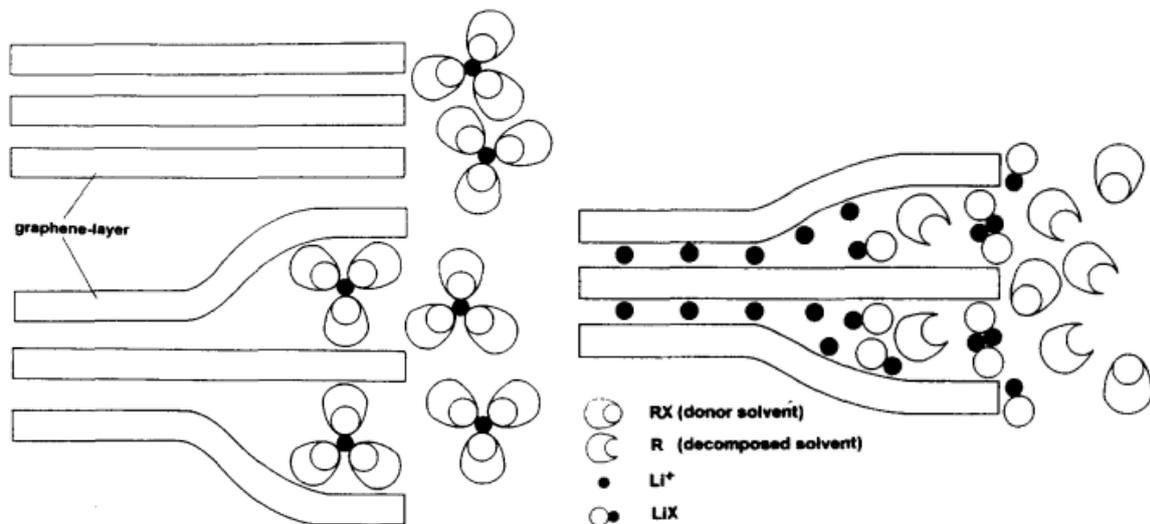


Abb. 6 Schematische Darstellung des Mechanismus des Schichtaufbaus durch die Zersetzung ternärer Interkalationsverbindungen des Typs $Li(solvent)_yC_n$ ⁽²⁶⁾.

Im zweiten Fall, der Reduktion des Elektrolyten auf dem Graphit, ist heute das strukturelle Modell einer anorganisch-organischen Schichtstruktur⁽³⁾ als die grundlegende Struktur weiter verbreitet. Verschiedene Studien gaben Hinweise auf eine polykristalline mehrschichtige SEI^(20,28) mit einer dichten unteren Schicht aus anorganischen Komponenten nahe des Graphits und einer porösen oberen Schicht aus organischen, teils polymerisierten Komponenten⁽²⁹⁻³¹⁾. Die äußere SEI-Schicht kann durchtränkt vom Elektrolyten als gel-artige Schicht angenommen werden⁽⁴⁾. Zusätzlich kann LiF akkumuliert auftreten^(30,32). So zeugen Sputter-Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Analysen (s. Kap. 2.4.5) an ungewaschenen Proben, im System $1M LiBF_4$, Ethylencarbonat (EC): Dimethylcarbonat (DMC) *vol.* 2: 1, näherungsweise von einer Schichtstruktur der SEI mit einer organischen porösen äußeren und anorganischen inneren Schicht⁽³¹⁾. Eine weitere Erklärung zur Schichtstruktur bietet sich durch die Abhängigkeit von Ein- und Zwei-Elektronen-Reaktionen gegenüber der Schichtdicke, mit den Ein-Elektronen-Prozessen im äußeren Bereich der SEI ^(33,34). Ein weiterer Einfluss könnte ein grundlegendes Potentialgefälle innerhalb der SEI sein.

Bei Berechnungen über die Dichtefunktionaltheorie (DFT) und molekulardynamischen Simulationen, zur Zersetzung von EC und DMC an Lithium, wies die SEI ebenfalls eine Schichtstruktur auf, mit in der SEI gehaltenen Gasmolekülen zwischen dem Lithium und der nachfolgenden Schicht aus anorganischen Salzen.⁽³⁵⁾

Hinzu kommt ein zunehmend differenzierteres Modell der SEI, welches in der Grundstruktur von Schichten verbleibt, aber eine Verzahnung und Durchdringung der Komponenten in einer Art Mosaik darstellt.^(20,29,36) Die Modelle werden somit zunehmend differenzierter ausgearbeitet, mit Bezügen zur Porosität^(37,38), zu chemischen Spezies⁽³²⁾, welche die SEI in verschiedenen Tiefen durchdringen, oder deren Alterungshintergrund⁽³²⁾ (Abb. 7). In einer Studie von Seon-Hong Lee *et al.* 2014, mittels

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*), im System $1M LiPF_6, EC:DMC:DEC vol. 3:5:2$ (DEC, Diethylcarbonat), wurde anhand von Elektronenenergieverlustspektroskopie-Mappings (EELS, *electron energy-loss spectroscopy*) eine ungleiche Li-Verteilung innerhalb der scheinbar schwammartigen SEI gefunden. Die grundlegende Struktur der SEI deuteten sie mit einem Schichtmodell.⁽³⁹⁾

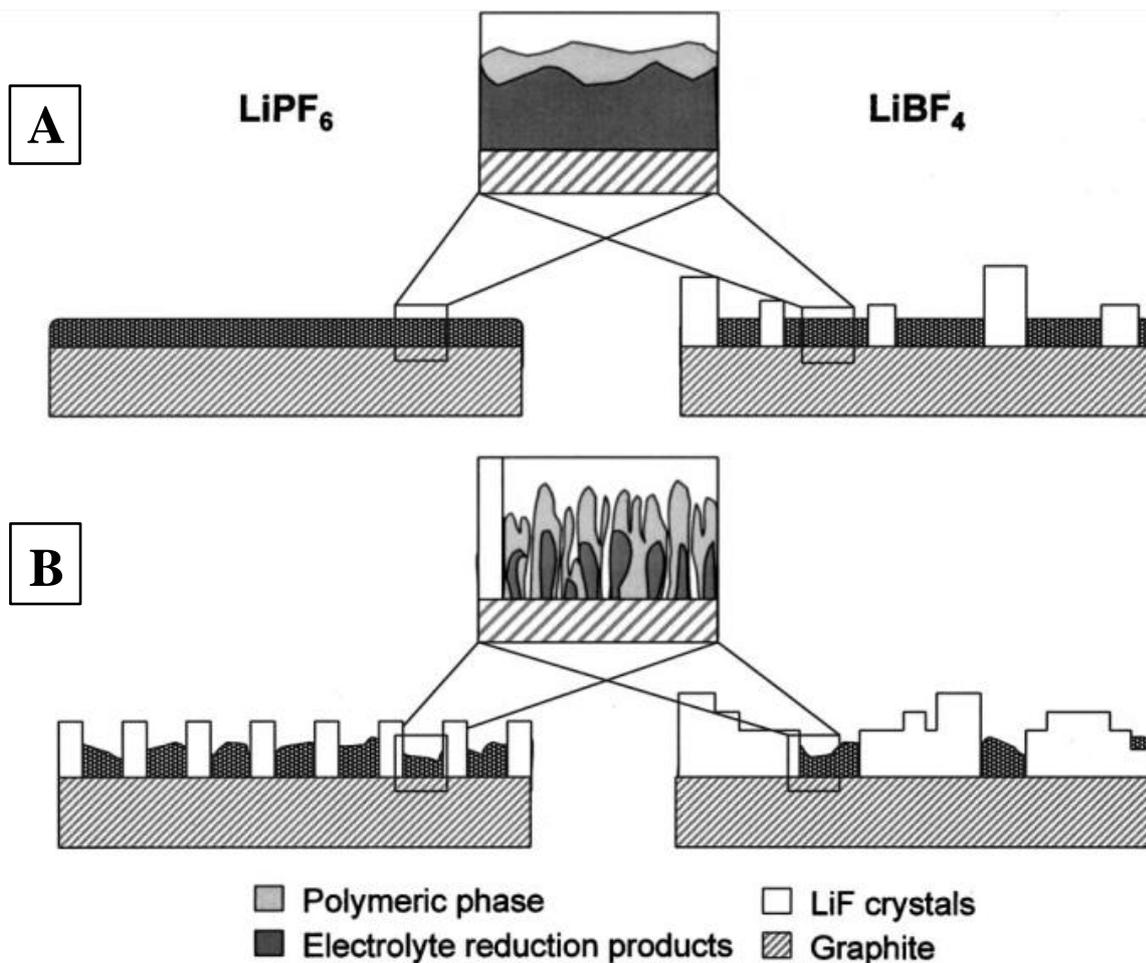


Abb. 7 Schematischer Aufbau der SEI auf Graphit durch (a) Zyklisierung und (b) Lagerung bei erhöhten Temperaturen in $LiPF_6$ - und $LiBF_4$ -basierten $EC:DMC$ -Elektrolyten (jeweils links und rechts)⁽³²⁾.

Verschiedene Ursache können unterschiedliche SEI-Strukturen hervorrufen, welche als Schicht- oder auch als Mosaik-Struktur beschrieben werden können. Das Wachstum der SEI über die Lebensdauer sollte eine einfache Struktur nicht zulassen. Über die Lebensdauer hinweg treten unterschiedliche Einflüsse auf wie das allgemeine Wachstum der SEI, eine Inhomogenität in der Stromdichteverteilung am Graphit und in der Elektrode, der Verbrauch von Additiven und Elektrolytbestandteilen, Li-Plating, ein unterschiedlicher Betrieb der Zelle sowie Temperatur- und Druckschwankungen. Eine Mosaikstruktur oder eine Störung der Schichtstruktur könnte bereits durch die Inhomogenität der

Ausgangsmaterialien hervorgerufen werden, so haben Graphite natürlicherweise Störungen an den prismatischen und basalen Flächen. Weiterhin kann eine unterschiedliche Belegung mit Adsorbaten am Graphit die Entstehung der SEI beeinflussen⁽⁴⁰⁻⁴²⁾. Die Bildung von Gasen wird ebenfalls zusätzlich zu Störungen im SEI-Gefüge führen. Auch ist eine Abgrenzung zwischen den Strukturen schwierig. Bereits mit der Einbeziehung von Partikeln in die Matrix einer Schicht nähert man sich zunehmend einer SEI mit Mosaik-Struktur an (Abb. 8).

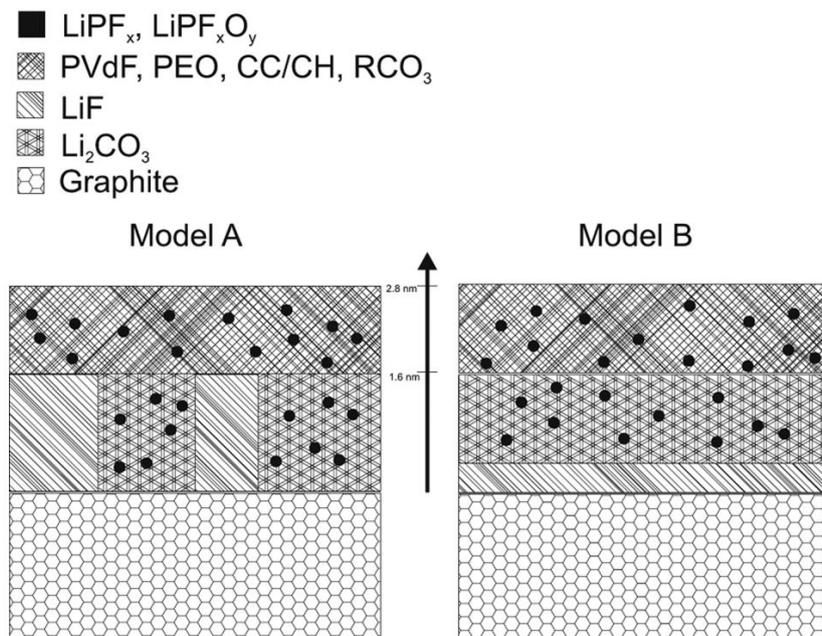


Abb. 8 Mögliche Modelle der SEI nach XPS-Untersuchungen der Anode von kommerziellen Zellen, wobei Niehoff *et al.* durch Hinweise aus Sputter-Untersuchungen Model B favorisieren.⁽²⁸⁾

1.5 Dicke, Wachstum und mechanische Stabilität der SEI

Die Bedingtheit der Restkapazität (SoH, *state of health*) und des Innenwiderstands vom SEI-Wachstum ist eine der grundlegenden Vorstellungen zur Zellalterung.^(3,4,20,43) Untersuchungen durch Aurbach *et al.*^(44,45) und Modellierungen durch Christensen *et al.*⁽⁴⁶⁾ befürworteten ein parabolisches Wachstum der SEI, resultierend in einer abfallenden Wachstumsrate der SEI bei fallendem SoH beziehungsweise mit zunehmender Alterungsdauer. Yan *et al.* befürworteten in ihrem Modell, in welchem die Zellalterung auf Wachstum und der Nukleation von SEI-Produkten basierte das diffusionskontrollierte gegenüber dem oberflächenkontrolliertem Wachstum⁽³³⁾. Die analytische Quantifizierung des SEI-Wachstums mit Bezug zur Leistungsfähigkeit einer Zelle lag bisher überwiegend durch Einzelbeobachtungen vor und weist erhebliche Schwankungen auf (Tab. 1).

Tab. 1 Veröffentlichungen von SEI-Dicken auf graphitischen Anoden in carbonatischen Lösungsmitteln, üblicherweise mit $LiPF_6$.

Messverfahren	Dicke [<i>nm</i>]	Zustand	Probenwaschung	Quelle
TEM	10 – 50	unbekannt	Ja	(47)
REM ^a	30 – 45	1 Zyklus	Ja	(39)
FIB-REM	450 – 980	5 Zyklen	Ja	(48)
FIB-REM	1600	24 Zyklen	Ja	(48)
FIB-REM	60 – 70	60 Zyklen	Ja	(37)
FIB-REM ^b	200 – 400	60 Zyklen	Ja	(37)
FIB-REM	111	100% SoH	Nein	(49)
FIB-REM	315	87,5% SoH	Nein	(49)
XPS ^c	17	3.5 Zyklen	Nein	(36)
XPS ^d	19	100% SoH	Nein	(28)
XPS	60	100% SoH	Nein	(49)
XPS	90	87,5% SoH	Nein	(49)
XPS	15	100% SoH	Nein	(50,51)
XPS	32 – 42	70% SoH/ 9000h	Nein	(50,51)
AFM ^e	15	1 Zyklus	<i>In-situ</i> -Messung	(52)
AFM ^e	25	2 Zyklen	<i>In-situ</i> -Messung	(52)
Ellipsometrie	36	2 Zyklen	<i>In-situ</i> -Messung	(53)
SIMS ^f	140	100% SoH	Nein	(49)
SIMS	220	87,5% SoH	Nein	(49)
ToF-SIMS ^f	2 basal /30 prism.	1 Zyklus	Ja	(54)
XPS	7 basal /35 prism.	1 Zyklus	Ja	(54)

a REM-Untersuchung mit Unterstützung durch oberflächliche Ionenstrahldünnung (FIB, *focused ion-beam*)

b Verwendung von verschiedenen Übergangsmetallsalzen auf der Anode

c XPS Messungen am Synchrotron an Graphit vs. $LiFePO_4$

d Kommerzielle Zellen mit Graphit vs. *NMC*

e Keine geschlossene SEI-Schicht nach erstem Zyklus auf HOPG vs. Lithium mit $LiClO_4$ als Leitsalz, Abbildung mittels Rasterkraftmikroskopie AFM – *atomic force spectroscopy*

f ToF-SIMS, Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie, (*time-of-flight – secondary ion mass spectrometry*)

Die Unterschiede in den SEI-Dicken können durch verschiedene Gründe teilweise erklärt werden. So handelt es sich vornehmlich um Einzelbeobachtungen und es ist zu erwarten, dass die SEI-Dicke unterschiedlich ausfällt, je nachdem ob sie nahe dem Separator oder dem Ableiter, an prismatischen oder basalen Flächen, an verschiedenen Kohlenstoffmaterialien, in verschiedenen Elektrolyten, innerhalb oder außerhalb eines Korns oder eines Kornagglomerats, an Kristallfehlern von Graphit oder an Li-Dendriten vorkommt. Zusätzlich bieten die verschiedenen Messverfahren gänzlich unterschiedliche Informationsgehalte. Außerdem ist der Zustand der Alterung nur bedingt zu vergleichen, da es Proben ohne oder mit unterschiedlich durchgeführten Formierungsphasen gibt. Weitere Effekte, welche die Messungen beeinflussen können, sind die Porosität der SEI, die Präparation (Waschung) und die Probenumgebung im Ultrahochvakuum (UHV). AFM und ToF-SIMS Untersuchungen an HOPG zeugten von einer inhomogenen mikrostrukturell polyheterogenen Morphologie⁽⁵⁵⁾ und in verschiedenen Studien lagen Hinweise auf poröse SEI-Strukturen⁽³⁸⁾ und eine erhebliche Inhomogenität der Morphologie⁽³¹⁾ an gewaschenen beziehungsweise ungewaschenen Proben vor. Eine mögliche untere Grenze für die Dicke einer passivierenden SEI-Schicht stellte Peled *et al.* 1979, mit einer Mindestdicke von 1,5 – 2,5 nm, vor. Dies repräsentiert die Dicke für die Unterbindung des Tunnelns der Elektronen vom Aktivmaterial zum Elektrolyten.⁽¹⁹⁾

Die mechanische Stabilität der SEI ist für die Passivierung ebenfalls ein entscheidender Faktor. Kombinierte Untersuchungen aus AFM, XPS und Berechnungen auf atomarer Ebene, im System 1M LiPF₆, EC:DMC vol. 1:1, HOPG vs. Lithium, erzielten Erkenntnisse zum Aufbau der SEI und deren mechanischer Stabilität. Die SEI bestand aus einem festeren inneren SEI-Bereich mit einem E-Modul von 0.2 – 4.5 GPa und Maximalwerten von über 80 GPa. Diese Werte wurden teilweise durch Berechnungen für Polymere, organische und anorganische amorphe SEI-Komponenten sowie anorganische kristalline Komponenten wie LiF unterstützt.⁽⁵⁶⁾

1.6 Mechanismen der Anoden-Elektrolytzersetzung und die analytische Erfassung der SEI

Verma *et al.* hatten 2010 in ihrem Review die Zersetzungsprodukte der organischen Lösungsmittel und des Leitsalzes LiPF₆ an Lithium und Graphit zusammengefasst. Es handelte sich hierbei um anorganische Komponenten wie Li₂CO₃, LiF, Li₂O und LiOH sowie um die organischen Komponenten Li-Alkylcarbonate ROCO₂Li und Li-Alkyldicarbonate (CH₂OCO₂Li)₂, Li-Alkylcarboxylate RCOOLi, Li-Oxalat Li₂C₂O₄, Li-Alkoxide ROLi und Polycarbonate.⁽³⁾ Niehoff hatte 2013 hingegen die Ergebnisse der Literatur mit weniger Komponenten aus Li₂CO₃, Alkylcarbonaten RCO₃, LiF, Polyethylen (PE) und Polyethylenoxid (PEO) zusammengefasst.⁽⁵⁰⁾ Inwieweit Komponenten in der Literatur als Bestandteil der SEI wiedergegeben werden ist maßgeblich

von der Chemie der Zellen, der Alterung sowie der Analysemethodik und Präparation abhängig und bietet nach wie vor viel Raum für unterschiedliche Interpretationen und Zusammenfassungen.

Die SEI graphitischer Anoden durchläuft nach der Bildung innerhalb der Formierung verschiedene Einflüsse bis zur abschließenden *ex-situ*-Analyse, so auch die in dieser Arbeit untersuchten Anoden aus automotiven Zellen. Typischerweise auftretende Einflüsse, welche nur teilweise durch das Experimentdesign umgangen werden können, sind Luftkontakt, Messumgebung im Vakuum, Waschverfahren zur Entfernung des Restelextrolyts, Lichteinfluss, sowie Spannungs- und Druckverlust nach der Zellöffnung. XPS-Untersuchungen von Malmgren *et al.*⁽³⁸⁾, im System *1M LiPF₆, EC:DEC vol. 2: 1*, Graphite vs. *LiFePO₄*, zeigten Änderungen der Anode für verschiedene der genannten Einflüsse auf. Unter anderem reagiert der lithiierte Graphit nahe der SEI mit Wasser aus der Luft zu *LiOH*. Es zeigte sich, dass bei Luftkontakt auch der Sauerstoffgehalt innerhalb der SEI zunimmt, ohne dass sich bei ihnen *Li₂O* bildete. Überdies wurden aus volatilen SEI-Bestandteilen nichtgewaschener Proben vornehmlich Komponenten mit Carbonat- und Ethergruppen.⁽³⁸⁾

Weiterhin ist zu bedenken, dass der Fokus auf oberflächensensitive Analytik Zersetzungsprodukte vernachlässigt, welche im Elektrolyten gelöst sind oder als Gasphase vorliegen. Diese könnten in einer porösen SEI oder als Adsorbate vorliegen und partielle Bestandteile von SEI-Analysen sein. Eine unterschiedliche Zusammensetzung der SEI auf Lithium und graphitischem Aktivmaterial ist umstritten, gilt aber tendenziell als ähnlich zur SEI auf Graphit⁽⁴⁴⁾.

1.6.1 Formierungsphase – Aufbau der SEI

Die Prozesse der SEI-Bildung und der Interkalation/Deinterkalation werden üblicherweise durch die Vermessung von Zyklisierungen bei konstantem Strom (CC, *constant current*) unterschieden. In der folgenden Zusammenstellung werden kinetische Einflüsse nicht betrachtet. Die Spannungen zur Interkalation und Deinterkalation beim Entladen und Laden von Graphit gegen *Li/Li⁺* liegen etwa zwischen $0.05\text{ V} - 0.25\text{ V}$ ⁽¹⁷⁾. Die Lösungsmittelzerersetzung startet bereits bei höheren Potentialen. Das LUMO der verwendeten karbonatischen Lösungsmittel liegt bei etwa 1.0 V vs. *Li/Li⁺*⁽²³⁾. Die geringen Potentiale während der Interkalation können daher zur SEI-Entstehung bei der Verwendung von Graphit führen. Üblicherweise tritt der Hauptteil der Zersetzungsreaktionen im ersten Zyklus an Graphit bereits bei $< 0.8\text{ V}$ vs. *Li/Li⁺* auf^(22,57). Häufig stehen die propagierten 0.8 V für die Zersetzung von Propylencarbonat (PC) an Graphit gegen *Li/Li⁺*⁽⁵⁸⁾.

Die Potentialstufe, unterhalb welcher sich die SEI an Graphit oder Lithium bildet (Abb. 9), ist neben der Kinetik insbesondere abhängig von der Chemie des Elektrolyten und von Adsorbaten am Aktivmaterial. So wird die Zersetzung von EC im System, *LiPF₆*, Graphit vs. Lithium, mit einem erheblichen irreversiblen Kapazitätsverlust bei $< 0.55\text{ V}$ deutlich, wenn der Graphit, reduziert an adsorbierten Gruppen durch thermische Vorbehandlung, vorliegt. Dieser erhebliche Verlust kann

durch die Verwendung von *DMC* (Gew.% 1:1) deutlich reduziert werden und läuft bei geringeren Potentialen von $< 0.45 \text{ V}$ ab.⁽⁴¹⁾ Analysen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, *X-ray diffraction*) am Graphit deuten hier auf eine verstärkte Exfoliation bei der Verwendung von reinem EC hin⁽⁴¹⁾.

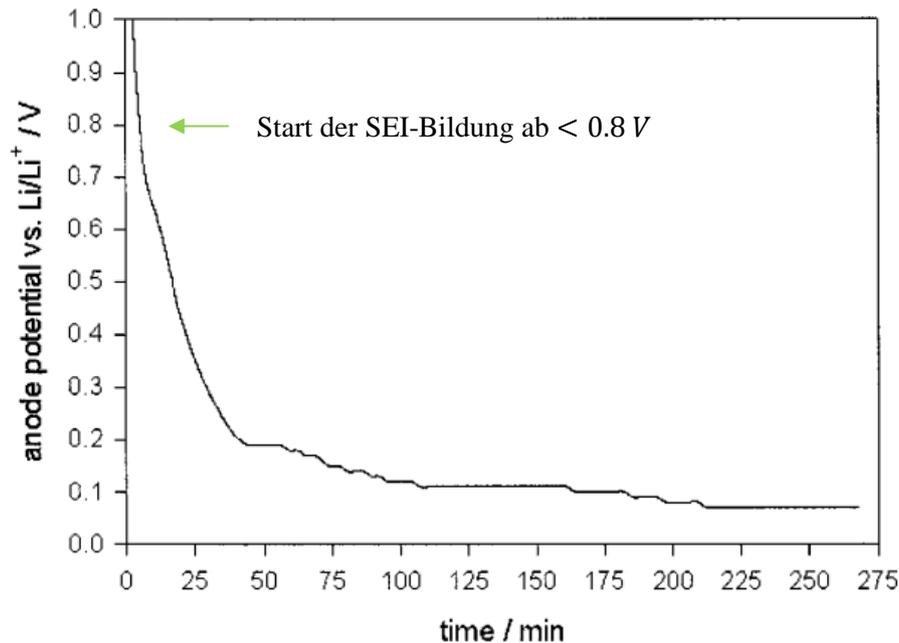


Abb. 9 Die Ladekurve während der Formierung einer Li-Ionen-Zelle, im System $1\text{M LiPF}_6, \text{EC}:\text{Ethylmethylcarbonat (EMC)}$ Gew. % 1: 3, MCMB (mikrogranularer Kohlenstoff-Verbund) vs. LiCoO_2 , gemessen gegen eine Li-Referenzelektrode, zeigt den Start der SEI-Bildung bei $< 0.8 \text{ V}$ (siehe Kennzeichnung).^{modifiziert (57)}

Potentialplateaus, welche sich bei Graphit durch die hohe kristalline Ordnung zeigen (s. Kap. 1.2), gehen bei der Verwendung von amorphen Kohlenstoffen zunehmend verloren. Es deutet sich ein fließender Übergang zwischen SEI-Bildung und Interkalation/Deinterkalation an. Bei Leitruß ist ein Potentialplateau kaum feststellbar, da der Ein- und Ausbau von Lithium bereits unterhalb von 1.2 V gegen Li/Li^+ ⁽¹⁷⁾ startet (Abb. 10). Somit ist die Annahme des Starts des Lithium ein- und -ausbaus in gestörte Graphitbereiche oberhalb von $0.05 \text{ V} - 0.25 \text{ V}$ ebenso gerechtfertigt⁽²⁷⁾.

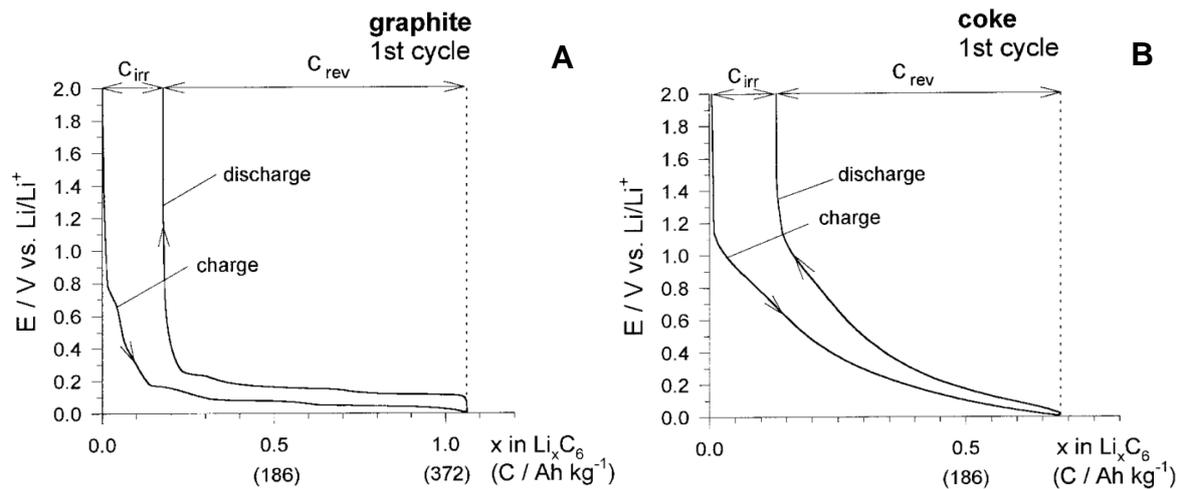


Abb. 10 CC Entlade- und Ladekurve des ersten Zyklus im System, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $EC:DMC$, Graphite (A) und Koks (B) vs. Lithium.⁽¹⁷⁾

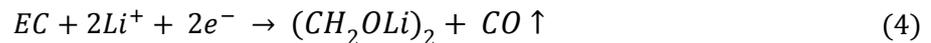
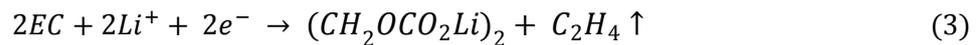
1.6.2 Lösungsmittelzerersetzung

Ein-Eli *et al.* reiheten 1994 verschiedene carbonatische Lösungsmittel nach ihrer Tendenz zur Elektronenabgabe mit $EC > PC > DMC > DEC$, welche ihrer Meinung nach ebenfalls der Reihenfolge einer effizienten Passivierung entspricht⁽⁵⁹⁾. Diese zersetzen sich allgemein durch Ein- und Zwei-Elektronen-Prozesse⁽⁶⁰⁾. Die Verwendung von EC als Lösungsmittelbestandteil war, zur Erhöhung der Lebensdauer der Zellen, ein enormer Fortschritt gegenüber PC ⁽²²⁾. Im Gegensatz zu Systemen mit EC tritt, bei der Verwendung von PC , eine unzureichende Passivierung durch die fortlaufende Zersetzung des Lösungsmittels bei deren Interkalation auf^(61,62). Hierbei wird der Graphit stark gestört, exfoliert und bietet somit sukzessiv neue Flächen zur Lösungsmittelinterkalation und anschließenden Zersetzung. In Systemen mit EC , mit seiner im Vergleich hohen Dielektrizitätskonstante, wird die Solvatisierung von Li-Ionen bevorzugt durch EC erfüllt⁽⁶²⁾, welches zur bevorzugten Zersetzung am Graphit führt. Es bildet sich hier eine stabilere SEI bei der Zersetzung von interkaliertem solvatisiertem Lithium aus. Die prismatischen Flächen werden zunehmend passiviert, der Graphit weniger stark gestört und die nötige Langzeitstabilität erreicht⁽⁶¹⁾.

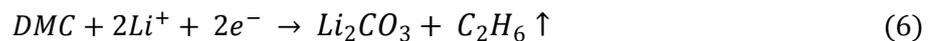
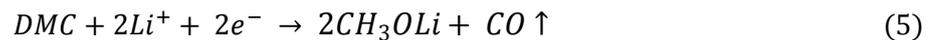
Häufig werden Lösungsmittel zu binären und ternären Mischungen kombiniert um synergetische Effekte, unter anderem bei tiefen Temperaturen oder durch geringere Widerstände⁽⁶³⁾, zu erzielen.

Erfahrungen aus der Verwendung von Propylencarbonat (PC) und Untersuchungen mittels zyklischer Voltammetrie in EC - DME -Lösungen wiesen auf die Zersetzung von EC - DME -solvatisierten Interkalationsverbindungen zwischen $0.5 - 1 V$ vs Li/Li^+ , in einer sekundären Reaktion nach dem Entstehen der ternären Verbindung $Li(solv)_x C_y$, hin. Dieser Prozess fand vorzugsweise bei

langsamen Spannungsschrittverläufen von circa 0.1 mV/s statt.⁽²⁶⁾ Neben der schieren Zersetzung von solvatisiertem Lithium zwischen Graphitlagen wird auch die Gasbildung in Systemen mit *EC* und *PC* zur Exfoliation beitragen. Eine Untersuchung mittels REM und differentieller elektrochemischer Massenspektrometrie (DEMS) wies dies in Elektrolytsystemen mit *PC* nach und konnte durch die Verwendung von Vinylencarbonat (*VC*) als Additiv reduziert werden⁽⁶⁴⁾. DEMS-Untersuchungen wiesen ebenfalls die *EC-DMC*-Zersetzung innerhalb des ersten Zyklus zwischen 0.8 – 0.3 V vs. *Li/Li⁺* an Graphit nach, einhergehend mit der Gasbildung von Ethylen durch die Zersetzung von *EC*⁽⁶⁵⁾ (Formel (2)). Hierbei kann anstatt *Li₂CO₃* auch *(CH₂OCO₂Li)₂* entstehen⁽⁶⁰⁾ (Formel (3)). Neben Ethylen wurde, basierend auf Fourier-Transformations Infrarotspektrometrie-Untersuchungen (FT-IR), auch die Bildung von Li-Dicarbonat nachgewiesen⁽⁶⁶⁾. Zusätzlich zur Gasbildung von Ethylen und Kohlenstoffdioxid kann auch Kohlenstoffmonoxid entstehen (Formel (4)). Dies hatten Yoshida *et al.* 1997, nach dem ersten Ladevorgang, im System 1M *LiPF₆*, *EC:DMC/DEC/EMC vol. 1: 1*, Graphite vs. *LiCoO₂*, bei der *EC*-Zersetzung, aufgezeigt⁽⁶⁷⁾.



Bei der Zersetzung von linearen Carbonaten wie *DMC* (Formel (5),(6)) ist zusätzlich die Bildung von Li-Methoxid und Ethan möglich^(60,67,68). *EMC* kann zu Li-Acetat und Li-Ethoxid zersetzt werden⁽⁶⁰⁾ (Formel (7)).



Sasaki *et al.* beschrieben 2005 wie sich Alkyldicarbonaten auf Graphit bei Verwendung von *LiPF₆* und gängigen karbonatischen Lösungsmitteln gegen *Li/Li⁺* unterhalb von 1.5 V bilden können⁽⁶⁹⁾. Auch bei der kalendarischen Alterung (Lagerung) von Kombinationen wie 1M *LiPF₆*, *EC:EMC vol. 1: 1*, kommt es zu Umesterungen und zur Bildung von verschiedenen Dicarbonaten.^(69,70) Bekannt sind die Umesterung⁽⁷¹⁾ von *EMC* zu *DMC* und *DEC* (Formel (8)), sowie verschiedene Dimerisierungen⁽⁷¹⁾ beziehungsweise Umesterungen⁽⁶⁷⁾ zu Alkyldicarbonaten⁽⁶⁷⁾ (Formel (9),(10),(11)).

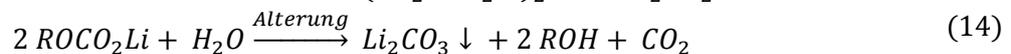
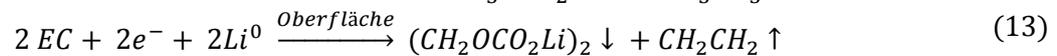




Sasaki *et al.* beschrieben die Umesterungen als einen zweistufigen Prozess, in welchem Li-Alkoxide eine zentrale Rolle spielen. Li-Alkoxide führen durch nukleophilen Angriff auf Alkylcarbonate zur Bildung eines Zwischenprodukts, welches durch weiteren nukleophilen Angriff zur Bildung von Dicarbonaten wie Diethyl-2,5-Dioxahexan Dicarboxylat (*DEDOHC*) führt (s. Formel (11)).⁽⁶⁹⁾ Dieser Prozess wird durch die Anwesenheit von PF_5 begünstigt^(69,72). FT-IR Analysen, von Aurbach *et al.* aus den 90iger Jahren, an Graphitpartikeln in *PC* mit verschiedenen Leitsalzen und im System $1M LiPF_6, EC:DMC \text{ vol. } 1:1$ an Lithium-Elektroden, wiesen neben $(CH_2OCO_2Li)_2$ bereits Li-Alkoxide als Hauptreduktionsprodukte von *EC* nach.^(73,74) Gachot *et al.* beschrieben 2008 einen Mechanismus zur Zersetzung der karbonatischen Lösungsmittel, in welchem Li-Methoxid ebenfalls eine entscheidende Rolle spielt. Zu den wesentlichen Produkten gehörten hier Li-Methylcarbonat und Oligomere aus Oxyethylen-Einheiten (*PEO*).⁽⁷⁵⁾

Die Umwandlungen (s. Formel (8)) beeinflussen die Elektrolytzusammensetzung und könnten einen Einfluss auf die Alterung und die formal zu erwartenden Zersetzungsprodukte haben. Das Gleichgewicht von *EMC* mit *DEC* ermöglicht die fortlaufende Zersetzung von *DEC* an metallischem Lithium⁽⁷⁶⁾ und somit den Verbrauch von *EMC*. FT-IR-Messungen an Rückständen⁽⁷⁶⁾ aus dem abreagierten Lösungsmittel wiesen eine Mischung aus Li-Alkylcarbonaten und Li-Alkoxiden⁽³⁴⁾ auf. Weiterhin kann *DEC* mit POF_3 aus der Leitsalzzersetzung zu LiF und $OPF_{3-x}(OCH_2CH_3)_x$ reagieren⁽⁷⁵⁾.

Allgemein reagieren Alkylcarbonat-Lösungen (z.B. *EC*, *DMC*, *PC*) bei Kontakt mit Lithium überwiegend zu Li-Alkylcarbonat $ROCO_2Li$ (Formel (12)). Zyklische Alkylcarbonatlösungen (z.B. *EC*, *PC*) führen beim Kontakt auch zur Bildung von Li-Alkyldicarbonaten (Formel (13)). Während der Lagerung kann anschließend Restwasser mit $ROCO_2Li$ zu Li_2CO_3 reagieren (Formel (14)).⁽⁶⁶⁾



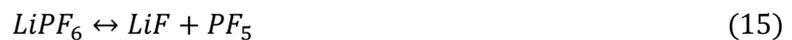
DFT-Analysen durch Wang *et al.*⁽⁷⁷⁾ wiesen für die Reduktion von *EC* Ein- und Zwei-Elektronen-Prozesse aus⁽⁷⁷⁾. Potentielle Endprodukte der Reduktion von $Li + (EC)_n$ ($n = 1-4$) waren Li-Alkyldicarbonat wie $(CH_2CH_2OCO_2Li)_2$ und $(CH_2OCO_2Li)_2$, Carbonate mit Ester und Li-Alkoxid-Gruppen $LiO(CH_2)_2CO_2(CH_2)_2OCO_2Li$, Carbonate mit Li-Carbid-Gruppen $Li(CH_2)_2OCO_2Li$, und Li-Carbonat Li_2CO_3 . Als Nebenprodukt würde Ethylen anfallen.

Weiterhin kann die Zersetzung von *EC*, durch einen Ringöffnungsprozess, zu einer Polymerisierung beziehungsweise Oligomerisierung⁽⁷⁵⁾ und mitunter zur Decarboxylierung bei erhöhten Temperaturen führen.⁽⁷⁸⁻⁸⁰⁾ Solch eine Polymerisierung kann von Vorteil sein. Untersuchungen an Li-Elektroden mit

Glycolmethylenether-(DN)-Elektrolyt zeigten eine erhöhte Stabilität, welche auf den Einfluss von elastischen Oligomeren in der SEI zurückgeführt wurde. Diese geben dem SEI-Verbund mehr Stabilität.⁽⁴³⁾

1.6.3 Leitsalz-Zersetzung

Die Zersetzung des Leitsalzes und die daraus folgenden Einflüsse auf die Beschaffenheit der SEI an Graphit und Lithium ist neben den Lösungsmitteln der zweite große Einflusspunkt. Bei der Verwendung von $LiPF_6$ in karbonatischen Lösungsmitteln besteht ein Gleichgewicht zwischen $LiPF_6$ und PF_5 (Formel (15)), wobei PF_5 als reaktive Komponente weitere Reaktionen, besonders mit H_2O und Li_2CO_3 eingehen kann⁽⁶⁰⁾.



PF_5 ermöglicht hierbei die Ringöffnung von EC ^(34,80). Weiterhin wird davon ausgegangen, dass sich das Leitsalz durch Polarisationen an der Anode zersetzt, wobei ein radikalisches Ion entsteht, welches den Ringöffnungsprozess verursacht⁽⁶⁰⁾. Die EC -Zersetzung kann zu PEO -Polymeren und CO_2 mit Oligo-Ether-Carbonaten als Zwischenprodukt führen⁽⁸⁰⁾. Untersuchungen der Reduktion von CO_2 an Metallen in nicht-wässrigen Elektrolyten zeigten, dass hierbei Produkte wie Oxalate, Kohlenstoffmonoxid und Carbonat-Ionen entstehen⁽⁸¹⁾. Weitere Analysen an Elektrolyten wiesen auf komplizierte Reaktionspfade von CO_2 , an nahezu allen Komponenten einer Li-Ionen-Zelle, mit zusätzlichen Produkten der Carbonsäure, hin⁽⁸⁰⁾. Weiterhin liegen Risiken bei der Gegenwart von Restwasser vor, welches durch die Abläufe in der Massenproduktion von Zellen kaum vermeidbar ist. PF_5 kann eine Hydrolyse durchlaufen und mit HF und POF_3 weitere Komponenten erzeugen (Abb. 11). Diese Produkte führen neben der Passivierung zu weiteren Reaktionen an Anode und Kathode und schaden damit der Leistungsfähigkeit der Zellen⁽⁸²⁾.

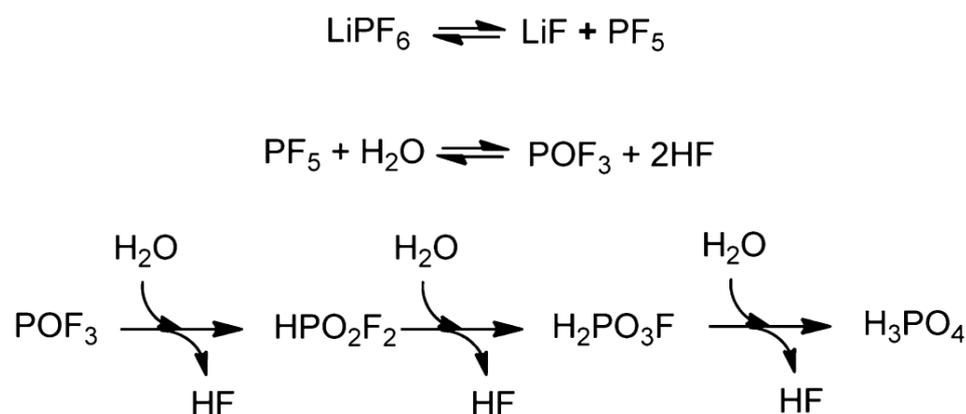


Abb. 11 Bildung von anorganischen Phosphaten durch die Hydrolyse von $LiPF_6$. Abb.aus (83) Quelle (84)

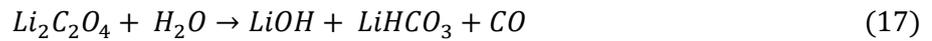
Zusätzlich ist ein autokatalytischer Mechanismus durch OPF_2OR in DEC bekannt, welcher gefördert durch protische Verbindungen wie C_2H_5OH und H_2O , PF_5 zu Ethern, Alkylfluoriden und phosphorhaltigen Oxyfluoriden reagieren lässt⁽⁸⁵⁾. Weiterhin wurde berichtet, dass die Entstehung von $CH_2FCH_2OPF_2O$ durch eine autokatalytische Umsetzung von EC durch PF_6^- , PF_5 und POF_3 möglich ist⁽⁶⁰⁾.

In der Fachliteratur kamen Untersuchungen zum Startpunkt, den Einflüssen und den Zersetzungsmöglichkeiten noch zu teils unterschiedlichen Ergebnissen. Untersuchungen mittels Thermogravimetrie (TGA) und on-line-FT-IR zeigten, dass sich $LiPF_6$ in trockener Atmosphäre erst bei $107^\circ C$ zu LiF und PF_5 zersetzt. Mit Wasser setzte dies früher bei etwa $87^\circ C$ ein, mit der Entstehung von POF_3 und HF . Die Untersuchungen deuten die Vorgänge als unabhängig von Lösungsmitteln wie EC , DMC und EMC . In der Lagerung bei $85^\circ C$ mit diesen Lösungsmitteln traten keine deutlichen Umwandlungen auf.⁽⁸⁶⁾ Veröffentlichungen von Lu und Ryou *et al.* zeigen hingegen, dass die $LiPF_6$ -Zersetzung bereits bei etwas über $68^\circ C$ mit Spuren von Wasser startet^(87,88).

Weiterhin zeigten Studien mittels Kernspinresonanzspektroskopie und Glimmentladungsmassenspektrometrie (GC-MS, *glow-discharge mass spectrometry*), bei der Zersetzung des Leitsalzes $LiPF_6$ unter erhöhten Temperaturen in carbonatischen Lösungsmitteln, ermöglicht durch Spuren von Wasser oder Alkoholen, die Bildung von CO_2 , Ethylen, Alkylfluoriden RF , HF , PF_5 , LiF ^(89,90), sowie verschiedenen Phosphor-haltigen anorganischen und organischen Zersetzungsprodukten.^(85,91) Dabei kommt es zum schrittweisen Austausch von Fluor durch Alkyl-Gruppen, Hydroxy-Gruppen, Sauerstoff und mitunter zur Polymerisierung^(85,92). Die Zersetzungsprodukte traten in Analysen von Elektrolyten auf, könnten aber auch Bestandteil der SEI sein, gebunden als Adsorbate oder durch die SEI-Porosität.

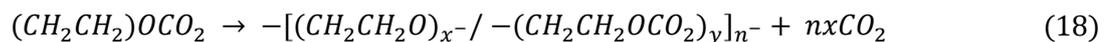
1.6.4 Kalendarische und zyklische Alterung

Die Alterungsformen, bezogen auf den Betrieb der Zelle, werden als kalendarische und zyklische Alterung bezeichnet. Bei reiner kalendarischer Alterung führen vor allem hohe Temperaturen zur verstärkten Alterung. Die kalendarische Alterung bei $55^\circ C$ im System $1M LiPF_6, EC:DEC vol. 1:1$, Graphit vs. $LiFePO_4$ zeigte eine deutliche Zunahme der Zersetzung des Leitsalzes, verbunden mit dem Einbau von Sauerstoff in die Leitsalzzersetzungsprodukte⁽⁹²⁾. In kommerziellen 18650er-Zellen hatten Zhuang und Ross 2003 nach FT-IR-Untersuchungen an Anoden, im System $1.2M LiPF_6, EC:EMC vol. 3:7$, Graphit vs. $Li(Ni_xCo_yAl_z)O_2$ (NCA), über die Abbauprodukte Li-Oxalat $Li_2C_2O_4$, Li-Succinat $LiO_2CCH_2CH_2CO_2Li$, Li-Methoxid CH_3OLi und Li-Carboxylat $RCOOLi$ berichtet sowie über eine Zunahme an Li-Hydroxid $LiOH$, Methanol und Li-Hydrogencarbonat $LiHCO_3$ durch die kalendarische Alterung bei $55^\circ C$ (Formel (16),(17)).⁽⁹³⁾



Andersson und Edström untersuchten 2001 die kalendarische Hochtemperaturalterung bei 60°C im System 1M LiPF₆, EC:DMC 2:1, Graphit vs. Lithium, mittels XPS-Sputter-Analysen an ungewaschenem Graphit⁽³²⁾. Die Menge an LiF stieg mit zunehmender Alterungsdauer an, wobei der Anteil an Zersetzungsprodukten aus den Lösungsmitteln im Vergleich abnahm. XPS- und REM-Untersuchungen wiesen auf die Existenz von LiF-Partikeln hin. Dies steht im Gegensatz zum Modell einer durchgängigen SEI-Schicht (s. Kap. 1.4). Zur Entstehung von LiF wurde der Einfluss von HF⁽⁹⁴⁾ auf Li₂CO₃ als nebensächlich angesehen. Der Hauptgrund liege in der Zersetzung des Leitsalzes an der Elektrode.

Weiterhin gehen die Autoren von einer Teilumwandlung der SEI durch die Hochtemperaturalterung aus. Durch die Lagerung bei 40°C – 80°C änderte sich die Verteilung der Kohlenstoffkomponenten. Im C-1s Spektrum zeigte sich der Versatz des Carbonat-Signals zu geringeren Bindungsenergien. Dies wurde der Entstehung von Polycarbonaten durch die Polymerisation von EC⁽⁹⁵⁾ sowie der Zersetzung von Semicarbonaten wie Li₂CO₃ und Li-Alkylcarbonaten zugeschrieben. Der Anteil an PEO-artigen Polymeren und CO₂ (Formel (18)) kann, zum Beispiel durch die Polymerisation von zersetztem EC, mittels starken Lewis-Säuren wie PF₅ aus der Leitsalzzersetzung (s. Kap. 1.6.3), mit der Lagerung bei 60°C steigen.⁽³²⁾



Weiterhin zeigte sich eine erhöhte Entladekapazität bei Zyklentests nach einer zwischenzeitlichen Hochtemperaturlagerung. Dies war verbunden mit einem Spannungsplateau bei circa 0.8 V gegen Li/Li⁺⁽³²⁾, was auf die zusätzliche Zersetzung des Elektrolyten hinweist. Dies wurde erklärt durch die teilweise umgewandelte beziehungsweise aufgelöste SEI. Eine erhöhte Porosität würde die Passivierungsfunktion und den Innenwiderstand herabsetzen.⁽³²⁾

Die Kernprobleme der zyklischen Alterung liegen bei tiefen Temperaturen⁽⁵⁷⁾ und hohen Stromraten. Dies führt zur zunehmenden Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anode, bekannt als Li-Plating oder Li-Dendritenwachstum. Zum Kapazitätsverlust führen hierbei hauptsächlich die Bildung von SEI auf dem metallischen Lithium sowie die Ablösung des metallischen Lithiums vom Elektrodenverbund. Weiterhin kann die zyklische Alterung die Herauslösung von Übergangsmetallen aus der Kathode fördern⁽⁹⁶⁾. Joshi *et al.* postulierten beim Auftreffen von Übergangsmetallen auf der Anode die Zersetzung von (CH₂OCO₂Li)₂ zu Li₂CO₃ und LiF. Ihrer Meinung nach zeigte sich in vorangegangenen und eigenen Studien eine Erhöhung des Anteils der anorganischen Komponenten

der SEI durch das Auftreten von Übergangsmetallen auf der Anode. Die Zersetzung führe zu einer porösen Struktur der SEI, in welcher nicht maßgeblich die elektrische Leitfähigkeit durch Übergangsmetallverbindungen zur zusätzlichen Zersetzung führt, sondern die erneute Zersetzung von Lösungsmitteln nach der Diffusion durch die poröse SEI. Dies führt anschließend zu einem erhöhten Innenwiderstand und einem zusätzlichen Kapazitätsabfall.⁽³⁷⁾

1.6.5 Einfluss des graphitischen Kohlenstoffs

Der Einfluss des Anteils der prismatischen und basalen Graphit-Flächen, und somit der verwendbaren Graphit-basierten Aktivmaterialien, ist elementar für die Funktionsfähigkeit der Zelle und den Aufbau der SEI (s.Kap. 1.4). Die basalen Flächen können ausgenommen von Störungsbereichen kein Lithium interkalieren⁽⁹⁷⁾ sondern nur adsorbieren. Dies wurde durch Zyclovoltammetriemessungen an HOPG im System $1M LiClO_4$, EC:DEC vol. 1:1 deutlich^(45,98). Somit erhalten die basalen Flächen bei der kalendarischen Alterung eine gesteigerte Bedeutung. Die SEI-Bildung an prismatischen Flächen ist vor allem während der zyklischen Alterung durch die Interkalation von Lithium-Ionen und solvatisiertem Lithium von Bedeutung. Die SEI wird besonders durch die zyklische Alterung dicker an den prismatischen als an den basalen Flächen^(33,55,99). Der Kapazitätsverlust korreliert auch mit der spezifischen Oberfläche des Graphits^(100,101). Weiterhin führt ein höherer Anteil an prismatischen Flächen zu einem erhöhten Kapazitätsverlust bei der Formierung^(101,102) aber auch zu einem effektiveren Ladungsdurchsatz⁽¹⁰²⁾. Ein Vorteile von Graphiten geringerer Kristallinität ist die Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegenüber Exfoliation was zur einer besseren Leistungsfähigkeit, speziell in PC-basierten Elektrolytsystemen, führt.⁽¹⁰³⁾

Simon *et al.* hatten sich 1999 den Einfluss verschiedener Graphit-Strukturen auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit, bei unterschiedlichem Gehalt an rhomboedrischem Graphit (α oder $3R$), mit der Stapelfolge ..ABCABC.., gegenüber dem hexagonalen Graphit (β oder $2H$), mit der Stapelfolge ..ABABAB.., angeschaut. Die erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber Exfoliation wurde einem erhöhten $3R$ -Gehalt zugesprochen, begründet im vermehrten Auftreten von Phasengrenzen zum $2H$, welche der Exfoliation entgegenwirken⁽¹⁰³⁾ oder einer *sub-surface*-Schicht, durch welche die Co-Interkalation unterbunden werden soll⁽⁴⁰⁾. Huang *et al.* verzeichneten bei zunehmenden Anteil an $3R$ eine erhöhte Kapazität durch zusätzlich interkaliertes Lithium mit $x > 1$ für Li_xC_6 . Verantwortlich könnten Störungen in basalen Flächen sein, welche den Widerstand bei der Interkalation senken, sowie zusätzliche Plätze für Lithium an Fehlstellen durch die Phasengrenzen zwischen $3R$ und $2H$ ⁽¹⁰⁴⁾.

Weiterhin zeigen sich Unterschiede in der Zusammensetzung der SEI an verschiedenen Graphitflächen. XPS- und ToF-SIMS-Analysen von Peled *et al.* zeigten eine unterschiedliche SEI für die prismatischen und basalen Flächen, sowie für *hard-* und *soft-carbon*. Die SEI an prismatischen

Flächen war ähnlich der SEI auf *hard-carbon* mit höheren Gehalten an Zersetzungsprodukten des Leitsalzes. An basalen Flächen und auf *soft-carbon* traten vermehrt organische Komponenten aus der Zersetzung von Lösungsmittelkomponenten auf.⁽⁵⁵⁾

1.6.6 Studien mittels Elektronenmikroskopie (REM, TEM)

Verschiedene Studien mittels TEM (Transmissionselektronenspektroskopie), überwiegend präpariert per fokussiertem Ionenstrahl (FIB, *focussed ion-beam*) oder als Pulverproben, häufig in Kombination mit XPS, wurden zur SEI-Charakterisierung unternommen und belegen zentrale Punkte des Wissenstandes zur SEI.

In einer Studie von Seon-Hong Lee *et al.* aus 2014, mittels TEM, REM und XPS, im System $1M LiPF_6, EC:DMC:DEC \text{ vol. } 3:5:2$, Graphit vs. NMC, wurde anhand von EELS-Mappings eine ungleiche Li-Verteilung innerhalb der scheinbar schwammartigen SEI gefunden. Die SEI war circa $30 - 45 \text{ nm}$ dick und wies eigenständige Partikelbereiche mit $20 - 30 \text{ nm}$ aus LiF auf. Die Struktur der SEI deuteten sie mit einem Schichtmodell. Die innere Schicht mit $10 - 15 \text{ nm}$ bestand hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffverbindungen, weiterhin aus Zersetzungsprodukten von $LiPF_6$, LiF und organischen Verbindungen mit einem hohen C-O und C=O Anteil. Die äußere Schicht mit $20 - 30 \text{ nm}$ bestand hauptsächlich aus organischen Verbindungen mit einem hohen C-O und C=O Anteil und LiF , außerdem aus Zersetzungsprodukten des Leitsalzes.⁽³⁹⁾ Yeo *et al.* hatten TEM- und XPS-Untersuchungen an basalen und prismatischen Flächen von gewaschenen plattierten Kohlenstoffnanofasern (PCNF), im System $1M LiClO_4, EC:DEC \text{ vol. } 1:1$, vs. metallischem Lithium, durchgeführt.⁽⁹⁹⁾ Die SEI trat hier ebenfalls schwammartig auf, bestehend aus amorphen oder geringkristallinen Bestandteilen.⁽⁹⁹⁾ Bhattacharya *et al.* zeigten 2011 das Potential von Feinbereichselektronenbeugung (SAED) an FIB-Proben der Anode auf. Die Untersuchungen wurden im System $1M LiClO_4 \text{ in } EC:DME \text{ vol. } 1:1$, Graphit vs. Lithium, durchgeführt. Es ergaben sich Hinweise auf Nanokristallite von Li_2CO_3 , LiC_6 und Li_2O .⁽¹⁰⁵⁾ In einer ähnlichen Studie wies die SEI eine granulare Struktur auf. Netzebenenabstände, bestimmt durch Elektronenbeugung, ergaben wiederum Hinweise auf Li_2CO_3 und Li_2O_2 . Hochauflösende-TEM-Aufnahmen (HRTEM), von kristallinen Bereichen mit $5 - 20 \text{ nm}$ Durchmesser in einer vornehmlich amorphen Matrix, wurden für die Erstellung von Diffraktogrammen mittels schneller Fourier-Transformation genutzt und deuteten Graphitpartikel innerhalb der SEI an. Im REM zeigten sich unterhalb der SEI Brüche im Graphitverbund, ein Zeichen für Exfoliation beziehungsweise Delamination. Diese Form der Degradation konnte mittels RAMAN-Spektroskopie nachvollzogen werden und zeigte eine Zunahme bei höheren Stromraten.⁽¹⁰⁶⁾

Zier *et al.* hatten einer Kontrastierungsmethode aus den 60iger Jahren⁽¹⁰⁷⁾ zu einer Anwendung im Feld der LIZ verholfen. Diese bietet eine Möglichkeit zur Analyse des Habitus der SEI durch die

Kontrastierung mit OsO_4 . Dieses Kontrastierungsmittel weist als starkes Oxidationsmittel Reaktionen mit Komponenten der SEI und dem Li-Plating auf. Es ermöglicht so die erheblich vereinfachte Beobachtung einer manipulierten SEI mittels der Elektronenmikroskopie.⁽¹⁰⁸⁾

1.6.7 Studien mittels Röntgenspektroskopie (XPS, XAS)

XPS-Analysen bilden, neben jenen mittels IR-Spektroskopie, den Kernbestand von Untersuchungen zur Aufklärung der SEI. Messverfahren mit XPS dienen der Untersuchung der Zusammensetzung, teils verbunden mit einer Tiefenanalyse der SEI. *Ex-situ*-Verfahren wurden dazu auf verschiedenen Wegen durchgeführt. Entweder wurde die verwendete Röntgenenergie, vorzugsweise mittels Synchrotronstrahlung variiert^(38,109–111) oder die Abtragung der SEI erfolgt mit verschiedenen Sputter-Verfahren^(50,112), entweder durch Mono-Argon-Ionen^(90,112–114) oder polyatomaren Verbindungen beziehungsweise Clustern^(28,50,115).

Ergebnisse aus XPS Messungen unterschiedlicher Tiefe, mittels harter und weicher Röntgenstrahlung, im System $1M LiPF_6, EC:DEC vol. 2: 1$, Graphit vs. $LiFePO_4$ ergaben, dass sich im oberen SEI-Bereich vornehmlich *C-H*- und *C-O*-Komponenten befinden⁽³⁴⁾. In tieferen SEI-Schichten traten hingegen Li_2O ⁽³⁶⁾, LiF , Li-Alkoxide und *P-O/P=O*-Komponenten auf⁽³⁴⁾. Zusätzlich gab es Hinweise auf eine Anreicherung von Li in der Graphitoberfläche, hin zu einem Li:C- Verhältnis von 1:1⁽¹¹⁶⁾.

Andersson und Edström untersuchten 2001 die kalendarische Hochtemperaturalterung (s. Kap. 1.6.4) bei $60^\circ C$ im System $1M LiPF_6, EC:DMC 2: 1$, Graphit vs. Lithium, mittels XPS-Sputter-Analysen an ungewaschenem Graphit⁽³²⁾. Hier stieg der Anteil von LiF in der SEI mit der Tiefe erheblich an und dominiert die SEI nach kurzer Zeit bis zum Erreichen des Graphits⁽³²⁾. Dies könnte zum Teil durch die Entfernung von Li_2CO_3 durch HF unter Bildung von LiF und H_2CO_3 hervorgerufen worden sein⁽⁹⁴⁾.

Die Alterung der Anode, durch den Einfluss von aus der Kathode gelösten Übergangsmetallen, wurde ebenfalls mit XPS und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*) beleuchtet. Im System $1M LiPF_6, EC:DEC vol. 1: 1$ mit einer NMC-basierten Kathode zeigte sich eine erhöhte Herauslösung der Übergangsmetalle bei hohen Spannung⁽⁹⁶⁾. Dies führte zu einem erhöhten Anstieg des Innenwiderstands und mitunter zum Versagen der Zelle. Untersuchungen, mit auf der Anode aufgetragenen Übergangsmetallsalzen, zeigten zusätzliche Hinweise auf ein verstärktes SEI-Wachstum⁽³⁷⁾. XAS-Analysen an kommerziellen Zellen im System $1M LiPF_6, EC:EMC vol. 3:7 vs. NMC$, wiesen auf komplett reduziertes Mn^0 auf der graphitischen Anode hin.⁽¹¹⁷⁾ Dies würde zu einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der SEI führen und somit zu einer verstärkten Alterung. Joshi *et al.* postulierten einen anderen Mechanismus⁽³⁷⁾. Das Auftreten von Übergangsmetallen auf der Anode führt zur Zersetzung von $(CH_2OCO_2Li)_2$ zu Li_2CO_3 und weiter mit HF zu LiF . Diese Zersetzung von SEI-Komponenten führt zu einer porösen Struktur, in welcher nicht

maßgeblich die elektrische Leitfähigkeit zur zusätzlichen Zersetzung führt, sondern die erneute Zersetzung von Lösungsmitteln nach der Diffusion durch die poröse SEI. Dies führt zu einem zusätzlichen Kapazitätsabfall und einem erhöhten Innenwiderstand. Weiterhin zeigte sich in vorangegangenen und eigenen Studien eine Erhöhung des Anteils der anorganischen Komponenten auf der SEI durch das Auftreten von Übergangsmetallen auf der Anode.⁽³⁷⁾

Der Einsatz von XPS wird aufgrund der vielfältigen Einflüsse auf die Probe in der Literatur wiederholt hinterfragt und überprüft. Verschiedene Studien wiesen auf den Einfluss oder die Gefährdung der Analysen durch die UHV-Umgebung^(28,38), die Waschprozedur^(38,50), die Röntgenstrahlung^(118,119), die Sputter-Prozesse⁽⁵⁰⁾ und den potentiellen Luftkontakt beim Schleusen hin^(38,50,111,112).

Der Einsatz von Mono-Argon-Ionen gerät gegenüber anderen Sputter-Quellen zunehmend in den Hintergrund, da der energiereiche Ionenbeschuss zur Schädigung der SEI-Komponenten führen kann und somit die Analysen verfälscht. Niehoff verglich Sputter-Quellen durch deren Einfluss auf die Zersetzung von Li_2CO_3 und zeigte die Überlegenheit eines Beschusses auf Basis von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) gegenüber Ar^+ -Ionen auf⁽⁵⁰⁾. Weiterhin vermuteten Edström *et al.* die Zunahme von LiF , sowie $P-P$ - oder $P-O$ -Verbindungen durch Umwandlungen des Leitsalzes während des Ar^+ -Sputterprozesses^(32,111).

Li_2O kann sich durch die Zersetzung von Li_2CO_3 beim Sputtern ergeben. Bei Messungen an hermetisch abgeschirmten Zellen kam Li_2CO_3 hingegen nur sporadisch als SEI-Bestandteil vor. Das Auftreten von Li_2O innerhalb der SEI, im System $1M LiPF_6, EC:DEC$, Graphit vs. Lithium, unterblieb bei XPS-Untersuchungen mittels Synchrotronstrahlung.⁽¹¹¹⁾ Eine potentielle Erklärung für $LiPF_x$, als häufiges Leitsalzzersetzungsprodukt in XPS-Analysen, bot Niehoff durch den Einfluss der UHV-Umgebung auf das Gleichgewicht zwischen $LiPF_6$ und PF_5 ⁽²⁸⁾. XPS-Messungen von Schechter und Aurbach, auf demselben Messpunkt bei wiederholter Röntgenbelastung, deuteten auf die strahlungsinduzierte Änderung von Elementgehalten hin, allerdings ohne den Einfluss des UHV einzubeziehen.⁽¹¹⁹⁾

2 Experiment

Zur Untersuchung der Alterung von automotiven Lithium-Ionen-Zellen wurden verschiedene Messreihen zur gezielten kalendarischen und zyklischen Alterung durchgeführt. Die Zellen wurden bei verschiedenen Alterungszuständen geöffnet und die Zellmaterialien innerhalb der Glovebox gelagert. Anschließend wurden gezielt *ex-situ*-Untersuchungen an den Zellmaterialien durchgeführt.

2.1 Zelldaten, Zellchemie und Elektrodenaufbau

Die folgenden Angaben beziehen sich auf Zellen im Lieferzustand. Bei den Zellen handelte es sich um prismatische 25 Ah-Zellen zur Verwendung in automotiven Traktionsbatterien. Die Anode war mit einer feinkörnigen $\approx 1 \mu\text{m}$ dicken Keramikschiicht aus Al_2O_3 bedeckt. Die Dicke des Aktivmaterialverbunds und der Kupfer-Ableiterfolie lagen bei $\approx 65 - 70 \mu\text{m}$ beziehungsweise $\approx 10 \mu\text{m}$ (Abb. 12). Das Aktivmaterial bestand aus $\approx 75 - 80 \%$ Graphit. Dieser bestand aus Graphitlamellen mit bis zu $\approx 20 \mu\text{m}$ Länge. Die Lamellen waren vornehmlich als Aggregate zu Graphitkörnern zusammengepackt, welche eine Länge von maximal $\approx 30 \mu\text{m}$ erreichten und überwiegend eingeregelt innerhalb der Aktivmaterialmasse vorlagen. Durch die Einregelung zeigten die basalen Graphitflächen tendenziell zum Ableiter beziehungsweise zum Separator. Weiterhin bestand die Anode aus $\approx 15 - 20 \%$ an Agglomeraten von Partikeln aus turbostratischem Kohlenstoff mit einem maximalen Durchmesser von $\approx 60 \mu\text{m}$. Die restlichen $\approx 5 \%$ des Elektrodenmaterials bestanden aus Leitruß, ähnlich dem turbostratischen Kohlenstoff, sowie Natrium-Carboxymethylcellulose (*NaCMC*) als Binder.

Der Elektrolyt basierte auf organischen, karbonatischen Lösungsmitteln mit dem System, $1\text{M LiPF}_6, \text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC vol. 28}:39:33$ (Ethylencarbonat : Dimethylcarbonat : Ethylmethylcarbonat) . Als Additiv wurde unter anderem Cyclohexylbenzol (*CHB*) identifiziert. Der Separator bestand aus einem dreilagigen Schichtsystem von Polypropylen (*PP*) und Polyethylen (*PE*) mit der Reihenfolge *PP, PE, PP*. Das Aktivmaterial der Kathode war ein Schichtoxid mit der Stöchiometrie $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,35}\text{O}_2$ (*NMC*). Die Ableiterfolie der Kathode bestand aus Aluminium.

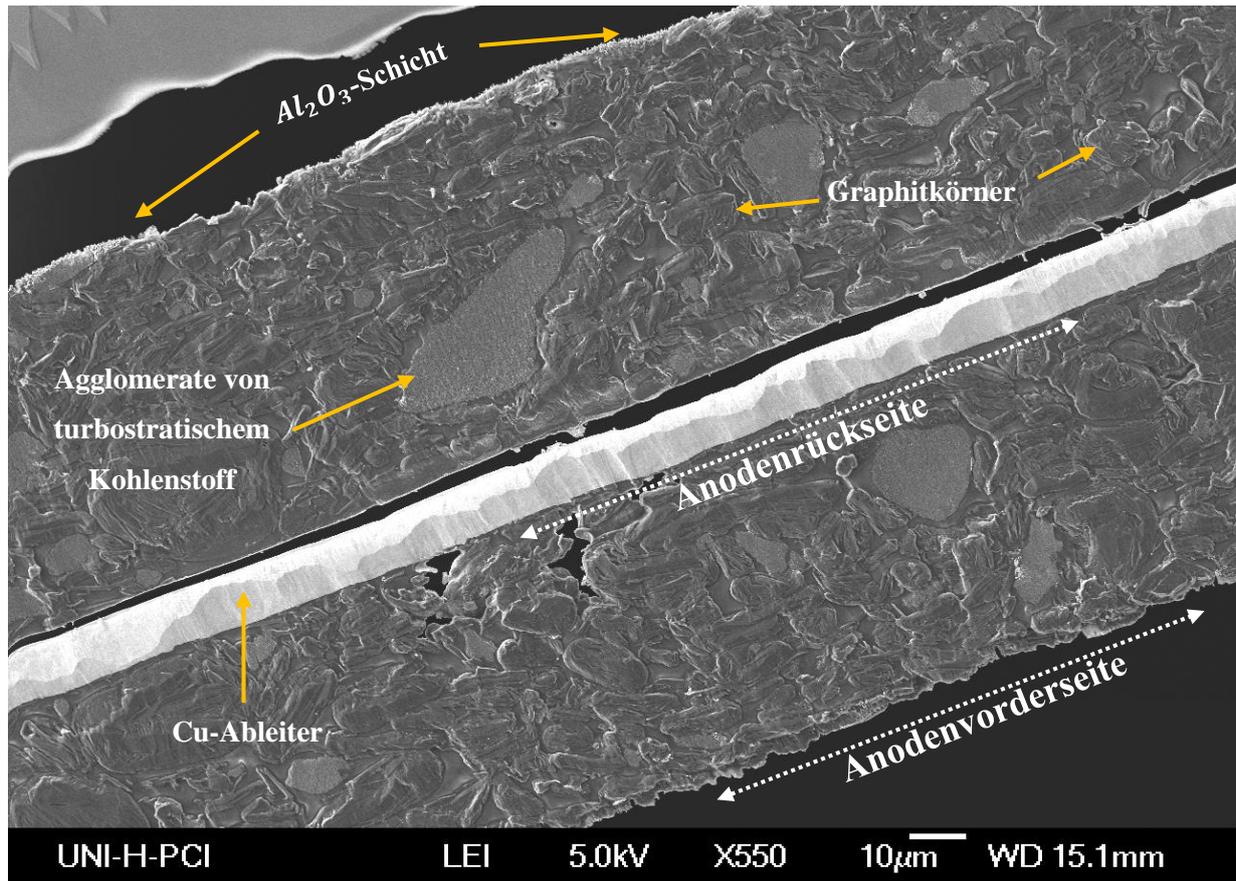


Abb. 12 SE-Abbildung eines Anodenquerschnitts im Rasterelektronenmikroskop (REM).

2.2 Zelltests

Die Zelltests zur Alterung der Lithium-Ionen-Zellen wurden in Batterieprüfständen von *Basytec*, *Kratzer* und *Digatron* durchgeführt. Die Prüfstände konnten verschiedene Umgebungstemperaturen in einer eingefügten Klimakammer bereitstellen. Zur Temperierung der Zellen wurden Klimakammern der Firmen *CTS*, *Vötsch* und *Binder* verwendet. Vor, während und nach den Testzeiten wurden Charakterisierungen der Zellen durchgeführt, um die Änderungen der Kapazität, des Innenwiderstands und der Impedanz über die Lebensdauer aufzunehmen. Es wird davon ausgegangen, dass der Einfluss der Charakterisierungen auf die Zellalterung vernachlässigbar ist.

Im Anschluss an die Alterungstests wurden Zellen bei verschiedenen Restkapazitäten (SoH, *state of health*) geöffnet. Zur Entladung wurden die Zellen schrittweise auf 2.5 V entladen, um das deinterkalationsfähige Lithium aus der Anode zu entfernen, ohne eine Schädigung bei tiefen Spannungen zu verursachen. Die untere Spannungsgrenze wurde nacheinander mit 1 C, 0.5 C, 0.25 C, 0.05 C, 0.025 C und 0.0125 C angefahren. Zwischen den C-Raten lag eine Pause von 5 min. Die gesamte Sequenz wurde drei Mal wiederholt, mit einer Pause von 1 h.

2.2.1 Tests zur zyklischen Alterung

Zwischen dem Alterungstest und den wiederkehrenden Phasen für die Charakterisierung lagen jeweils 3 h Ruhezeit. Die Charakterisierungen wurden in derselben Prüfkammer durchgeführt wie die Alterungstests. Hierzu wurden 4 Standardzyklen mit 1C/1C bei 23°C gefahren. Für die Standardzyklen wurde die Zelle mit konstantem Strom (CC, *constant current*) von 3.0 – 4.1 V geladen, gefolgt von einer Phase mit konstanter Spannung (CV, *constant voltage*) bis als Abbruchkriterium ein Strom von $C/20$ unterschritten wurde. Vor der folgenden Entladephase wurde eine Pause von 30 min eingefügt. Die Entladung endet mit CC auf 3 V. Anschließend erfolgte ein Innenwiderstandstest und gegebenenfalls eine Messung der Impedanz. Für den Innenwiderstandstest wurden bei der Entladung verschiedene SoC von 95 %, 80 %, 65 %, 50 %, 35 %, 20 % und 5% angefahren. Für den Innenwiderstand beim Laden wurden die SoC von 80 %, 65 %, 50 %, 35 % und 20 % genutzt. Die Peak-Ströme beim Laden und Entladen lagen bei 180 A und 240 A für jeweils 10s und 18s.

Die in dieser Arbeit verwendeten Werte entsprechen der mittleren Entladekapazität der 4 Standardzyklen und dem Entladeinnenwiderstand bei 10s und 50 % SoC. Die Zyklisierungstests variierten gegenüber den Charakterisierungen in ihrer Temperatur, den C-Raten bei Ladung (CC, CV) und Entladung (CC) sowie im End-SoH. Der Hub lag bei 100% des Ladungszustands (SoC, *state of charge*). Lade- und Entladephasen trennte eine Pausenzeit von 10 min.

2.2.2 Tests zur kalendarischen Alterung

Die Zellen wurden zwischen den Charakterisierungen jeweils circa 30 d bei offenen Klemmen, einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten SoC gelagert. Die Zellspannung wurde täglich gemessen. Zur Charakterisierung wurden die Zellen für einen Tag aus ihrem Prüfprogramm genommen. Der Vorgang der Charakterisierung unterlag nur wenigen Änderungen zu dem während der zyklischen Alterung. So betrug die Pause vor der Charakterisierung 1 h. Weiterhin fand keine Messung der Impedanz statt und die untere Spannungsgrenze lag bei 2.5 V. Der SoC für die Lagerung wurde mit 1C/1C in Entladerichtung angefahren. Im Laufe der Alterung verringerte sich die Kapazität und somit sank auch der Ladungsdurchsatz pro SoC-Prozent. Daher erfolgte die Einstellung des SoC über den Amperestundendurchsatz bezogen auf die Kapazität aus den Standardzyklen der jeweils letzten Charakterisierung.

2.3 Probenbehandlung

2.3.1 Probenentnahme und Transport

Vor der Öffnung der Zellen wurden zur Charakterisierung Zelltests durchgeführt. Zur Vergleichbarkeit wurden die Zellen auf Raumtemperatur gebracht. Zur Charakterisierung wurden die Kapazität und der Innenwiderstand geprüft (s. Kap. 2.2). Anschließend wurden die Zellen auf 2,5 V entladen.

Die Zellen wurden unter einem Abzug angesägt, anschließend in die Glovebox transferiert und dort geöffnet. Der Zellwickel wurde in der Glovebox entnommen. Die Wickelstücke wurden beim Abwickeln in drei Teile gegliedert – Anfang (Außen), Mitte (Mitte), Ende (Innen) – und anschließend zum Abdampfen des Elektrolyten für einige Stunden offen in der Glovebox gelagert. Anschließend wurden die Stücke in Zip-Tüten verpackt und in verschließbaren Plastikboxen innerhalb der Glovebox gelagert. Für den Transport wurden die Proben innerhalb der Glovebox in beschichteten Alufolien für *pouch*-Zellen mittels Schweißzange luftdicht eingeschlossen. Die Ränder des Folienbeutels wurden jeweils 2-fach handfest verschweißt, mit einer 5-Sekundennaht innen und einer 10-Sekundennaht außen.

2.3.2 Probenwaschung

Anodenproben wurden vor den jeweiligen Analysen in der Glovebox mit *DMC* gewaschen. Dadurch wurden Restbestandteile des Elektrolyten wie *EC* und *LiPF₆* von der Anode entfernt. Somit wurde gewährleistet, dass in etwaigen Analysen keine Fehlinterpretationen durch Elektrolytreste auftreten. Restanteile des Elektrolyten würden einerseits die Gehalte und Verteilungen von Elementen wie Lithium ändern und andererseits mit Lösungsmittelkomponenten wie *EC* (Schmelzpunkt 36°C) den Habitus der SEI beeinflussen. Es lagen zwei unterschiedliche Vorgehensweisen zur Probenwaschung vor. Für REM-Untersuchungen wurde die einfache Waschung genutzt. Proben für alle weiteren Analyseverfahren durchliefen das Probenbad.

Die einfache Form der Waschung beinhaltet das Abspülen der Proben mit einem flüssigen flüchtigen Elektrolytlösungsmittel. Die Probe wurde dazu mit je 1 ml *DMC* aus der Pipette abgespült. Der Vorgang wurde je Probenseite 4 – 6 mal wiederholt, bei einer Probengröße $\leq 36 \text{ cm}^2$. Anschließend konnte das *DMC* von der Probe für mindestens 10 min je Seite abdampfen.

Das Probenbad beinhaltete das Baden der Proben in einem flüssigen flüchtigen Elektrolytlösungsmittel. Die Probenstücke wurden mittels eines Skalpells aus dem Elektrodenwickel geschnitten und in Petrischalen verteilt. Die Probenstücke wurden mit $\approx 30 \text{ ml}$ *DMC* übergossen. Die Lösungen mit den Proben wurden dann per Hand abwechselnd geschwenkt. Das *DMC* wurde dazu

mindestens 3 mal, nach jeweils 5 *min*, ausgetauscht. Im Anschluss konnten die Probenseiten jeweils für 10 *min* abdampfen. Die Probenstücke maßen maximal 64 cm^2 . Alle Geräte und Behältnisse wurden vorab bei 60°C über Nacht in einem Vakuumofen ausgeheizt. Vorab wurden die Gerätschaften mit destilliertem Wasser, Isopropanol und Aceton ausgewaschen.

2.3.3 TEM-Probenpräparation

Die Präparation von Proben für das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurde an der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Es wurden Querschnitte von Elektroden für die Untersuchungen hergestellt. Die Querschnittsproben wurden klassisch in mehreren Schritten von Einbettung, Sägen, Schleifen und Ionenausdünnung erstellt. Diese Form der Präparation wurde für Untersuchungen an Anodenproben modifiziert um Einflüsse auf die SEI zu minimieren.

2.3.3.1 Modifizierte Präparation

Der überwiegende Anteil der Ergebnisse mittels TEM, sowie alle Untersuchungen an kontrastierten Proben, stammen von Proben mit der klassischen Präparationsmethodik. Alle Modifizierungen dienen der Minimierung von Risiken zur Veränderung der SEI.

Die modifizierte Form unterscheidet sich in mehreren Punkten von der klassischen Methodik. Die Proben wurden hierzu mittels des Epoxidharzes *EPO-TEK® 301* von *Epoxy Technology* eingebettet, welches bei Raumtemperatur aushärtete. Alternativ wurde das Epoxidharz *EPO-TEK® 353ND* bei höheren Temperaturen verwendet. Der Temperatureinfluss wurde hierdurch von 150°C auf Raumtemperatur gesenkt. In mehreren Schritten während des Polierens der Probe musste diese auf einem Stempel befestigt werden. Statt des üblichen *Crystalbond 509* wurde hierfür *Deiberit 502®* (D502) von *Siladent* verwendet. Dies bot zwei Vorteile. Einerseits wurde die Temperatur zur Verflüssigung und Befestigung von circa 160°C auf 60°C gesenkt. Andererseits wurde zur Entfernung des Materials nicht mehr Aceton verwendet, sondern *DMC*, welches bereits im Elektrolyten der Lithium-Ionen-Zelle vorkam. Die Temperatursenkung auf circa 60°C minimierte die Wahrscheinlichkeit der Reaktion von Restspuren des Leitsalzes LiPF_6 mit Wasser aus der Umgebungsluft ab circa 68°C^(87,88). Im zentralen Schritt der Präparation, dem Polieren, entfielen Schmiermittel wie Wasser oder das Gemisch aus 1,2 Propandiol und Wasser (*vol.* 1:1). Die Querschnittsproben wurden somit trocken poliert. Der Poliervorgang wurde regelmäßig unterbrochen. Einerseits, um den Temperaturanstieg durch die Reibung zu verringern, andererseits um die Polierscheibe mit Aceton oder Ethanol zu reinigen. Auf der Scheibe verbliebener Wachs und Probenreste könnten die Probe und die Politurscheibe schädigen, sowie den Abtrag verringern.

2.3.3.2 Präparationsschritte

Das Epoxidharz wurde fertig gemischt in die Glovebox überführt. Die Verweildauer in der Schleuse, sollte, nach mehrmaligem Evakuieren, bei maximalem Vakuumlevel mindestens 10 min betragen um die Entfernung von Luftblasen aus der Epoxidharzmischung zu gewährleisten. Anschließend wurde das Anodenstück mit circa $0,5 \text{ cm}^2$ Fläche zwischen zwei Quadrate von Si-Wafern gesteckt. Auf das Anodenstück sowie darunter wurden 2 beziehungsweise 1 Tropfen Epoxidharz gesetzt. Der Verbund wurde in einen kleinen Schraubstock zwischen 2 Teflon-Platten gelegt und per Hand leicht verpresst. Nach 24 h bei circa 23°C konnten die Proben aus der Glovebox ausgeschleust werden.

Die Probe wurde anschließend mit D502 auf einem Stempel befestigt und in $3,2 \times 2,1 \text{ mm}$ Rohlinge zersägt. Die Qualität der Rohlinge sollte im Anschluss unter dem Stereomikroskop geprüft werden. Anschließend wurde der Rohling mit D502 auf dem Polierstempel befestigt (Abb. 13).

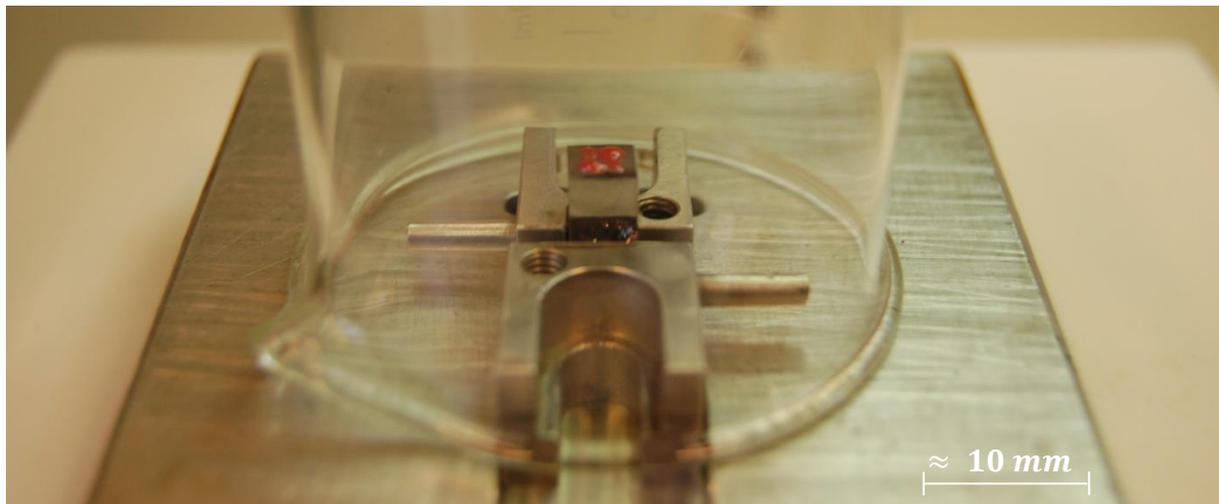


Abb. 13 Schmelzen von D502 (rosafarben) auf dem Polierstempel mittels Heizplatte für anschließende Politurarbeiten. Der Durchmesser der quadratischen Stempelgrundfläche beträgt $\approx 5 \text{ mm}$. Zur gleichmäßigen und schnelleren Erwärmung des Polierstempels wurde ein zweiter Stempelhalter vorgelagert.

Der Rohling durchlief auf dem Stempel 6 Politurschritte. Dazu wurden mit Diamantkörnern beschichtete Polierscheiben, mit 30, 15, 9, 6, 3 und $1 \mu\text{m}$ Körnung, verwendet. Der Anpressdruck betrug 300 – 100 g. Die Qualität der Politur wurde unter anderem durch die Höhe der Abtragung gewährleistet, kontrolliert per Mikrometerschraube. Zusätzlich wurde die Oberfläche unter einem Stereomikroskop kontrolliert. Entscheidend war, dass die jeweilige Abtragung mit den Polierscheiben mindestens die 3-fache Abtragung der vorangegangenen Polierscheibenkörnung betrug. War diese Seite des Rohlings poliert, so wurde die polierte Seite der Probe mit *EPO-TEK® 301* auf eine Cu-Öse geklebt und bei $\leq 65^\circ\text{C}$ für 1 h ausgehärtet. Hierbei wurde die zum Ösenrand parallel stehende kurze Seite des Rohlings über den Ösenrand hinaus ausgerichtet. Diese Seite wurde anschließend mit $30 \mu\text{m}$

Körnung anpoliert, um später zur optischen Dickenmessung bereitzustehen. Daraufhin wurde die Ösenseite des Rohlings mit D502 auf dem Stempel befestigt. Die Probe wurde nun von dieser Seite mit denselben Polierschritten bis auf 10 – 20 μm Dicke heruntergeschliffen. Die andauernde Kontrolle der Gesamtdicke bei der mechanischen Ausdünnung der Probe, erfolgte nicht über die Mikrometerschraube sondern unter einem Lichtmikroskop. Die Messung der Dicke der TEM-Probe auf der Cu-Öse wurde über die seitlich an den Rohling angebrachte Politur mittels eines Lichtmikroskops durchgeführt. Weiterhin konnte die finale Dicke der Probe zusätzlich anhand der Färbung des Si-Wafers eingeschätzt werden. Die Ansicht des Wafers wandelte sich von opak zu hellbraun im Durchlichtmodus des Mikroskops (Abb. 14 B).

Zum Ende der mechanischen Präparation wurde die Probe vom Stempel und dem D502 mit *DMC* befreit. Im letzten Schritt der Präparation wurde die Probe in einer Präzisions-Ionen-Polieranlage (PIPS) von *GATAN* unter Vakuumbedingungen ausgedünnt. Hierbei wurde die Probe kontinuierlich rotiert und von zwei Ar-Ionenstrahlern, ober- und unterhalb der Probe mit einem Winkel von 4° beziehungsweise 6° , bei circa 20 μA Strahlstrom ausgedünnt (Abb. 14).

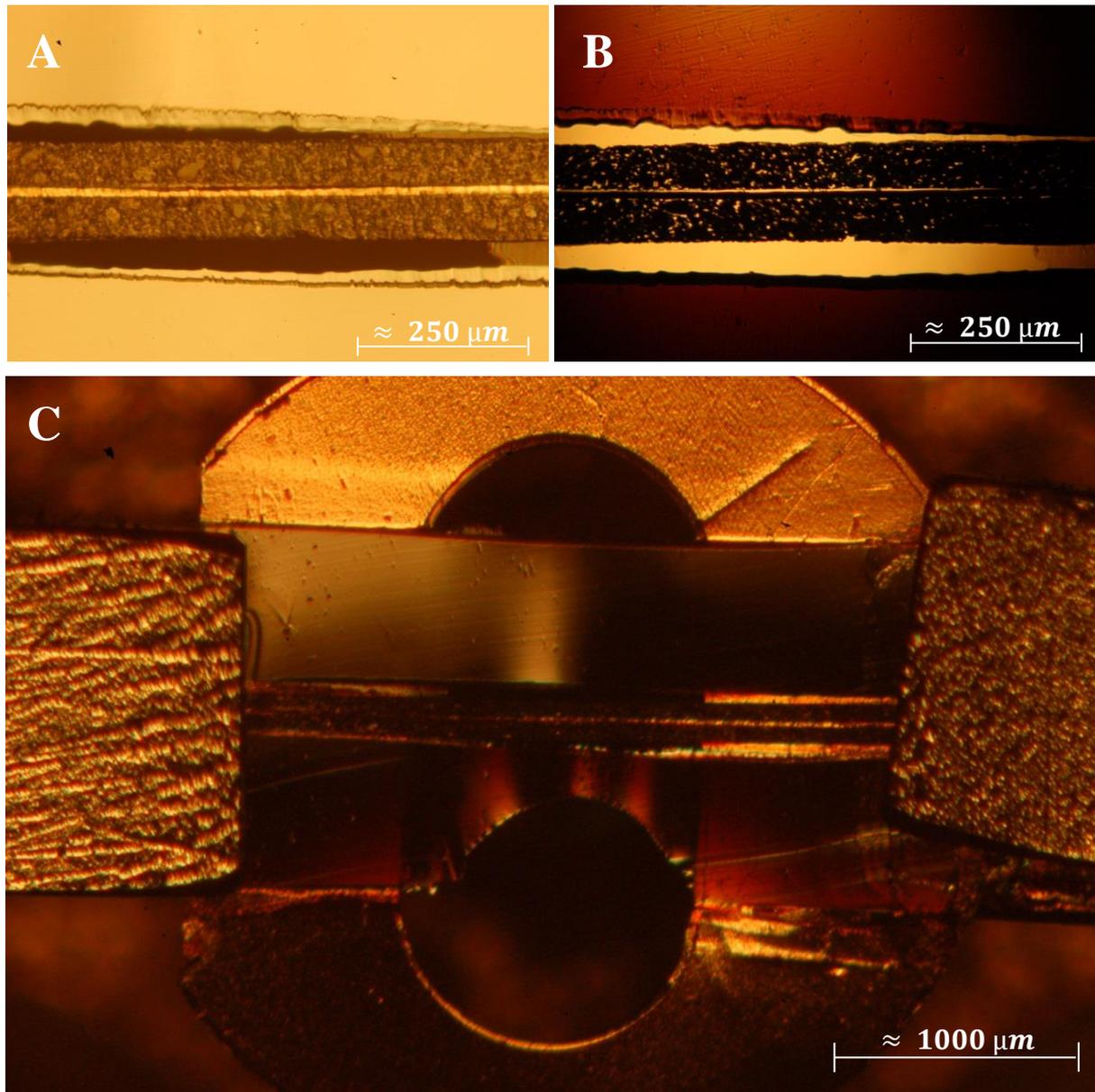


Abb. 14 Ansichten einer TEM-Probe bei verschiedenen Schritten der Ausdünnung in der PIPS. Dargestellt sind Ansichten im Lichtmikroskop mittels Auf- und Durchlichtmodus (A, B). Die ersten Löcher in der Elektrode und die spektrale Aufspaltung des Lichts im Epoxidharz (hier nicht erkennbar) wiesen auf den finalen Status der Ausdünnung hin. Die Probe im Endstatus vor den TEM-Messungen (C) weist durch die Ausdünnung bereits Löcher im Elektrodenverbund und eine deutliche Abtragung des Si-Wafers auf. Hellbraune Einfärbungen wie im Durchlichtmodus (B) waren während der Politur ein Anzeichen für eine ausreichende Ausdünnung.

2.3.4 XPS- und XAS-Probenpräparation

Für Messungen an der SEI mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) konnte nur die dem Ableiter zugewandte Seite, die Anodenrückseite (s. Abb. 12), verwendet werden, da die dem Separator zugewandte Seite mit einer Al_2O_3 -Schicht belegt ist. Hierzu wurde ein Stück Anode mit Hilfe von Pinzetten gedreht und geknickt bis das Aktivmaterial vom Ableiter abfiel. Abgefallene Aktivmaterialstücke wurden per Klebeband mit leichtem Fingerdruck an der Vorderseite aufgelesen und in den XPS-Halter eingebaut. Für Messungen der Ableiteroberfläche wurden übriggebliebene Stücke des Ableiters verwendet, welche makroskopisch betrachtet möglichst frei von anhaftendem Graphit des Aktivmaterials waren. Für XAS-Messungen stand ein mit Leitpads präparierter Probenträger zur Verfügung. Auf die vorinstallierten Leitpads wurden Stücke der Anode mit leichtem Fingerdruck aufgedrückt und wieder abgezogen, so dass das Aktivmaterial auf dem Leitpad, mit der ableiterzugewandten Anodenrückseite nach oben, verblieb.

2.4 Messverfahren

2.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Am Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop *JEOL JSM - 6700F* wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Probe wurde auf einem leitfähigen Untergrund befestigt und unter Ultrahochvakuum (UHV) mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Die Abbildung erfolgte über die Detektion von Sekundärelektronen (SE). Üblicherweise lagen die Beschleunigungsspannung bei 2 kV oder 5 kV und der Emissionsstrom bei 10 μA . Die Elementverteilungen wurden mit dem angeschlossenen energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDXS, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) *INCA 300* von *Oxford Instruments* aufgenommen. Hierzu wird die Verteilung der ausgesandten charakteristischen Röntgenstrahlung, nach der Anregung der Atome durch den Elektronenstrahl, ausgewertet. Beim Probentransfer konnte der Atmosphärenkontakt nicht vermieden werden.

2.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

2.4.2.1 Grundlegende Informationen

Am Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop *JEOL JEM - 2100F* wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Der Schottky-Feldemitter arbeitete bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV . Der Emissionsstrom lag zwischen $105\text{ }\mu\text{A}$ und $120\text{ }\mu\text{A}$. Die HRTEM-Abbildungen wurden über eine 1k-CCD Kamera (CCD, *charge-coupled device*) mit *Gatan Imaging Filter 2001* aufgenommen. Elementverteilungen wurden mit dem angeschlossenen EDXS *INCA 200* von *Oxford Instruments* aufgenommen. Die Kameralänge für DF-STEM Aufnahmen betrug zwischen 8 cm und 12 cm . Beim Probentransfer konnte der Atmosphärenkontakt nicht vermieden werden.

Bei TEM-Untersuchungen wird eine Probe unter UHV-Bedingungen mit Elektronen durchstrahlt. Für die Durchstrahlung mit Elektronen bedarf die Probe, je nach Material und Aufnahmemodus, einer Dicke von wenigen bis hundert Nanometern. Die Elektronen werden im TEM über ein System aus elektromagnetischen Linsen geführt und durch Blenden eingeschränkt. Je nach Einstellung der Kondensorenlinen werden die Elektronen im Strahl zunehmend parallel oder konvergierend innerhalb der Probe ausgerichtet (Abb. 15). Konvergiert der Strahl und rastert die Probe ab, so liegt der Modus der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM, *scanning transmission electron microscopy*) vor. Die Abbildungseigenschaften beim STEM-Modus beruhen vornehmlich auf dem Z-Kontrast und der Dicke der Probenbereiche. Die Bildabnahme, durch die Detektion der transmittierten Elektronen, erfolgt bei unterschiedlichen Winkeln zur Strahlachse. Man unterscheidet Hell- und Dunkelfeldabbildungen (BF, *bright field*; DF, *dark field*) für die Elektronen, welche unter kleinen Winkeln nahe der Strahlachse transmittiert und gestreut werden beziehungsweise unter größeren Winkeln gestreut werden. Diese Unterscheidung ermöglicht es den Z-Kontrast unterschiedlich abzubilden. Die überwiegend parallele Ausrichtung der Elektronen im Strahl wird für die Elektronenbeugung und den (hochauflösenden) TEM-Modus ((HR)TEM, (*high resolution transmission electron microscopy*)) genutzt. Für den TEM-Modus sind ebenfalls die Abbildungsmodi BF und DF möglich. Zwischen diesen wird nicht wie beim STEM-Modus der Detektor gewechselt. Der Wechsel erfolgt entweder über eine Verschiebung der Kontrastblende oder eine Parallelverschiebung des Strahls durch die Objektivlinse.

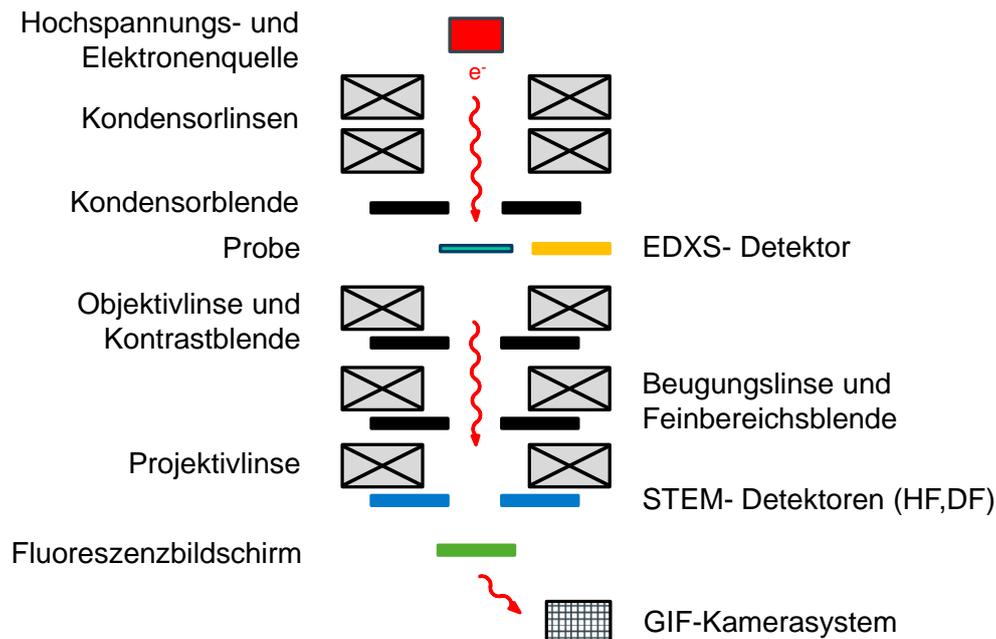


Abb. 15 Schematischer Aufbau des TEM mit grundlegenden Bestandteilen um den Strahlengang, ohne zusätzliche Komponenten wie beispielsweise Vakuumsystem, Halterungen und Kühlfalle.

2.4.2.2 Prozedur zur Vermessung der SEI-Dicke an OsO_4 -kontrastierten Proben

Um die SEI-Dicke zu quantifizieren wurden ausreichend auflösende Abbildungen am TEM aufgenommen. Da die Messungen und die Präparation sehr aufwendig sind und die SEI an vielen Stellen vermessen werden muss, wurde nach einem effizienten Weg zur Quantifizierung gesucht. Bei der Quantifizierung der Morphologie der SEI im TEM sollten drei Hindernisse überwunden werden. Erstens sollten die Messungen möglichst zügig durchführbar sein, da innerhalb einer Probe geeignete Messstellen nur schwer zu lokalisieren sind und ausreichend Messpunkte eingeholt werden müssen. Somit fallen der HRTEM-Modus sowie EDXS-Elementverteilungen weg und der STEM-Modus steht noch zur Verfügung. Zweitens ist die SEI nicht immer stabil gegenüber dem Elektronenstrahl, wodurch der zügige aber invasive STEM-Modus einen Nachteil aufweist. Drittens ist der Kontrast, der in der SEI vornehmlich enthaltenen Elemente (C, F, O, P, Li), im STEM-Modus sehr schwach gegenüber dem Graphit und Epoxidharz (s. Kap. 3.1.2) ausgeprägt. Für die beiden letztgenannten Hindernisse bot die Kontrastierung mit Osmiumtetroxid einen Ausweg⁽¹²⁰⁾. Osmium reagiert als Oxidationsmittel mit SEI-Bestandteilen und bietet anschließend einen ausreichenden Kontrast zum Graphit und zum Epoxidharz. Die Proben kamen hierzu unter Luftausschluss in eine mit Argon gespülte Bedampfungskammer. In dieser Kammer wurden OsO_4 -Kristalle sublimiert und die Proben für 18h gelagert. Pro gealterter Zelle stand eine Probe aus der Mitte des Zellwickels zur Verfügung.

Im Anschluss wurden basale und prismatische Flächen am Graphit im DF-STEM-Modus aufgenommen. Die Messbereiche lagen unterhalb der Al_2O_3 -Schicht im, oberen Drittel der Anode. Um nicht nur Messungen an einzelnen Punkten zu erhalten, sondern möglichst umfassende Dickenwerte entlang des Graphits, musste eine Auszählung von benachbarten SEI-Bereichen erreicht werden. Die kontrastierten Bereiche wurden dazu in den STEM-Aufnahmen per Hand, mittels *ImageJ*, markiert (Abb. 16).

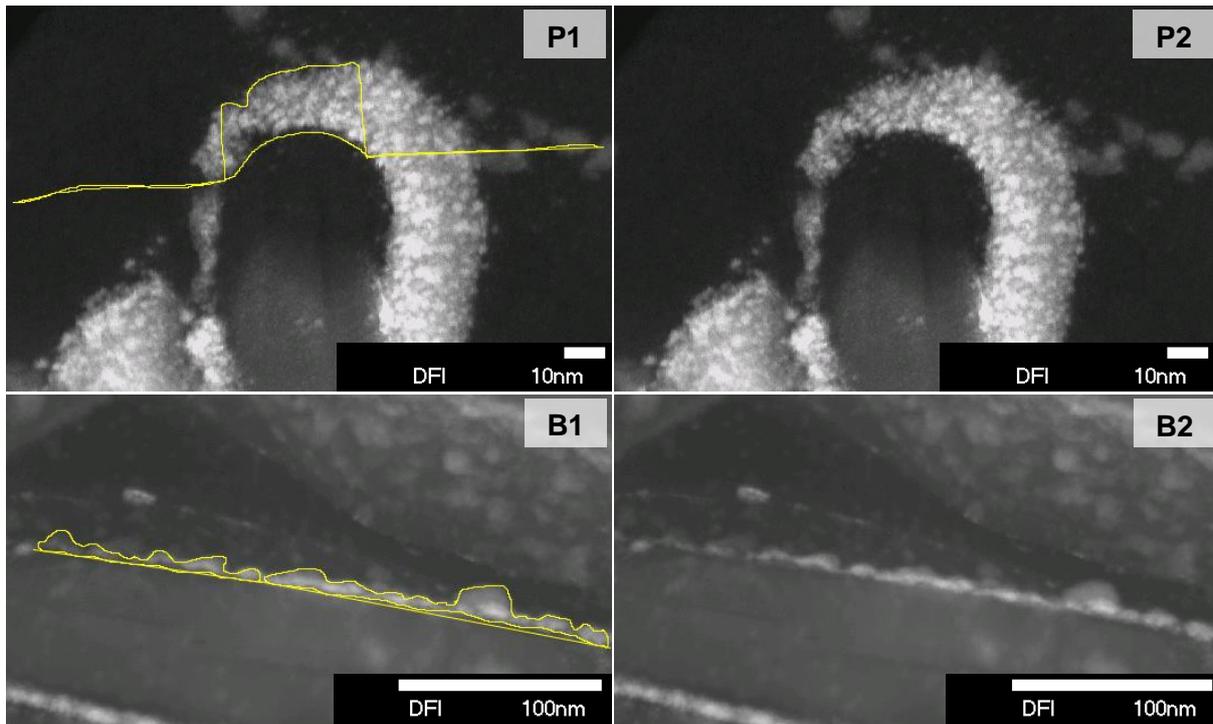


Abb. 16 Beispielhafte Darstellung der Markierungen um die OsO_4 -kontrastierte SEI an prismatischen (P1,P2) und basalen (B1,B2) Graphitflächen.

Die Aufnahmen wurden darauffolgend in *MatLab* ausgewertet. Das Programm liest alle Pixel entsprechend dem RGB-Format aus, von oben nach unten, Spalte für Spalte und setzt die Pixel auf gelb oder schwarz. Anschließend werden alle Bilder so gedreht, dass eine Zeile mit der maximalen Anzahl von gelben Pixeln horizontal steht. Zum Abschluss wird in jeder Spalte die Differenz zwischen der ersten und der letzten gelben Markierung ausgegeben. Die Verhältnisse der Pixel zum Maßstab der Aufnahme ergeben die entsprechende Dicke in Nanometern. Diese Dickenwerte wurden anschließend in Klassen von halben Nanometern gesammelt und für SEI-Dickenverteilungen, *MAD*- und *ReM*-Berechnungen verwendet (s. Kap. 2.4.3.3). Die Rohwerte wurden direkt zur Bestimmung des Median der SEI-Dicke verwendet.

Bei den Analysen ist zu beachten, dass sich bei der Bildbearbeitung per Hand unsystematische Fehler kaum ausschließen lassen. So wurden zum Beispiel Bereiche ohne erkennbar kontrastierte SEI, obwohl vorkommend, nicht mit aufgenommen. Ebenso wurden Osmium-reiche Ansammlungen von mitunter über 100 nm Dicke nicht vermessen. Weiterhin zeigten die kontrastierten Proben Eigenschaften, welche einen Einfluss auf die Daten haben können. So entfielen in seltenen Fällen Bereiche, da die kontrastierte SEI nicht elektronenstrahlstabil war. Ebenso wurden Osmium-reiche Ausblühungen am Graphit nicht vermessen, welche mitunter im μm -Bereich vorlagen. Bei der Auswertung mit *MatLab* ist zu beachten, dass die SEI auf ungeradem Graphituntergrund liegen konnte und somit Verzerrungen auftraten, welche nicht herausgerechnet wurden.

2.4.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Es wurden Untersuchungen an Rückseiten von Anodenproben mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, *atomic force microscopy*) über einen Messpartner durchgeführt. Innerhalb einer Glovebox wurde die Oberfläche der SEI mit einer AFM-Sonde abgerastert. Um Informationen über die SEI zu gewinnen, wurden die Versuche so geführt, dass die AFM-Sonde die SEI durchdringt, wobei der Kraftaufwand und der Stromfluss zwischen Sonde und Probe aufgezeichnet wurden.

2.4.3.1 Messaufbau und Geräteeinstellungen

Die Untersuchungen wurden mit dem *Nanosurf FlexAFM* mit *EasyScan 2 controller* der Firma *nanosurf* durchgeführt. Die Sondenträger von Oxford Instruments bestehen aus einkristallinem Silizium. Die Sonde – Modell CDT-NCLR – sitzt an der Nadelspitze am Trägerende. Sie ist mit einer dotierten Diamantschicht überzogen (Abb. 17).

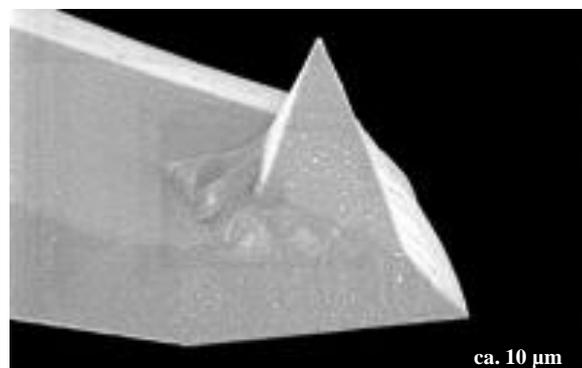


Abb. 17 Der Silizium-Sondenträger besitzt eine vierfach angeschrägte Nadelspitze mit halbkugelförmigem Sondenende, die Trägerspitze misst $12,5 \pm 2,5 \mu\text{m}$.⁽¹²¹⁾

Die Beschichtung soll gewährleisten, dass die Sonde sich nicht verformt, stabil gegenüber etwaigen Reaktionen bleibt und elektrisch leitfähig ist. Die angelegte Spannung zwischen der Sonde und der Probe betrug 300 mV . Der Radius der Sondenspitze betrug $83 \pm 17\text{ nm}$ ⁽¹²¹⁾.

Die Kraftkonstante D des Sondenträgers wurde für den zuständigen Messbereich auf $130 \pm 1,5\text{ N/m}$ bestimmt. Dazu wurde der Träger auf ein flaches Si_3N_4 -Substrat gedrückt. Der Anstieg des Kraftaufwands beim Durchdrücken des Trägers dient zur Berechnung der Kraftkonstante des Trägers und dem Vergleich zwischen verschiedenen Trägern, welche über die Messmonate verwendet wurden. Die Erprobung verschiedener AFM-Analyseverfahren wurde mit Proben durchgeführt, welche in verschraubbaren Probenröhrchen in einem Glovebag (Aldrich© AtmosBag Ar 99.999 %) gelagert wurden. Die Messungen erfolgten dann an Luft. Spätere Messungen an der SEI wurden innerhalb einer Glovebox durchgeführt.

2.4.3.2 Messverfahren

Bei dieser Form der Mikroskopie wird die Probe, um ein Abbild zu erstellen, mit einer Sonde abgerastert. Üblicherweise erfolgt AFM über die Ablenkung eines statischen Sondenträgers oder über die Wechselwirkung mit der Probe während einer dynamischen Oszillation.⁽¹²²⁾ Der Fall mit einem statischen Sondenträger dient im Kontaktmodus (*contact mode*) zur Aufnahme der Topographie und des Stromflusses. Der Oszillationsmodus (*dynamic (tapping) mode*) dient zur Topographie- und Phasenabbildung. Zur Höhenmessung der Sonde, ohne Berücksichtigung der Sondenträgerkrümmung beim Aufdruck auf die Probe, diente ein Piezomotor.

Vor Beginn der Messung der SEI-Dicke muss der Messbereich einmal abgerastert werden. Die bildgebende Rasterung erfolgte dabei im *dynamic mode*, welcher schonender für die Probenoberfläche ist als der *contact mode*. Hierbei hebt und senkt sich die Sonde kontinuierlich während sie die Probe abrastert. Simultan wird ein Phasenbild aufgenommen. Bei Phasenaufnahmen tritt der Einfluss der Oberflächenchemie auf die Sonde zutage. Die Wechselwirkung der Sonde mit der Probe beinhaltet dabei Größen wie die Viskoelastizität, Adhäsion und topographische Einflüsse von Neigungen der Oberfläche und dem Anteil an Kontaktfläche⁽¹²²⁾. Zur Registrierung des Stromflusses wurde die Rasterung im *contact mode* durchgeführt. Die angelegte Gleichspannung betrug dabei 300 mV bei einer Rasterrate von $4\text{ }\mu\text{m/s}$.

Die folgenden Messverfahren beschreiben Messungen im SSRM-Modus (*scanning spreading resistance microscopy mode*). Dieser unterscheidet sich vom cAFM-Modus (*conductive AFM mode*) durch den Betrieb im *contact mode*. Beim cAFM-Modus wird der Tunnelstrom bei vernachlässigbarem Probenkontakt gemessen. Bei SSRM wird der Probenkontakt hergestellt, um eine gute elektrische Kontaktierung zur Probe zu gewährleisten⁽¹²³⁾.

2.4.3.2.1 Nanolithographische Widerstandsrasterkraftmikroskopie (NL-SSRM)

Zunächst sollte die SEI mittels NL-SSRM (*nanolithography – scanning spreading resistance microscopy*) vermessen werden. Hierbei gilt die Annahme, dass sich die mechanischen Eigenschaften der SEI derart vom Graphit unterscheiden, dass gezielt die SEI abgetragen werden kann ohne den Graphit zu schädigen. Die Sonde trägt dabei die weichere SEI flächig vom Graphit ab, um anschließend den Höhenunterschied zu vermessen. (Abb. 18).

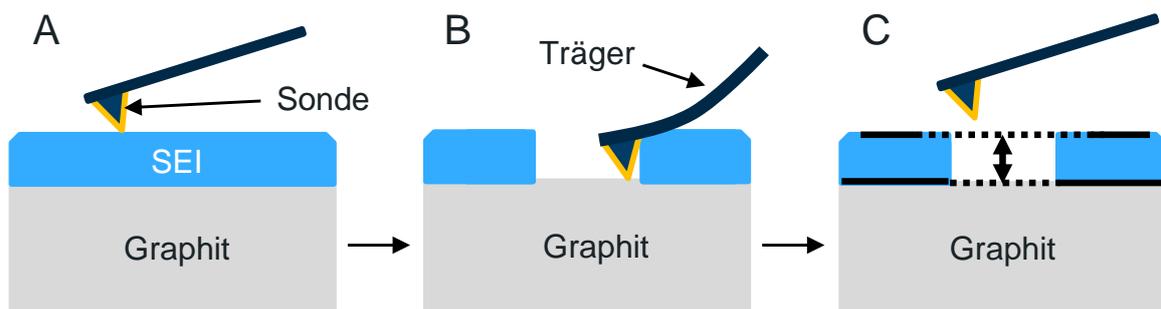


Abb. 18 Schema der Abtragung und Messung innerhalb des NL-SSRM-Messverfahrens. Schritte: (A) Abrasterung der Probenoberfläche; (B) Entfernung der SEI vom Graphit; (C) Vermessung der resultierenden Probenvertiefung nach der SEI-Entfernung.

Das Messverfahren wurde bei einem Kraftaufwand von $2 \mu\text{N}$ und einer linearen Rasterrate von $1 \mu\text{m/s}$ durchgeführt und scheiterte aus zwei Gründen. Einerseits scheiterte sie an dem geringen mechanischen Widerstand des Graphits, welcher dazu führt, dass die SEI kaum vom Graphit unterschieden werden konnte. Andererseits scheiterte sie an der Oberflächenrauigkeit, welche die Abtragung der SEI erschwerte.

2.4.3.2.2 Kraftspektroskopische Widerstandsrasterkraftmikroskopie (FS-SSRM)

Es handelt sich bei der FS-SSRM (*force spectroscopy – scanning spreading resistance microscopy*) um eine Methode zur gleichzeitigen Messung von Kraftaufwand am Sondenträger und dem zwischen Sonde und Probe fließenden Strom.

Im Gegensatz zur NL-SSRM-Methode kann hier der Strom gleichzeitig aufgezeichnet werden. Die Sonde rastert die Probenoberfläche ab und erstellt ein Abbild der Probentopographie auf einer Fläche von $4 \mu\text{m}^2$ (Abb. 19). Anschließend wird ein Raster von Messpunkten auf die Oberfläche gesetzt,

wobei Messpunkte auf abschüssigen Bereichen vermieden werden. An diesen Punkten wird die Sonde in die Probe gedrückt.

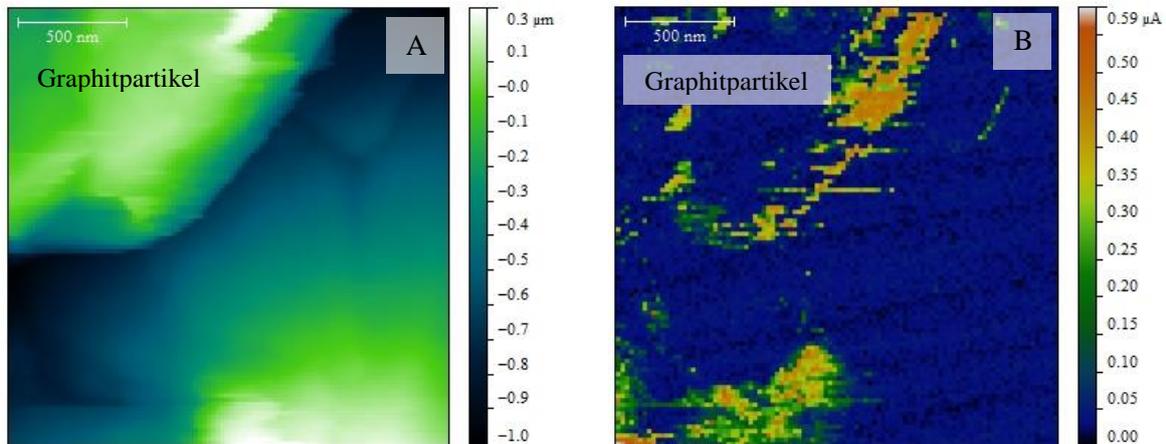


Abb. 19 Aufnahme der Topographie (A) und des Stromflusses (B) an der Probenoberfläche einer Anodenprobe aus der zyklischen Alterung.

Die Methodik basiert auf der Annahme, dass die SEI elektrisch nichtleitend ist. Beim Eindringen der Sonde in die Probe werden der Kraftaufwand ΔF und der Stromfluss aufgezeichnet. Hat die Sonde den Graphit erreicht, steigt der Stromfluss an (Abb. 20).

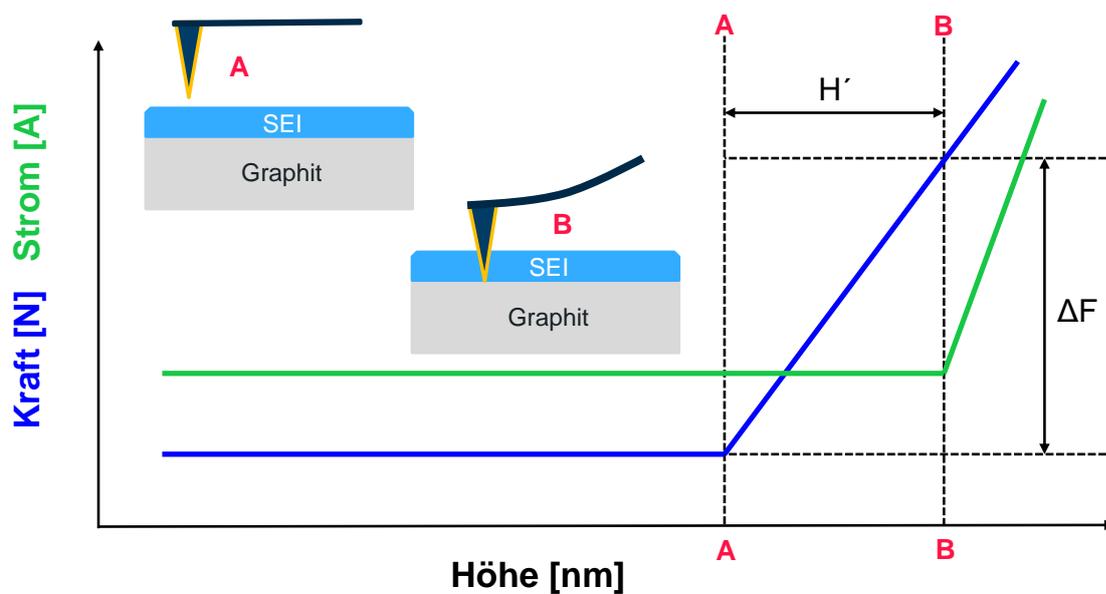


Abb. 20 Schema des Messverlaufs einer FS-SSRM-Messung in welcher im Fall **A** die Oberfläche der SEI erreicht wird, somit der Kraftaufwand steigt und im Fall **B** zusätzlich der Stromfluss ansteigt, da die Oberfläche des Graphits erreicht wird.

Die zurückgelegte Höhenstrecke der Sonde H' wird durch die Kraftkonstante D des Sondenträgers und den Kraftaufwand ΔF normiert. Die normierte Strecke H gibt somit Auskunft über die SEI-Dicke (Formel (19)).

$$H = H' - \frac{\Delta F}{D} \quad (19)$$

Die Standardabweichung bei Kraftmessungen am verwendeten AFM betrug $9 \pm 1 \text{ nN}$ und bei Strommessungen $11,1 \pm 0,2 \text{ nA}$.

2.4.3.3 Statistische Auswertung

Zur Bewertung der Messergebnisse werden verschiedene statistische Parameter herangezogen. Diese Parameter sind der *Median*, die Abweichung um den Median (*MAD*, *mean absolute deviation*) und der relative Fehler um den Mittelwert (*ReM*, *relative robust error of the mean*).

Der *Median* beschreibt den Zentralwert einer Verteilung. Er wurde anstatt des Mittelwertes gewählt da er robuster gegenüber Ausreißern ist. Ausreißer können speziell bei AFM-Messungen durch mehrere Faktoren entstehen. Darunter fallen Binderanhaftung an der Sonde sowie Messpunkte, welche an Kornrändern, Spalten, auf dem Binder oder Leitruß liegen.

Der *MAD* beschreibt die mediane absolute Abweichung um den Median \tilde{d} aller N Messwerte der Dicke $d = \{d_1, d_2, \dots, d_N\}$ (Formel (20)). Er kann als Median des Median beschrieben werden (Formel (21)).

$$\tilde{d} = \text{Median}(d) = \text{Median}(\{d_1, d_2, \dots, d_N\}) = \begin{cases} d_{\frac{N+1}{2}}, & N \text{ ungerade} \\ \frac{1}{2} (d_{\frac{N}{2}} + d_{\frac{N+1}{2}}), & N \text{ gerade} \end{cases} \quad (20)$$

in

$$MAD = \text{Median}(|d - \tilde{d}|), \quad (21)$$

Diese Beschreibung liegt der Berechnung der mittleren Rauigkeit R_a nahe (Formel (22)). R_a kann als mittlere absolute Abweichung um den Mittelwert aller Messwerte d beschrieben werden.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (|d_i - \langle d \rangle|) \quad (22)$$

Die Rauigkeit basiert auf dem Mittelwert $\langle d \rangle$ (Formel (23)).

$$\langle d \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_i \quad (23)$$

Somit können der MAD und R_a miteinander verglichen werden. (Formel (24))

$$MAD = \text{Median} (|d - \text{median}(d)|) \approx R_a = \text{Mittelwert} (|d - \text{Mittelwert}(d)|) \quad (24)$$

Der ReM , als relativer robuster Fehler des Mittelwerts, hilft eine ausreichende Anzahl an Messwerten N zu bestimmen (Formel (25)). Dies beschreibt nicht direkt den Messfehler. Der ReM zeigt auf wie nahe der Mittelwert am wahren Mittelwert der Messwertpopulation N liegt. Somit dient der ReM zur Fehlerangabe und zur Abschätzung für eine ausreichende Anzahl an Messpunkten. Der eigentliche Messfehler ist nicht ohne weiteres zu ermitteln, da durch die Zerstörung des Probenpunkts im FS-SSRM-Modus nicht wiederholt gemessen werden kann. Der eigentliche Messfehler sollte in einer ähnlichen Größenordnung wie der ReM liegen.

Der ReM wird anstelle der Standardabweichung oder des Standardfehlers des Mittelwertes SeM genutzt. Nimmt man eine logarithmische Normalverteilung der Messwerte an, kann die zur Berechnung notwendige Standardabweichung durch das 1,4826 fache des MAD ersetzt werden, welcher bereits vorab für die Rauigkeit errechnet wurde. Hierdurch wird die Annahme einer Standardnormalverteilung durch die Annahme einer Normalverteilung ersetzt. Dies entspricht nicht der realen Verteilung der Messwerte, bildet deren Qualität aber ausreichend ab.

$$ReM = \frac{MAD \cdot 1,4826}{\sqrt{N}} \quad (25)$$

Der ReM wird mit fortschreitender Anzahl an Messpunkten neu berechnet und weist auf eine ausreichende Anzahl an Messpunkten hin, wenn sich der Verlauf einem konstanten Wert annähert (Abb. 21).

Weiterhin wurden zweierlei Gruppen von Messdaten ausgeschlossen. Eine Gruppe umfasst jene Messpunkte, welche bei Probenkontakt einen direkten Stromfluss aufwiesen. Dies sollte überwiegend auf die Graphitkörner zurückzuführen sein, welche durch die Probenpräparation aufgespalten wurden und somit frei von SEI sind. Die zweite Gruppe umfasst Messpunkte, welche nach einer Tiefe von 60 nm noch keinen Stromfluss aufwiesen. Hierbei stößt das AFM an messtechnische Grenzen. Es ist allerdings davon auszugehen, dass die SEI kaum Dicken über 60 nm aufweist (s. Abb. 39).

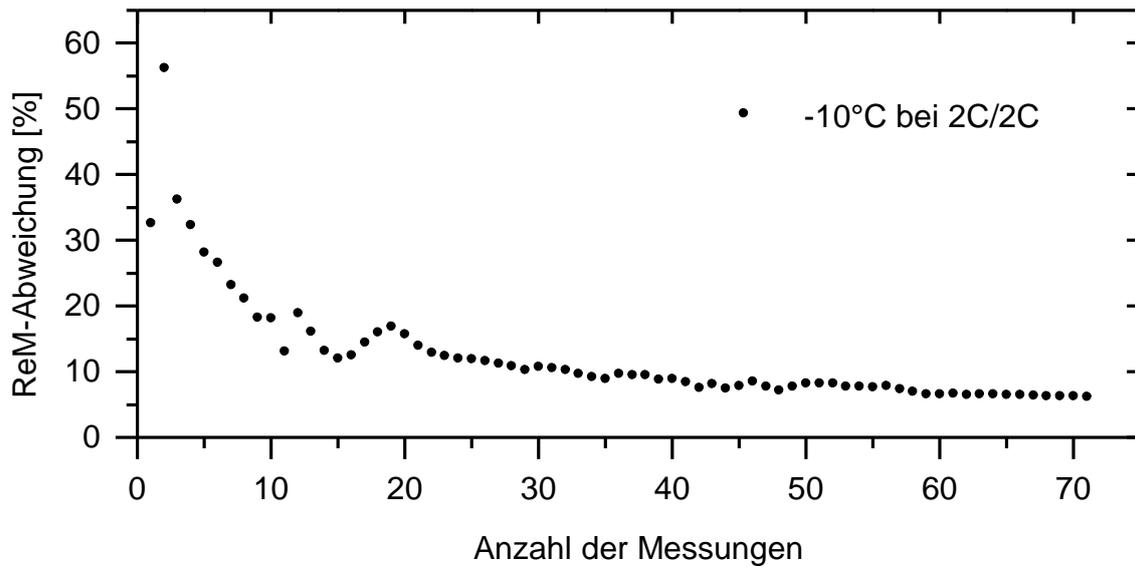


Abb. 21 Auftragung der prozentualen Abweichung des *ReM* mit zunehmender Anzahl an Messpunkten. Dies dient zur Darstellung der Abweichung des Mittelwerts um den wahren Mittelwert der Messwertpopulation. Die Abweichung pendelt sich bei den AFM-Messungen bei circa 10 % ein.

2.4.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Es wurden Röntgenabsorptionsuntersuchungen mittels weicher Röntgenstrahlung an Anodenproben ausgeführt. Die Messungen wurden an einer Synchrotronstrahlungsquelle (s. Kap. 2.4.4.2) durchgeführt. Die Absorption wurde über die Fluoreszenz- und Gesamtelektronenausbeute gemessen. Diese Herangehensweise eröffnet Information aus verschiedenen Tiefen der Probe.

2.4.4.1 Theorie

Die Absorptionsprozesse beziehungsweise die Abschwächung der Strahlung durch absorbierende Materie werden im Lambert-Beerschen Gesetz zusammengefasst (Formel (26))⁽¹²⁴⁾. Das Gesetz beschreibt den Abfall der Strahlungsintensität I_T/I_0 als exponentiell mit dem linearen Absorptionskoeffizienten μ und der Probendicke x .

$$\frac{I_T}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (26)$$

Der lineare Absorptionskoeffizient repräsentiert die Wahrscheinlichkeit für die Absorption von Strahlung. Er enthält die materialspezifischen Parameter der Probendichte ρ , der Atomnummer Z , der Massenzahl A sowie der Energie der Strahlung E (Formel (27))⁽¹²⁴⁾.

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{A E^3} \quad (27)$$

Die Wechselwirkung von Strahlung mit Materie kann dabei unterschiedliche Prozesse hervorrufen (Tab. 2)⁽¹²⁵⁾.

Tab. 2 Möglichkeiten der Interaktion von Röntgenstrahlung mit Materie, sowie eine Beschreibung von deren Relaxationsprozessen und dem Einfluss bei Streuprozessen. bearbeitet aus (125)

Absorption	[Photoionisation	einstufig	
		Röntgenfluoreszenz	zweistufig	
		Auger (Autoionisation)	zweistufig	
		Sekundärelektronen	mehrstufig	
<hr/>				
Streuung	[kohärent	elastisch (Rayleigh)	ohne Energieverlust
			Diffraktion (Bragg)	ohne Energieverlust
		inkohärent	inelastisch (Compton)	mit Energieverlust

Die Energie der Photonen E_{ph} (Formel (28)) kann grundlegend über die Frequenz ν oder die Wellenlänge λ beschrieben werden⁽¹²⁶⁾.

$$E_{ph} = h\nu = h c \lambda^{-1} \quad (28)$$

Die Photonen können mit den Elektronen in der Probe wechselwirken und durch die Einstrahlungsprozesse ein Quantum Energie $h\nu$ aufnehmen und abgeben, wobei sie ihren Energiezustand ändern. Befindet sich das Elektron in einem gebundenen Zustand, so betragen die möglichen Absorptionsenergien spezifische Werte für das jeweilige Element und die Energiezustände der Elektronen innerhalb der jeweiligen Elektronenkonfiguration. Erreicht die Energie der eingestrahlten Photonen die Größe der Bindungsenergie der Elektronen, so steigt die Absorption sprunghaft an und sogenannte Absorptionskanten können vermessen werden (Abb. 22)⁽¹²⁷⁾.

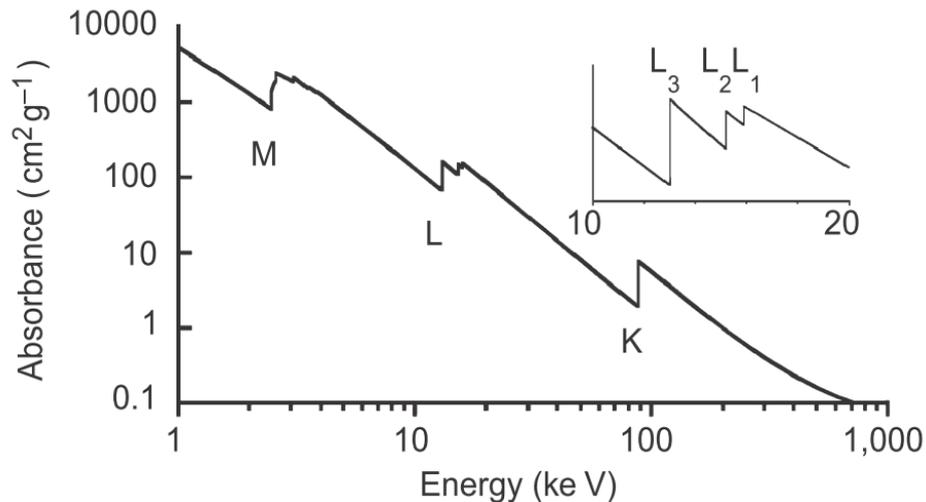


Abb. 22 Absorptionskanten von Pb durch die Anregung aus den kernnächsten Schalen K, L und M sowie der Aufspaltung der L- und M-Kanten durch deren zusätzliche p- und d-Elektronen⁽¹²⁸⁾.

Der Energiebereich um die Absorptionskante wird in zwei Bereiche unterteilt. Der Bereich mit dem abrupten Anstieg der Absorption beinhaltet die Röntgennahkantenstruktur, XANES (*X-ray absorption near edge structure*) oder NEXAFS (*Near edge X-ray absorption fine structure*). Der Nahkantenbereich reicht von unterhalb der Fermienergie beziehungsweise von der Absorptionskante bis ungefähr 20 – 50 eV oberhalb der Kante. Der nachfolgende Bereich der erweiterten Röntgenabsorptionsfeinstruktur, EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*), liegt zwischen 20 – 50 eV und 800 – 1000 eV oberhalb der Kante (Abb. 23).^{(124)(125,129,130)}

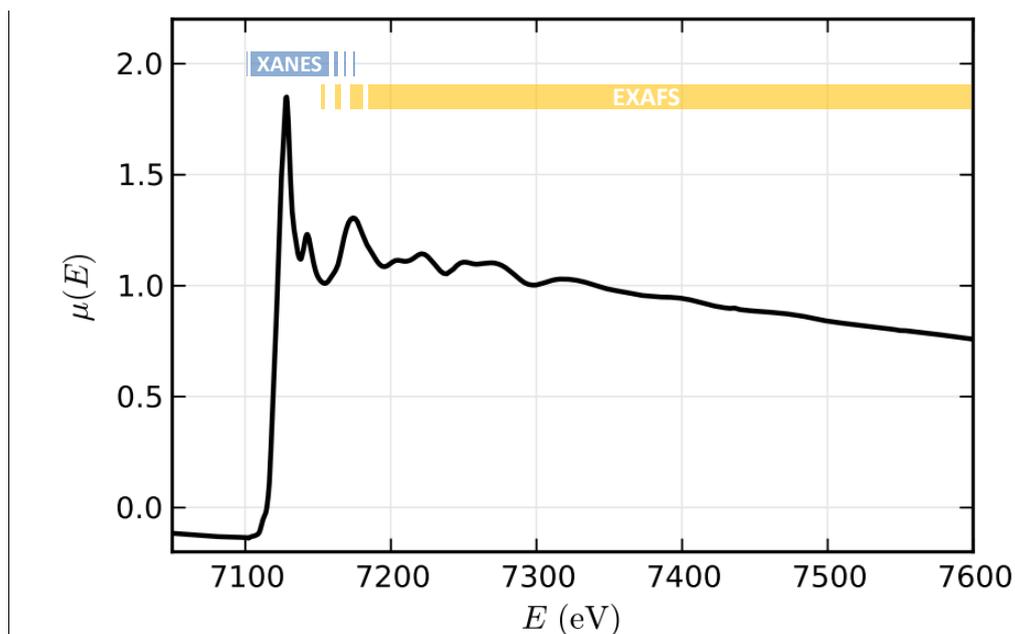


Abb. 23 Ein beispielhaftes Absorptionsspektrum der Fe K-Kante von FeO mit Kennzeichnung des XANES- und EXAFS-Bereichs.⁽¹²⁴⁾bearbeitet

Die XANES- und EXAFS-Bereiche variieren je nach Probenmaterial und sind daher nicht pauschal zu trennen. Sie werden über die zugrunde liegenden physikalischen Prozesse und für deren Auswertung voneinander unterschieden. Der XANES-Bereich wird dabei maßgeblich durch die Eigenschaften der Elektronenstruktur bestimmt. Im Molekülorbitalmodell bezieht sich die Energie der Absorptionskante auf die Anregung von Kernelektronen in das niedrigste unbesetzte Orbital eines Moleküls (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*)⁽¹³¹⁾. Die Ionisationsenergie liegt wenige eV oberhalb der Energie der Absorptionskante. Weitere Haupteinflussfaktoren auf die XANES sind die Bindungspartner und deren Ladung, welche sich auf die Bindungsart- und Länge, sowie auf die Symmetrie auswirken. Der höherenergetische EXAFS-Bereich wird durch die Nahstruktur zu den benachbarten Atome beeinflusst⁽¹³²⁾. Streuprozesse der ausgehenden Photoelektronen an den Elektronen der benachbarten Atome sind für den oszillierenden Verlauf der EXAFS verantwortlich.

Die Messmethodik über die Fluoreszenz- und Gesamtelektronenausbeute, anstatt der Röntgenintensität in Transmission, kann etwas anschaulicher mit der modifizierten Form (Formel (29)) des Lambert-Beerschen Gesetzes (s. Formel (26)) aufgezeigt werden. Dabei wird der Verlust der Röntgenstrahlung, aufgrund von Absorptionsprozessen, durch den exponentiellen Intensitätsverlust über die atomare Teilchendichte n , die Dicke der Probe x und den atomaren Wirkungsquerschnitt für Röntgenphotonen ϕ dargestellt.^(133,134)

$$\frac{I_T}{I_0} = e^{-n \phi x} \quad (29)$$

In dieser Form wird die Absorption auf atomarer Ebene für jede Unterschale deutlich. Der Wirkungsquerschnitt ϕ gibt die Wahrscheinlichkeit für die Interaktion zwischen Photon und Elektron wieder. Kommt es zur Röntgenfluoreszenz, so ist die Ausbeute an Fluoreszenzphotonen direkt proportional zur den erzeugten Elektronen-Loch-Paaren und somit zur Röntgenabsorption. Misst man die Menge an Fluoreszenzphotonen, so ergibt sich das Absorptionssignal, dargestellt als Fluoreszenzausbeute (FY, *Fluorescence yield*). Die Erzeugung von Photo- und Auger-Elektronen ist ebenfalls direkt proportional zur Röntgenabsorption. Verlassen diese Elektronen oder deren Sekundärelektronen die Probe, so erhält diese ein positives Potential. Misst man den Ausgleichsstrom an der Probe, ergibt sich das Absorptionssignal als Gesamtelektronenausbeute (TEY, *Total electron yield*). Stellt man die Grundannahme, dass die mittlere Absorptionslänge, also die Absorptionstiefe für den $1/e$ -Anteil der Röntgenstrahlung, größer ist als die mittlere Austrittstiefe der Elektronen und Fluoreszenzstrahlung, so sind die FY- und TEY-Signale direkt proportional zur eingehenden Röntgenstrahlung und präsentieren die Absorption ebenso wie das μx in Transmissionsmessungen.^(135,136)

Die FY-Information kommt aus größeren Probentiefen durch die Erzeugung von Röntgenstrahlung, welche eine höhere Austrittstiefe hat. Die mittlere freie Weglänge und somit die Informationstiefe der erzeugten Elektronen für das TEY-Signal ist dagegen deutlich geringer. Das TEY-Signal eröffnet

hingegen Informationen aus tieferen Bereichen als in XPS-Messungen weil auch die energieärmeren Sekundärelektronen in die Messung eingehen. Diese verlieren bei unelastischer Streuung ihre kinetische Energie, wobei sich ihre mittlere freie Weglänge erhöht⁽¹³⁵⁾. Weiterhin nimmt die Auger-Elektronenausbeute bei Elementen mit geringen Z deutlich gegenüber der Fluoreszenzausbeute zu, wodurch ein starkes TEY-Signal erreicht wird.

Für Metalle ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von ungefähr 3 nm , welche für Nichtleiter um ein Vielfaches höher liegen kann⁽¹³⁷⁾. Abschätzungen für die Informationstiefen von TEY-Signalen bei weicher Röntgenstrahlung ($200\text{-}2000\text{ eV}$)⁽¹³⁶⁾ liegen für Metalle etwa zwischen $2\text{-}4\text{ nm}$ ⁽¹³⁸⁾. Verschiedene Arbeiten zu Informationstiefen von L-Kanten der Übergangsmetalle in Oxiden mit weicher Röntgenstrahlung weisen für AEY- und TEY-Signale Tiefen von $1\text{-}2\text{ nm}$ beziehungsweise $2\text{-}5\text{ nm}$ auf.^(139,140) Informationstiefen für FY-Signale mit weicher Röntgenstrahlung schwanken deutlicher mit Werten zwischen ≈ 50 , $10\text{-}100$ und $> 100\text{ nm}$ ^{(139,140)(141)}. Bei diesen Tiefen für FY-Signale ist davon auszugehen, dass die Informationen ein Abbild über die komplette SEI-Dicke wiedergeben⁽¹⁴²⁾.

2.4.4.2 Einstellung der Messung und Auswertung

Die Messungen wurden an der *Stanford Synchrotron Radiation Lightsource* (SSRL) des *SLAC National Accelerator Laboratory* (SLAC, ehemals *Stanford Linear Accelerator Center*) durchgeführt. Die Untersuchungen mittels weicher Röntgenstrahlung fanden an der Beamline 10 – 1 statt. Die Synchrotronstrahlung wird über einen 31-poligen Wiggler erzeugt und mittels Monochromator eingengt. Die Beamline ist für XAS- und XPS-Messungen ausgelegt und umfasst einen Energiebereich von $250\text{ – }1200\text{ eV}$. Die FY-, TEY- und AEY- (Auger-Elektronenausbeute) Spektren werden gleichzeitig aufgenommen. Die Elektroden- und Standardproben wurden separat in Alufolie innerhalb einer Glovebox eingeschweißt und vor Ort in einer Glovebox für die Messung präpariert. Der Probentransfer fand über eine Argon-Schleuse statt. Die Proben wurden mit einem leitfähigen Klebeband auf dem Probenträger installiert und vor den ersten Messungen über Nacht im Ultrahochvakuum (UHV, bei 10^{-9} Torr) gelagert. Der fokussierte Messspot betrug 1 mm^2 und die Auflösung der XAS-Spektren war bis auf $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ möglich. Die TEY-Spektren wurden über den Probenstrom gemessen. Die FY-Spektren wurden über Si-Dioden in einem Kanalelektronenvervielfacher aufgenommen. Alle Messdaten wurden über den Probenstrom an einem Goldstandard vorab normalisiert. Dieser Goldstandard befand sich ebenfalls in der Probenkammer und wurde jederzeit mitgemessen. Der Flux der Beamline lag bei bis zu $\approx 1 \cdot 10^{12}$ [ph/s]. Die Schrittweite bei Messungen der Sauerstoff K-Kante war $0,075\text{ eV}$ mit $0,5\text{ s}$ Messdauer in einem Messbereich von 50 eV .

Die Bearbeitung der Messungen erfolgte über das Programm *Athena* (Version 0.9.22) aus dem *HORAE-Paket* von Bruce Ravel.⁽¹⁴³⁾ Um die Proben in ihrer Absorption an der Kante zu vergleichen, wurde eine Treppenfunktion in *Athena* eingefügt. Die Treppenfunktion setzt die mittleren Intensitäten im Vorkantenbereich auf 0 und im EXAFS-Bereich auf 1. Sie verbindet jeweils eine lineare Funktion und eine quadratische Funktion dritten Grades. Diese stellen die Untergrundfunktion um die Absorptionskante dar. Die Auswertung der Anodenproben erfolgte über die Linearkombination (LCF, *Linear combination fitting*) von SEI-Referenzspektren in *Athena*. Die Energielage der Kante E_0 wurde durch den ersten großen Peak der ersten Ableitung des Spektrums festgelegt. Die Messungen der XAS-Spektren von Proben und Standards reichen nur bis ≈ 12 eV vor und teilweise ≈ 38 eV oberhalb der Absorptionskante. Dadurch ergeben sich erhebliche Unsicherheiten in der Festlegung der Untergrundfunktionen. Unterschiedliche Anpassungen des Untergrunds im EXAFS-Bereich haben teilweise einen deutlichen Einfluss auf die Höhe der Absorptionskante, was einen direkten Einfluss auf die LCFs hat. Daher wurden möglichst einheitliche Anstiege der Untergrundfunktionen im EXAFS-Bereich ausgewählt (Tab. 3). Die Fitbereiche lagen zwischen -4 und 20 eV ober- und unterhalb von E_0 .

Tab. 3 Anstiege der Untergrundfunktionen zwischen 530-560 eV mit annähernd linearem Verlauf.

Messsignal	Probe	Anstieg der Untergrundlinie
FY	LZ	1,138
FY	Kal.Alterung, 60°C, 95% SoC, 89% SoH	1,153
FY	Kal.Alterung, 60°C, 95% SoC, 82% SoH	1,135
TEY	LZ	1,107
TEY	Kal.Alterung, 60°C, 95% SoC, 89% SoH	1,110
TEY	Kal.Alterung, 60°C, 95% SoC, 82% SoH	1,110
FY	CH_3OLi	1,058
FY	C_2H_5OLi	1,077
FY	Li_2CO_3	1,065
FY	$LiOH$	1,043
FY	Li_2O	1,115
FY	Li_3PO_4	1,046
FY	trockene Anode	1,123

Alle Messungen wurden über das Signal am Goldstandard zueinander normalisiert, um die Schwankungen in der Intensität der Strahlungsquelle auszugleichen. Die Kalibrierung der Energieskala wurde, mittels innerhalb der Probenkammer befindlicher Standards, durchgeführt. Da die

dort befindlichen Standards unbekannt sind, bleibt es bei einer relativen Energiekalibrierung zwischen den Proben. Die Energiekalibrierung der Standards erfolgte durch den Fit einer Gaußfunktion mittels *Origin Pro 8G* innerhalb der ersten Ableitungen der Messsignale. Hierbei wurde der erste prominente Peak an der steigenden Absorptionskante ausgewählt.

2.4.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Es wurden Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) an Anodenproben, vornehmlich an der Rückseite (s. Kap. 2.3.4), durchgeführt. Die Messungen zur Energie der Photoelektronen wechselten sich dabei mit Abtragungen der Probe durch Ar^+ -Ionen oder Ar-Cluster ab. Dadurch wurden Teile der SEI sukzessive abgetragen, um an Informationen aus verschiedenen Tiefen zu gelangen.

2.4.5.1 Einführung in die Theorie

XPS basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Die Probe wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung belegt. Diese führt im Absorptionsfall unter anderem zur Herauslösung kernnaher gebundener Elektronen, sogenannter Photoelektronen. Die gebundenen Elektronen haben für das jeweilige chemische Element charakteristische Bindungsenergien. Per XPS gemessene Bindungsenergien ergeben sich maßgeblich aus der Energie der eingestrahlten Röntgenstrahlung und der kinetischen Energie der Photoelektronen. In die aufgezeichnete kinetische Energie $E_{Kin_{e^-}}$ der Photoelektronen (Formel (30))⁽¹⁴⁴⁾ fließt noch die Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{Spek} ein, unter der Annahme, dass die Probe elektrisch leitend ist⁽³⁴⁾.

$$E_{Kin_{e^-}} = E_{X-ray} - E_{Bin_{e^-}} - \Phi_{Spek} \quad (30)$$

In das aufgenommene Gesamtspektrum gehen außerdem unelastisch gestreute Elektronen als Sekundärelektronen sowie Auger-Elektronen ein, teilweise in den Untergrund beziehungsweise das Rauschen des Messsignals, teilweise in diskrete Peaks⁽⁵⁰⁾. Peaks der Photoelektronen aus 1s Orbitalen sind alleinstehend, während Photoelektronen aus 2p Orbitalen zweigeteilt sind. Je nach Spin des Elektrons von $\pm 1/2$ ergibt sich durch die Spin-Orbit-Wechselwirkung ein Gesamtdrehimpuls von 3/2 oder 1/2, welches sich in zwei Peaks, beispielsweise 2p 3/2 und 2p 1/2, widerspiegelt⁽¹⁴⁴⁾.

Die Bindungsenergie erfährt außerdem eine chemische Verschiebung. Diese trägt Informationen zur chemischen Umgebung der angeregten Atome. Einfluss auf die chemische Verschiebung haben Oxidationszustände sowie die Art der Bindung und die benachbarten chemischen Verbindungen.

Zusätzlich kann eine Energieverschiebung und Signalverbreiterung durch die Aufladung der Probe erfolgen, besonders bei elektrischen Nichtleitern oder unzureichender Kontaktierung der Probe. Die

Probe verliert Photoelektronen und lädt sich somit positiv auf. Dies senkt die kinetische Energie der Photoelektronen und erhöht somit die berechnete Bindungsenergie. Nichtleitende Probenbereiche, beispielsweise durch Gefüge wie Schichten und Inseln, beeinflussen somit die Bindungsenergie.

XPS ist eine sehr oberflächensensitive Analysemethode. Die Austrittstiefe von Photoelektronen liegt mit wenigen Nanometern weit unterhalb der Eindringtiefe der anregenden Röntgenstrahlen. Die Austrittstiefe wird üblicherweise über die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper (IMFP, *inelastic mean free path*) beschrieben. Der IMFP beschreibt nach welcher Weglänge circa 68% der Elektronen inelastisch gestreut wurden. Die Wahrscheinlichkeit des Austritts nimmt mit der Tiefe exponentiell ab, solange elastische Streuprozesse vernachlässigt werden. Weiterhin hängt die Informationstiefe vom Winkel der Röntgenstrahlung und dem Austrittswinkel der Photoelektronen ab⁽¹⁴⁵⁾. Nimmt man an, dass die Proben aus Polyethylen bestehen, was zumindest für die organische SEI eine gute Näherung darstellt, so liegt der IMFP bei 2.5-4 nm.⁽¹⁴⁶⁾ Die kinetische Energie der Photoelektronen in den Messungen liegt bei circa 800-1400 eV. Dies wäre für Signale von Li, F, O, C und P gültig. Berechnungen durch Tanuma *et al.* Zum IMFP von Elektronen aus Graphit und Lithium mit kinetischen Energien von $\approx 1200-1400$ eV ergeben Tiefen von 2 bis über 5 nm⁽¹⁴⁷⁾. Dies wäre für Signale von Li, C und P gültig.

Haben die Photoelektronen die Probe verlassen, so wird jeweils ein Teil von ihnen energieselektiv über ein variables elektrostatisches Feld zum Analysator geführt (Abb. 24). Vor den Analysator ist ein Fenster gesetzt, welches nur Photoelektronen mit einer bestimmten Durchlassenergie aufnimmt und somit Einfluss auf die Energieauflösung hat⁽¹⁴⁴⁾. Anschließend gelangen die Photoelektronen in den Analysator und werden über ein Magnetfeld entsprechend ihrer kinetischen Energie abgelenkt. Die Detektoren fangen darauffolgend die Photoelektronen auf und verstärken das Signal durch die Vervielfachung mittels erzeugter Sekundärelektronen.

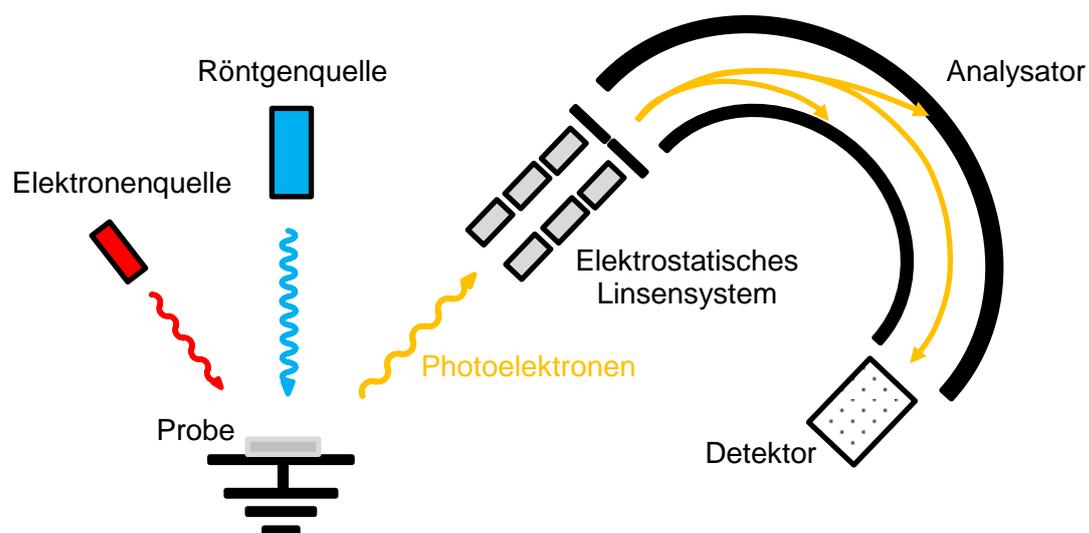


Abb. 24 Basisschema des Aufbaus eines XPS-Spektrometers.

2.4.5.2 *Einstellungen der Messung und Auswertung*

2.4.5.2.1 *Geräte- und Messeinstellung*

Die Messungen wurden an zwei Spektrometern - XPS1, XPS2 – durchgeführt (Anhang 1). An beiden Geräten wurde monochromatische $Al-K_{\alpha}$ -Strahlung genutzt, mit einer Leistung von jeweils 250 W und 72 W. Die Durchmesser der Messpunkte auf der Probe lagen für das XPS1 und XPS2 jeweils bei 800 und 400 μm . Der Winkel von der Röntgenquelle zur Probe lag jeweils bei 45° und 90°. Im XPS1 wurde die Probe in einen Metallprobenträger eingespannt, um die elektrische Leitfähigkeit zu ermöglichen, wohingegen im XPS2 ein Elektronenstrahl (*electron flood-gun*) zum Ladungsausgleich genutzt wurde. Die Spektrometer liefen unter UHV Bedingungen. XPS1 gewährleistete den Transfer unter Luftausschluss mittels Stickstoff-Gegenstrom, während das XPS2 eine Schleuse mit Argon-Kammer bot. Am XPS1 wurden die Proben über Nacht in der Vorkammer bei circa 10^{-5} mbar gelagert. Die Verweildauer im XPS2 lag für 8h bei etwa 10^{-8} mbar.

2.4.5.2.2 *Sputterverfahren*

Neben der Leistung, dem Messbereich und der Auflösung (Anhang 1) unterschieden sich die Spektrometer vor allem in der Wahl der Sputterquelle. Am XPS1 wurde ein Quelle für Mono-Argon-Ionen (MAr) verwendet. Diese Quelle war in der Lage organische und anorganische Komponenten zu entfernen. Risiken ergaben sich aus der schnellen Abtragung in den ersten Sekunden der Tiefenprofilierung und in der Schädigung der Probenoberfläche.

Am XPS2 wurde zu Beginn der Tiefenprofilierung mit einer Argon-Cluster-Quelle (CAr) gearbeitet. Diese Quelle war speziell für organische Materialien ausgelegt. Die Probenschädigung wurde durch den geringen Energieeintrag minimiert. Die Abtragsrate war geringer und anorganische Materialien wurden tendenziell nicht entfernt.

2.4.5.2.3 *Informationen zur quantitativen XPS-Auswertung*

Zur quantitativen Auswertung der Elementgehalte der Proben wurde vom Messpartner das Programm *Multipak 9.5* am XPS1 genutzt. Die Peak-Auswertung wurde eigenständig mittels *CasaXPS Version 2.3.17dev6.5f* durchgeführt⁽¹⁴⁸⁾. Die Energielagen und Halbwertsbreiten (FWHM, *full width at half maximum*) der Komponenten für die Peak-Auswertungen orientierten sich an Literaturwerten. Hierbei wurden vornehmlich Analysen von Einzelverbindungen bekannter SEI-Komponenten sowie Analysen verschiedener Polymere herangezogen (Anhang 8). Zur Untergrundanpassung wurde eine

Shirley-Funktion genutzt. Die passende Peak-Form für Spektren vom XPS1 ergab sich aus Erfahrungswerten und mangels verfügbarer SEI-Standards durch Messungen an einem Goldstandard. Das vorläufige Resultat in *CasaXPS* war das Produkt einer Gauss-Lorentz-Funktion mit 80% Gauss-Anteil und 20% Lorentz-Anteil. Eine Summierung der Funktionen bietet jedoch Vorteile bei XPS-Analysen⁽¹⁴⁹⁾ und so wurde stellvertretend eine Summenfunktion aus 20% Gauss-Anteil und 80% Lorentz-Anteil für die Fits genommen, welche in der Peak-Form ähnlich zur Produkt-Funktion ist.

Die Herangehensweise für das Fit-Modell basierte auf dem Wissen um die potentiell möglichen SEI-Verbindungen, sowie auf der strengen Festlegung von Energielagen und FWHMs, vorab unabhängig von der Güte der ersten Fits. Die Schwäche liegt hierbei in der ungenügenden Darstellung der Realität durch die Vernachlässigung von Abweichungen zwischen Fit und Messung, der Vereinfachung des Untergrunds und der festgeschriebenen Lage von Energien und FWHMs. Es besteht weiterhin die Tendenz dem Fit-Modell eine überhöhte Komplexität zu geben, welche allein durch die Messinformationen nicht nachgeprüft werden kann. Im vorliegenden Fall bietet es sich bei der Vielzahl von potentiellen SEI-Verbindungen allerdings an, die Energielagen und FWHMs für die Proben streng festzulegen, um eine bessere Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass ein ungenügender Fit nicht durch Freiheiten der Fit-Komponenten ausgeglichen werden kann, sondern durch eine Änderung der Modellgrundlagen erreicht werden muss. Weiterhin bleiben Unzulänglichkeiten im Fit deutlich und wahren die Offenheit in der Datenbearbeitung. Die Vielzahl an unterschiedlichen Bindungsenergien (BE) für SEI-Produkte aus XPS-Analysen (Anhang 9) ist ein Hinweis auf eine gewissermaßen leichtfertige Beurteilung von potentiell möglichen Fit-Ergebnissen, welche eine Fit-Lösung um der Lösung willen vorzieht.

Die Schwankung von FWHMs in der Auswertung (Anhang 10), zwischen verschiedenen Proben und Sputter-Schritten, konnte 0,1 eV oder das 1,1-fache von FWHMs prominenter Komponenten des Fits nicht überschreiten. Die absolute Höhe der FWHM richtete sich nach Erfahrungen am Spektrometer, nach Vergleichen mit Literaturwerten oder nach alleinstehenden Peaks (z.B. *LiF* nach langer Sputter-Zeit). Die Lage der BE in der Auswertung (Anhang 10) richteten sich überwiegend nach Literaturwerten (Anhang 8) aus Messungen von Referenzsubstanzen. Die Energielagen können für gewöhnlich nur innerhalb von Bereichen von 0,1 eV schwanken, sowohl zwischen den Proben als auch zwischen den Sputter-Schritten. Komponenten mit ähnlichen Bindungsenergien wurden in einem gemeinsamen Peak zusammengefasst. Unterschiedliche Komponenten beziehungsweise Komponentengruppen mussten im Spektrum mindestens um 0,5 eV auseinander liegen. Die FWHM von potentiellen Komponentengruppen wurde im Vergleich zu Einzelkomponenten erhöht. Die *P-2p*-Signale $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ liegen jeweils 0,87 eV auseinander und haben ein Intensitätsverhältnis von 2:1. Ausnahmen bei der Lage der Bindungsenergie bilden *C-1s* Komponenten wie zum Beispiel

Carbide und $R_xPF_yO_z$ in $F-1s$ und $P-2p$. Für alle Proben wurden die Richtwerte von Bindungsenergien und Halbwertsbreiten für $R_xPF_yO_z$ in einer Messung vor dem Sputtern festgelegt und für alle folgenden Schritte beibehalten.

Die Referenzierung aller Elemente einer Probe in jedem Sputter-Schritt wurde auf verschiedene Art und Weise vorgenommen. Üblicherweise wird bei SEI-Messungen über den Kohlenwasserstoff- oder Graphit-Peak referenziert. Diese Möglichkeiten mussten umgangen werden. Graphit war bei den vorliegenden Proben kein klar hervortretender Peak. Beim Kohlenwasserstoff-Peak ist es denkbar, dass dieser durch andere Komponenten in der SEI derart überlagert sein kann, dass er nicht zur Referenzierung gereicht. Überdies verliert der Kohlenwasserstoff-Peak innerhalb der ersten Sputter-Phase seine Dominanz und kann somit in späteren Schritten nicht weiter verwendet werden. Als Kontrollpunkt einer gelungenen Referenzierung kann der Kohlenwasserstoff-Peak aber besonders für Messungen vor dem Sputter-Start herangezogen werden.

Als Hauptstütze zur Referenzierung wurde LiF genommen. Diese Komponente gilt als typischer SEI-Bestandteil in Systemen mit $LiPF_6$ und besetzt im $F-1s$ -Signal die niedrigsten Bindungsenergien. Die korrekte Bindungsenergie von LiF wurde durch Vergleiche mit der Literatur und dem Kohlenwasserstoff-Peak festgelegt. Als Referenzierungspunkt im LiF -Peak wurde der Bindungsenergiewert auf halber Höhe der niederenergetischen Flanke genommen, bei circa $684,2 eV$. LiF besitzt dabei eine Bindungsenergie von $685,15 - 685,2 eV$. Falls der LiF -Peak zu Beginn des Sputter-Prozesses nicht dominant sein sollte, konnten auch die Li_2O -Komponente bei $528,8-528,9 eV$ oder das $Na-2s$ -Signal, in späteren Sputter-Schritten bei $64,07 eV$, herangezogen werden. Somit ergibt sich ein Referenzierungsnetz mit mehreren Stützstellen, welches auch für Sputter-Prozesse geeignet ist.

Zur Festlegung des Graphit-Signals war eine direkte Modelldarstellung des Graphits nicht zielführend. Das Signal als einzelnen Peak darzustellen, entspräche einer nicht akzeptablen Vereinfachung für eine quantitative Auswertung der SEI. Peak-Modelle, welche die Asymmetrie des Graphit-Signals berücksichtigen^(150,151), basierend auf sp^3 -, sp^2 - und $shake-up$ -Peaks, ab einer Bindungsenergie von $284,6 eV$, waren ebenfalls nicht in der Lage den Aktivmaterialanteil der Rohelektrode widerzuspiegeln. Dies liegt auch am nicht berücksichtigten Binder, sowie dem Leitruß und dem turbostratischen Kohlenstoff. Als Ausweg diente eine Rohmaterial-Probe, welche nie Kontakt zu einem Elektrolyten hatte und am XPS2 mittels Ar-Clustern gesputtert und anschließend gemessen wurde. Diese Messung bildet ebenfalls das $C-1s$ -Profil der Anodenproben bei Sputter-Zeiten von $\geq 121 s$ am XPS1 ausreichend ab. Dies weist daraufhin, dass das Signal der Rohelektrode die Reste der gealterten Anoden nach langen Sputter-Zeiten genügend widerspiegelt. Das $C-1s$ -Signal der Rohmaterial-Probe wurde mit 7 verschiedenen Komponenten frei angefitet. Die Komponenten

wurden anschließend als Schablone in jeder Anodenprobe für den Fit des Graphit-Anteils, das Signal des Binders und den zusätzlich enthaltenen Kohlenstoff-Modifikationen als Rohmaterial-Fit-Komponente genutzt. Trotz der Messung des Rohmaterials am Spektrometer XPS2 sollte die Charakteristik des *C-1s* Profils eine gute Annäherung für die Messung der Anodenproben am XPS1 sein. Das Hauptsignal der Rohelektrode liegt bei etwa 284,5 eV. Im Folgenden wird in der Auswertung von der Rohmaterial-Komponente gesprochen.

In XPS-Auswertungen werden häufig für Leitsalzersetzungsprodukte Verbindungen wie $LiPF_x$, Li_xPF_y oder $Li_xPF_yO_z$ angegeben^(28,109,152). Betrachtet man jedoch die Umwandlungen des Leitsalzes (s. Kap. 1.6.3) so tritt im Allgemeinen kein Lithium in diesen Reaktionsprodukten auf. Die Komponenten werden daher in dieser Arbeit mit $R_xPF_yO_z$ bezeichnet, sofern nicht aus der Literatur zitiert wird. Einzig Li_3PO_4 wird in der Auswertung verwendet. Dies liegt hauptsächlich an der Verwendung als Referenzmaterial um Phosphate in der SEI zu repräsentieren. Im Fit-Modell werden potentielle SEI-Komponenten mit -CF- oder -CF₂- Gruppen in *C-1s* und *F-1s*, sowie *shake-up*-Peaks aus *C = C* Bindungen nicht betrachtet.

Die Qualität des Fit-Modells zu den Messdaten (Anhang 5) wird in CasaXPS durch die residuale Standardabweichung angegeben, basierend auf der Abweichung zwischen den Daten und dem Fit, normalisiert auf die jeweilige Signalintensität. Die Taktung zwischen Messung und Sputter-Prozess lag bei 0, 1, 7, 19, 37, 61, 121, 241, 481 und 1081s. Bei Messungen vor dem Sputtern wurden ein oder zwei Messungen durchgeführt, mit Winkeleinstellungen zwischen Probe und Analysatoreingang von 10° und / oder 45°. Nach dem Start des Sputter-Prozess wurde ausschließlich der 45° Winkel verwendet.

3 Ergebnisse und Auswertung

3.1 Erscheinungsbild der solid-electrolyte-interface

Dieser Abschnitt der Arbeit ermöglicht einen Einblick in elektronen- und rasterkraftmikroskopische Abbildungen zu Strukturen, Bestandteilen und Eigenschaften der SEI und der Anode.

3.1.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rückseite der Anode (Abb. 25 A) bietet die Oberfläche für Messungen mittels XPS und AFM (s. Kap. 2.3.4, 2.4.3). Circa 20% der Fläche bestehen aus Aggregaten von turbostratischem Kohlenstoff. Der überwiegende Rest besteht aus Graphit, geprägt durch die Sicht auf die SEI an basalen Graphitflächen. Diese kann nach Luftkontakt und mechanischer Beanspruchung vom Graphit abplatzen und den Blick auf den Graphit freigeben (Abb. 25 B).

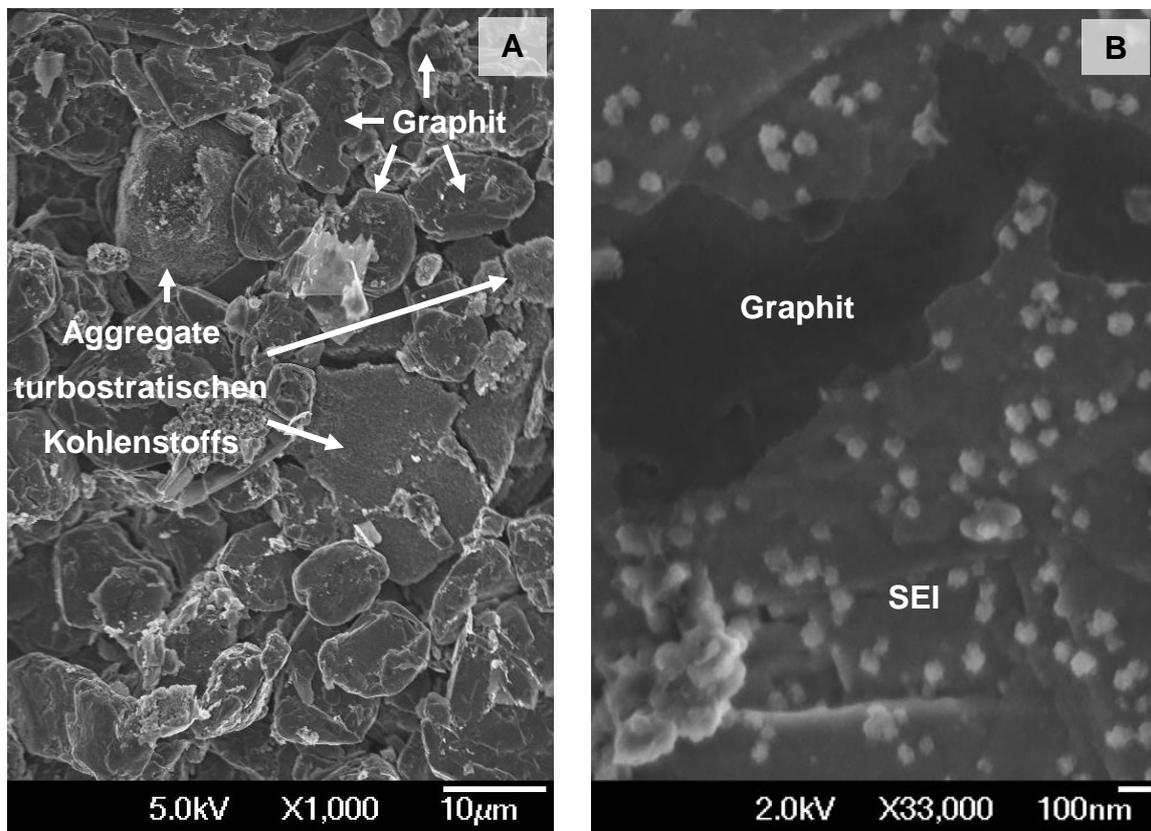


Abb. 25 SE-Abbildungen der Anodenrückseite einer Rohelektrode (A) und der mit Partikeln belegten, teils abgeplatzten SEI an einer gealterten Anode nach Luftkontakt und mechanischer Beanspruchung (B).

Die gewöhnlich 20 – 100 nm großen Partikel auf der SEI sind den Bestandteilen der Aggregate des turbostratischen Kohlenstoffs geometrisch ähnlich (Abb. 26 A). Somit könnten diese Bestandteile der SEI auch teilweise Leitruß-Partikel darstellen (Abb. 26 B).

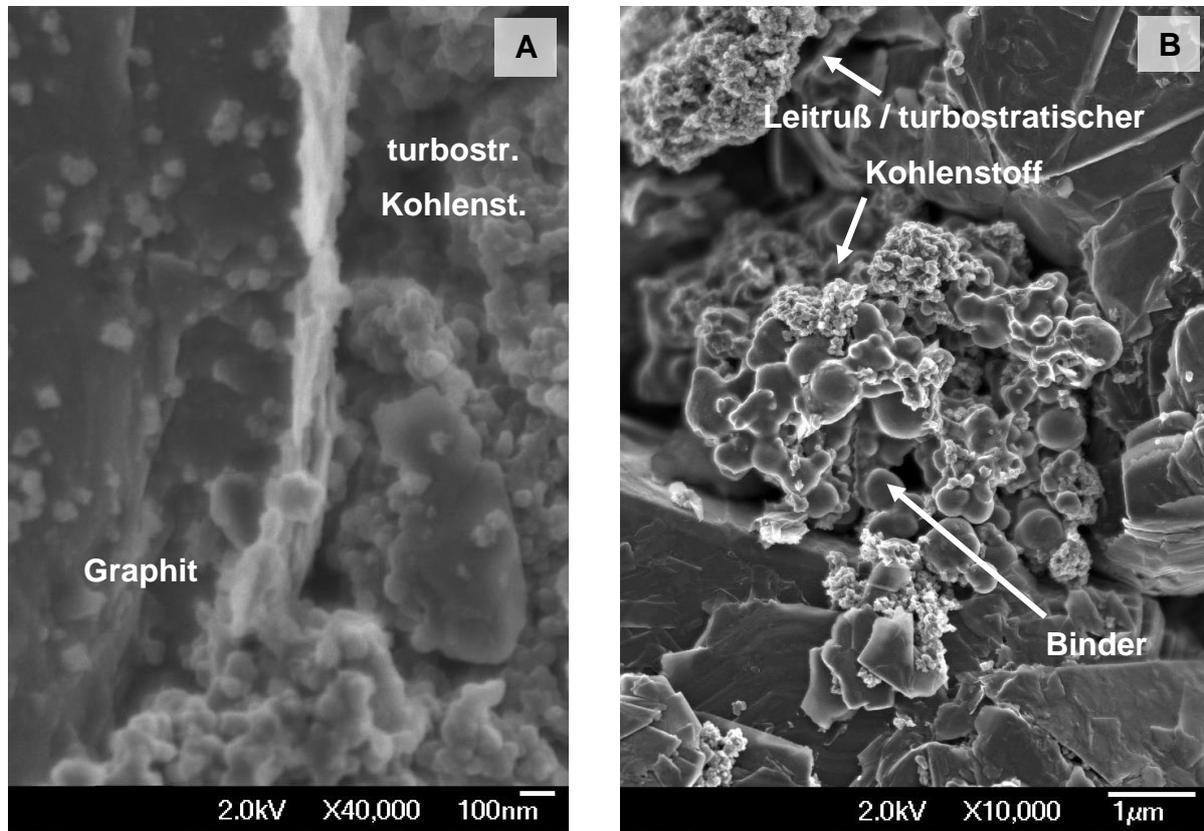


Abb. 26 SE-Abbildungen des Graphits einer gealterten Anode mit Partikeln in beziehungsweise auf der SEI, sowie von Partikeln turbostratischen Kohlenstoffs in einem Aggregat (A). In einer Rohelektrode (B) sind Binder und Leitruß auf Graphit zu erkennen.

Auf dem Graphit bestehen zusätzlich größere Partikel mit üblicherweise 50 – 150 nm Durchmesser (Abb. 27 B). Partikel mit einer ähnlichen Oberflächenstruktur kommen auch auf dem Ableiter vor. Diese Partikel besitzen einen Durchmesser von circa 200-1000 nm (Abb. 27 A,C). Da diese Partikel auf dem Graphit und dem Ableiter einer Rohelektrode nicht zu finden sind, resultieren sie aus der Alterung der Li-Ionen-Zelle.

EDXS-Analysen an den Partikeln des Ableiters, einer mit 4C, 1/6 C bei 23°C auf 84% SoH gealterten Probe, zeigten, dass die Partikel überwiegend aus Fluor bestehen (Abb. 27 D). Bei einer 60°C kalendarisch auf 82% SoH gealterten Probe tendieren die Sauerstoffgehalte zu einer leichten Erhöhung in den Partikeln. Der überwiegende Anteil der Partikel auf dem Graphit und auf dem Ableiter sollte daher aus *LiF* bestehen.

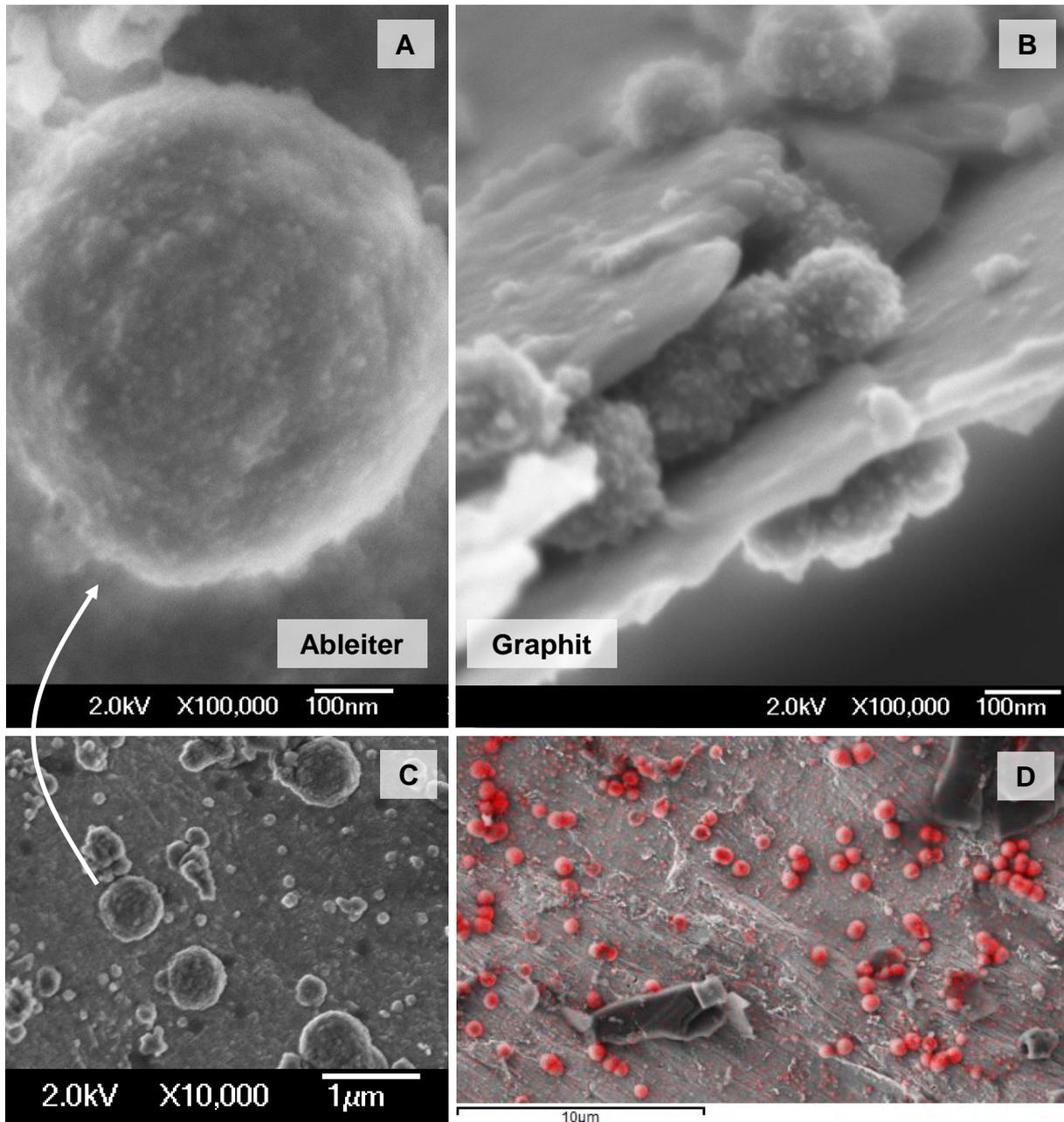


Abb. 27 SE-Abbildungen der betreffenden Partikel am Ableiter einer bei 60°C kalendarisch gealterten Probe (A,C) und auf Graphit in einer zyklisch gealterten Probe (B). Zusätzlich ist eine mittels EDXS aufgenommene Fluor-Verteilung über eine SE-Abbildung gelegt (D, rot), welche vom Ableiter einer mit 4C, 1/6 C bei 23°C auf 84% SoH gealterten Probe stammt.

3.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Elementverteilungen mittels TEM-EDXS an Anodenquerschnitten weisen Phosphor, Fluor, Kohlenstoff und Sauerstoff als Hauptbestandteile der SEI nach, welche sich aus der Zersetzung des Leitsalzes, der Elektrolytlösungsmittel und etwaiger Additive ergeben. Entlang der Grenzflächen

variiert die SEI in Dicke und Elementzusammensetzung, zum Teil begleitet von einer kontrastreichereren, womöglich porösen Struktur. Unterschiede in der Elementverteilung je nach SEI-Tiefe wurden nicht deutlich (Abb. 28).

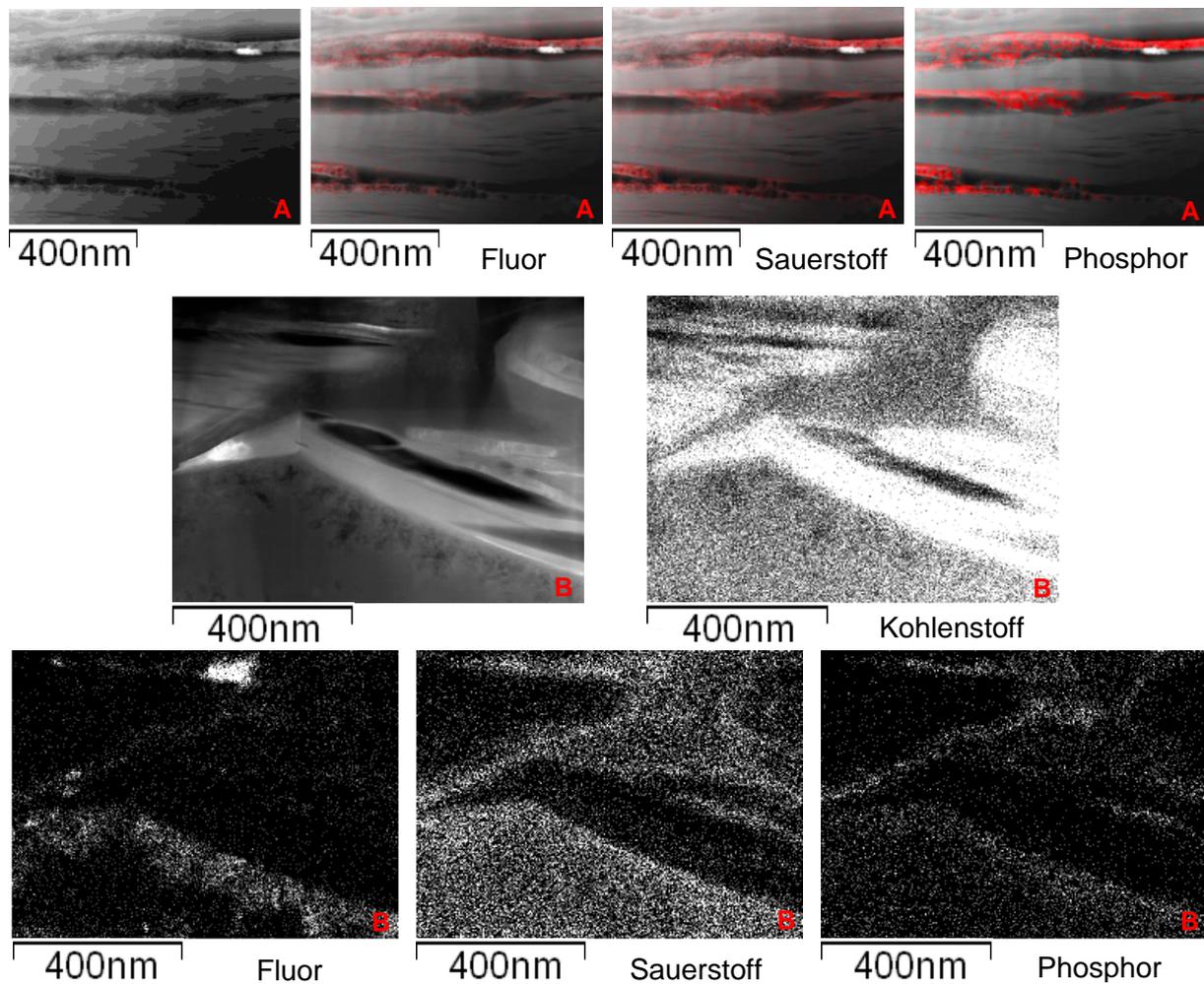


Abb. 28 STEM-DF-Abbildungen und Elementverteilungen aus EDXS-Untersuchungen an Anodenquerschnitten.

Die Abbildungsreihe (A), mit den Elementverteilungen (rot) zu F, O und P, stammt von einer mit 1C/1C bei 45°C zyklisch auf 80% SoH gealterten Proben. Die Abbildungsreihe (B), mit den Elementverteilungen zu C, F, O und P, stammt von einer Lieferzustandsprobe.

Über den Elektrodenverbund hinweg, so wie am Ableiter, treten häufig Ansammlungen von Fluor auf (s. Kap. 3.1.1) (Abb. 29). Innerhalb der Elektrode traten sporadisch Anteile von Mn, Ca und Ti auf. Cr-Rückstände fanden sich mitunter auf dem Ableiter.

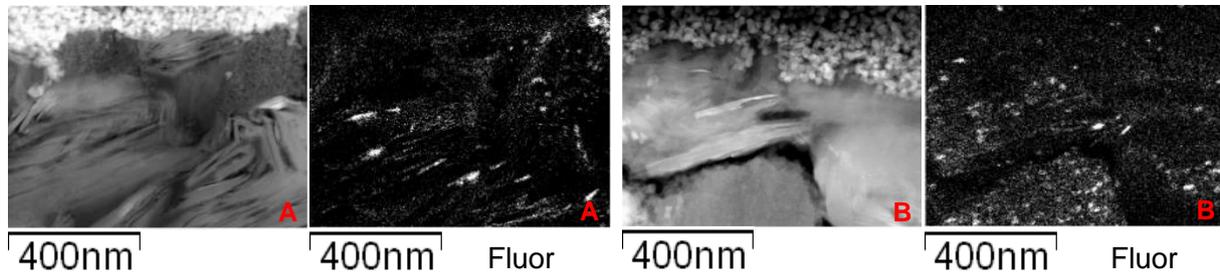


Abb. 29 STEM-DF- und EDXS-Abbildungen an Anodenquerschnitten. Die Abbildungsreihe (A), mit der Elementverteilung zu Fluor, stammt von einer mit 1C/1C bei 45°C zyklisch auf 76% SoH gealterten Proben.

Die Abbildungsreihe (B), mit der Elementverteilung zu Fluor, stammt von einer Lieferzustandsprobe.

Die Morphologie der SEI trat unterschiedlich auf. Neben Abschnitten sehr kompakter, gleichmäßig dicker SEI, gab es auch raue und poröse Bereiche, speziell zwischen benachbarten Graphit-Lamellen (Abb. 30). Einige Graphitbereiche schienen hingegen kaum mit einer SEI belegt.

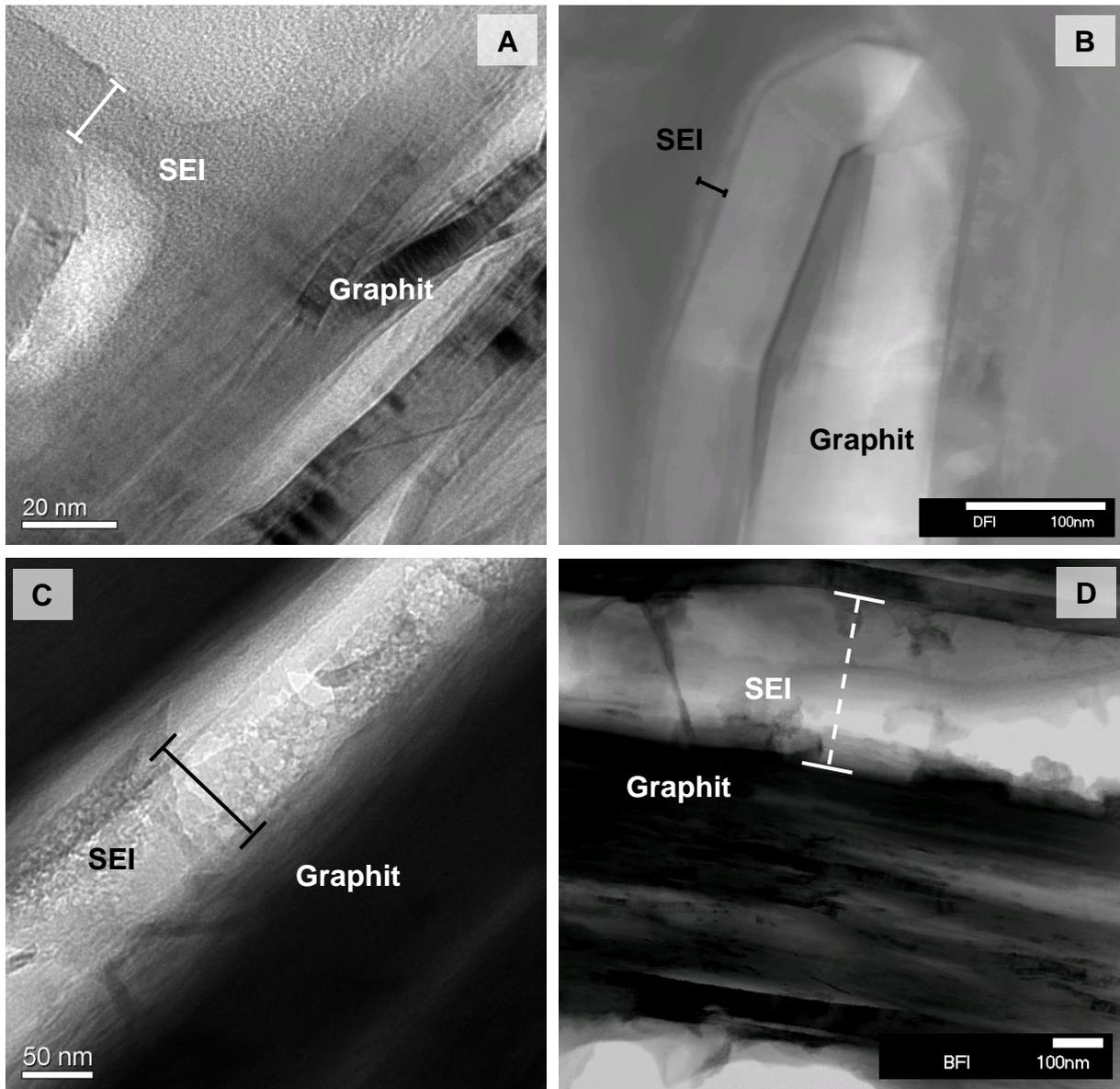


Abb. 30 HRTEM-BF- (A), TEM-BF- (C), sowie STEM-DF- und -BF- (B, D) Abbildungen zeigen, stellvertretend für unterschiedlich gealterte Proben, eine unterschiedliche SEI-Morphologie. Alle Abbildungen stammen aus Anodenquerschnitten von zyklisch mit 1C/1C bei 45°C gealterten Proben. Die erste Probe (A) wurde auf 76% SoH gealtert und die zweite Probe (B, C, D) auf 80% SoH. Teils zeichnen sich eine kompakte flache, teils eine poröse raue SEI ab. Der erhöhte Kontrast der SEI in (D) wird durch Kupferreste hervorgerufen. Diese stammen vom Sputter-Prozess an der Kupferöse zum Abschluss der Probenpräparation.

Große Partikel wie sie in REM-SE-Abbildungen zu sehen sind (s. Abb. 27), finden sich in Querschnitten besonders deutlich am Ableiter wieder. Die Fluor-reichen Partikel treten mit granularer Struktur auf und weisen mitunter nanokristalline Bereiche auf, welche im TEM-DF-Modus aber nicht im HRTEM-Modus darstellbar sind (Abb. 31). Dies deutet auf eine strahleninduzierte Schädigung der Probe im Hochauflösungsmodus hin.

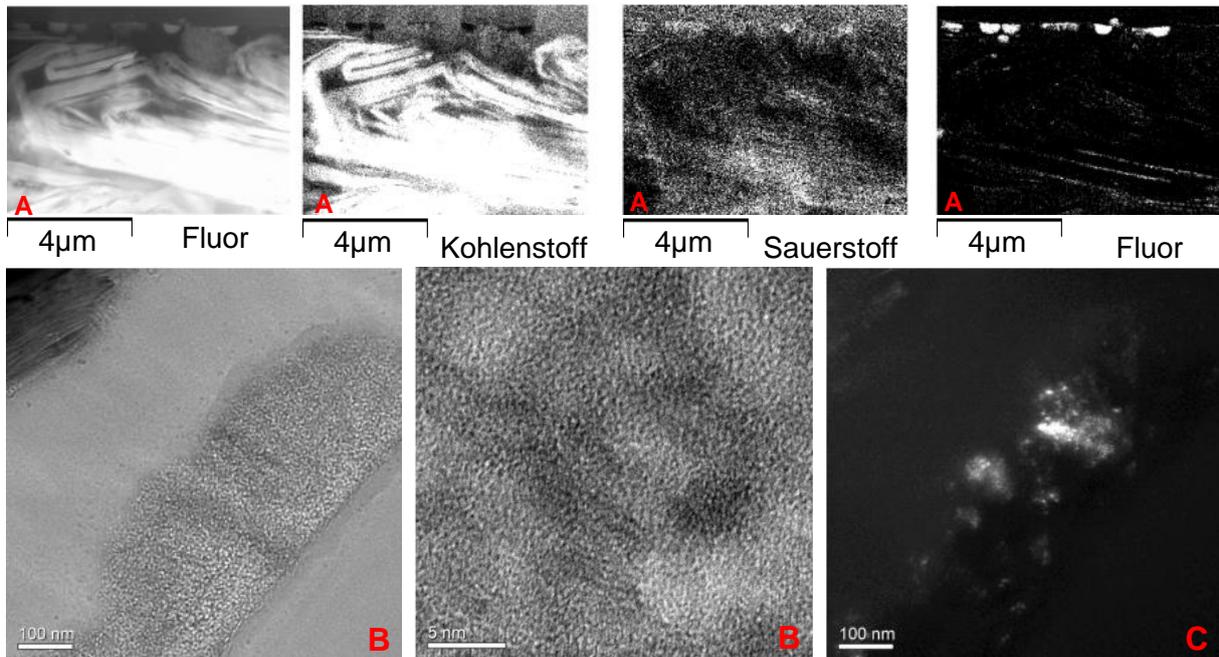


Abb. 31 TEM-Abbildungen am Anodenquerschnitt einer bei 45°C mit $1\text{C}/1\text{C}$ zyklisch auf 80% SoH gealterten Probe. STEM-DF- und EDXS-Abbildungen (A) weisen die Elementgehalte in Partikeln am Ableiter als sehr F-reich und C-arm aus. HRTEM-BF-Abbildungen (B) zeigen eine granulare Struktur, ohne deutliche Netzebenenscharen. Im TEM-DF-Modus (C) zeigen sich jedoch Hinweise auf Nanokristallite.

Weiterhin findet die Exfoliation des Graphits an basalen Flächen statt (Abb. 32 B). Graphit liegt hierbei mit Lamellen von wenigen Atomlagen innerhalb einer kompakten SEI vor. Die SEI ist dabei überwiegend Träger von C und O. Auf der SEI können, ähnlich wie am Ableiter, Fluor-reiche Aggregate mit granularer Struktur vorkommen (Abb. 32 A,C), welche im STEM-Modus nicht strahlstabil sind (Anhang 2). Abschließend ist davon auszugehen, dass die Fluor-reichen granularen Partikel, zum überwiegenden Teil aus LiF bestehen.

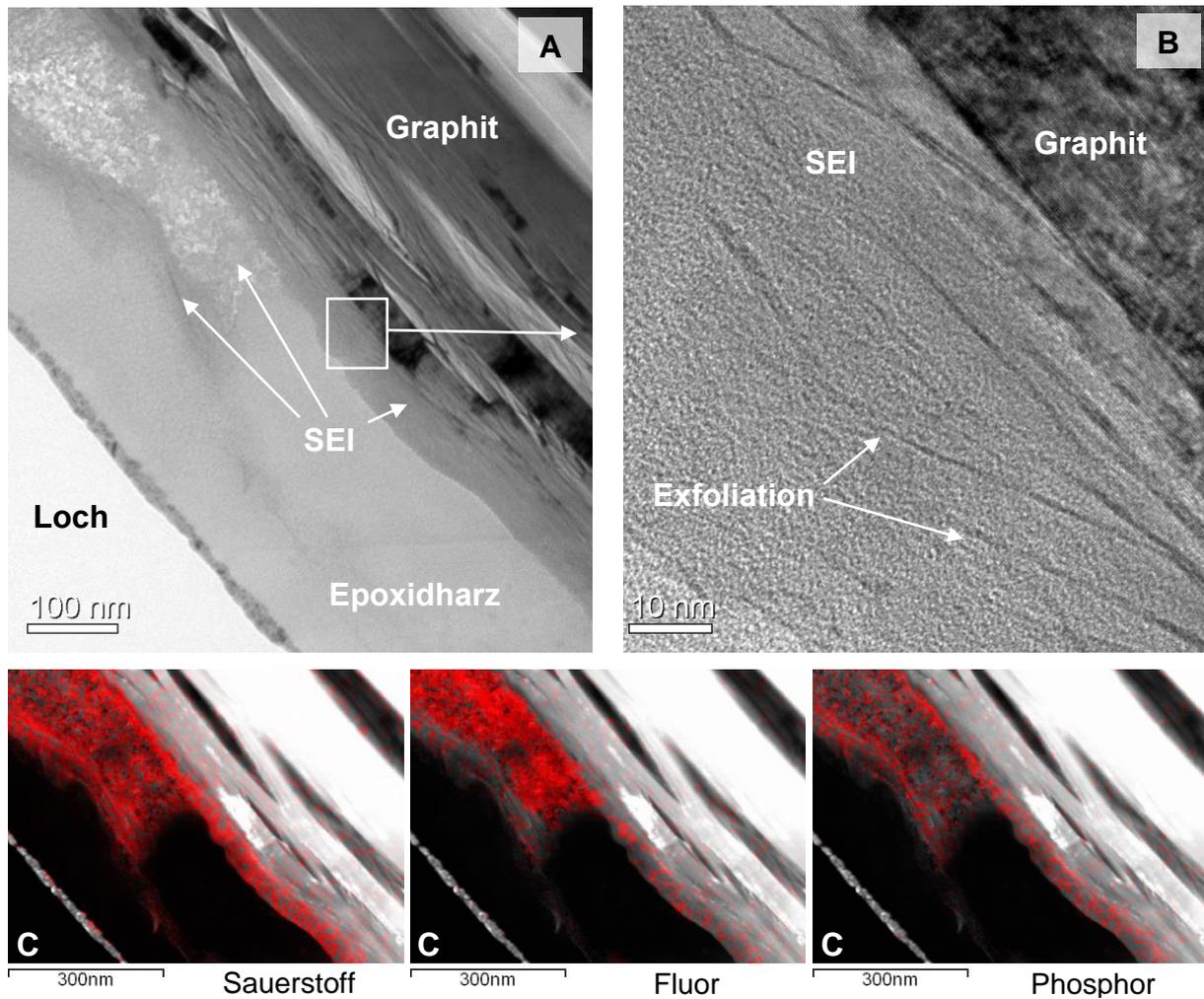


Abb. 32 Die TEM-BF-Abbildung (A) zeigt die SEI zwischen dem Graphit und dem Epoxidharz, nahe dem ehemaligen Kupferableiter (Loch), mit zwei kompakten SEI-Lagen von 50 – 100 nm Dicke und einem dazwischenliegenden SEI-Block granularer Struktur. Die kompakte SEI, in der HRTEM-BF-Abbildung (B), weist intern die Folgen der Graphit-Exfoliation durch Lösungsmittelinterkalation und -abbau auf. Elementverteilungen (C) von Sauerstoff, Fluor und Phosphor aus EDXS-Untersuchungen (rot) weisen den granularen SEI-Block als Fluor-reich aus.

3.1.3 Analytik mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Es können verschiedene Abbildungsmodi gleichzeitig aufgenommen werden. Dazu zählen im *dynamic tapping mode*, mit oszillierendem Sondenträger und minimalem Probenkontakt, die topographische Abbildung sowie ein Phasenbild. Stromfluss und Topographie werden mit statischem Sondenträger simultan im *contact mode* aufgenommen.

Einfluss auf Änderungen im Phasenbild haben unter anderem die Topographie sowie viskoelastische Eigenschaften und adhäsive Kräfte.⁽¹²²⁾ Somit tragen diese Aufnahmen, welche idealerweise an flachen Oberflächen anwendbar sind, Informationen zur Oberflächenchemie bei. Bei gealterten Anodenproben finden sich in Phasenbildern teils deutliche Änderungen im Bereich von Kanten an Graphitlamellen, den prismatischen Graphitflächen. Abgesehen von topographischen Einflüssen auf das Phasenbild ist dies ein Indiz für Unterschiede in der SEI- Zusammensetzung und dem SEI-Aufbau an verschiedenen Graphitflächen. Oberflächen an Leitruß hingegen weisen keine deutlichen Unterschiede auf. Unterschiede auf basalen Graphitbereichen in Phasenbildern weisen auf eine raue Oberfläche und die Inhomogenität in der Zusammensetzung der SEI hin (Abb. 33).

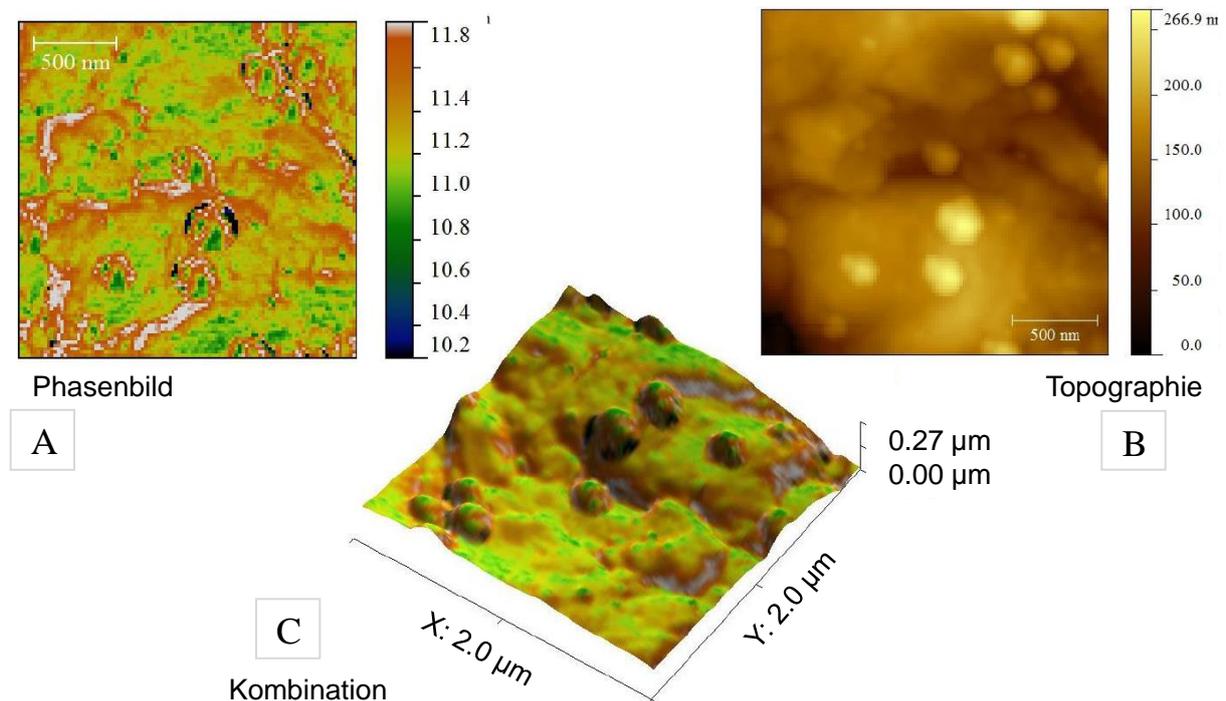


Abb. 33 Abrasterungen der Oberflächen einer bei 60°C kalendarisch gealterten Zelle zeigen (A) die Topographie, (B) die Phasenverschiebung, sowie (C) eine Kombination. Die Abbildung (C) ist im Vergleich zu (A) und (B) um ca. 135° gegen den Uhrzeigersinn gedreht.

Ein weiterer Unterschied zwischen den basalen und den prismatischen Flächen zeigt sich bei Aufnahmen der elektrischen Leitfähigkeit. Während die basalen Flächen mitunter keinen messbaren Stromfluss zulassen, steigt dieser an prismatischen Flächen messbar an (Abb. 34).

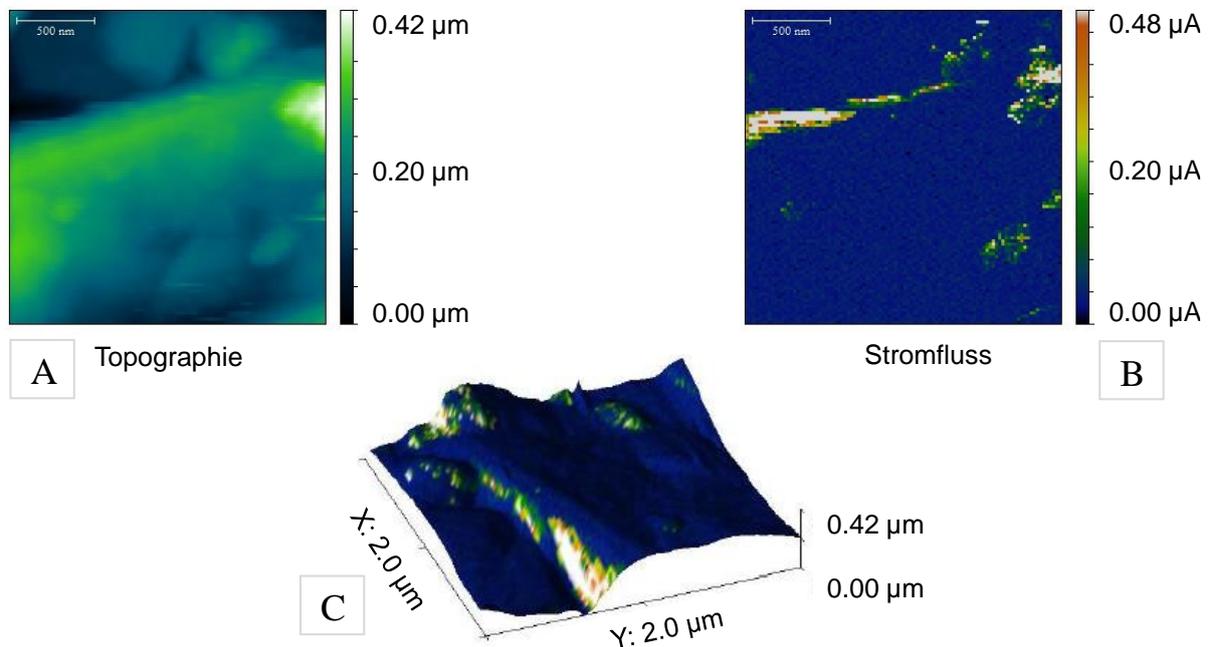


Abb. 34 Abrasterungen der Oberflächen einer Lieferzustandsprobe zeigen, (A) die Topographie, (B) den Stromfluss, sowie (C) eine Kombination, an einer Graphitlamelle mit prismatischer Fläche (obere Drittel in (A), linkes Drittel in (C)).

Der übliche Messausschnitt ist mit $4 \mu m^2$ relativ gering im Vergleich zum durchschnittlichen Durchmesser von Aggregaten aus Graphitlamellen an der Rückseite der Elektrode mit $\leq 20 \mu m$ Durchmesser. Weiterhin bietet die Abbildung im Vergleich zum REM weniger Überblick, wodurch die Wahl der Messbereiche besonderer Aufmerksamkeit bedarf. Ziel ist es, flache Oberflächenstrukturen zu finden, um Messungen auf den basalen Graphitflächen durchzuführen. Strukturen die dem Binder, Leitruß oder den Aggregaten von turbostratischem Kohlenstoff gleichen wurden bei den Messungen gemieden. Binder tritt teilweise agglomeriert auf und kann somit schon im topographischen Abbild festgestellt werden. Deutlicher wird Binder in Phasenbildern, da dieser frei von weiteren Oberflächenbelegen ist und somit einheitlich wirkt, übrig bleibt dann noch der topographische Einfluss (Abb. 35).

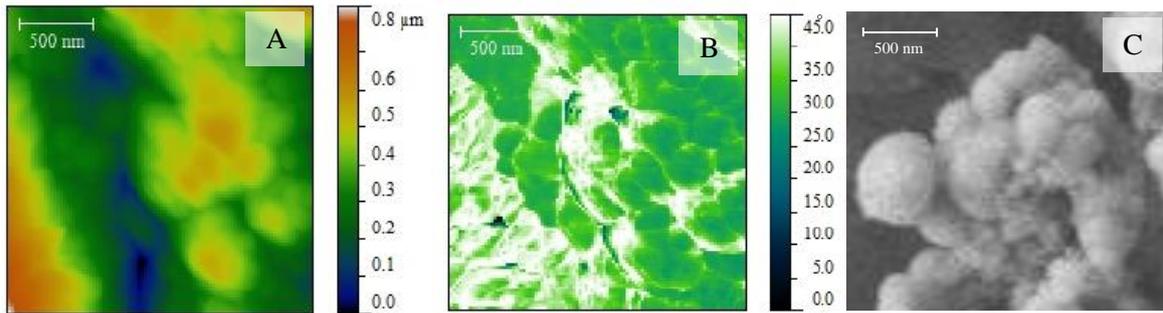


Abb. 35 (A) Topographie und (B) Phasenabbildung in einem vom Binder dominierten Messbereich auf der Anode einer bei -10°C zyklisch gealterten Zelle sowie die morphologische Ähnlichkeit (C) mit einer Aufnahme im REM. Alle Abbildungen entsprechen dem 500 nm Maßstab in der topographischen Abbildung (A).

Weiterhin wurden Beobachtungen zur rheologischen Natur beziehungsweise der Festigkeit der SEI gemacht. Diese beschäftigen sich mit dem Kraftaufwand zum Durchstoßen der SEI. Mittels FS-SSRM wurde an 10 Messpunkten einer bei 60°C kalendarisch gealterten Anode die SEI-Dicke bestimmt. Anschließend wurden die durch die Sonde entstandenen Krater entlang einer Linie abgerastert. Hierdurch wurden die Tiefen der Krater, vom Kratergrund bis zum Rand, bestimmt und mit an diesen Punkten ermittelten SEI-Dicken verglichen (Abb. 36).

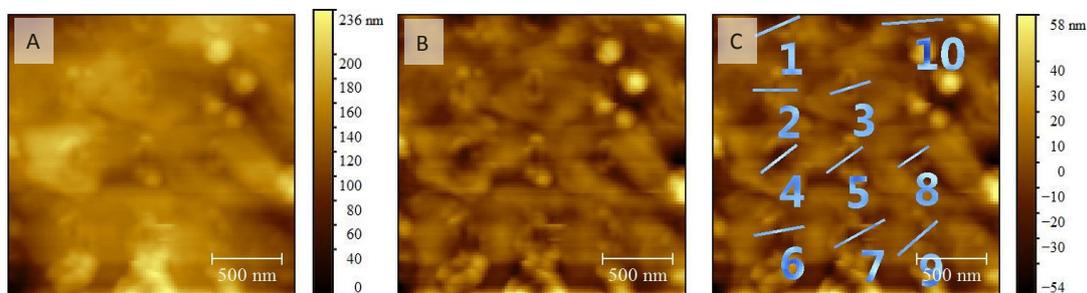


Abb. 36 Topographieaufnahmen der SEI vor (A) und nach (B) der Penetration durch die Sonde sowie (C) die Linien 1 – 10 zur Abrasterung der Kratertiefe.

Die Kratertiefen sind den SEI-Dicken sehr ähnlich (Abb. 37). Die Tiefen der Krater sind mit einem mittleren Quotient, SEI-Dicke zu Kratertiefe, von 0,87 (ohne Ausreißer) tendenziell geringer als die SEI-Tiefen. Die Werte der Kratertiefen sollten die SEI-Dicke überschätzen, da sich am Kraterand teilweise aufgewölbte oder aufgeschobene Ränder zeigen, welche in den Tiefenwert einfließen. Ebenso kann eine Unterschätzung der SEI-Dicke aus FS-SSRM-Messungen auftreten. Es besteht die Möglichkeit, dass der Stromfluss im FS-SSRM-Modus verfrüht einsetzt. Dies kann geschehen, wenn die Exfoliation von Graphitlagen in der SEI und der Tunnelstrom durch die SEI dafür sorgen, dass der

Stromfluss zwischen Sonde und Probe früher einsetzt als das Erreichen des Graphitsubstrats. Es wird davon ausgegangen, dass sich die beiden Einflüsse gegenseitig aufheben.

Die Schlussfolgerung ist, dass sich auf der Skala der Korngrößen der SEI-Bestandteile der Kornverbund nach mechanischer Belastung wieder teilweise schließt. Die SEI weist in diesem Bereich der Probe ein teilelastisches Verhalten auf, was eine potentiell wichtige Eigenschaft in Bezug auf die Zellalterung sein kann. Eine elastische SEI widersteht der Volumenänderung des Graphits während des Lade- und Entladeprozesses und bietet somit eine dauerhaftere Passivierung gegen die fortwährende Zersetzung des Elektrolyten. Diese zuvor beschriebene Methodik bietet somit eine zusätzlich Abschätzung zur Widerstandsfähigkeit der SEI.

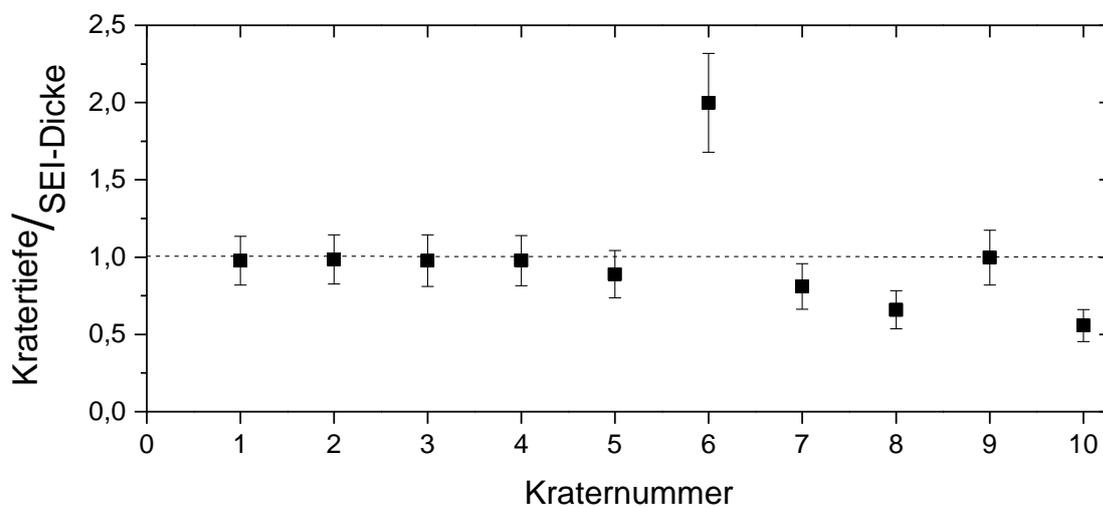


Abb. 37 Verhältnisse von Kratertiefe zur SEI-Dicke aus 10 FS-SSRM-Messungen (s. Abb. 36 C).

Vergleicht man die aufgewandte Kraft für die Penetration der SEI bis zum Graphit über alle Messpunkte bei unterschiedlicher kalendarischer und zyklischer Alterung, so zeigen sich keine charakteristischen Verteilungen (Abb. 38).

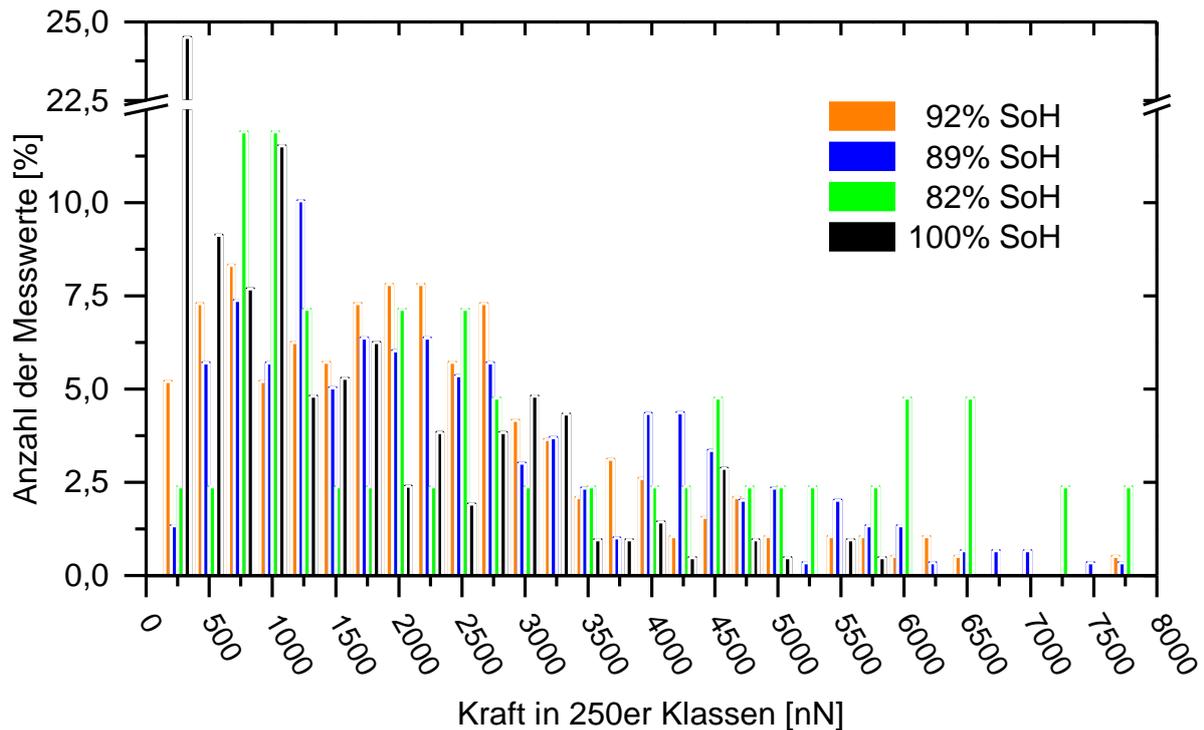


Abb. 38 Verteilung der Kraftwerte, welche zur Durchdringung der SEI aufgewandt wurden. Beispielhaft werden Daten aus der kalendarischen Alterung bei 60°C mit verschiedenen Restkapazitäten (SoH, *State of health*) angeführt.

Ein Vergleich der SEI-Dicken und der Verteilung der zum Durchstoßen aufgewandten Kraft weist keinen Zusammenhang zur Art der Alterung auf (Abb. 39). Die SEI scheint im Bereich der Kontaktfläche der Sonde von teils mehreren 10er nm so variabel beziehungsweise inhomogen, dass auch die Annahme, dass mit steigender SEI-Dicke der Kraftaufwand zur Penetration steigt, nicht allgemein gültig ist. Hingegen weisen viele Messungen eine SEI als entweder dünn und mit erhöhter mechanischer Widerstandsfähigkeit oder als dick und mit geringer mechanischer Widerstandsfähigkeit aus.

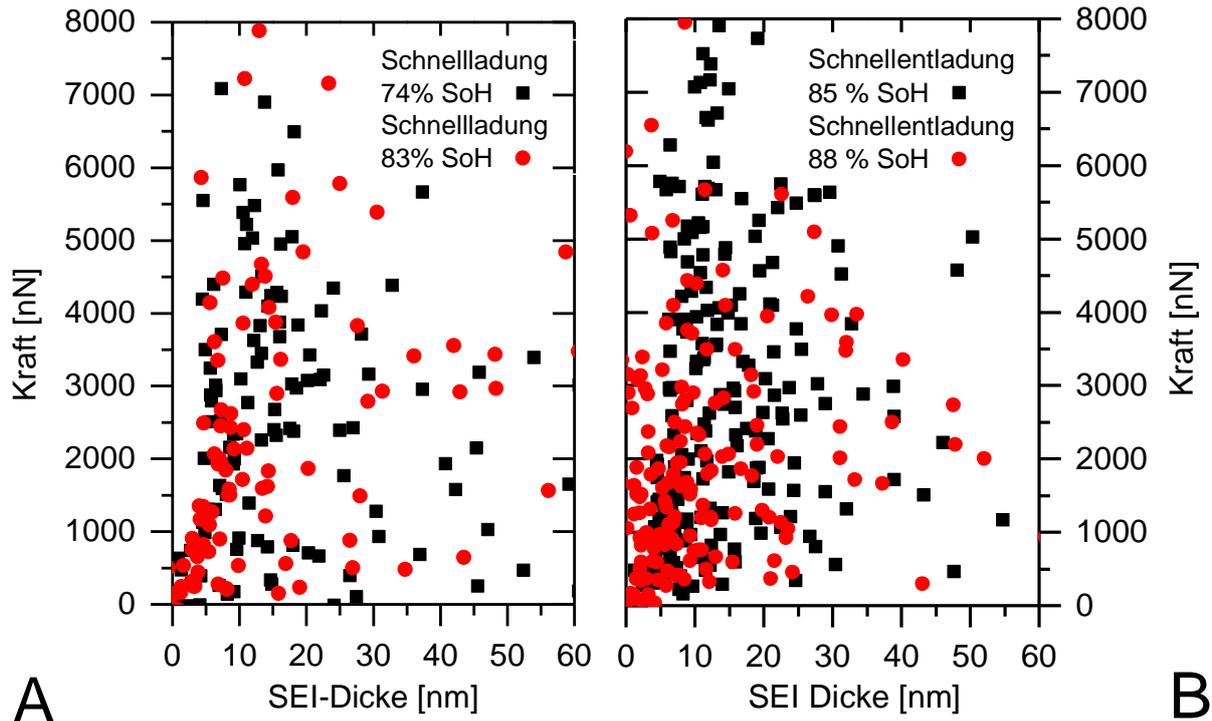


Abb. 39 Verteilung von Kraftaufwand und SEI-Dicke nach Messungen an Proben der (A) Schnellladung und (B) Schnellentladung bei unterschiedlichen SoH (*State of health*). Beispielfhaft werden nur Daten aus der zyklischen Alterung bei 23°C angeführt.

3.2 Quantifizierung der Morphologie der SEI mittels AFM und TEM

Die SEI wurde mittels AFM und TEM vermessen. Zur Quantifizierung wurden die Dicke und die Rauigkeit analysiert. AFM nutzte das FS-SSRM-Verfahren (s. Kap. 2.4.3.2.2). TEM-Analysen wurden an Querschnitten von Anodenproben durchgeführt. Das Anodenmaterial wurde vorab mittels OsO_4 kontrastiert. Durch die Kontrastierung konnte im TEM die STEM-Bildgebung zur Analyse verwendet werden (s. Kap. 2.4.2.2). AFM-Analysen fanden an den Rückseiten der Anoden statt. Die Auswertung mittels TEM fand nahe der Al_2O_3 -Schicht, d.h. an der Anodenvorderseite, statt.

3.2.1 AFM

Mittels FS-SSRM wurden SEI-Dicken und -Rauigkeiten an Rückseiten von Anodenproben der kalendarischen und zyklischen Alterung analysiert (Tab. 4). Durch die Korneinregelung innerhalb des Elektrodenmaterials wird überwiegend SEI an basalen Graphitflächen analysiert.

Tab. 4 Aufgezeigt sind die Alterungsdaten der verwendeten Anodenproben in AFM-Analysen.

Alterung	Kal	Kal	Kal	Zykl	Zykl	Zykl	Zykl	Zykl	Zykl	Ref.
T [°C]	60	60	60	-10	45	23	23	23	23	-
Dauer [d]	180	60	30	-	-	-	-	-	-	-
C-Rate (Laden/ Entladen)	-	-	-	2 / 2	1 / 1	4 / 1/6	4 / 1/6	1/6 / 4	1/6 / 4	-
SoH [%]	82±1	89±1	92±1	64±1	80±1	74±1	83±1	85±1	88±1	100
R _i [mΩ]	2.3 ±0.1	2.0 ±0.1	2.0 ±0.1	2.4 ±0.1	2,1 ±0.1	2.0 ±0.1	1.9 ±0.1	1.9 ±0.1	1.9 ±0.1	1.7 ±0.1
Farbe in Diagrammen										

Die folgenden Betrachtungen starten mit den Grundannahmen einer ähnlichen SEI-Zusammensetzung bei unterschiedlichen kalendarischen und zyklischen Alterungsformen, als auch einem linearen SEI-Dickenwachstum gegenüber dem SoH.

Bei Betrachtung der SEI-Dicke wurde die Lieferzustandszelle, mit normierter 100% Restkapazität, als Referenzzelle vermessen. Sie weist eine ähnliche SEI-Dicke auf wie kalendarisch und zyklisch gealterte Anodenproben (Abb. 40). Zu erwarten wäre ein niedrigerer Referenzwert zur SEI-Dicke. Dieser Umstand ist mit der Annahme eines SEI-Dickenwachstums bei fallender Kapazität nicht vereinbar. Es wird hier davon ausgegangen, dass die Ursache in der Herstellung der Zelle, in der Lagerung und Zeit zwischen Herstellung und Zellöffnung, in der geringen Probenanzahl oder in einer Eigenart der kalendarischen Alterung bei 5°C – 20°C liegt. Die weitere Auswertung bezieht sich somit nicht auf die Lieferzustandszelle sondern auf die Alterung der Anodenproben untereinander.

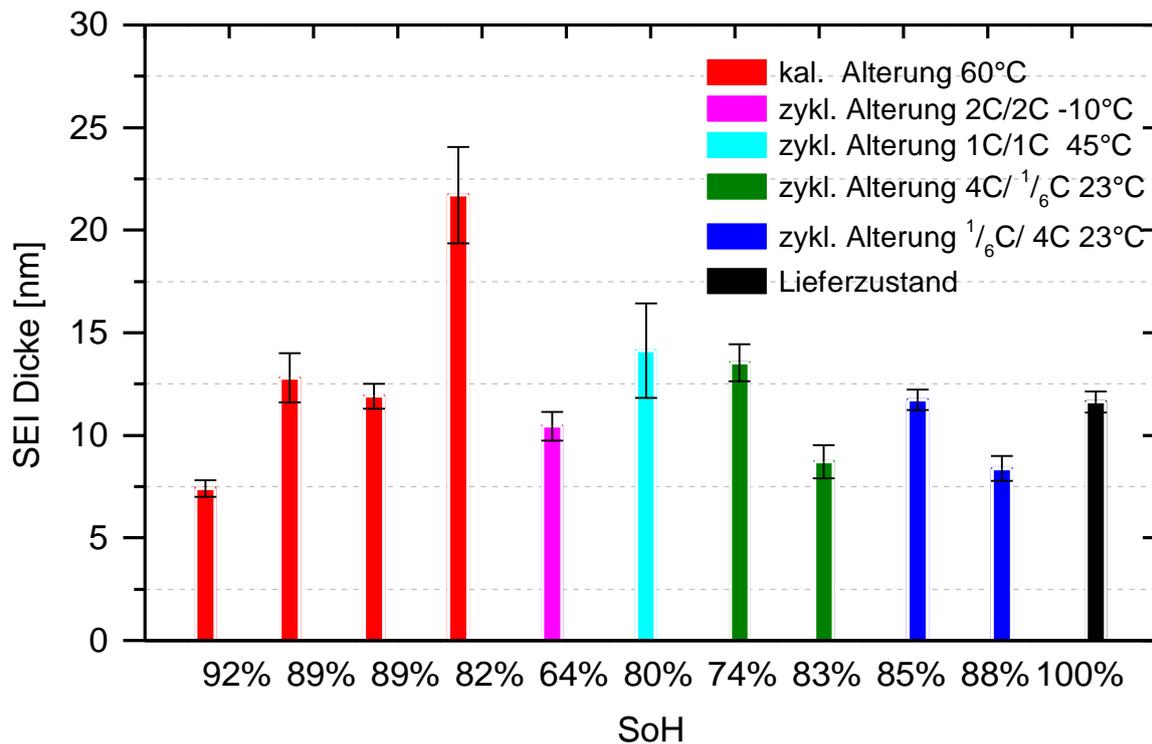


Abb. 40 SEI-Dicken aus AFM-Messungen an überwiegend basalen Graphitflächen von Anodenproben aus der kalendarischen und zyklischen Alterung. Fehlerangaben entsprechen dem ReM (s. Kap. 2.4.3.3). Zur Validierung wurden zwei Proben der 89% SoH Zelle gemessen.

Auffällig ist, dass die SEI-Dicken bei zyklisch gealterten Proben trotz hoher Kapazitätsverluste von bis zu 36% tendenziell geringere SEI-Dicken aufweisen als die kalendarisch gealterten Proben. Eine relativ dicke SEI besitzt dagegen nur die bei hohen Temperaturen von 45°C zyklisierte Probe mit einem SoH von 80%. Dies korreliert mit der zunehmenden kalendarischen Alterung bei höheren Temperaturen. Die anderen zyklisch gealterten Proben zeichnen sich durch eine Alterung bei tiefen Temperaturen, hohen Lade- oder Entladeraten aus.

Die Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen SEI-Dicke und SoH kann bei den zyklisch gealterten Proben durch die geringe Anzahl gealterter Proben innerhalb einer Alterungsform nicht bestätigt werden. Vergleicht man jeweils nur die Proben mit hohen Lade- oder Entladeraten untereinander, so steigt die SEI-Dicke mit dem Kapazitätsverlust. Bei Proben der kalendarischen Alterung zeigen sich wachsende SEI Dicken, welche nahezu linear mit dem Kapazitätsverlust wachsen. Der lineare Zusammenhang trägt ein Bestimmtheitsmaß R^2 von 0.9976 umfasst allerdings nur drei Proben (Abb. 41). Legt man den linearen Zusammenhang zugrunde, wäre der Ausgangszustand mit 100% der Kapazität bei einer SEI Dicke von $-3,7\text{ nm}$ erreicht. Dies bedeutet, dass das Dickenwachstum den Kapazitätsverlust überrepräsentiert beziehungsweise die Dicke mit zunehmender Alterung ein stärkeres Wachstum erfährt. Somit liegt der Kapazitätsverlust innerhalb der ersten SoH-Prozent nach der Formierung kaum im Wachstum der SEI. Ein nachvollziehbarer

Schnittpunkt bei 100% SoH läge bei wenigen Nanometern, wie sie nach der Formierung vorausgesetzt werden können.

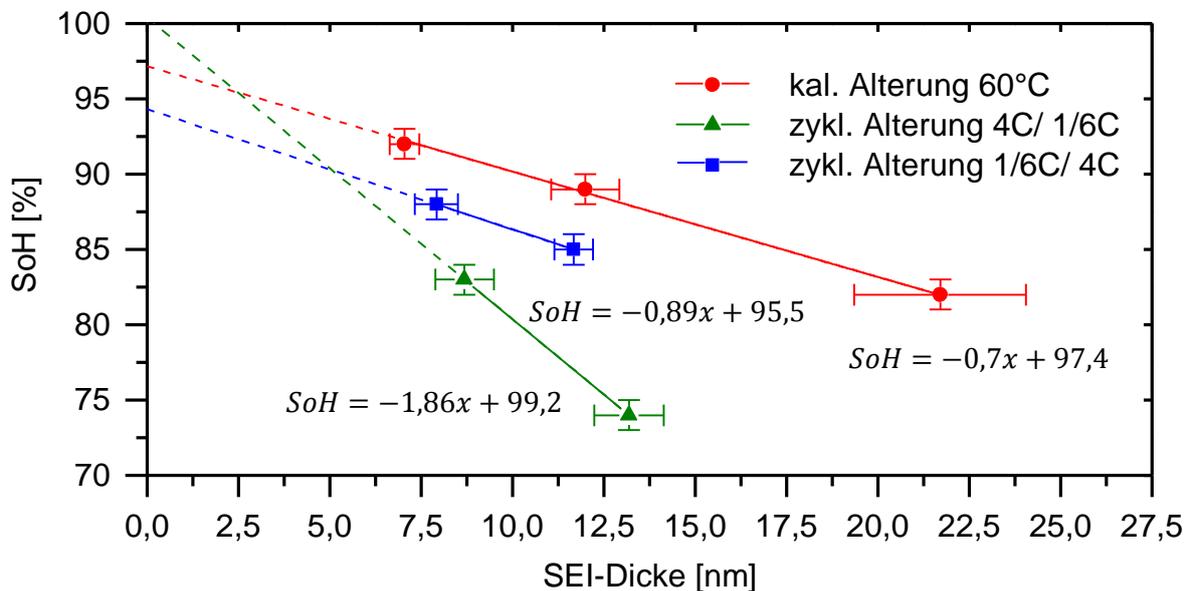


Abb. 41 SEI-Dicken gegen SoH für die kalendarische Alterung, Schnellladung und Schnellentladung, darstellt in der Annahme eines linearen Wachstums.

Die Steigung potentieller linearer Zusammenhänge (Abb. 41) zeigt für die Schnellladung einen deutlich negativeren Wert von $-1,9 \text{ SoH}\% / \text{nm}$. Eine stärker abfallende Steigung weist auf ein geringeres SEI-Wachstum hin. Im Vergleich zu den anderen Proben tritt bei der Schnellladung ein hohes Maß an Li-Plating auf. Dies führt zu einem Li-Verlust, welcher vornehmlich an der Vorderseite der Elektrode auftritt und erklärt eine geringere SEI-Dicke an der Anodenrückseite. Die Steigung der kalendarischen Lagerung und der Schnellentladung sind mit $-0,9$ und $-0,7 \text{ SoH}\% / \text{nm}$ ähnlich. Die Schnellentladung könnte durch die hohen C-Raten bei der Entladung den Li-Verlust durch die Bildung einer Passivierungsschicht auf der Kathode (SPI, *Solid permeable interface*) gefördert haben. Insgesamt spiegeln diese Steigungen den Alterungseinfluss der Proben nachvollziehbar wieder.

Die SEI-Dicken der drei Alterungsformen liegen auf unterschiedlichen SoH-Niveaus und starten bei circa $7,5 - 8 \text{ nm}$. Lässt man die Steigungen außer Betracht, so weisen die unterschiedlichen SoH-Niveaus auf eine unterschiedliche anfängliche Alterungsphase. In dieser Anfangsphase ist der SoH-Verlust bereits beträchtlich aber die SEI-Dicke steigt kaum an. Dieser SoH-Verlust, welcher kaum mit der SEI-Dicke zusammenhängt, tritt stärker bei den Proben der zyklischen Alterung auf, besonders bei der Schnellladung. Dieses Verhalten gleicht dem bei den Steigungen potentiell linearer Zusammenhänge.

Potentielle Erklärungen der sich ändernden SEI-Dickenwachstumsrate über die ersten 80% SoH sind mannigfaltig. Allein eine geänderte SEI-Zusammensetzung bietet verschiedene Lösungen an. Die SEI-Dicken sind zwischen verschiedenen Alterungsformen auf Grund einer unterschiedlichen Zusammensetzung und damit eines potentiell unterschiedlichen Korngefüges und Li-Gehalts womöglich nicht vergleichbar. Weiterhin kann sich die Zusammensetzung zu unterschiedlichen Zeitpunkten innerhalb derselben Alterungsform ändern. Mit zunehmender Alterung können verschiedene Elektrodenabschnitte betroffen sein, Li-Plating nimmt Einfluss auf den Aufbau und den Bildungszeitraum der SEI, weiterhin werden sich je nach Alterungsform die Kontaktflächen des Graphits durch Exfoliation beziehungsweise Lösungsmittelinterkalation verändern.

Die ersten Verluste in der Kapazität können sich aber auch durch andere Alterungseffekte erklären lassen. Die Dekontaktierung von Aktivmaterial an den Elektroden kann besonders bei zyklischer Alterung zum Verlust von Lithium führen. Weiterhin wird der Effekt des Tunnelstroms sowie der Exfoliation und Lösungsmittelinterkalation einen Einfluss auf die Messung der SEI-Dicke mittels AFM haben. Der Einsatz des Tunnelstroms sollte die SEI-Dickenwerte verringern, allerdings dürfte dieser Effekt in einer vergleichbaren Größenordnung bei verschieden gealterten Proben liegen. Die Exfoliation und Lösungsmittelinterkalation bietet hingegen eine Teilerklärung für das geringe SEI-Dickenwachstum zu Beginn der Alterung. Dabei baut sich die SEI quasi in Richtung des Graphitkorns auf. Der zersetzte Elektrolyt liegt hierbei zwischen den Graphitlagen. Die Sonde wird somit bereits innerhalb der SEI auf die abstehenden exfolierten Graphitlagen treffen und das Stromsignal kann ansteigen. Unterschiede zwischen kalendarischer und zyklischer Alterung können sich auch durch die unterschiedlich beanspruchten SEI-Flächen ergeben. So sind die prismatischen Graphitflächen bei der vorgenommenen Zyklisierung durch den Li-Transfer stärker beansprucht. Dadurch konzentriert sich der SoH-Verlust auf die Flächen, welche bei den AFM-Messungen eine untergeordnete Rolle spielen.

Ein deutlicher Verlust von Lithium an der Kathode oder durch den Abbau von SEI in den Elektrolyten konnte anhand von Li-Gehalten nach der Zellöffnung nicht aufgezeigt werden. Ein Einfluss der Innenwiderstände ist ebenfalls vernachlässigbar, da die Anstiege der Gesamtzelleninnenwiderstände gerade bei zyklisch gealterten Proben gering ausfallen.

Eine Korrelation zwischen dem Innenwiderstand R_I und der SEI-Dicke, über alle untersuchten Alterungsformen hinweg, wurde nicht gefunden. Innerhalb einzelner Alterungsformen wie kalendarischer Alterung, Schnellladung und Schnellentladung zeigen sich wachsende Innenwiderstände (Abb. 42). Der Zusammenhang zwischen SEI-Dicke und Innenwiderstandsanstieg ist allerdings noch komplexer als der Zusammenhang zwischen der SEI-Dicke und dem Kapazitätsverlust durch die Bindung von Lithium in der SEI. Der Innenwiderstand einer automotiven Vollzelle wird stark durch den ohmschen Widerstand bestimmt.⁽¹⁵³⁾ Weiterhin ist der Durchtrittswiderstand durch die SEI nur ein Faktor neben Widerständen beziehungsweise

Überspannungen wie der Zersetzungs-, Diffusions- oder Kristallisationsüberspannung, zusätzlich beeinflusst durch Dekontaktierungen, Exfoliation, Partikelbrüche sowie Degradation des Elektrolyten und der Ableiter. Auch muss eine geänderte oder sich ändernde Zusammensetzung der SEI sowie deren Wachstum nicht notwendigerweise zu einem höheren Durchtrittswiderstand an der Anode führen. So haben die zyklisch gealterten gegenüber den kalendarisch bei 60°C gealterten Proben überwiegend niedrigere Innenwiderstände bei vergleichbarem End-SoH.

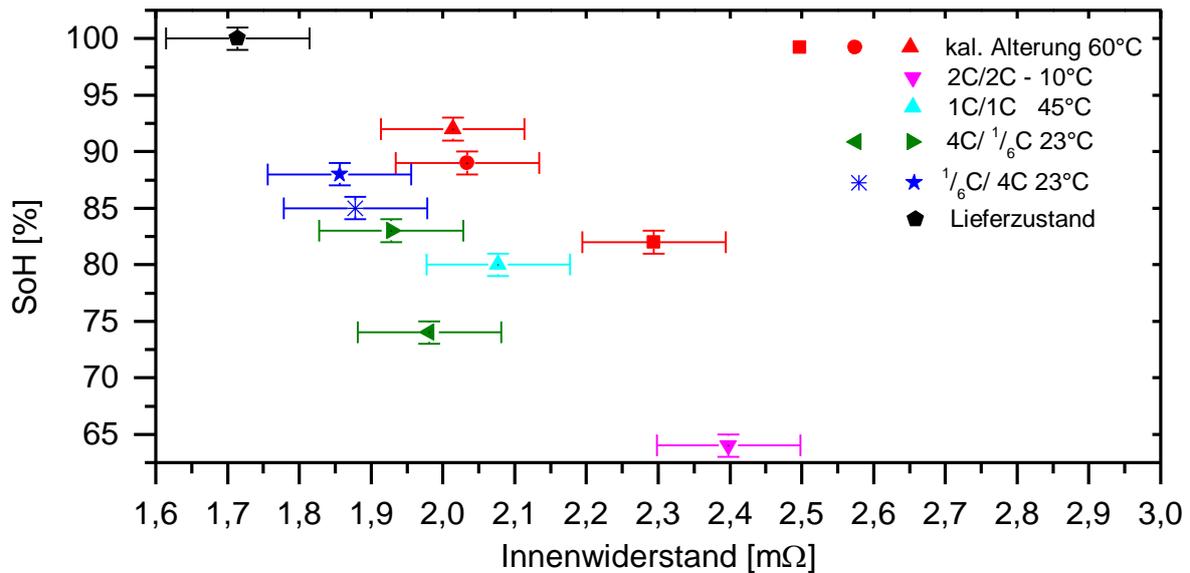


Abb. 42 Verteilung von SoH und Innenwiderstand der zyklisch und kalendarisch gealterten Proben.

Die Rauigkeiten wurden ebenfalls betrachtet und werden durch den *MAD* (s. Kap. 2.4.3.3) wiedergegeben. Dieser weist keine Korrelationen mit dem Innenwiderstand und der Restkapazität über die verschiedenen Formen der Alterung hinweg auf (Tab. 5).

Rauigkeiten der SEI können durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden. Li-Plating sowie Gasbildung können die SEI aufbrechen^(44,154). Weiterhin bieten Störungen innerhalb der basalen Kristallfläche veränderte Wachstumsbedingungen für die SEI.

Tab. 5 Aufgezeigt sind die Rauigkeitswerte als MAD der verwendeten Anodenproben (Tab. 4) in AFM mit den entsprechenden SoH- und R_f -Werten.

Alterung	Kal	Kal	Kal	Zykl	Zykl	Zykl	Zykl	Zykl	Zykl	Ref.
T [°C]	60	60	60	-10	45	23	23	23	23	-
C-Rate	-	-	-	2 / 2	1 / 1	4 / 1/6	4 / 1/6	1/6 / 4	1/6 / 4	-
MAD [nm]	10±1	6.8±1	3.8±1	4.0±1	10±1	7.1±1	5.4±1	5.2±1	5.2±1	5.0±1
SoH [%]	82±1	89±1	92±1	64±1	80±1	74±1	83±1	85±1	88±1	100
R_f [mΩ]	2.3 ±0.1	2.0 ±0.1	2.0 ±0.1	2.4 ±0.1	2,1 ±0.1	2.0 ±0.1	1.9 ±0.1	1.9 ±0.1	1.9 ±0.1	1.7 ±0.1
Farbe in Diagrammen										

Zusätzlich ist die Bildung der SEI innerhalb der oberflächennahen Schichten des Graphits möglich, wenn interkalierte Lösungsmittel zersetzt werden. Diese Zersetzung stört wiederum die basale Oberfläche und ändert die Bildungsbedingungen der SEI an der Graphitoberfläche⁽¹⁵⁵⁾. Diese Prozesse sollten durch die zyklische Alterung begünstigt werden.

Tendenziell steigen die Rauigkeitswerte innerhalb einer Form der Alterung, z.B. Schnellladung oder 60°C kalendarische Alterung, an (Abb. 43). Dies ist mit zunehmender Alterung zu erwarten. Die verstärkte Rauigkeit durch zyklische Alterung tritt bei den zur Verfügung stehenden gealterten Proben jedoch kaum auf. Vergleicht man die Anstiege der SEI-Dicken mit den Anstiegen der Rauigkeiten über den SoH-Abfall, so wird die SEI bei der kalendarischen Alterung proportional rauer. Für die zyklische Alterung ist es umgekehrt. Dies spricht für ein basales SEI-Wachstum, welches bei der kalendarischen Alterung eine zunehmend rauere basale SEI erzeugt und bei der zyklischen Alterung ein zunehmend flachere SEI.

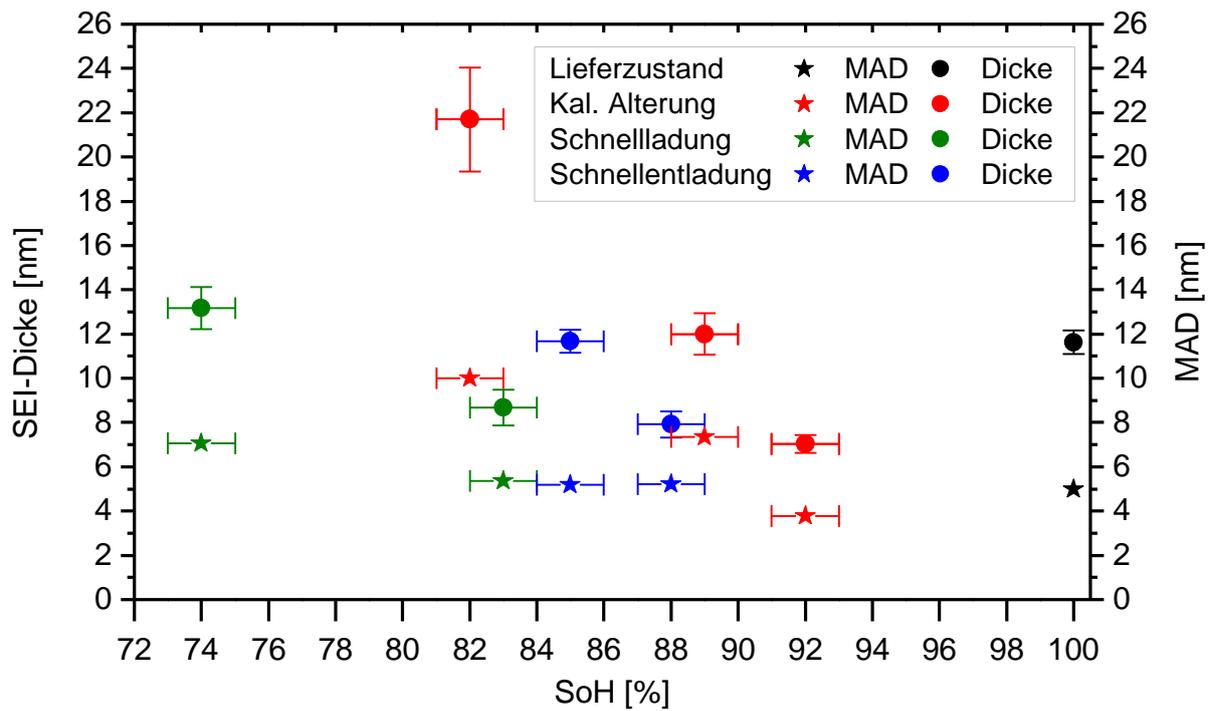


Abb. 43 Verlauf von SEI-Dicke und -Rauigkeit (MAD) mit dem SoH für Proben der zyklischen und kalendarischen Alterung.

Bei Betrachtung der Beziehungen zwischen SEI-Dicken und des Kraftaufwands im FS-SSRM-Modus (Abb. 44) zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zwischen den kalendarisch gealterten Proben und den zyklisch gealterten Proben der Schnellladung und Schnellentladung. Während die zyklisch gealterten Proben bei einem SEI-Dickenwachstum um circa 50% einen Kraftaufwand mit einer Steigerung um circa 50% aufweisen, steigt der Kraftaufwand bei kalendarisch gealterten Proben leicht mit zunehmender SEI-Dicke, bleibt aber innerhalb der Fehlergrenzen auf einem vergleichbaren Niveau. Unabhängig vom unterschiedlich starken Einfluss der zunehmenden Oberfläche, des Querschnitts und der Reibung beziehungsweise Adhäsion der Sonde, welche mit zunehmender Eindringtiefe auftreten sollte, müsste der Kraftaufwand mit zunehmender Dicke steigen. Dies ist bei kalendarisch gealterten Proben nicht der Fall.

Nimmt man zwei SEI-Modelle an, mit gleicher Dicke und Zusammensetzung aber in einem Fall mit den wenig widerstandsfähigen Komponenten ausschließlich in der oberen Schicht, so liegt der Kraftaufwand in diesem Fall, kurz vor dem Sondenkontakt zum Graphit, bei geringeren Kraftwerten. Dies liegt an der Halbkugelform der Sonde. Dringt die AFM-Sonde in die SEI ein, so liegt der Hauptzuwachs an Kontaktfläche zwischen der Sonde und der SEI im oberen SEI-Bereich und somit bei großen Sondenradien.

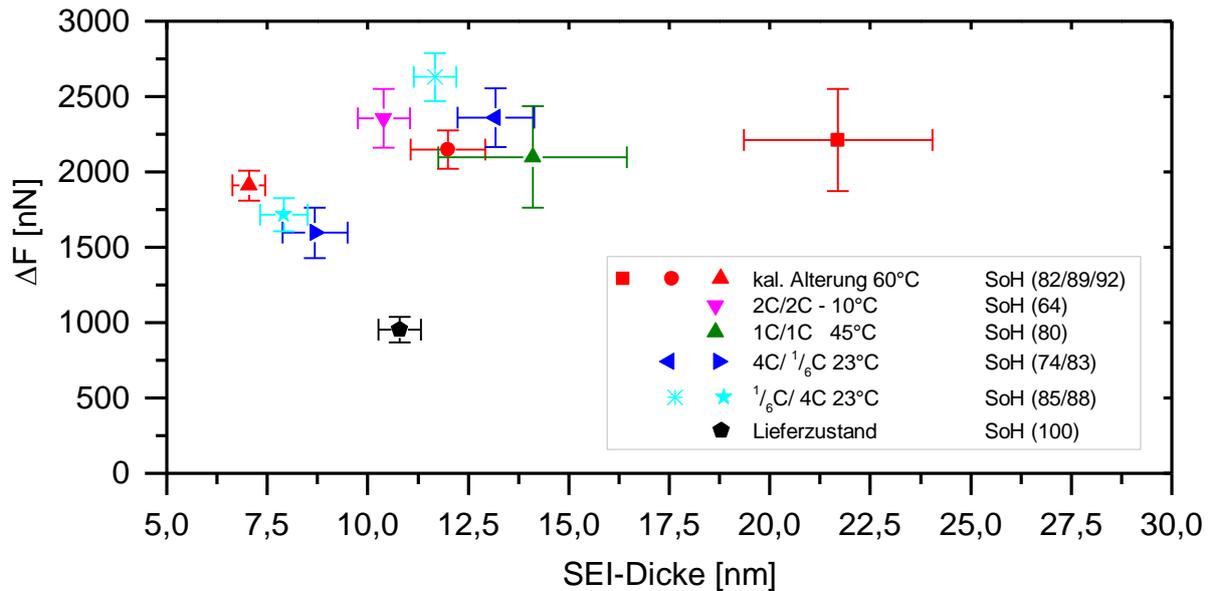


Abb. 44 SEI-Dicken und Kraftaufwand aus FS-SSRM-Messungen für kalendarisch und zyklisch gealterte Proben. Die Fehlerbalken entsprechen dem jeweiligen *ReM*.

Die Ergebnisse der kalendarischen Alterung, mit ihrem geringen Kraftaufwand bei großen SEI-Dicken geben daher einen Hinweis auf einen prinzipiellen Schichtaufbau der SEI bei dieser Form der Alterung an basalen Graphitflächen. Als Erklärung unwahrscheinlich wäre eine Änderung der Gesamtzusammensetzung der SEI. Speziell die anorganischen Komponenten sollten gegenüber dem Temperaturanstieg auf 60°C stabil sein. Weiterhin könnte sich das SEI-Gefüge ändern und schwammartig anwachsen. Dies würde allerdings nicht den Li-Verlust mit zunehmender Alterung erklären und ist daher ein untergeordneter Faktor. Wahrscheinlich bilden sich vornehmlich sehr weiche organische Komponenten mit zunehmender Alterung beziehungsweise kombinieren sich die drei Faktoren. Im Bereich des geringen Kraftaufwands ist auch die Lieferzustandszelle auffällig. Deren SEI bietet nur einen sehr geringen Widerstand und deutet somit auf einen hohen organischen Anteil an SEI-Komponenten.

Absolute Aussagen über die mechanischen Eigenschaften der SEI können nicht getroffen werden, da die Sondenform nicht eindeutig bekannt ist. Die Form gibt entscheidend vor wie der Kraftanstieg mit zunehmender Eindringtiefe verläuft.

3.2.2 Fazit

AFM-Aufnahmen von elektrischen Leitfähigkeiten und Phasenbildern an gealterten Anodenproben belegen die Inhomogenität der SEI auf den basalen Flächen und deuten eine unterschiedliche Zusammensetzung der SEI beim Vergleich der prismatischen und basalen Graphitflächen an. Messungen der SEI-Dicke an Kratern, während und nach Messungen mittels FS-SSRM, zeugen außerdem von einer partiellen Elastizität des SEI-Verbunds.

Die Auswertungen der SEI-Dicke, -Rauigkeit und -Festigkeit bezieht sich auf die basalen Graphitflächen. Im Vergleich der zyklischen und kalendarisch gealterten Zellen weisen die zyklisch gealterten Zellen im Mittel eine geringere SEI-Dicke im Bezug zum SoH auf. Es ist anzunehmen, dass die Ursachen vornehmlich im Einfluss des Platings liegen, sowie in der ausschließlichen Vermessung an Anodenrückseiten und der Konzentration auf die Betrachtung der basalen und nicht der prismatischen Graphitflächen.

Das Wachstum der SEI mit zunehmendem Kapazitätsverlust konnte an zyklischen und kalendarisch gealterten Proben nachgewiesen werden. Dieses Wachstum folgt zwischen 100 – 74% SoH keinem linearen Verlauf. Im Fall der kalendarischen Alterung bei 60°C liegt die Nichtlinearität mindestens im Bereich der frühen Alterung zwischen 100 – 92% SoH, bei den zyklisch gealterten Proben ist dieser Bereich möglicherweise größer. Der Kapazitätsverlust erfolgt in diesem Zeitraum nur nachrangig über die basale SEI. Die Zunahme der Rauigkeit der SEI verläuft ähnlich der SEI-Dicke, steigt allerdings nicht im selben Maße. Die Rauigkeit hat ihren Ursprung womöglich in der Formierungsphase. Das geringe SEI-Wachstum im frühen Alterungsbereich der Proben kann als Ursache auch eine Auflösung oder Umwandlung der SEI-Komponenten aus der Formierungsphase beinhalten.

Wesentliche Unterschiede zwischen kalendarischer und zyklischer Alterung ergeben sich bei den Kraftwerten. Hierbei bleibt der Kraftaufwand bei den kalendarisch gealterten Proben trotz steigender SEI-Dicke tendenziell konstant. Dies bietet einen Hinweis auf ein SEI-Wachstum bei kalendarischer Alterung, welches durch eine weiche Schicht vornehmlich organischer SEI-Komponenten geprägt ist.

Unsicherheiten bei den gezeigten AFM-Messungen ergeben sich vor allem durch die ausschließliche Messung an Anodenrückseiten, eine akkurate Messpunktsetzung auf basalen Graphitflächen sowie durch den Einfluss des Tunnelstroms und der Exfoliation des Graphits aus Messungen im FS-SSRM-Modus. Letzteres gilt insbesondere für zyklisch gealterte Proben. Weiterhin können SEI-Dicken überschätzt werden, wenn der Graphitverbund der Anode dem Druck der Sonde nachgibt. Es zeigten sich keine charakteristischen Verteilungen von SEI-Dicken und Kraftwerten bei Betrachtung aller Datenpunkte einer Probe. Es konnten keine Korrelationen zwischen den Innenwiderständen und betrachteten SEI-Eigenschaften gefunden werden. Die Ergebnisse zur Lieferzustandszelle konnten kaum in Bezug zu den gealterten Zellen gesetzt werden.

3.2.3 TEM an OsO_4 -kontrastierten Proben

Mittels der Analyse von STEM-Abbildungen wurden SEI-Dicken und -Rauigkeiten an Anodenproben der kalendarischen und zyklischen Alterung analysiert. (Tab. 6, Anhang 3) Die Abbildungen aus dem oberen, dem Separator zugewandten Drittel der Anode umfassen die SEI an basalen und prismatischen Graphitflächen.

Eine Probe, welche bei $0^\circ C$ mit $1C/1C$ auf 80% SoH gealtert wurde, konnte nicht in die Analysen mit einfließen. Der obere Teil der Anode war mit kontrastiertem Material nahezu ausgefüllt, wodurch sich kaum Grenzen zwischen SEI und Epoxidharz festlegen ließen. Dies zeigt deutlich, dass tiefe Temperaturen einen lokal inhomogenen Lithium-Verlust innerhalb der Elektrode begünstigen und der Li-Verlust zunehmend auf den oberen Elektrodenabschnitt beschränkt bleibt. Ein ähnlicher Effekt ist bei erhöhten C-Raten zu erwarten.

Tab. 6 Aufgezeigt sind die Alterungsdaten der verwendeten Anodenproben.

Alterung	Kal	Kal	Kal	Zykl	Zykl	Zykl	Zykl	Ref.
T [$^\circ C$]	60	60	60	10	23	45	23	-
Dauer [d]	180	60	30	-	-	-	-	-
C-Rate (Laden/ Entladen)	-	-	-	1 / 1	1 / 1	1 / 1	4 / $\frac{1}{6}$	-
SoH [%]	82 \pm 1	89 \pm 1	92 \pm 1	83 \pm 1	80 \pm 1	83 \pm 1	84 \pm 1	100
R_i [$m\Omega$]	2.3 \pm 0.1	2.0 \pm 0.1	2.0 \pm 0.1	2,0 \pm 0.1	2,0 \pm 0.1	1,9 \pm 0.1	2,0 \pm 0.1	1.7 \pm 0.1
Farbe in Diagrammen								

Für eine umfassende Analyse, zwischen verschiedenen Alterungsformen, müssten daher bei zyklischer Alterung Vermessungen in verschiedenen Tiefen der Elektrode durchgeführt werden. Ebenso ist der Einfluss der zyklischen Alterung eher an den prismatischen Flächen zu erwarten, besonders wenn wie im vorliegenden Fall eine große Lade- und Entladetiefe für die Zyklentests gewählt wird. Für die kalendarische Alterung sollten die basalen Flächen repräsentativ sein.

Die SEI-Dicken an basalen Graphitflächen der zyklischen Alterung weisen im Vergleich zum Lieferzustand nur ein geringes Wachstum auf (Abb. 45). Dies kann an der gestiegenen Alterung durch Li-Plating, Graphit-Degradation und Dekontaktierung liegen. Solch ein Einfluss ist zu erwarten, da die Zellen durch hohe C-Raten oder bei tiefen Temperaturen gealtert wurden und nach Zellöffnung lokales

Li-Plating auf der Anode beobachtet wurde. Weiterhin kann der gestiegene Einfluss der Alterung auf die prismatischen Flächen durch die zyklische Alterung eine Ursache sein. Die SEI-Dicken an prismatischen Flächen sind, bei vergleichbarem SoH, deutlich erhöht. Diese Analysen entstammen einer Temperaturreihe der zyklischen Alterung. Hierbei ist nach Beobachtungen aus den Zellöffnungen zu erwarten, dass bei geringeren Temperaturen der Anteil von Li-Plating an der Gesamtalterung steigt und das SEI-Wachstum am Graphit somit abnimmt. Die Analysen weisen jedoch ähnliche SEI-Dicken an prismatischen Flächen für alle zyklisch gealterten Proben auf. Potentielle Erklärungen liegen überwiegend im lokal inhomogenen Li-Plating, welches einen starken Einfluss je nach Probenauswahl haben kann, im Abbau der SEI in den Elektrolyten oder einem Grenzwert für die Dicke der SEI an prismatischen Flächen, sowie einem hohen Einfluss der Graphit-Degradation und Dekontaktierung.

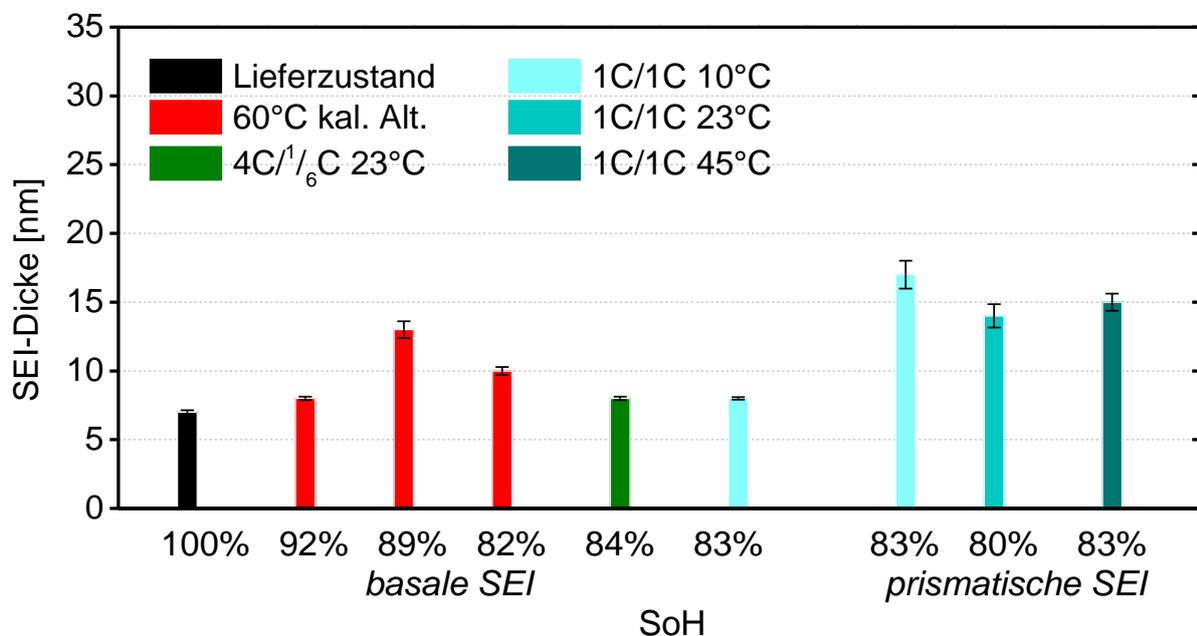


Abb. 45 SEI-Dicken aus Vermessungen von STEM-Abbildungen basaler und prismatischer Graphitflächen von Anodenproben der kalendarischen und zyklischen Alterung. Die Fehlerangaben entsprechen dem *ReM*.

Die basalen SEI-Dicken zu einer SoH-Reihe der 60°C kalendarischen Alterung weisen ein ungleichmäßiges nicht-lineares Wachstum im Verlauf der Alterung auf. Ein Zusammenhang mit dem Innenwiderstand besteht nicht. Proben mit einem SoH von 92% und 82% zeigen ein stetes Wachstum der SEI-Dicke gegenüber dem Lieferzustand. Die Probe mit 89% SoH weist hingegen den höchsten Wert für die basale SEI-Dicke auf. Eine mögliche Ursache bietet die Umwandlung oder Neuordnung der SEI während der Alterung. Die Bedingungen der 60°C-Alterung entfernen die Zelle tendenziell von den in der Formierungsphase angestrebten Gleichgewichtsbedingungen. Während der Anpassungsphase beziehungsweise während des Alterungsversuchs könnte der zunehmende SoH-Verlust durch den Aufbau einer neuen SEI oder den Austausch von SEI-Komponenten zustande

kommen. Diese Vorgänge könnten das zwischenzeitliche Wachstum der SEI-Dicke erhöhen oder verringern. Einen Hinweis auf die mögliche Neubildung der SEI bieten Beobachtungen an STEM-Abbildungen der kontrastierten Proben. Bei der 89% SoH Probe häufen sich basale SEI-Schichten, welche eine Zweiteilung deutlich werden lassen (Abb. 46 D). Würde sich die SEI, unter den einseitigen Alterungsbedingungen des Tests, an der Grenzfläche zwischen SEI und Graphit neu bilden und die alte SEI würde in den Elektrolyten übergehen, so könnte sich die SEI-Dicke bei der 82% SoH-Probe erneut verringert haben. Dies schließt nicht den zunehmenden Verlust von zyklisierbarem Lithium aus, welcher hauptverantwortlich für den Kapazitätsverlust ist. Diese Form der Evolution der SEI-Struktur würde vor allem bei gleichbleibenden Testbedingungen vorkommen, welche weit von den Bedingungen der SEI-Bildung während der Formierung entfernt sind. Die verschiedenen SEI-Strukturen finden sich in beinahe allen Zellen der Messreihe wieder, häufen sich aber bei den jeweiligen SoH-Abschnitten (Abb. 46).

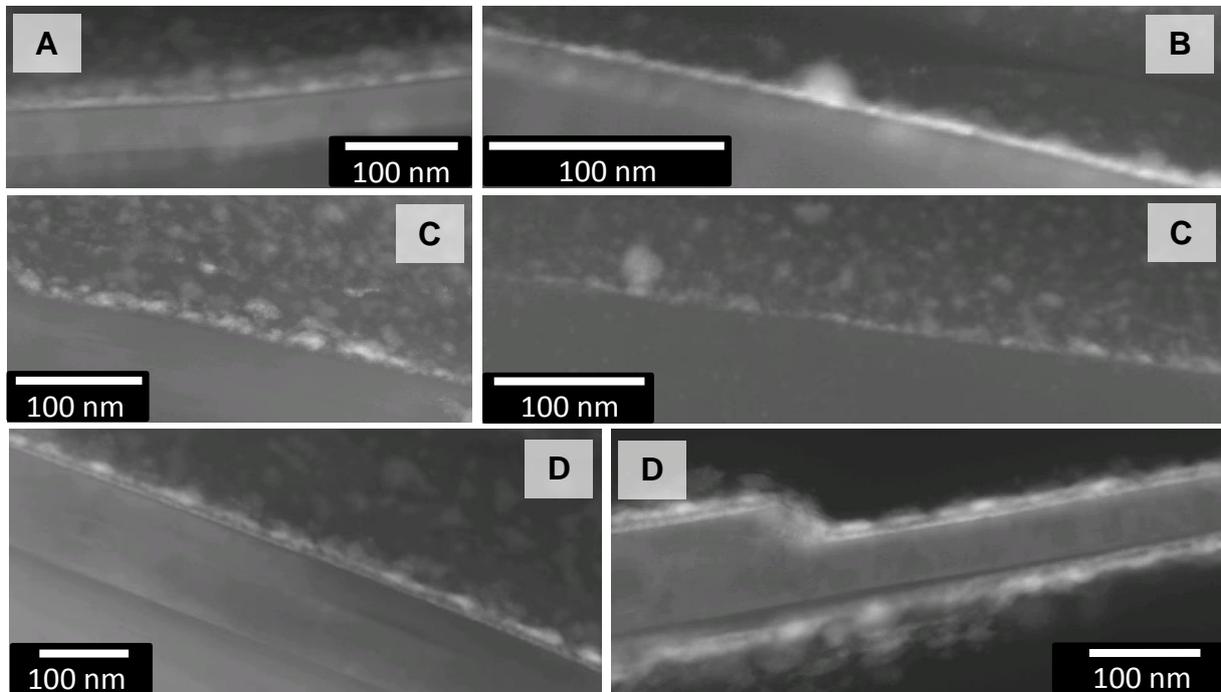


Abb. 46 STEM-DF-Abbildungen zu Beispielen verschiedener Strukturen innerhalb der kontrastierten SEI, aus der Alterungsreihe bei 60°C und dem Lieferzustand. Die abschließende Interpretation der Strukturen ist sehr subjektiv, soll hier jedoch annäherungsweise dargestellt werden. Während die 82% SoH-Probe (A) und die Lieferzustandsprobe (B) tendenziell geschlossene kontrastierte basale SEI-Formationen aufweisen, liegt diese bei der 92% SoH-Probe (C) bereits häufiger flockig und nicht geschlossen vor. Die 89% SoH-Probe (D) weist mehr Abbildungen mit einer Zweiteilung der SEI auf.

Betrachtet man die Verteilung der SEI-Dicken innerhalb der Messwertpopulation (Anhang 4), so zeigen sich kaum Veränderungen in der Form der Verteilung. Deutlich wird jedoch, dass weniger ein

direkter Versatz der Verteilung zu höheren oder geringeren Dicken erfolgt, als vielmehr eine erhöhte Streuung beziehungsweise Verbreiterung der Verteilung. Dies spiegelt sich ebenfalls im *MAD* wieder, welcher zur Quantifizierung der Rauigkeit dient (Abb. 47). Der *MAD* steigt somit tendenziell schneller als die SEI-Dicke.

Die erhöhte SEI-Dicke, bei und durch erhöhte Rauigkeit, stellt einen Teilansatz zur Erklärung dar, wieso bei der Alterung von Li-Ionen-Zellen, SoH, R_i und SEI-Dicke nicht direkt miteinander korrelieren. Eine erhöhte Rauigkeit, durch eine partiell dickere SEI würde den zunehmenden Lithium- und somit SoH-Verlust erklären ohne einen merklichen Einfluss auf den Innenwiderstand der Zelle zu nehmen, da der überwiegende Teil der SEI seine Dicke nicht verändert hat.

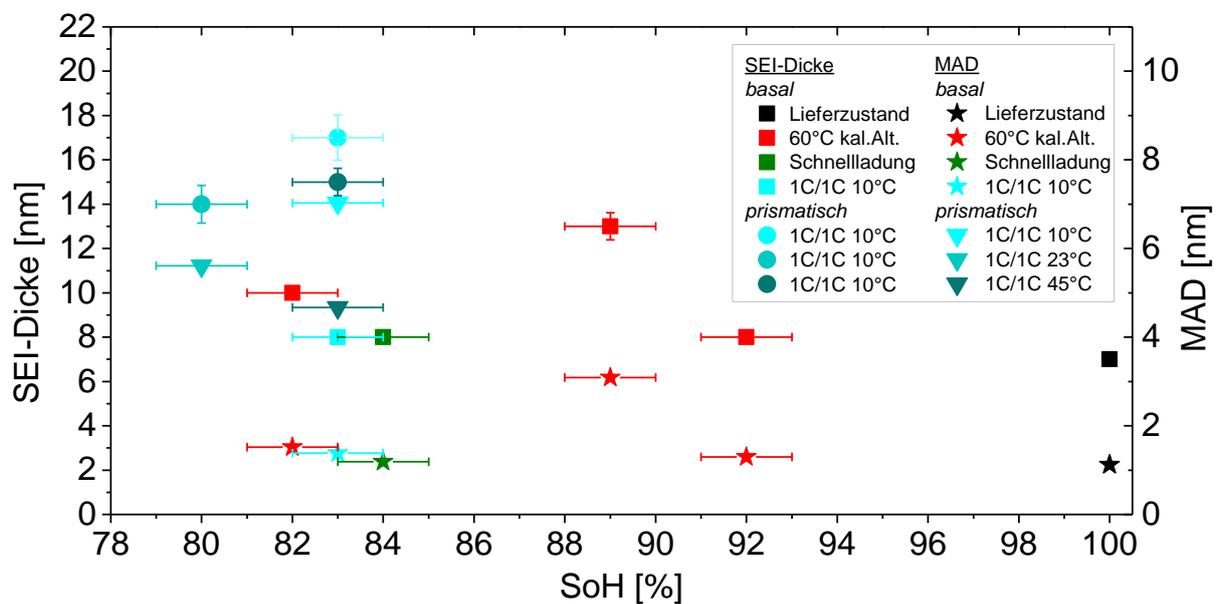


Abb. 47 Verlauf von SEI-Dicke und -Rauigkeit (*MAD*) mit dem SoH für Proben der zyklischen und kalendarischen Alterung.

3.2.4 Fazit zur Quantifizierung der SEI-Morphologie mittels AFM und TEM

Grundlegend ist festzustellen, dass alle Vergleiche erheblich durch die geringe Anzahl der zur Verfügung stehenden Proben beeinflusst sein können. Weiterhin sind beide Methoden indirekte Messverfahren mit eigenen Einschränkungen. AFM-Ergebnisse sind sehr abhängig von der Wahl der Messpunkte, finden nur an der Elektrodenrückseite statt und setzen die SEI-Dicke mit dem Anstieg eines Stroms an der AFM-Spitze fest. Im Gegensatz dazu können die Untersuchungen am TEM an der Elektrodenvorderseite durchgeführt werden, sind aber durch die Probendicke und Schnitteffekte beeinflusst. Die TEM-Proben sind zusätzlich eingebettet in Epoxidharz und die SEI ist durch die

Kontrastierung bereits umgewandelt beziehungsweise verändert. Beide Verfahren unterscheiden sich ebenfalls leicht auf der Skalenebene ihrer Messungen. Bei TEM-Proben liegen die Längen der vermessenen SEI-Bereiche zwischen 45 – 315 nm. Mitunter erhält die SEI auf jeden Nanometer Länge einen Werte für die Dicke, welcher anschließend in den Median-Wert einfließt. Bei AFM hingegen ist die SEI-Dicke durch die AFM-Spitze weniger gut aufgelöst. In einer SEI-Tiefe von 10 nm beträgt der Durchmesser des Querschnitts der aufliegenden AFM-Spitze bei Halbkugelform bereits fast 80 nm. Bei der Berechnung zum *MAD* unterscheiden sich die Methoden kaum, da zur Berechnung jeweils ein (Median-)Wert je Messbereich genutzt wird.

Letztendlich bieten Untersuchungen mittels TEM mehr Möglichkeiten, beispielsweise durch die Auswahl verschiedener Graphitflächen und Elektrodenabschnitte bei höherer Auflösung. Wohingegen bei AFM simultan Kraftwerte aufgezeichnet werden, die Probe chemisch unverändert bleibt, unter Atmosphärendruck gearbeitet werden kann und deutlich weniger Zeit für Messung und Probenpräparation benötigt wird.

Der Vergleich der Ergebnisse erfolgt anhand der basalen SEI-Dicken, mit einem Fokus auf die kalendarische Alterung bei 60°C. Alle gemittelten SEI-Dicken liegen mit circa 7 nm bis 22 nm in derselben Größenordnung. Die Werte liegen damit im Bereich bekannter XPS- und AFM-Untersuchungen, jedoch deutlich unter denen der Elektronenmikroskopie (s. Tab. 1). Dies liegt mitunter am Experimentdesign, an der Größe des Anregungsbereichs, den geringen Kontrastunterschieden sowie Schnitteffekten an den Messpunkten.

Betrachtet man das Wachstum der SEI innerhalb der kalendarischen Alterung, wie es in Modellen basierend auf der Diffusion von Elektronen oder Lösungsmitteln durch die SEI angenommen wird^(21,156,157), so ist ein lineares Wachstum der SEI über den Kapazitätsverlust zu erwarten. Als zentrale Annahmen liegen zugrunde, dass die kalendarische Alterung vornehmlich durch die SEI bestimmt wird, der Kapazitätsverlust auf dem Verlust von freiem Lithium basiert, die elektrische Leitfähigkeit der SEI konstant bleibt und Li-Verlust und SEI-Wachstum direkt proportional sind. Weiterhin betrachten die Modelle nicht die abnehmende Wachstumsrate der SEI-Dicke wie sie auf der gekrümmten Oberfläche eines Partikels vorliegen würde. Aus den Modellansätzen folgt, dass der Kapazitätsverlust wurzelförmig über der Zeit verläuft. Die Alterungsrate nimmt mit der Zeit ab. Der wurzelförmige Verlauf über der Zeit stimmt mit dem Alterungsverhalten der untersuchten Zellen überein. Zusätzlich wird zur Bewertung der vorliegenden Analysen davon ausgegangen, dass die Ergebnisse zur basalen SEI-Dicke bei kalendarischer Alterung repräsentativ für die gesamte SEI der Anode sind.

Weiterhin ist zu beachten, dass der Kapazitätsverlust über eine SoH-Bestimmung läuft, welche durch den Innenwiderstand beeinflusst wird. Somit liefert diese Bestimmung keine direkte Aussage zum Verlust freien Lithiums. Es müssen also der Innenwiderstand der Zelle als auch der

Durchtrittswiderstand der SEI linear steigen. Im Falle der 60°C kalendarischen Alterung nimmt der Innenwiderstand annähernd linear mit dem SoH zu (Tab. 6).

Die Untersuchungen mittels AFM an verschiedentlich gealterten Zellen, zwischen 92% und 74% SoH, lassen auf ein insgesamt nicht-lineares SEI-Wachstum schließen. Zu Beginn der Alterungsphase, nach der Formierung, sinkt die SEI-Dicke im Vergleich zum Lieferzustand bei den drei untersuchten Alterungsformen. Anschließend steigt die SEI-Dicke zunehmend an. Bei 60°C kalendarisch gealterten Zellen geht dieses Wachstum in ein lineares Verhalten über.

TEM-Analysen derselben kalendarischen Alterungsreihe bestätigen ein nicht-lineares Wachstum. Allerdings tritt hier ein zwischenzeitliches Maximum der SEI-Dicke auf (Abb. 48), nicht bei der Formierungsphase, sondern im mittleren SoH-Bereich bei circa 89% SoH. Dieses Maximum wird durch die erhöhten Rohmaterial-Anteile der Probe im C-1s der XPS-Analysen bestätigt (s. Abb. 70).

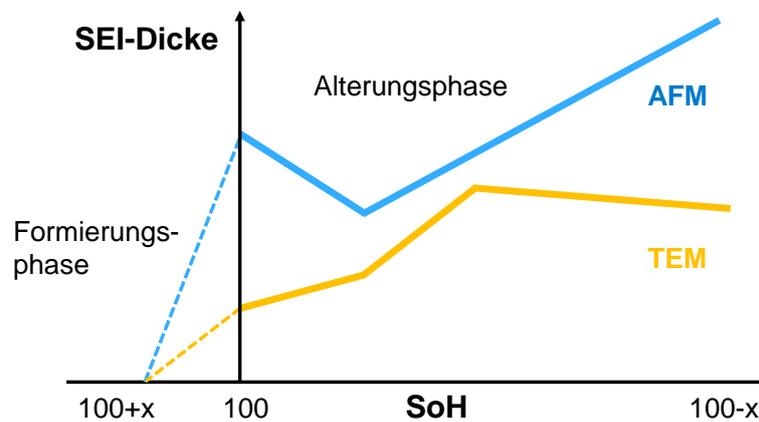


Abb. 48 Schematische Darstellung der Entwicklung der SEI-Dicke nach Untersuchungen mittels AFM und TEM anhand der Ergebnisse zur kalendarischen Alterung bei 60°C.

Beide Analysemethoden stimmen somit nicht überein, weisen aber auf eine zwischenzeitliche Reduzierung der SEI-Dicke hin. In keinem Fall ist die Bestätigung des linearen Zusammenhangs zwischen SoH-Verlust und SEI-Dicke gänzlich gegeben. Ein zentraler Erklärungsansatz liegt in der teilweisen Auf- oder Ablösung der SEI nach der Formierung oder während der Alterung.

Vergleicht man in AFM-Analysen den Anstieg der SEI-Dicken und den Anstieg der Rauigkeiten mit dem SoH-Abfall, so wird die SEI bei der kalendarischen Alterung proportional rauer. Für die zyklische Alterung ist es umgekehrt. Dies spricht für ein basales SEI-Wachstum, welches bei der kalendarischen Alterung eine zunehmend rauere basale SEI erzeugt und bei der zyklischen Alterung ein zunehmend gleichmäßigere SEI. In TEM-Analysen sind die Zusammenhänge nicht so deutlich, jedoch steigt der *MAD* tendenziell schneller bei höheren SEI-Dicken. Dies weist ebenfalls auf ein lokal inhomogenes SEI-Wachstum hin. Dies ist für die Betrachtung des Widerstands der SEI

interessant. Untersuchungen an prismatischen Flächen könnten deutlich machen inwiefern die Morphologie der SEI einen Einfluss auf die Entwicklung des Innenwiderstands hat.

Über die Vergleiche verschiedentlich gealterter Zellen hinweg lässt sich festhalten, dass die Wachstumsrate der SEI fällt, wenn Bedingungen für Li-Plating günstig werden. So zeigen Proben der Schnellladung oder der Tief-Temperatur-Zyklisierung geringe SEI-Dicken und Wachstumsraten, selbst bei tiefen SoH-Werten. Bei TEM-Analysen an einer bei 0°C zyklisierten Probe waren die Untersuchungen durch die Anhäufung von Abbauprodukten im oberen Elektrodendrittel gar nicht erst durchführbar. Einzig die auf dem jeweils gleichen Niveau liegenden prismatischen SEI-Dicken der Temperatur-Reihe zur zyklischen Alterung geben keinen Hinweis auf das eingeschränkte Wachstum. Ein Indiz für den Einfluss prismatischer Flächen bei zyklischer Alterung liegt in der höheren prismatischen SEI-Dicke gegenüber den basalen SEI-Dicken bei einer 1C/1C Zyklisierung von 10°C.

3.3 Quantifizierung der Zusammensetzung der SEI mittels XAS und XPS

3.3.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Es wurden FY- und TEY-Messungen an potentiellen SEI-Referenzsubstanzen und Rückseiten von gealterten Anodenproben durchgeführt. Es handelt sich um zwei Anodenproben die bei 60°C und 95% SoC kalendarisch auf unterschiedliche SoH gealtert wurden. Die dritte Probe ist eine Anodenprobe aus einer Lieferzustandszelle. Es zeigen sich leichte Unterschiede zwischen den drei Anodenproben (Abb. 49). Auffällig ist ebenfalls, dass sich die TEY- und FY-Signale in ihren XANES ähnlich sehen.

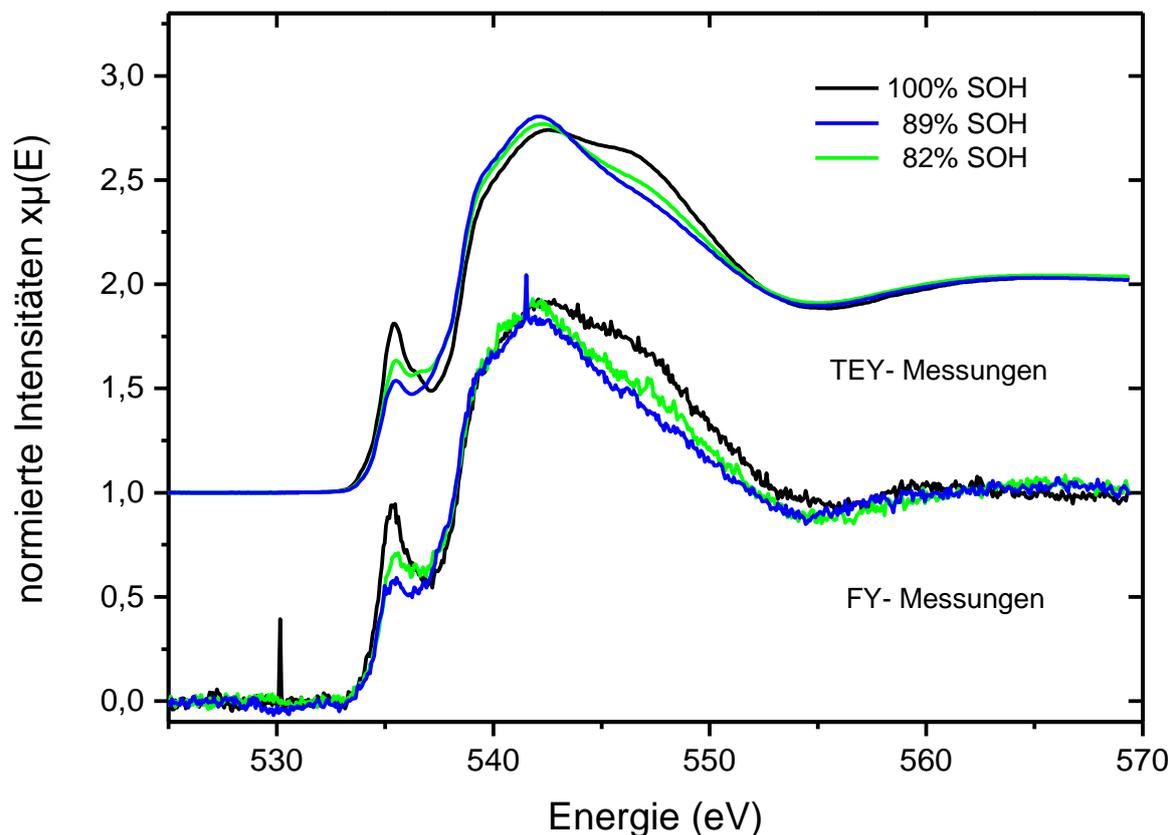


Abb. 49 XANES der Sauerstoff-K-Kante mit normierten Intensitäten der FY- und TEY-Absorptionssignale einer Lieferzustandsprobe und von 60 °C kalendarisch gealterten Anodenproben mit unterschiedlichen SoH.

Bei einigen luftempfindlichen SEI-Standards zeigen sich hingegen deutliche Unterschiede zwischen dem TEY- und FY-Signal (Abb. 50). Dies deutet auf eine Verunreinigung der Probenoberfläche durch

Atmosphärenkontakt beim Transport oder Proben transfer hin. Die Anodenproben wurden getrennt von den Standardproben gelagert, verpackt und transportiert. Nach der Zusammenstellung auf einem einzigen Probenträger kamen alle Materialien zur Messung an die Beamline. Somit könnten auch die Anodenproben zum Zeitpunkt des Atmosphärenkontakts betroffen sein. Allerdings zeigen nur die luftempfindlichsten Standards, die Li-Alkoxide, deutliche Änderungen. Daher ist davon auszugehen, dass der Kontakt mit atmosphärischen Gasen nur in geringem Umfang stattfand. Die deutlichen Unterschiede zwischen FY- und TEY-Signalen ist auch ein Hinweis darauf, dass die FY-Signale zum überwiegenden Teil aus noch unveränderten Referenzsubstanzen kommen. Daher werden FY-Signale auch für die Fits der TEY-Daten verwendet.

Weiterhin ist das FY-Signal mit dem TEY-Signal der trockenen Anode annähernd deckungsgleich (Abb. 50). Dies spricht dafür, dass die Absorption an der Sauerstoff-K-Kante überwiegend durch den *Na-CMC* Binder hervorgerufen wird und nicht durch Adsorbate an der Graphitoberfläche.

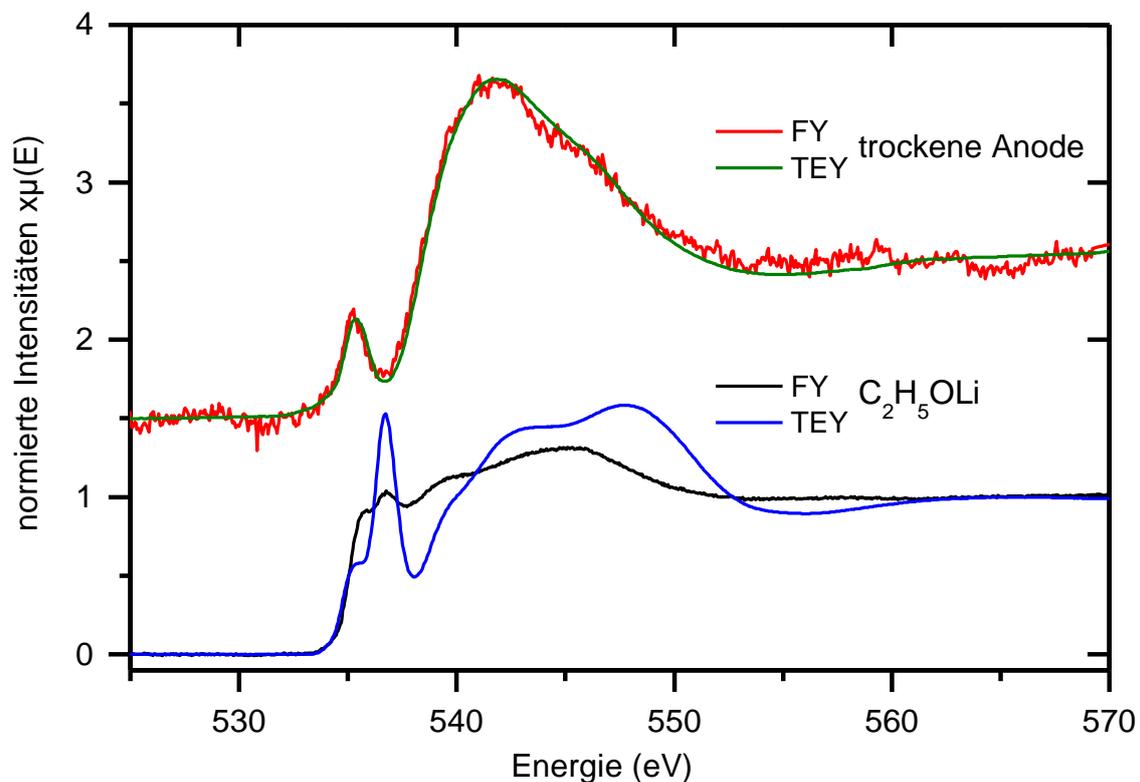


Abb. 50 XANES der Sauerstoff-K-Kante mit normierten Intensitäten der FY- und TEY-Absorptionssignale von der luftempfindlichen Probe des Li-Alkoxid-Standards C_2H_5OLi weisen deutliche Unterschiede auf, wohingegen die luftunempfindliche Probe der trockenen Anode keine Unterschiede aufweist.

Der Binder besteht aus Natrium-Carboxymethylcellulose (*NaCMC*) (Abb. 51). Dieser liegt zu $\leq 5\%$ in der Anode vor. Der Binder in etwas enthält 6 Ether-, 4 Hydroxy- und 2 Natriumcarboxyl-

Gruppen⁽¹⁵⁸⁾. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Signal des Binders somit stellvertretend für weitere SEI-Produkte, welche diese funktionellen Gruppen tragen, steht.

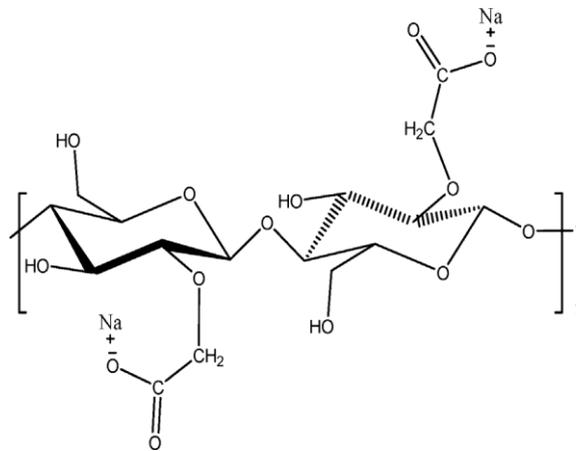


Abb. 51 Skelettformel des Binders Natrium-Carboxymethylcellulose.⁽¹⁵⁸⁾

Allgemein weisen die SEI-Referenzsubstanzen sehr unterschiedliche XANES auf, was vorteilhaft für den Fit ist (Abb. 52).

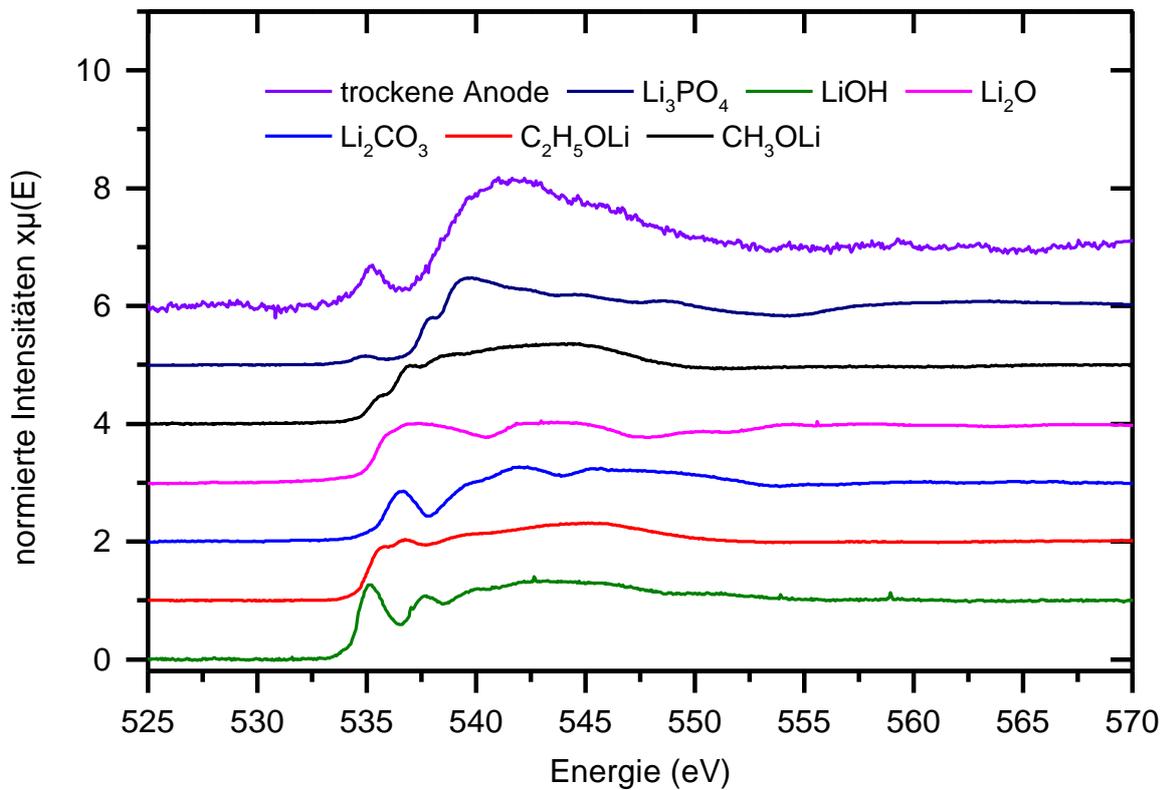


Abb. 52 XANES der Sauerstoff-K-Kante mit normierten Intensitäten der FY-Absorptionssignale der verwendeten SEI-Referenzmaterialien.

Beim Fit der XANES der drei FY-Messungen gibt es nur zur Lieferzustandszelle erhebliche Abweichungen (Abb. 53).

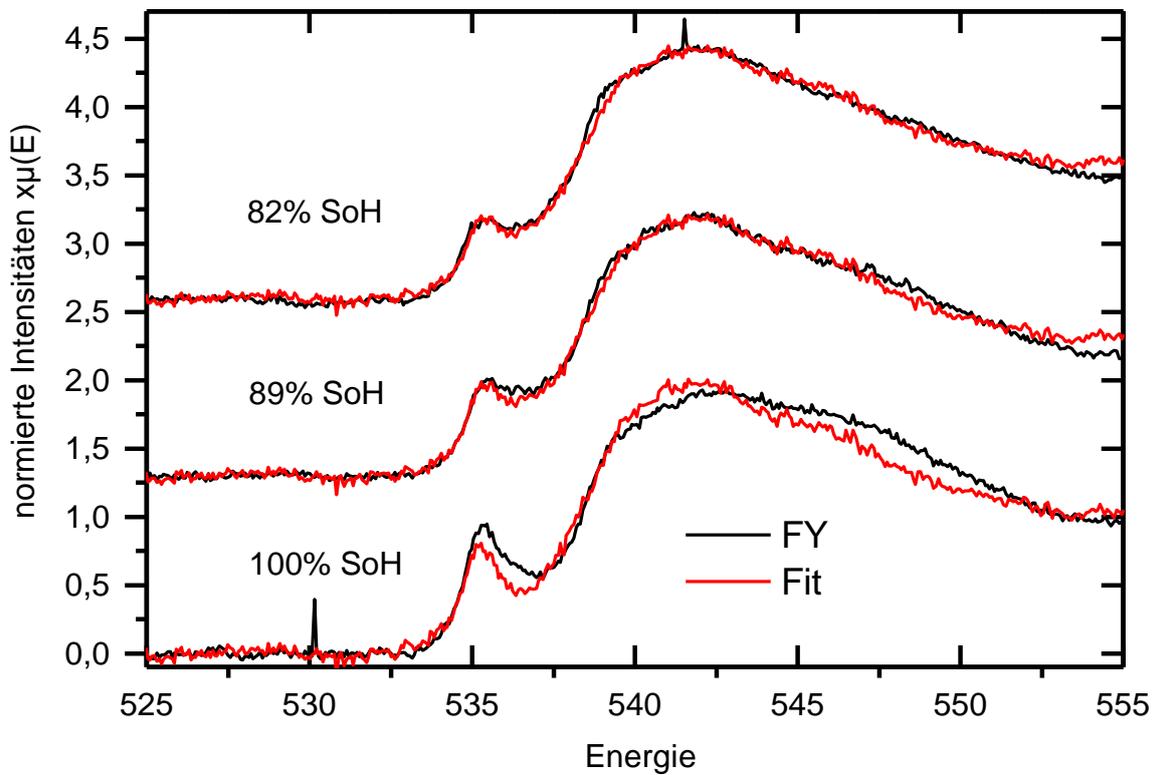


Abb. 53 XANES der Sauerstoff K-Kante mit normierten Intensitäten der FY-Absorptionssignale der gealterten Anodenproben und der Lieferzustandsprobe, sowie die Fits durch die Linearkombination der SEI-Standardmaterialien (s. Tab. 3).

Die Variation der Zusammensetzung über die Alterung (Tab. 7) kann nur Trends aufzeigen aber keine exakten Zusammensetzungen, da die Chemie des Binders nicht genau bekannt ist, die Auswahl an SEI-Referenzsubstanzen begrenzt ist und der Fit der Lieferzustandsprobe nicht zufriedenstellend ist.

Tab. 7 SEI-Zusammensetzung [Mol-%] durch Fit der FY-Messungen und die dazugehörige Fit-Statistik.

Probe	CH ₃ OLi	C ₂ H ₅ OLi	Li ₂ CO ₃	LiOH	Li ₂ O	Li ₃ PO ₄	trockene An.	R-Faktor	χ ²
100% SoH	3	47	8	30	0	0	12	0,027	2,6
89% SoH	12	61	9	5	0	4	9	0,008	0,7
82% SoH	22	46	2	2	7	13	8	0,006	0,6

Die Zusammensetzung weist bei längerer Hochtemperaturalterung einen Anstieg der Werte für CH_3OLi und Li_3PO_4 auf. Die Werte für $LiOH$ und die Sauerstoffe des Binders sinken dagegen. Die Werte für C_2H_5OLi und Li_2CO_3 stagnieren oder weisen einen zwischenzeitlichen Anstieg auf. Der Gehalt an Li_2O ist gering. Allgemein sind die Gehalte der Li-Alkoxide oder von $LiOH$ hoch.

Die Fits der XANES der drei TEY-Messungen weisen, wie auch bei den FY-Messungen, Probleme mit dem Fit der Lieferzustandszelle auf (Abb. 54).

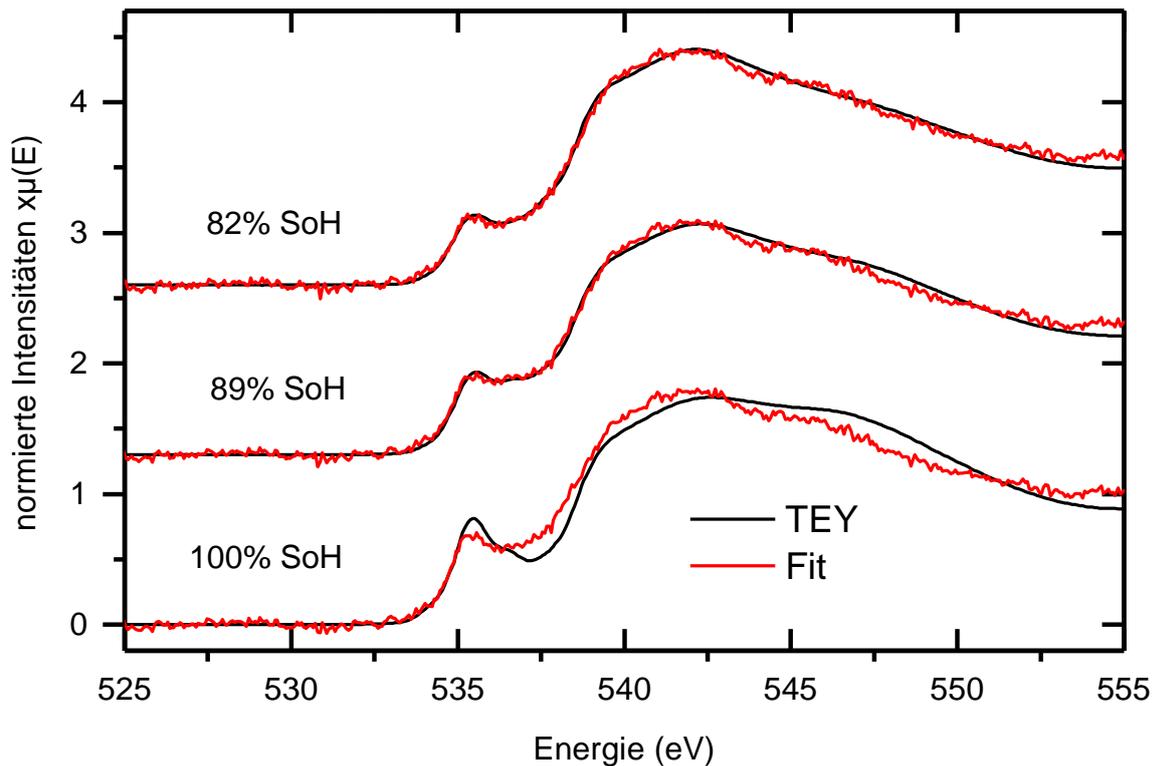


Abb. 54 XANES der Sauerstoff K-Kante mit normierten Intensitäten der TEY-Absorptionssignale der gealterten Anodenproben und der Lieferzustandsprobe, sowie die Fits durch die Linearkombination der SEI-Standardmaterialien.

Die Variation der Zusammensetzung über die Alterung (Tab. 8) besitzt Ähnlichkeiten mit der Zusammensetzung aus den FY-Fits.

Tab. 8 SEI-Zusammensetzung [Mol%] durch Fit der TEY-Messungen und die dazugehörige Fit-Statistik.

Probe	CH ₃ OLi	C ₂ H ₅ OLi	Li ₂ CO ₃	LiOH	Li ₂ O	Li ₃ PO ₄	trockene An.	R-Faktor	χ ²
100% SoH	0	91	0	0	0	0	9	0,037	5,0
89% SoH	0	71	17	0	0	0	11	0,008	0,9
82% SoH	24	46	9	0	0	8	12	0,006	0,7

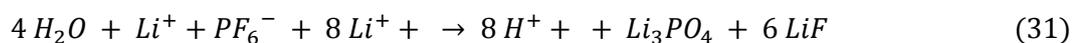
Die Zusammensetzung weist erneut einen Anstieg der Werte für CH₃OLi und Li₃PO₄ auf, sowie einen zwischenzeitlichen Anstieg bei Li₂CO₃ und geringe Gehalte von Li₂O. Die Gehalte an C₂H₅OLi sinken hingegen mit der Alterungsdauer. LiOH ist nicht mehr enthalten.

3.3.2 Fazit

Die Durchführbarkeit von Messungen und Tiefenanalysen an der SEI mittels LCF von soft-XAS FY- und TEY-Messungen wurde aufgezeigt. Eine ähnliche Herangehensweise zur Tiefenanalyse der SEI mittels Synchrotronstrahlung wurde durch Andersson *et al.* bereits erbracht⁽³¹⁾. Dabei wurden XP-Spektren bei verschiedenen Röntgenenergien aufgenommen, wodurch sich die kinetische Energie der Photoelektronen und somit deren Austrittstiefe ändert. Der Vorteil solcher Tiefenanalysen liegt vor allem in der Vermeidung von Sputter-Schäden.

Ein Nachteil der Messungen liegt in der ungenügenden Abschirmung der Referenzsubstanzen zu atmosphärischen Gasen. Nachteile für die Analysen bestehen durch die begrenzte Anzahl an Referenzsubstanzen und der nur annäherungsweise bekannten Zusammensetzung des Binders. Die Fits der Lieferzustandsprobe weisen bereits eine schlechte Anpassung auf (s. Tab. 7/Tab. 8).

Die Auswertung von Gehalten potentieller SEI-Komponenten weist vernachlässigbare Gehalte an Li₂O auf. Dieses Ergebnis deckt sich mit XPS-Analysen an gealterten Graphitanoden (s. Kap. 3.3.3.3.2). Der Ursprung von Li₂O ist noch nicht gänzlich geklärt. Einerseits zeigt sich bei Sputterexperimenten eine Zersetzung von Li₂CO₃ zu Li₂O⁽⁵⁰⁾, andererseits ist dies nicht bei XPS-Sputter-Tiefenprofilen an karbonatischen Verbindungen in der SPI auf der Kathode beobachtet worden⁽¹¹⁵⁾. Die Gehalte an Li₃PO₄ nehmen mit der Alterung zu. Li₃PO₄ wurde schon als SEI-Produkt durch eine Abbaureaktion des Leitsalzes prognostiziert (Formel (31))⁽¹⁵⁹⁾.



Es ist außerdem denkbar, dass Li_3PO_4 eine ähnliche XANES besitzt wie $LiPOF_4$, $R_xPF_yO_z$ oder in der SEI eingeschlossenes POF_3 , welche potentielle Abbauprodukte des Leitsalzes sind und bei hohen Temperaturen von $60^\circ C$ zunehmen.^{(34,159)(160)(152)}

Die Ähnlichkeit der FY- und TEY-Spektren lässt vermuten, dass es sich bei der gewaschenen SEI der Hochtemperaturalterung nicht um ein reines Schichtsystem handelt. Dies gilt unter der Annahme, dass die Informationstiefe der TEY-Signale mit $\approx 4\text{ nm}$ deutlich geringer ist als die Dicke der SEI. Aus den quantitativen Analysen deutet sich jedoch ein Schichtaufbau an. Im Lieferzustand kommen Li-Alkoxide verstärkt an der Oberfläche und $LiOH$ zunehmend in der Tiefe vor. Mit zunehmender kalendarischer $60^\circ C$ Alterung nimmt dieser Schichtaufbau allerdings ab.

Während das Binder-Signal relativ konstant auftritt, nimmt der Anteil an Li_2CO_3 bei 89% SoH zwischenzeitlich zu. Die Gehalte an Li-Alkoxiden dominieren und lassen auf diese als einen zentralen SEI-Bestandteil schließen. Dies spricht auch gegen einen Atmosphärenkontakt der Anodenproben, welcher bei verschiedenen Referenzmaterialien beobachtet wurde.

3.3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die verwendeten Röntgenphotoelektronenspektrometer (Anhang 1) sind gekoppelt mit einer Argon-Quelle. Für die Analyse der SEI wird von der Probe abwechselnd ein Spektrum aufgenommen und mittels Argon-Teilchen weiter abgetragen um in tiefere Bereiche vorzudringen. Die Spektren wurden einerseits in sogenannten *survey*- oder *snap-shot* Modi (Su) vermessen, welche mit geringer Messdauer und Auflösung verbunden sind. Alternativ konnten im sogenannten *multiplex*- oder *scan*-Modus hochaufgelöste Spektren aufgenommen werden. Bis auf eine Anodenprobe stammen alle Proben aus dem Zentrum des mittleren Wickelbereichs gewählt.

3.3.3.1 Sputter-Verfahren

Es wurden zwei unterschiedliche Sputter-Verfahren zur Abtragung der SEI verwendet. Die Abtragung am ersten Spektrometer (XPS1) wurde mittels Mono-Argon-Ionen (MAr) vorgenommen. Am zweiten Spektrometer (XPS2) wurde der Vortrieb wahlweise durch eine Quelle von Argon-Atom-Clustern (CAr) oder Mono-Argon-Ionen vorgenommen. Die Abtragung der anorganischen SEI wird mit der MAr gewährleistet, allerdings besteht die Möglichkeit einer Probenschädigung durch die energiereiche Bestrahlung⁽¹⁶¹⁾⁽⁵⁰⁾⁽¹¹¹⁾ bei Beschleunigungsspannungen von $0,5 - 4\text{ keV}$ (Anhang 1). Zur weiteren Analyse am XPS2 wurde erst die CAr und anschließend die MAr genutzt. Die CAr wird speziell bei organischen Materialien verwendet um diese schonender abzutragen.

3.3.3.2 Elementtiefenprofile

Zur Kontrolle der Inhomogenität auf den Anoden wurden Proben aus einer Zelle der kalendarischen Alterung entnommen. Die Sputter-Tiefenprofile per MAR/Su wurden auf der Elektrodenvorderseite vermessen (Tab. 9/ Abb. 55). Hierbei wurden 4 Messungen an verschiedenen Orten auf der Anode mit einer Alterung bei 50% SoC durchgeführt. Die Messpunkte lagen circa 1 cm auseinander.

Tab. 9 Proben aus der SoC (*state of charge*)-Alterungsreihe.

Lagerzeit [d]	Temperatur [°C]	SoC [%]	SoH [%]	R_i [mΩ]
180	60	50	87	2,1
		70	86	2,2
		95	82	2,3

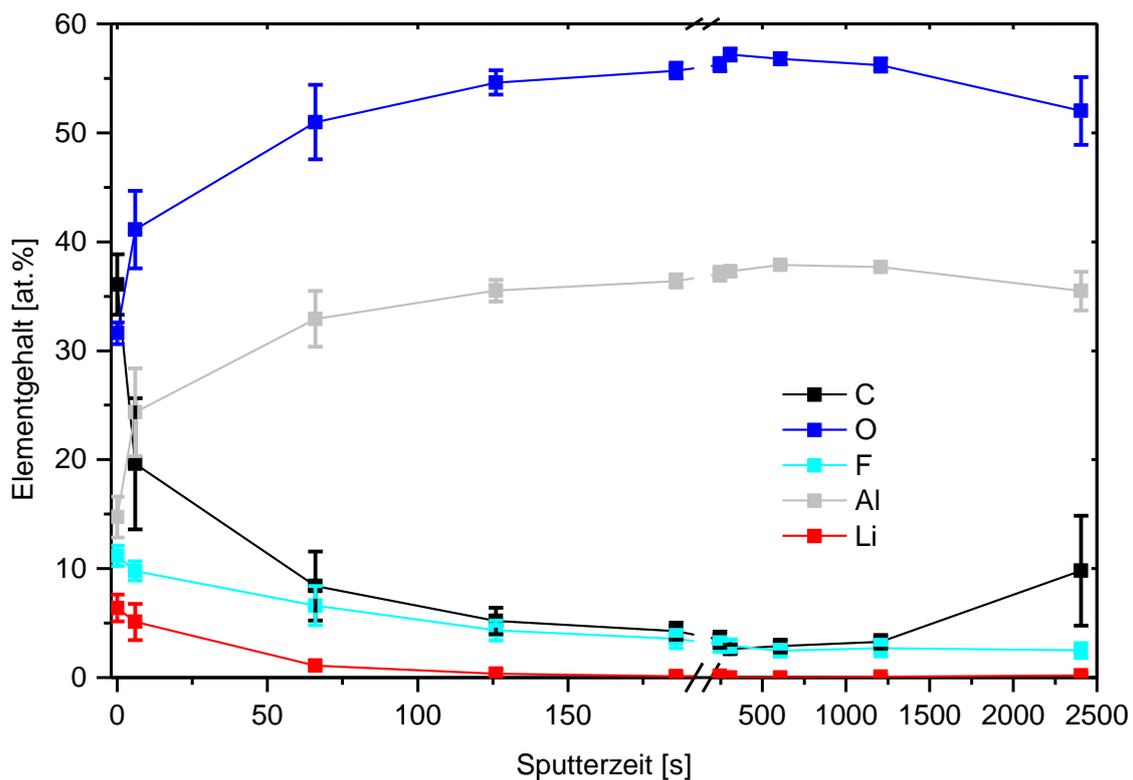


Abb. 55 Mittelwerte der Elementgehalte aus XPS-Sputter-Tiefenprofilen an Anodenproben der 50% SoC Alterung bei 60°C mittels Mar-Su an 4 verschiedenen Messstellen.

Die einfachen Standardabweichungen der Mittelwerte $\sigma_{\bar{x}}$ sind am höchsten zu Beginn und zum Ende der Messung. Mit bis zu 10 at. % ist die $\sigma_{\bar{x}}$ gegen Messende erhöht durch das zunehmende Umgraben

der Probenoberfläche durch das MAR. Zu Beginn deutet die $\sigma_{\bar{x}}$ mit bis zu 6 at.% auf Änderungen eines durch die Probenalterung beeinflussten Bereiches hin. Bei diesen Schwankungen der Messwerte ergeben sich teilweise prozentuale Standardabweichungen von 8 – 35% in den ersten 4 Sputter-Schritten. Somit werden verschiedene Proben nur in deren Trends und starken Schwankungen in den Elementgehalten unterscheidbar. Eine Bewertung von Elementgehalten unter 10 at.% wird aufgrund der hohen prozentualen Schwankungen nicht vorgenommen.

Zur gezielten Einschätzung der Elementtiefenprofile wurden Messungen an unterschiedlich gealterten Zellen durchgeführt (s. Tab. 9). Die Proben zeigen keine Charakteristika in den Elementtiefenprofilen die auf eine spezielle Alterung bei unterschiedlichen SoC hindeuten (Abb. 56).

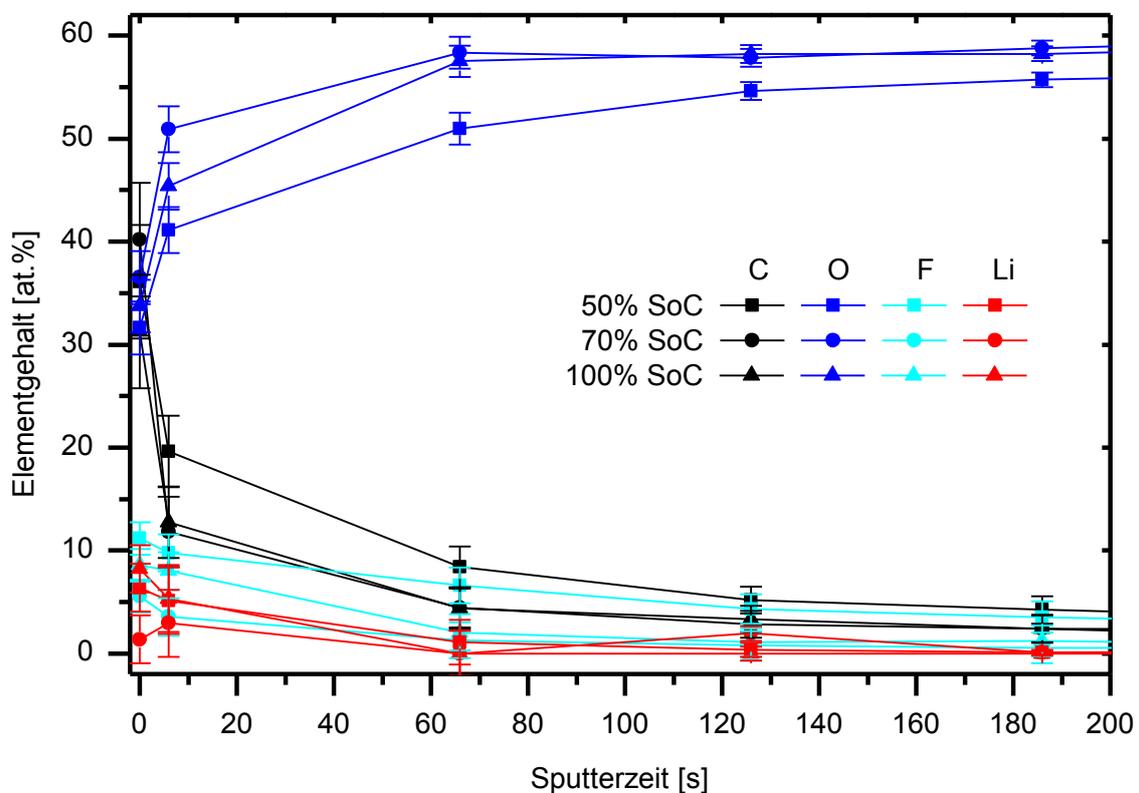


Abb. 56 Elementgehalte aus XPS-Sputter-Tiefenprofilen an Anodenproben aus der Hochtemperaturalterung bei unterschiedlichen SoC mittels MAR-Su. Die gezeigten Fehlerbalken entsprechen den $\sigma_{\bar{x}}$ aus den Messungen in (s. Abb. 55).

Somit können Proben, die nur geringe Alterungsunterschiede aufweisen, nicht durch Einzelmessungen von Elementtiefenprofilen an der Anodenvorderseite charakterisiert werden. Die Änderungen im Elementverlauf liegen vielmehr im Bereich der Schwankungen durch unterschiedliche Messpunkte. Die Unterscheidung der Alterung mittels Trends aus Elementtiefenprofilen bei Messungen an der Anodenrückseite oder durch starke Alterungseinflüsse wie Li-Plating, welches mitunter durch die Al_2O_3 -Schicht gedungen sein kann, ist allerdings nicht auszuschließen.

Da die Elementtiefenprofile in der quantitativen und qualitativen Charakterisierung der SEI limitiert sind, wird der Fokus vermehrt auf die Peak-Profile der SEI-Elemente gelegt. Selbst wenn die Elementgehalte mit der Tiefe nicht charakteristisch sind, können es die jeweiligen SEI-Spezies sein. Weiterhin wird ein Großteil der Veränderungen in den Elementgehalten in den ersten 60 s des Sputter-Verfahrens durchlaufen. Daher wurde in nachfolgenden Untersuchungen Wert auf kleinere Sputter-Schritte zu Beginn des Verfahrens gelegt.

3.3.3.3 Peak-Komponenten

3.3.3.3.1 Allgemeine Informationen

Es wurden Proben der zyklischen und kalendarischen Alterung analysiert (Tab. 10).

Tab. 10 Aufführung aller per XPS vermessenen Proben, mit deren Alterungsparametern und einem Index zur Kennzeichnung.

Typ	Alterung	SoH	Ri	SoC	C-Rate	T	Index
Rückseite, Wickelmitte	Formierung	100	1,8	-	-	-	1
Rückseite, Wickelmitte	Kalendarisch	92	2,0	95	-	60	2
Rückseite, Wickelmitte	Kalendarisch	89	2,0	95	-	60	3
Rückseite, Wickelmitte	Kalendarisch	82	2,3	95	-	60	4
Rückseite, Wickelmitte	Kalendarisch	86	2,2	70	-	60	5
Rückseite, Wickelmitte	Kalendarisch	87	2,1	50	-	60	6
Rückseite, Wickelmitte	Kalendarisch	95	1,8	95	-	RT	7
Rückseite, Wickelmitte	Zyklisch	74	2,1	0-100	4C ¹ / ₆ C	23	8
Rückseite, Wickelmitte	Zyklisch	84	1,9	0-100	4C ¹ / ₆ C	23	9
Rückseite, Wickelmitte	Zyklisch	85	1,9	0-100	¹ / ₆ C/4C	23	10
Rückseite, Wickelanfang	Zyklisch	80	2,1	0-100	1C/1C	45	11-1
Rückseite, Wickelmitte	Zyklisch	80	2,1	0-100	1C/1C	45	11-2
Rückseite, Wickelmitte	Zyklisch	80	2,1	0-100	1C/1C	45	11-3
Ableiter, Wickelmitte	Kalendarisch	82	2,3	95	-	60	4-A
Ableiter, Wickelmitte	Zyklisch	84	1,9	0-100	4C ¹ / ₆ C	23	9-A

Innerhalb der Auswertung wird ein Fokus auf die Anteile der SEI-Komponenten an den Elementen vor und zu Beginn des Sputter-Prozesses gelegt. Bei einer Angabe von 10 at. % $LiPF_6$ in $F-1s$ stünde dies für 10% der Fluor-Atome, welche sich in der Verbindung $LiPF_6$ befinden, unabhängig von dem Gesamtfluorgehalt der Probe beim jeweiligen Sputter-Schritt. Diese Form der Auswertung lässt Informationen zur absoluten Tiefenverteilung von Komponenten in der SEI vermissen, ist aber robuster gegenüber Schwankungen in den Tiefenverteilungen der Elemente durch Probeninhomogenitäten (s. Kap. 3.3.3.2) sowie gegenüber der Quantifizierung der Gesamtzusammensetzung. Der Fokus in der Auswertung auf den ersten Messwerten zu Beginn des Sputter-Prozesses basiert weiterhin auf dem Wissen zu Schädigungen durch Sputter-Prozesse an potentiellen SEI-Verbindungen^(30,90), als auch auf Hinweisen zu Probenschädigungen aus den vorliegenden Messungen. Geringe Anteile von Komponenten werden tendenziell vernachlässigt, da ihre Gehalte verschiedentlich von der Energiereferenzierung des Spektrums, vom Fit-Modell, den Freiheitsgraden von Komponenten im Fit-Modell, vom Untergrund oder dem Rohmaterial-Peak beeinflusst sind.

Der $Na-2s$ -Peak des Binders zeigt sich nicht bei allen Proben im gleichen Maße. Die Ableiterproben weisen diesen Peak nicht auf. Bei der Lieferzustandsprobe und allen $60^\circ C$ kalendarisch gealterten Proben ist das Signal schon vor dem Sputter-Prozess deutlich erkennbar. Alle weiteren kalendarisch und zyklisch gealterten Proben wiesen das $Na-2s$ Signal erst nach den ersten Sputter-Zyklen auf. Die Bindungsenergien von $Na-2s$ für die $60^\circ C$ kalendarisch gealterten Proben, mit $64,03 eV$ ($\sigma_s = 0,09 eV$), unterscheiden sich jedoch nicht signifikant von denen der restlichen Proben, mit $64,00 eV$ ($\sigma_s = 0,11 eV$). Dies deutet auf eine Belegung des Binders, außerhalb der kalendarischen $60^\circ C$ Alterung, hin oder auf eine Alterung, welche nicht die $-COONa$ Gruppe beeinflusst. Sputter-Schäden am Bindermaterial konnten auf der Rohelektrode, bei der Verwendung beider Sputter-Quellen des XPS2 (Anhang 1), nicht festgestellt werden.

Auffälligkeiten im Untergrund des Spektrums bestehen beim $Li-1s$ und $F-1s$ Signal. Der Untergrund aller Proben ist bei höheren Bindungsenergien von $Li-1s$, vor Beginn des Sputter-Prozesses, leicht gegenüber dem Untergrund bei niedrigen Energien verringert. Diese Auffälligkeit ließe sich mit dem Einfluss von $Mn-3p$ oder einer Verunreinigung durch $Fe-3p$ erklären. Weiterhin sind ähnlich hohe Untergrundbereiche vor und nach dem $F-1s$ Signal auffällig, allerdings käme hierfür keine Verunreinigung durch eines der bekannten Elemente in Li-Ionen-Zellen in Frage.

3.3.3.3.2 Sauerstoff 1s

Die Sauerstoff-Gehalte der gealterten Probe verlaufen mit der Sputter-Tiefe vergleichsweise einheitlich und sind gegenüber dem Lieferzustand kaum erhöht (Abb. 57).

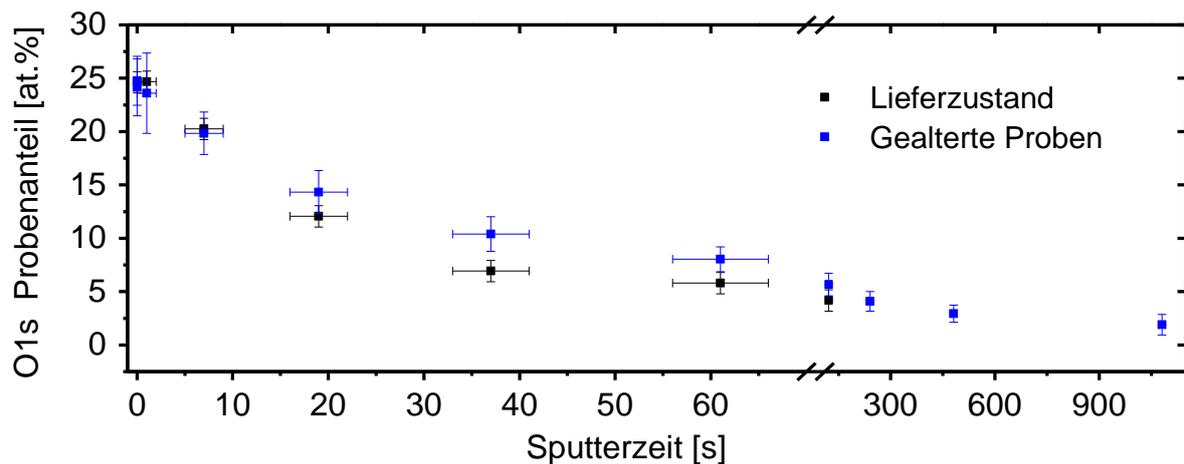


Abb. 57 Mittlere O -1s-Gehalte aus XPS-Sputter-Tiefenprofilen aller gealterten Anoden, mit σ_x als Fehlerangabe, und einer Lieferzustandsprobe, mit einer Fehlerangabe entsprechend der Messgenauigkeit des XPS.

Die quantitative Auswertung der Komponenten des O -1s-Peaks konnte nicht verlässlich durchgeführt werden. Der O -1s-Peak besitzt eine einheitliche Form und wird nach dem Sputter-Beginn mit einer FWHM von ca. 2,5 eV relativ schmal. Bei einer Vielzahl von potentiellen SEI-Komponenten mit ähnlichen Bindungsenergien (Anhang 8/9), bei unbekanntem FWHMs und ohne ein umfassendes Repertoire an SEI-Standards kann das O -1s-Signal nicht verlässlich gefittet werden.

Eine weitere Fit-Möglichkeit besteht in der Zusammenfassung von Stoffklassen oder Verbindungstypen zu einer Gruppe als eine Fit-Komponente. Diese Komponenten-Gruppen wie $C-O$ oder $C=O$ werden in verschiedenen Publikationen^(3,36,162,163) genutzt um O -1s Peaks zu fitten. Diese Herangehensweise baut sowohl auf eine SEI, welche aus hinreichend wenigen Verbindungen besteht, um solche Vereinfachungen des Fits zu tragen, als auch auf einen genügend kleinen Bereich für potentielle BEs einer bestimmten Gruppe von Verbindungen. Diese Vereinfachung in eine Komponenten-Gruppe wie $C-O$ welche Bindungstypen wie $-R-O-R-$, $-O-C-O-$, $R-OH$, $COOR$, $COOLi$ beinhalten kann, steht für allerdings für einen weiten Bereich von verschiedenen BEs (Anhang 8/9) und wäre zu grob gefasst. Betrachtet man die Gruppe der Ether und Carbonate wird deutlich, dass solch eine Simplifizierung für eine unbekannte Elektrolytzusammensetzung kein Ansatzpunkt zur Auswertung sein kann. Messungen von Ether-Gruppen wie $C-O-C$ und $O-C-O$ in verschiedenen Polymeren, mit Bindungsenergie von 532,47 – 532,83 eV und 532,94 – 533,51 eV⁽¹⁶⁴⁾, zeigen auf wie stark diese durch Unterschiede in der Molekülstruktur beeinflusst sein können. Bedenkt man allein die Nutzung eines Binders wie $Na-CMC$ so erhält man strukturell fünf verschiedene Positionen für Sauerstoff (s. Abb. 51). Die Referenzmessung an einem Stück Rohelektrode ergab für $Na-CMC$ somit einen Doppel-Peak bei 532,25 eV und 533,55 eV mit den FWHMs von 1,7 und 1,92 eV. Auch eine

Carbonat-Gruppe müsste potentiell mehrere Komponenten abdecken. Diese können Sauerstoffe mit unterschiedlichsten Bindungsenergien und Halbwertsbreiten beinhalten. Bei Li_2CO_3 könnte für alle Sauerstoffe eine Bindungsenergie von $531,8\text{ eV}$ angenommen werden⁽¹⁶⁵⁾. Li-Alkyl-Carbonate könnten zusätzlich für die $C-O-CH_x$ Gruppe eine Komponente bei $533,3\text{ eV}$ beinhalten⁽¹⁶⁵⁾. Bei Alkyl-Carbonaten in Polymeren, ähnlich denen durch die Polymerisierung von Lösungsmitteln wie EC, könnten für die Bindungsanteile von $C=O$ $532,4\text{ eV}$ und für $C-O-CH_x$ $533,9\text{ eV}$ angenommen werden⁽¹⁶⁴⁾. Solche Spannen von möglichen Bindungsenergien können in einem Fit an $O-1s$ kaum dargestellt werden (Abb. 58).

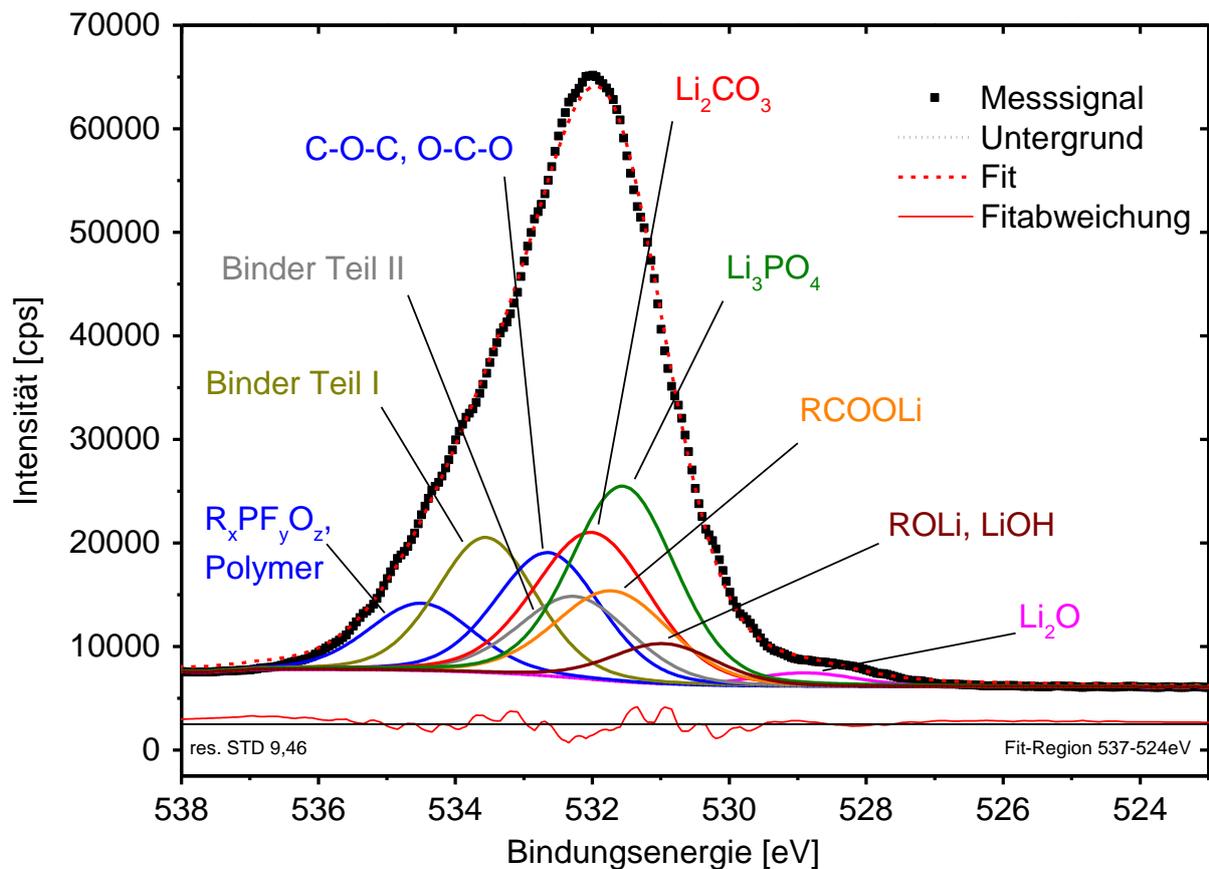


Abb. 58 Exemplarischer Fit-Versuch am $O-1s$ XPS-Signal einer bei $23^\circ C$ kalendarisch gealterten Probe mit 95% SoH. Die Komponentenwahl orientiert sich an Messungen des Rohmaterials sowie an Literaturwerten (Anhang 8).

Neben den Veröffentlichungen unter Niehoff^(28,50) wurde nur die Veröffentlichung von Winkler aus 2016⁽¹⁶³⁾ zur systematischen quantitativen SEI-Analyse mittels XPS gefunden, welche in der Lage war auf transparente Art und Weise nachvollziehbare Ergebnisse an mehreren Proben aufzuzeigen, wobei die Ergebnisse zwischen verschiedenen Elementen teilweise erfolgreiche Übereinstimmungen ergaben. Die Arbeit von Winkler beinhaltet dabei bereits die Abbildung verschiedener funktioneller

Gruppen in $O-1s$ und $C-1s$. In seiner Arbeit wurden für $O-1s$ zusammenfassende Komponentengruppen genutzt. Das Modell konnte jedoch an den vorliegenden Messungen nicht erfolgreich zur quantitativen Analyse verwendet werden. Die Komponenten erhielten für diesen Versuch einen Schwankungsbereich bei den Bindungsenergien von $\pm 0,1 eV$. Die FWHMs der Komponenten wurden weitestgehend verknüpft, um gleiche Werte zwischen Komponenten mit denselben Oxidationszuständen zu gewährleisten.

Exemplarisch für die $O-1s$ Messungen ist das Sputter-Tiefenprofil, einer zyklisch gealterten Probe, gezeigt (Abb. 59). Die Schulter bei $528 - 529 eV$ entfällt auf Li_2O . Es bestehen Hinweise, dass Li_2O sowohl ein Produkt des Sputter-Prozesses ist, als auch ein inhärenter Bestandteil der SEI. Für die Existenz durch den Sputter-Prozess spricht das starke Wachstum von Li_2O im $O-1s$ Signal mit dem Start des Sputter-Prozesses und solange der Sauerstoffanteil stark abfällt. Für den Bestand als SEI-Verbindung spricht, dass einzelne Proben schon vor dem Sputter-Prozess eine Peak-Schulter bei den entsprechenden Bindungsenergien aufweisen. Der Gesamtanteil am $O-1s$ -Signal und der Probe bleibt aber durchgängig gering (Anhang 6).

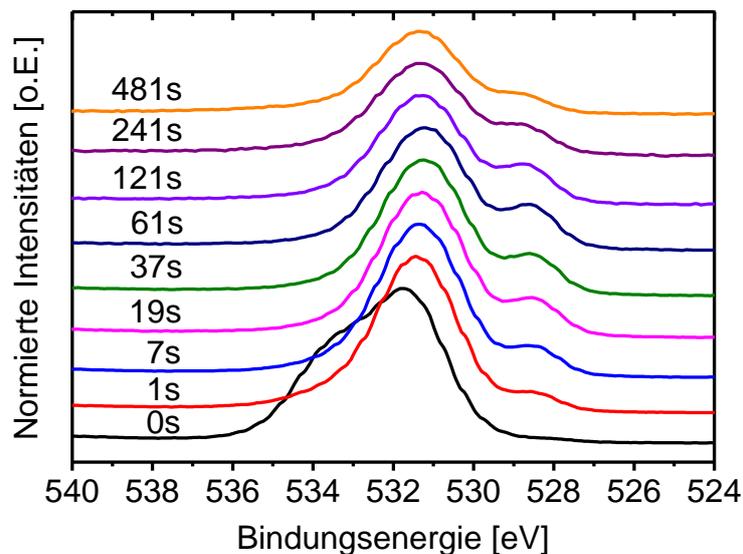


Abb. 59 XPS-Sputter-Tiefenprofil mit normierten Intensitäten (vor Untergrundabzug) des $O-1s$ Signals an einer zyklisch gealterten Probe, mit $1C/1C$, bei $45^\circ C$, mit 80% SoH, aus der Wickelmitte. Alle Messungen wurden unter einem Winkel von 45° vorgenommen.

Zusätzlich ist eine Verschmälerung des $O-1s$ -Peaks mit zunehmender Sputter-Dauer zu sehen, besonders nach dem ersten Sputter-Schritt. Der Abbau von Leitsalzzersetzungsprodukten kann dies nur partiell verursachen. In den letzten Sputter-Schritten liegt die Hauptintensität des $O-1s$ -Signals in etwa zwischen $530 - 532.5 eV$.

3.3.3.3 Lithium 1s

Der Vergleich der Li-Gehalte der gealterten Proben über die Sputter-Tiefe weist keinen Zusammenhang auf, welcher sich mit dem SoH, dem R_i oder dem Alterungstest in Verbindung bringen ließe. Einzig deutlich wurden die geringeren Li-Gehalte in der Lieferzustandszelle (Abb. 60).

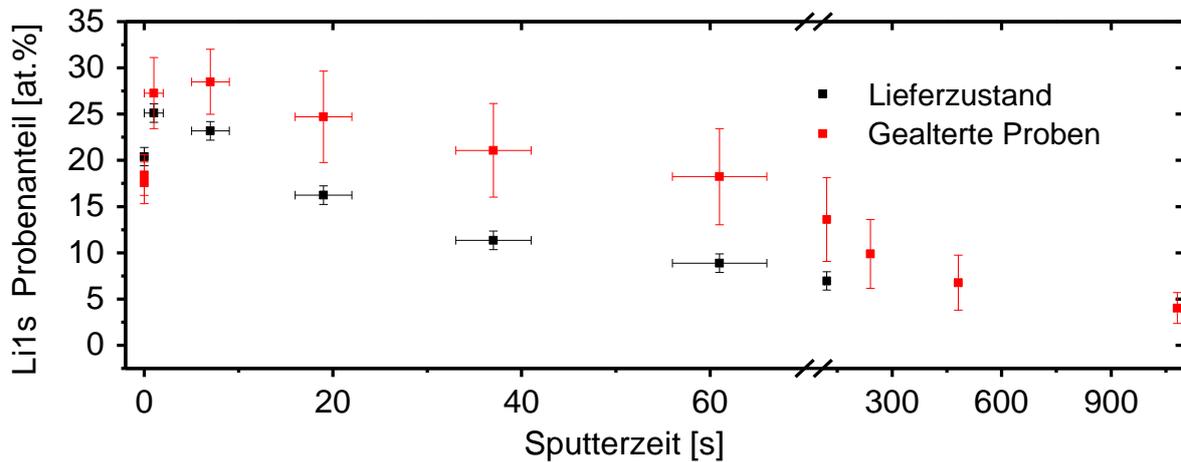


Abb. 60 Mittlere $Li-1s$ -Gehalte aus XPS-Sputter-Tiefenprofilen aller gealterten Anoden, mit $\sigma_{\bar{x}}$ als Fehlerangabe und einer Lieferzustandsprobe, mit einer Fehlerangabe entsprechend der Messgenauigkeit des XPS.

Die quantitative Auswertung der Komponenten des $Li-1s$ -Peaks konnte nicht verlässlich durchgeführt werden. Die Ursachen liegen in der Beeinflussung des Untergrundes durch andere Elemente, der Peak-Auflösung, der ähnlichen Bindungsenergien von verschiedenen Komponenten sowie der einheitlichen Peak-Form. So ist der Untergrund um das intensitätsschwache Lithium-Signal durch den Übertrag von Übergangsmetallen aus der Kathode⁽³⁷⁾ und durch den Binder beeinflusst. Die Signale von $Co-3p$ liegen bei über 60 eV , von $Mn-3p$ bei etwas unter 50 eV und für $Na-2s$ in $Na-CMC$ bei circa 64 eV .⁽¹⁶⁶⁾ Weiterhin ist der Vergleich der Fit-Komponenten mit denen in anderen Elementen fehleranfällig, da besonders der Li-Gehalt durch den hohen elementspezifischen Sensitivitätsfaktor (RSF, *relative sensitivity factor*) bei geringen Intensitäten für gewöhnlich stark schwanken kann. Die Erstellung der Fit-Komponenten richtet sich nach den zur Verfügung stehenden bekannten Werten von SEI-Verbindungen. Qualitativ gesehen bleibt das $Li-1s$ Signal über alle gealterten Proben und Sputter-Schritte in Peak-Form und -Lage ($\sigma_{\bar{x}} = 0,14\text{ eV}$) relativ einheitlich. Dies weist daraufhin, dass sich der Li-Verlust in der SEI bei unterschiedlichen Alterungsformen an der Rückseite der Elektrode durch eine ähnliche Zusammensetzung auszeichnet.

Exemplarisch sind ein Sputter-Tiefenprofil (Abb. 61) und der Fit mit möglichen Komponenten (Abb. 62), einer bei 45°C zyklisch gealterten Probe, gezeigt. Der Natrium-Peak des Binders tritt erst mit größerer Sputter-Tiefe bei circa 64eV auf (Abb. 61). Allgemein ist der Untergrund zu Beginn der Messungen bei geringen Bindungsenergien noch erhöht und die Breite des *Li-1s* Signals verringert sich mit fortschreitender Abtragung. Bei verschiedenen zyklisch und kalendarisch gealterten Proben tritt im Verlauf der *Li-1s*-Signale ein leichtes Ausschwenkungen zu geringeren Bindungsenergien auf. Dies resultiert einerseits aus der Abtragung von Leitsalzresten und Leitsalzabbauprodukten bei höheren Bindungsenergien, als auch aus einem kaum vermeidbaren Drift durch die Referenzierung, welcher sich auch im Verlauf des *Na-2s*-Signals widerspiegelt. Qualitativ gesehen entspricht dieser Trend im *Li-1s* einer Abnahme des *LiF*-Anteils in mittleren Sputter-Bereichen und einer Zunahme an Komponenten wie Li-(Alkyl)-Carbonaten. Dies könnte erklären wieso keine der bei 60°C kalendarisch gealterten Proben diesen Trend deutlich aufweist, da diese durch die tendenziell höhere Leitsalzzersetzung mehr *LiF* aufweisen könnten.

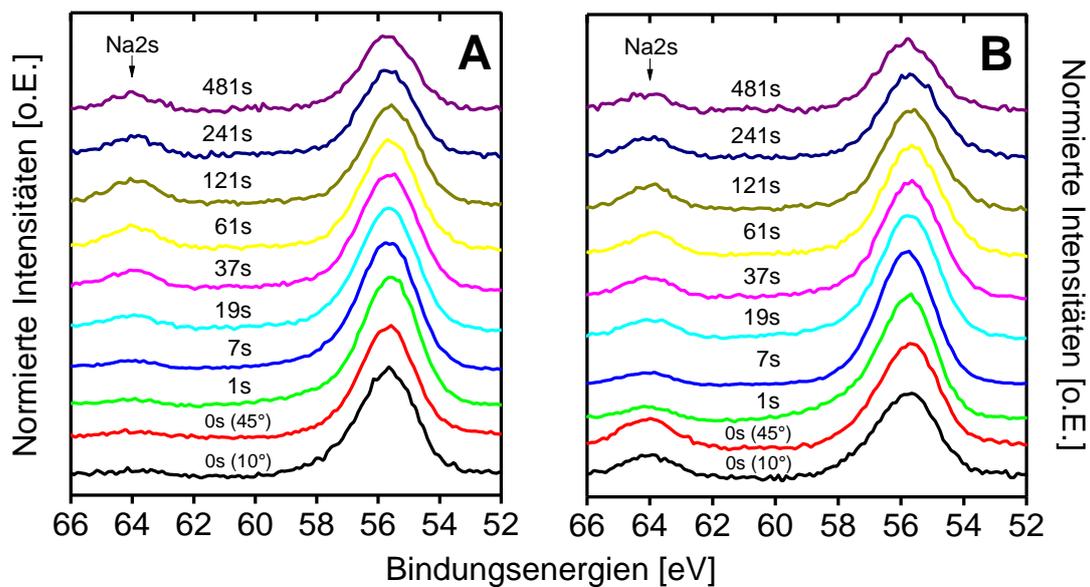


Abb. 61 *Li-1s* und *Na-2s* Signale aus XPS-Sputter-Tiefenprofilen, mit normierten Intensitäten (vor Untergrundsabzug), an gealterten Anoden mit den Messungen vor dem Sputter-Prozess (u.) bis zum Ende der Tiefenprofilierung nach 481s (o.). Alle Messungen während des Sputter-Prozesses wurden unter einem Winkel von 45° gemessen. Tiefenprofil (A) stammt von einer zyklisch, mit $\frac{1}{6}C/4C$ bei 23°C, auf 85% SoH gealterten Zelle. Eine kalendarisch, bei 60°C, mit 95% SoC auf 82% SoH gealterte Probe wird im Tiefenprofil (B) gegenübergestellt, wobei die unterschiedlichen *Na-2s* Intensitäten zwischen den Proben vor dem Sputter-Start deutlich werden.

In der Darstellung der SEI-Komponenten im *Li-1s*-Fit (Abb. 62/ Anhang 8) wird deutlich, dass besonders die Signale von *Li₂O*, von Interkalationsverbindungen sowie von *LiOH* durch die

Untergrunderhöhung beeinflusst werden. Weiterhin lässt sich erkennen, dass die Komponenten-Gruppen Li-haltige Carbonate/ Li_3PO_4 und $LiF/Li_2C_2O_4$, mit einer Differenz von nur 0,4 eV in zentraler Peak-Lage von $Li-1s$, anfällig sind für Schwankungen in der Datenqualität, der Referenzierung und den Startwerten für einen Fit. Die Werte der beiden Komponenten steigen und fallen mitunter wiederholt und abwechselnd über die Sputter-Schritte (Anhang 7). Komponenten wie Li-Carboxylate wurden nicht betrachtet.

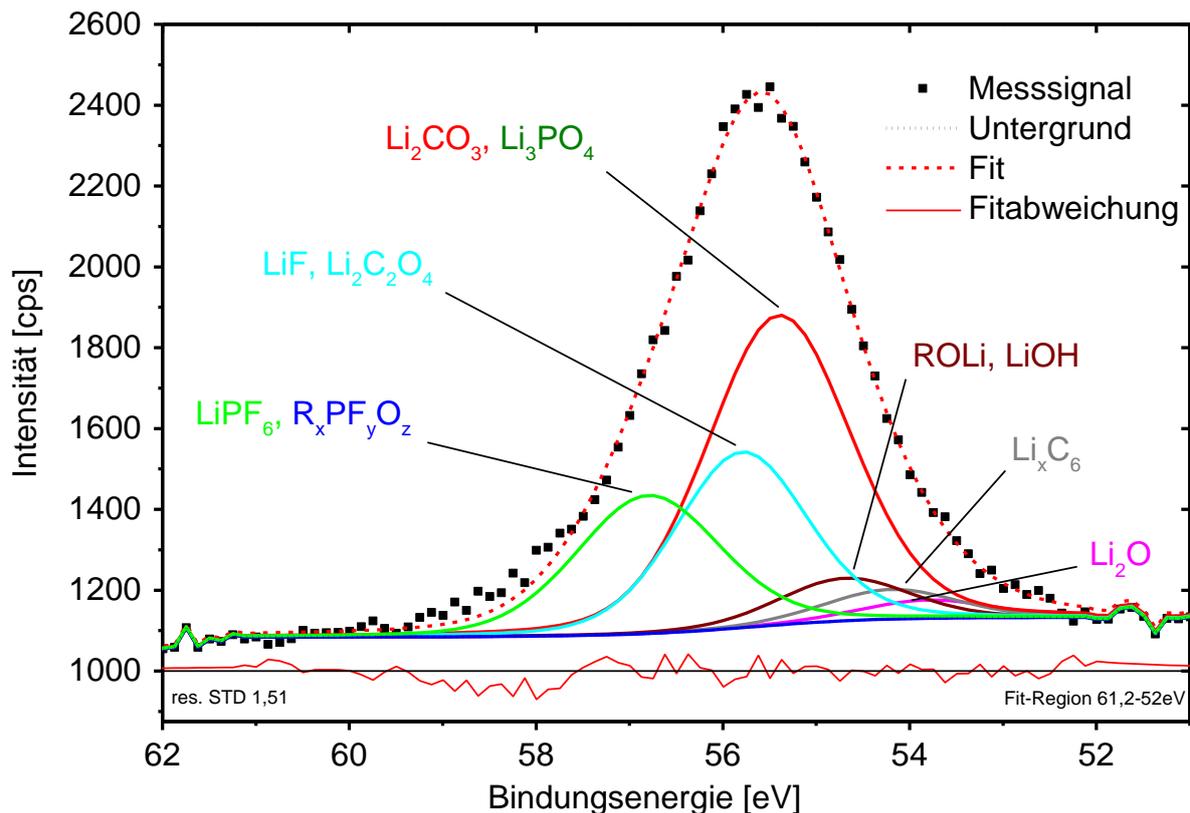


Abb. 62 Fit des $Li-1s$ Signals, aus einer XPS-Messung bei 10° , vor dem Sputter-Start, an einer zyklisch gealterten Probe, mit $1C/1C$, bei $45^\circ C$, mit 80% SoH, am Wickelanfang. Die Komponenten des Fits beinhalten mitunter mehrere SEI-Verbindungen mit ähnlicher Bindungsenergie für Lithium.

Die Bewertung der Bindungsenergien für die Komponenten ist kaum möglich. Es gibt für Komponenten in zentraler Lage, des uncharakteristischen und schmalen $Li-1s$ Signals, keine Anhaltspunkte. Daher wird auf die Komponenten in Randbereichen wie Li_2O , Li_xC_6 und $LiPF_6$ eingehender Bezug genommen.

$LiPF_6$ hat in $F-1s$ im Mittel Elementgehalte von 10 – 20 at. % vor dem Sputtern. Bei einem mittleren $F-1s$ - und $Li-1s$ -Probengehalt der Proben vor dem Sputtern von circa 8 und 18 at. % und einem Verhältnis von 6: 1 in $LiPF_6$ bleibt nur circa 1% des $Li-1s$ Signals, welches von $LiPF_6$ erzeugt wird. Daher dominiert im Peak $R_xPF_yO_z / LiPF_6$ deutlich das Leitsalzzerstüßungsprodukt. $R_xPF_yO_z$ besitzt

allerdings kein bekanntes $Li:F$ -Verhältnis, wodurch andere Li-Verbindungen in Betracht gezogen werden müssten. Der Peak ist außerdem stark vom Untergrund beeinflusst und deckt auch nicht bei allen Proben die hochenergetischen Bindungsenergien zufriedenstellend ab (s. Abb. 62).

Der Peak für Li_xC_6 lässt sich im $C-1s$ nicht eindeutig wiedergeben und findet sich bei Fits von $Li-1s$ maximal im einstelligen Prozentbereich wieder. Jedoch könnte die gewählte Bindungsenergie für Li_xC_6 auch zu niedrig liegen. Die Gehalte an LiF und Li-Carbonaten in $F-1s$ und $C-1s$ bei tieferen Sputter-Schritten reichen nicht aus für die hohen Anteile in $Li-1s$. Es ist daher anzunehmen, dass die Bindungsenergie von Li_xC_6 höher liegen sollte oder andere Li-Verbindungen in Frage kommen.

Li_2O tritt in $O-1s$ bei zunehmender Sputter-Zeit deutlich hervor (s. Abb. 59), allerdings verringern sich die $O-1s$ Gehalte mit der Sputter-Tiefe deutlich. Der maximale Probenanteil von Li_2O innerhalb der $O-1s$ Informationstiefe liegt bei 3,5 at.% nach 7s Sputter-Zeit an einer bei Raumtemperatur kalendarisch gealterten Probe mit 95% SoH. Dies entspräche 7 at.% in $Li-1s$. Allerdings tritt nur der Nachbar-Peak von Li_xC_6 mit 5,2 at.% auf. Li_xC_6 liegt nur 0,4 eV oberhalb von Li_2O und beide Peaks sind besonders zu Beginn des Sputter-Prozesses stark durch den erhöhten Untergrund beeinflusst. Somit ist nicht eindeutig festzustellen ob die Li_2O Bindungsenergien von Standardmaterialien aus der Literatur anwendbar auf die SEI-Analysen an $Li-1s$ sind. Weiterhin könnte eine höhere Bindungsenergie des benachbarten Li_xC_6 (s. Abb. 62) auch höhere Gehalte für Li_2O in der Auswertung bringen.

3.3.3.4 Fluor 1s

Der $F-1s$ -Peak wurde mittels 4 Komponenten quantitativ ausgewertet (Abb. 63/ Anhang 10). Die allgemeine Reihenfolge der Häufigkeit der Komponenten im $F-1s$ Signal ist $LiF > R_xPF_yO_z > LiPF_6 > -CF_x-$. Wobei $-CF_x-$ für gewöhnlich nicht oder in geringen einstelligen Prozentgehalten vorkommt. $LiPF_6$ besteht in jeder Probe trotz Probenwaschung als Leitsalzrest, dies kann daran liegen, dass Leitsalzreste zwischen Aktivmaterial und Ableiter schwieriger zu entfernen sind als an der Anodenoberfläche, sowie an der Porosität der SEI. $R_xPF_yO_z$ steht für die verbliebenen Leitsalzzersetzungserzeugnisse, ausgenommen LiF . Da diese Zersetzungserzeugnisse unterschiedliche Gehalte an Fluor besitzen können, wie exemplarisch an der Hydrolyse-Reihe von $LiPF_6$ zu sehen ist (s. Kap. 1.6.3), werden die Bindungsenergien und FWHM der Komponenten auf jeder Probe vor dem Sputtern neu festgelegt. Aus dem Vergleich zwischen der Probenalterung und den gesetzten BEs und FWHMs für $R_xPF_yO_z$ lassen sich keine Trends ablesen. LiF dominiert das Spektrum nach dem Start des Sputter-Prozesses, in welchem $R_xPF_yO_z$ und $LiPF_6$ früher zerstört oder entfernt werden.

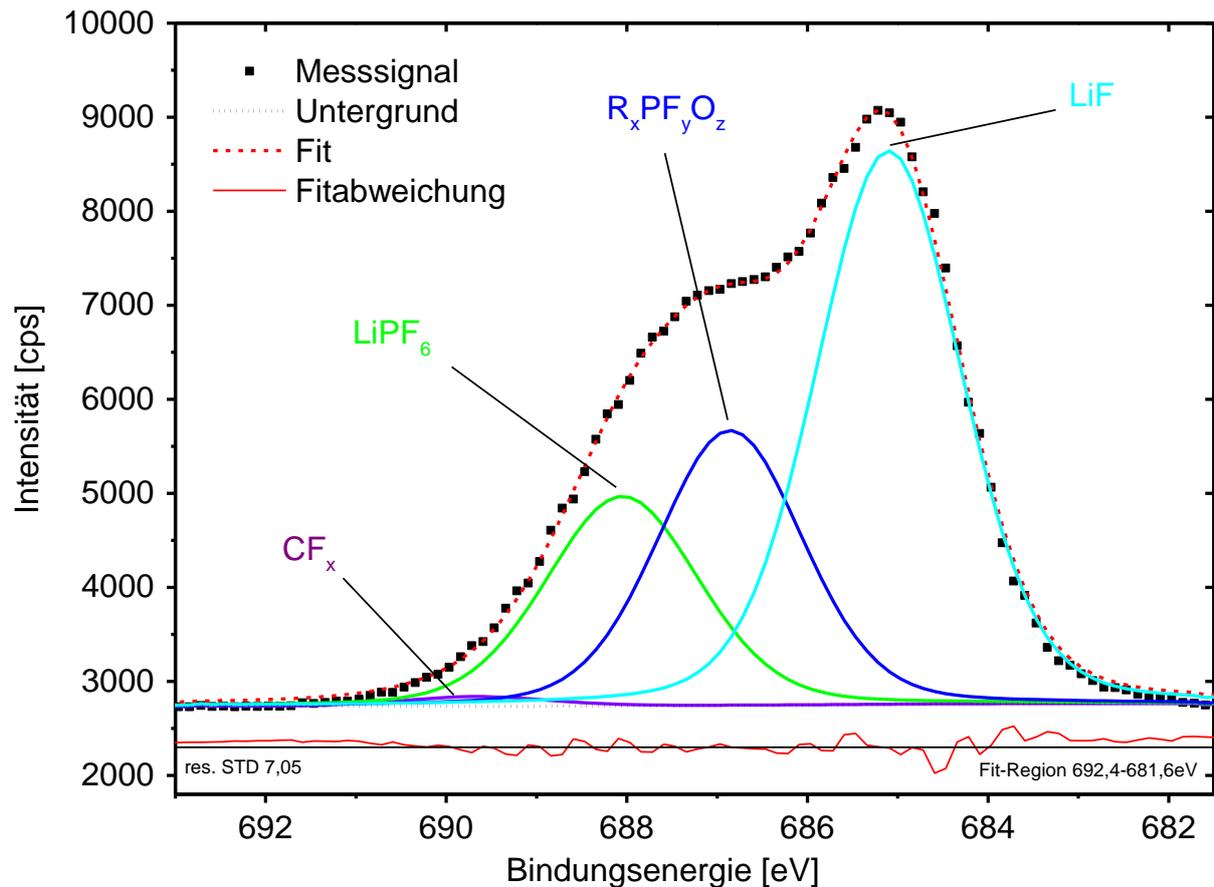


Abb. 63 Fit des $F-1s$ Signals aus einer XPS-Messung der Lieferzustandsprobe vor dem Sputter-Start.

Die kalendarische Alterung bei $60^\circ C$ ist insbesondere durch den Zerfall des Leitsalzes geprägt. So sind die Fluor-Gehalte in den XPS-Messungen bei der kalendarischen Alterung mit $60^\circ C$ im Mittel höher als bei allen anderen untersuchten Alterungsformen. Beim Vergleich der Proben der kalendarischen Alterung bei 95% SoC, unter $60^\circ C$ und RT (Abb. 64 A) fällt auf, dass vor dem Sputter-Start der Anteil von LiF am $F-1s$ bei der Lieferzustandszelle und der RT -Alterung höher liegt als bei den $60^\circ C$ gealterten Proben. Hier liegt der Anteil von $R_xPF_yO_z$ am $F-1s$ -Signal tendenziell höher. Bei den absoluten Gehalten, dem Anteil von LiF am Probengehalt, liegt die $60^\circ C$ -Probe mit einem SoH von 92% am höchsten. Der Gehalt an LiF scheint mit zunehmender Hochtemperaturalterung zu fallen. Allerdings nimmt der LiF -Gehalt im Anteil am Probengehalt mit der Sputter-Zeit bei der Lieferzustandszelle schneller ab, was auf insgesamt weniger LiF im Lieferzustand hindeutet (Abb. 64 A, B). Dies könnte dadurch erklärt werden, dass nach der Formierung noch viel oberflächennahes LiF vorhanden ist, bei zunehmender Alterung die LiF -Partikel in tiefen Schichten zahlreicher sind oder LiF -Partikel bei zunehmender Alterung durch andere SEI-Produkte belegt sind. Es ist hingegen nicht geklärt, wieso das LiF in der Lieferzustandszelle noch nicht belegt wäre. $LiPF_6$ -Gehalte unterscheiden sich nicht deutlich zwischen den Proben. Die RT -Probe liegt bei

ähnlichen Werten wie die Lieferzustandszelle nur mit weniger *LiF*. Die Gehalte an $R_xPF_yO_z$ sind deutlich auffälliger. Der Anteil ist in allen 60°C-Zellen erhöht und dominiert die SEI in der 60°C/89% SoH-Zelle.

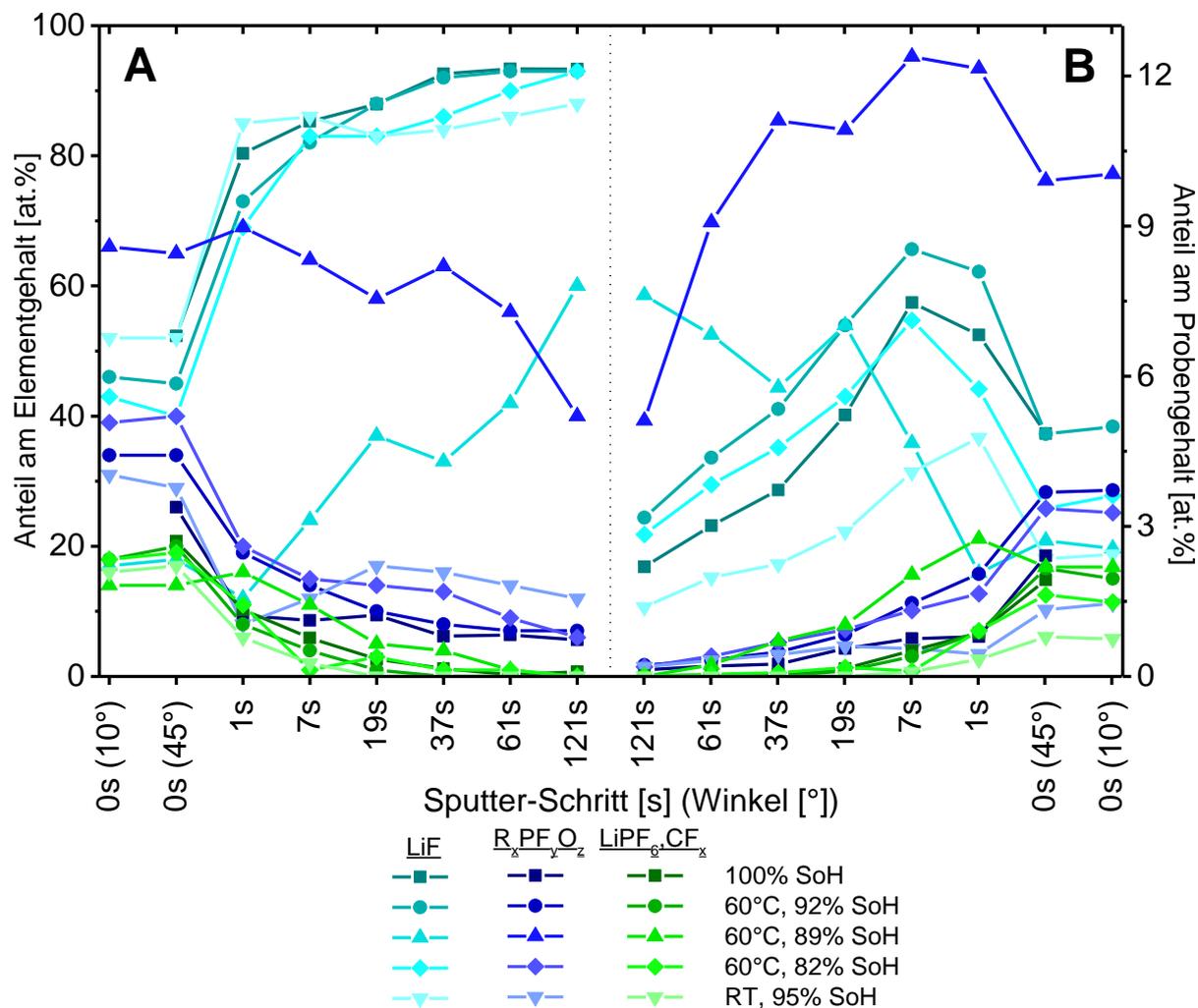


Abb. 64 Anteile von *F-1s-Fit*-Komponenten am (A) Elementgehalt und am (B) Probengehalt mit der Sputter-Tiefe (zur Mitte), an Proben der kalendarischen Alterung und dem Lieferzustand.

Zusätzliche Auswertungen an zwei Proben mit 60°C Alterung bei 70 und 50% SoC mit 86 – 87% SoH weisen kaum Besonderheiten auf, außer dass bei der 70% SoC Probe die $R_xPF_yO_z$ Komponente über dem *LiF*-Gehalt liegt. Damit liegt die Probe mit 70% SoC vor dem Sputtern näher an einem Zustand vergleichbar der 95% SoC Probe mit 89% SoH. Weiterhin liegt der Gehalt an $R_xPF_yO_z$ in den Proben bei 86 – 89% SoH anteilig am Element oder an der Probe gleich oder höher als bei den Proben mit 95% SoC bei 92 und 82% SoH. Der Zwischenschritt mit mehr $R_xPF_yO_z$ im oberen 80iger SoH-Bereich deutet sich in allen drei Proben an. Der SoC- und SoH-Zustand scheint daher einen Einfluss auf die Zersetzung des Leitsalzes zu haben.

Ein ähnliches Verhalten, in welchem eine Zelle mittleren SoH-Zustands eine nicht-lineare Zwischenstufe von der Lieferzustandsprobe zu einer höheren Alterung aufweist, zeigt sich bei der SEI-Zusammensetzung zweier Proben mit Schnellladung bei einer C-Rate von $4/6C$ bei RT . Der Anteil von $R_xPF_yO_z$ und LiF , sowohl am Element- als auch am Gesamtprobegehalt liegt, bei der Probe mit einem mittlerem SoH von 84%, nicht im Trend zwischen der Lieferzustandszelle und der 74% SoH-Probe (Abb. 65).

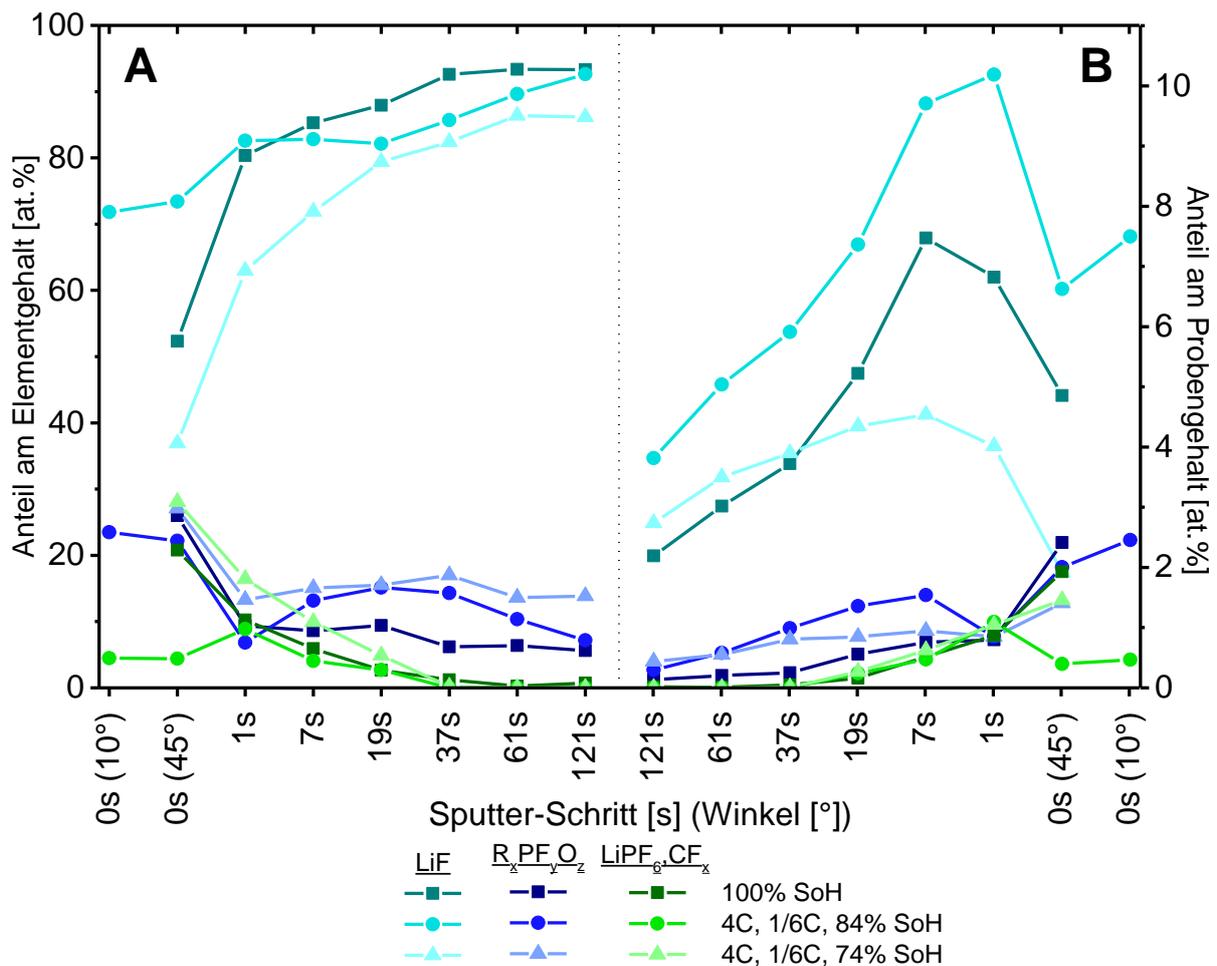


Abb. 65 Anteile von F -1s-Fit-Komponenten am (A) Elementgehalt und am (B) Probegehalt mit der Sputter-Tiefe (zur Mitte), an Proben der Schnellladung und dem Lieferzustand.

Wie anfällig die SEI-Zusammensetzungen einzelner Proben aus automotiven Vollzellen sein können, belegen Messungen an drei Probenstücken aus derselben Zelle. Die Probe 11-1 wurde dabei aus dem äußeren Wickelbereich (Wickelanfang), die Proben 11-2 und 11-3 aus dem mittleren Wickelbereich entnommen. Durch den Temperaturgradienten in einer zyklisch betriebenen Zelle ist zu erwarten, dass sich der mittlere, heißere und der äußere, gekühlte Wickelbereich voneinander unterscheiden. Genau

dies ist nicht der Fall. Die Unterscheidung der 11 – 1 tritt nicht deutlich zutage (Abb. 66). Auffällig ist hingegen die 11 – 3 mit abweichenden Elementgehalten an LiF vor dem Sputter (Abb. 66 A) und geringeren Probengehalten über den gesamten Sputter-Bereich (Abb. 66 B), wobei der Gehalte an $R_xPF_yO_z$ nahe oder zwischen den anderen Proben liegt.

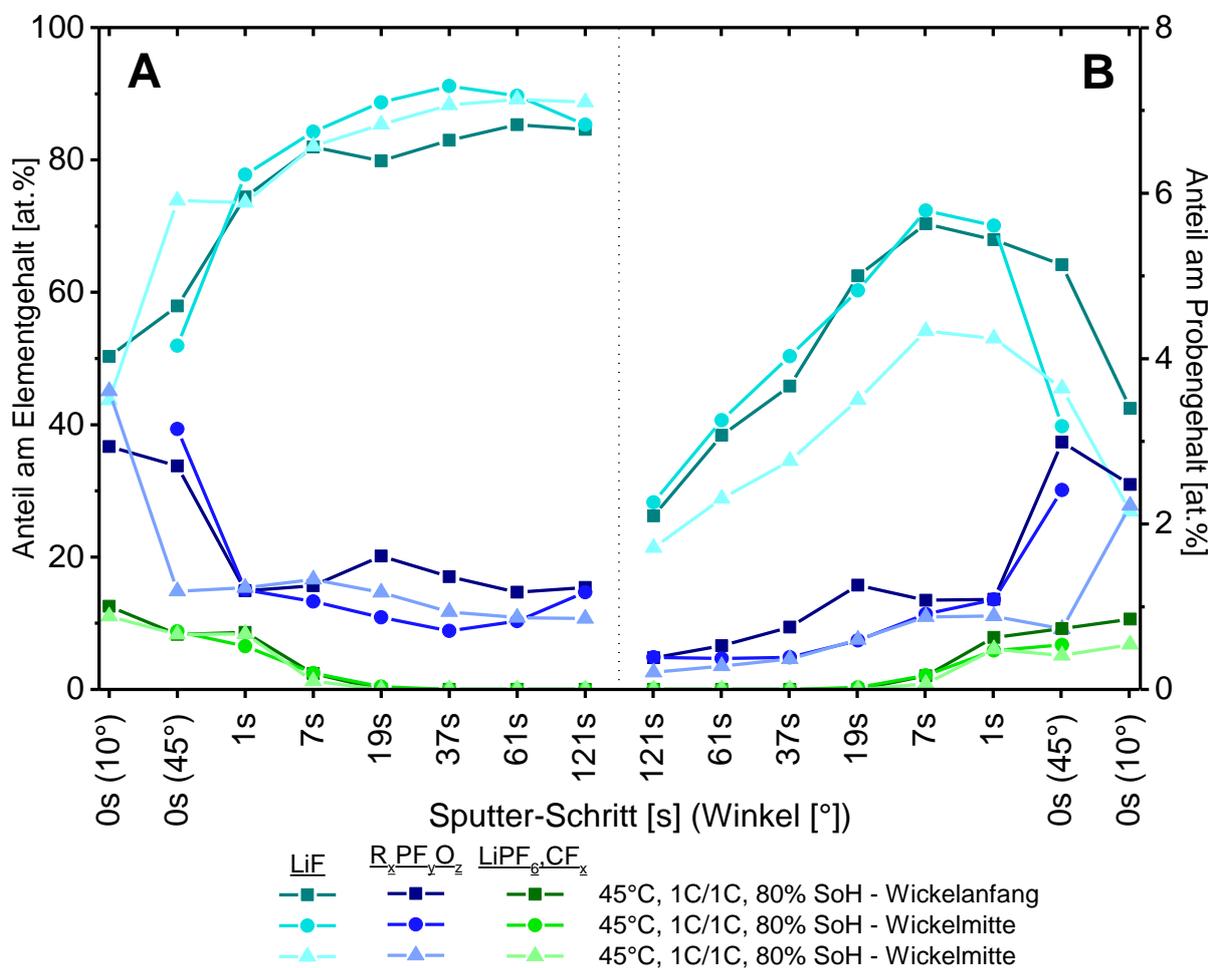


Abb. 66 Anteile von $F-1s$ -Fit-Komponenten am (A) Elementgehalt und am (B) Probengehalt mit der Sputter-Tiefe (zur Mitte), an Proben aus derselben Zelle mit zyklischer Alterung, wobei die Proben unterschiedlichen Wickelabschnitten (11 – 1 bis 11 – 3, s. Tab. 10) entnommen wurden.

Weiterhin wurden Analysen an Ableitern von zwei Proben durchgeführt. Die Ableiterproben stammen von der bei $60^\circ C$ kalendarisch gealterten Probe mit 82% SoH und der bei RT mit $4C/\frac{1}{6}C$ zyklisch gealterten Probe mit 84% SoH. Vergleich man die Komponentenanteile in $F-1s$ vor dem Sputter-Prozess, anteilig am Elementgehalt, so weisen die Ableiter vor dem Sputter-Start eine sehr ähnliche Zusammensetzung an Zersetzungsprodukten auf wie die Proben mit dem Aktivmaterial (Abb. 67). Mit erhöhter Sputter-Tiefe zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede. Für gewöhnlich wird LiF mit zunehmender Sputter-Zeit die dominante Komponente. Bei der kalendarisch gealterten Probe

bleibt $R_xPF_yO_z$ allerdings auf einem leicht höheren Niveau als LiF und bei der zyklisch gealterten Probe nimmt der Verlauf der Komponenten einen ähnlichen Verlauf wie auf dem Aktivmaterial.

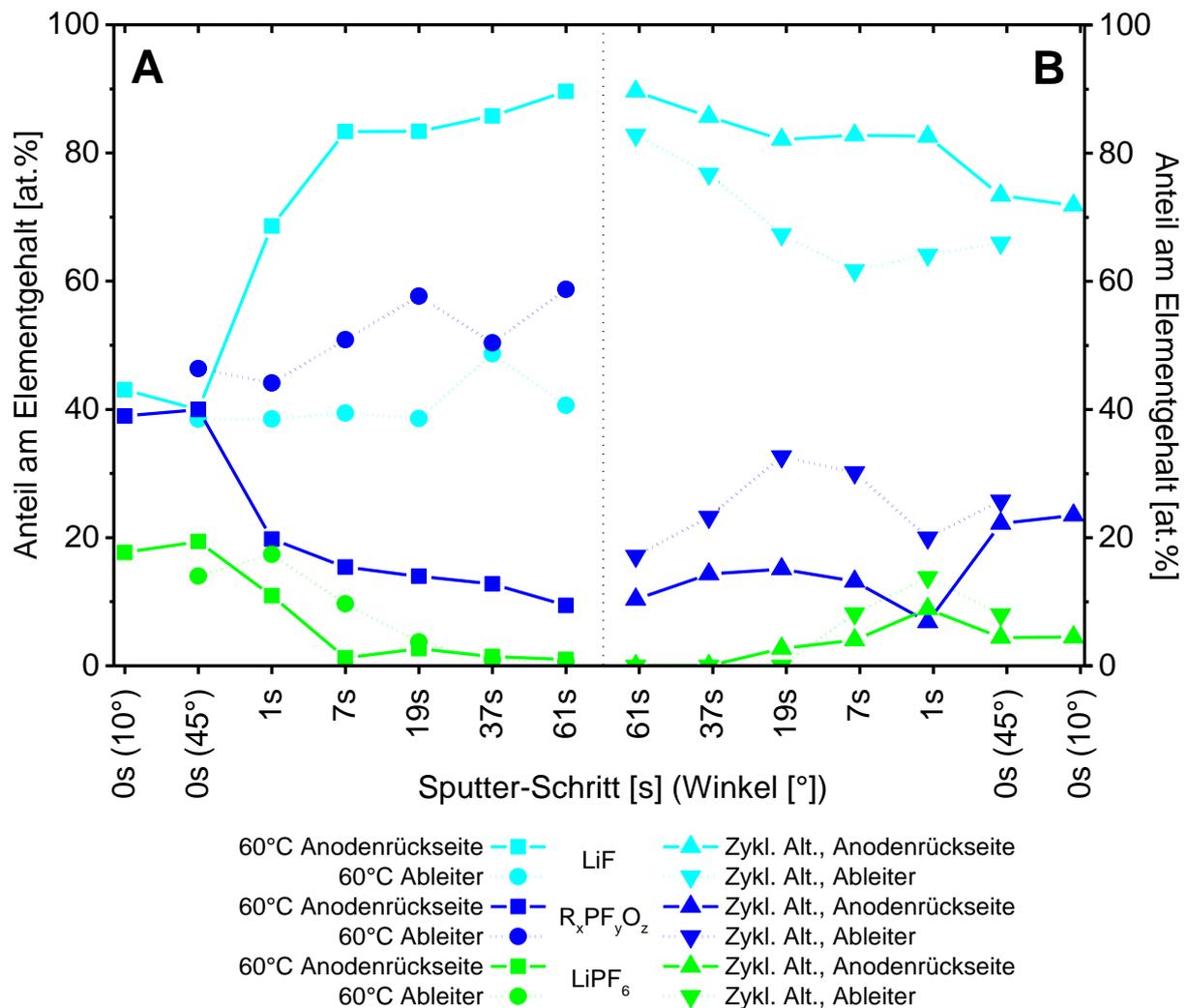


Abb. 67 Anteile von $F-1s$ -Fit-Komponenten am Elementgehalt, mit der Sputter-Tiefe (zur Mitte) von Ableitern und Anodenrückseiten (A) für eine bei 60°C auf 82% SoH gealterte Probe und (B) für eine zyklisch per Schnellentladung gealterte Zelle.

Beim Vergleich der Komponentenanteile am Gesamtprobengehalt zeigen sich weitere Unterschiede, so sind vor dem Sputter-Prozess die Fluor-Gehalte am Ableiter der 60°C- Probe höher als am Aktivmaterial und am Ableiter der zyklisch gealterten Probe geringer. Mit zunehmender Sputter-Tiefe nehmen an den Ableitern die Fluor-Gehalte aber höhere Werte an als bei den Proben mit Aktivmaterial.

3.3.3.3.5 Kohlenstoff 1s

Der C-1s-Peak wurde mittels 8 Komponenten quantitativ ausgewertet. Diese Komponenten bestehen mitunter als Zusammenfassungen von Kohlenstoffen in oder neben verschiedenen funktionellen Gruppen (Abb. 68) (Anhang 8/10).

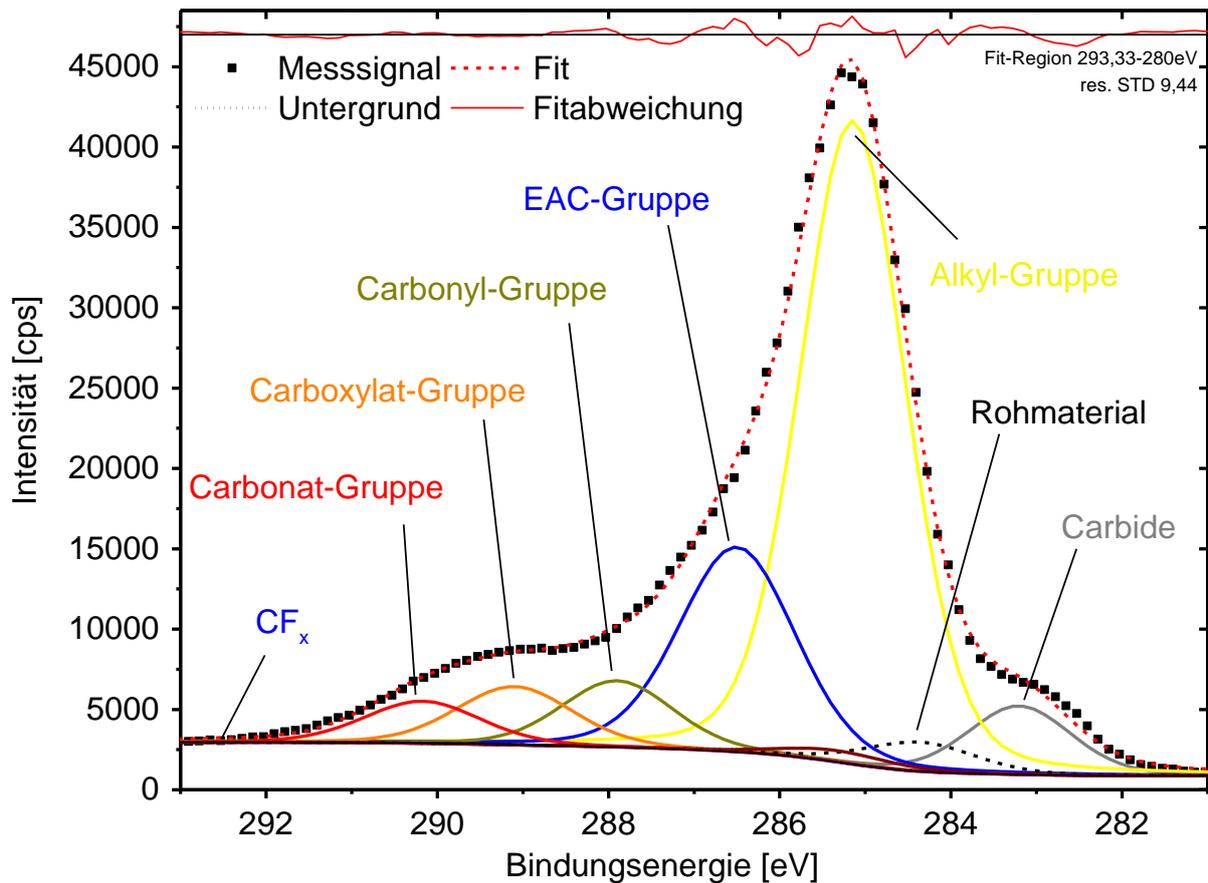


Abb. 68 Komponentenverteilung im Fit des C-1s Signals aus der XPS-Messung einer zyklisch gealterten Probe, bei 23°C, mit $4C/\frac{1}{6}C$, auf 74% SoH, vor dem Sputter-Start.

Beispielsweise steht die Komponente CH_x für Kohlenstoffatome in Alkyl-Resten, wie in Ölen und organischen Rückständen der Vakuumpumpe und der Probenkammer des Spektrometers, für Kohlenstoff in und neben den funktionellen Gruppen von $COOH$ und $C=O$, als auch endständig in der Ethyl-Gruppe von Li-Ethylcarbonat (Tab. 11).

Tab. 11 Repräsentation von Stoffklassen und Beispielen, welche durch die Komponenten für C-1s-Fits vertreten werden.

C-1s Fit-Komponenten	Einfluss von Stoffklassen	Beispiele
Carbide	-	Li_xC_6 , Sputter-Schäden
Rohmaterial	Amorpher Kohlenstoff bis hochkristalliner Graphit, Binder	Graphit, Leitruß, <i>Na-CMC</i>
Alkyl-Gruppe	Alkyl-Gruppen; neben Carbonylen, Carbonsäuren, Carbonsäuresalzen	$R-CH_3$, $-R-CH_2-R$
EAC-Gruppe	Ether, Alkohole; an und zwischen Carbonsäuren, Carbonsäuresalzen; Neben Carbonaten	Li-Alkoxide, Cellulosebasierte Binder
Carbonyl-Gruppe	Ketone, Polyether	$C = O$, $-O-C-O-$
Carboxylat-Gruppe	Carbonsäuren, Carbonsäuresalze, Oxalat	$-R-COOR$, $-R-COOLi$, $-R-COONa$, $Li_2C_2O_4$
Carbonat-Gruppe	Carbonate	Li-Carbonat, Li-Ethylcarbonat, Li-Methylcarbonat, Polycarbonate, Lösungsmittelreste
CF_x -Gruppe	-	PVTFA

Im oberen SEI-Bereich dominieren Stoffe mit der Alkyl- und EAC-Gruppe. Mit weniger als 6 at. % am Elementgehalt sind Stoffe der Carbonyl-, Carboxylat- und Carbonat-Gruppe untergeordnet vertreten. Die CF_x -Komponente tritt in keiner Messung signifikant auf. Mit zunehmender Sputter-Tiefe nehmen die Carbid- und Rohmaterial-Komponente zu (Abb. 69). Die Carbonyl-, Carboxylat- und Carbonat-Gruppen fallen in den tiefen einstelligen Prozentanteil, gemessen am Elementgehalt.

Die Carbid-Komponente steigt mit der Sputter-Zeit stetig an und wird zur meistvertretenen Komponente nach langen Sputter-Zeiten. Es besteht die Möglichkeit, dass die Carbid-Komponente, mit einer Bindungsenergie zwischen 283,2 – 283,5 eV, einen eigenständigen SEI-Bestandteil widerspiegelt. So liegen die Gehalte der Carbide zwischen 0 und 7 at. % vom Elementgehalt bevor der Sputter-Prozess startet. Über ein ähnliches Signal bei etwas geringeren Bindungsenergien von circa 283 eV wurde bei Messungen durch Winkler berichtet⁽¹⁶³⁾, welche ohne Aufladungskompensation durchgeführt wurden. Ebenfalls möglich ist die Existenz der Carbid-Komponente als Li_xC_6 . Bei Bindungsenergien zwischen 282 – 283,2 eV wurde bereits auf Li_xC_6 -Verbindungen durch Messungen bei unterschiedlichen SoC-Zuständen hingewiesen⁽¹¹⁶⁾. Trotz der Entladung der Zelle vor der Öffnung, wäre es möglich, dass das Carbid-Signal vor dem Sputter-Start auf Li_xC_6 hindeutet, entweder durch Rest-Li im Graphit oder durch Graphitbruchstücke in der SEI. Nach dem Sputter-Start kämen dann sukzessive Sputter-Reste als Carbid-Komponente hinzu.

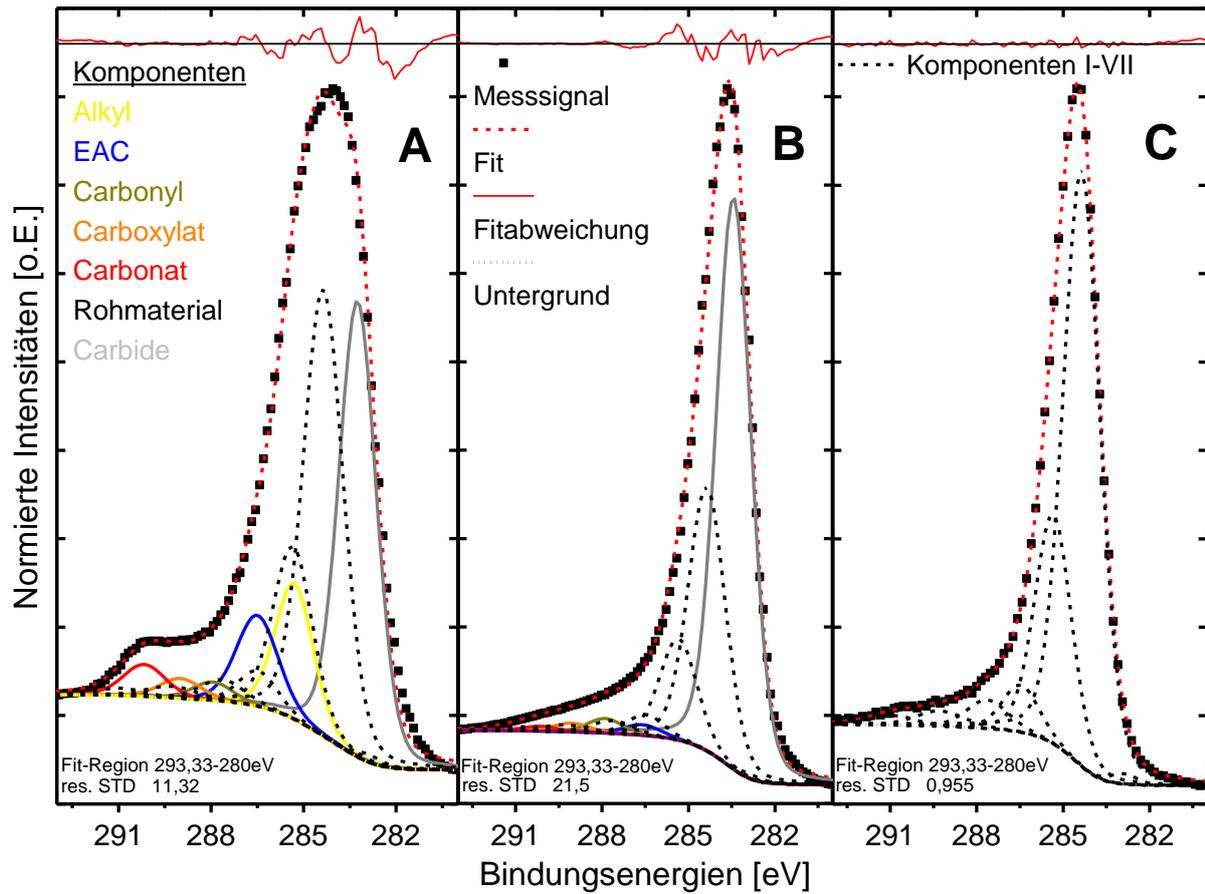


Abb. 69 Komponentenverteilung in C-1s Signalen, mit normierten Intensitäten, von gesputterten Proben. Messung (A) und (B) stammen von einer zyklisch gealterten Probe, bei 23°C, mit 4C/1C, auf 74% SoH, nach jeweils 7 und 481s Sputter-Zeit, gemessen am XPS2. Messung (C) stammt von der Rohelektrode, nach mehreren Minuten Sputter-Zeit, gemessen am XPS1. Besonders deutlich werden die frühe Abnahme der Carboxylat- und Carbonat-Komponente (A, vgl. Abb. 68), die zunehmenden Anteile der Rohmaterial-Komponenten I-VII und der Carbide-Komponente mit zunehmender Sputter-Zeit (B) sowie die asymmetrische Peak-Form des vom Graphit dominierten Rohelektroden-Signals (C).

Die C-1s-Komponenten, gemessen am Gesamtprobengehalt, weisen bei der Lieferzustandsprobe schon nach kurzer Sputter-Zeit höhere Rohmaterial-Anteile auf als bei allen gealterten Proben, was auf eine dünnere SEI schließen lässt. Die Rohmaterial-Komponente hat bei Proben der 60°C Lagerung, im SoC-Bereich von 70 und 50%, bereits vor dem Sputter-Start Werte von über 30 at.% gegenüber 4 – 16 at.% bei den anderen Proben. Dies deutet für die Alterung bei geringeren SoC-Zuständen auf eine rauere SEI hin, welche teilweise dünner, insgesamt aber dicker ist als auf der Lieferzustandsprobe (Abb. 70). Eine ebenfalls dickere SEI weist auch die 60°C/89% SoH Probe auf, mit einem geringen Gehalt der Rohmaterial-Komponente bei zunehmender Sputter-Dauer.

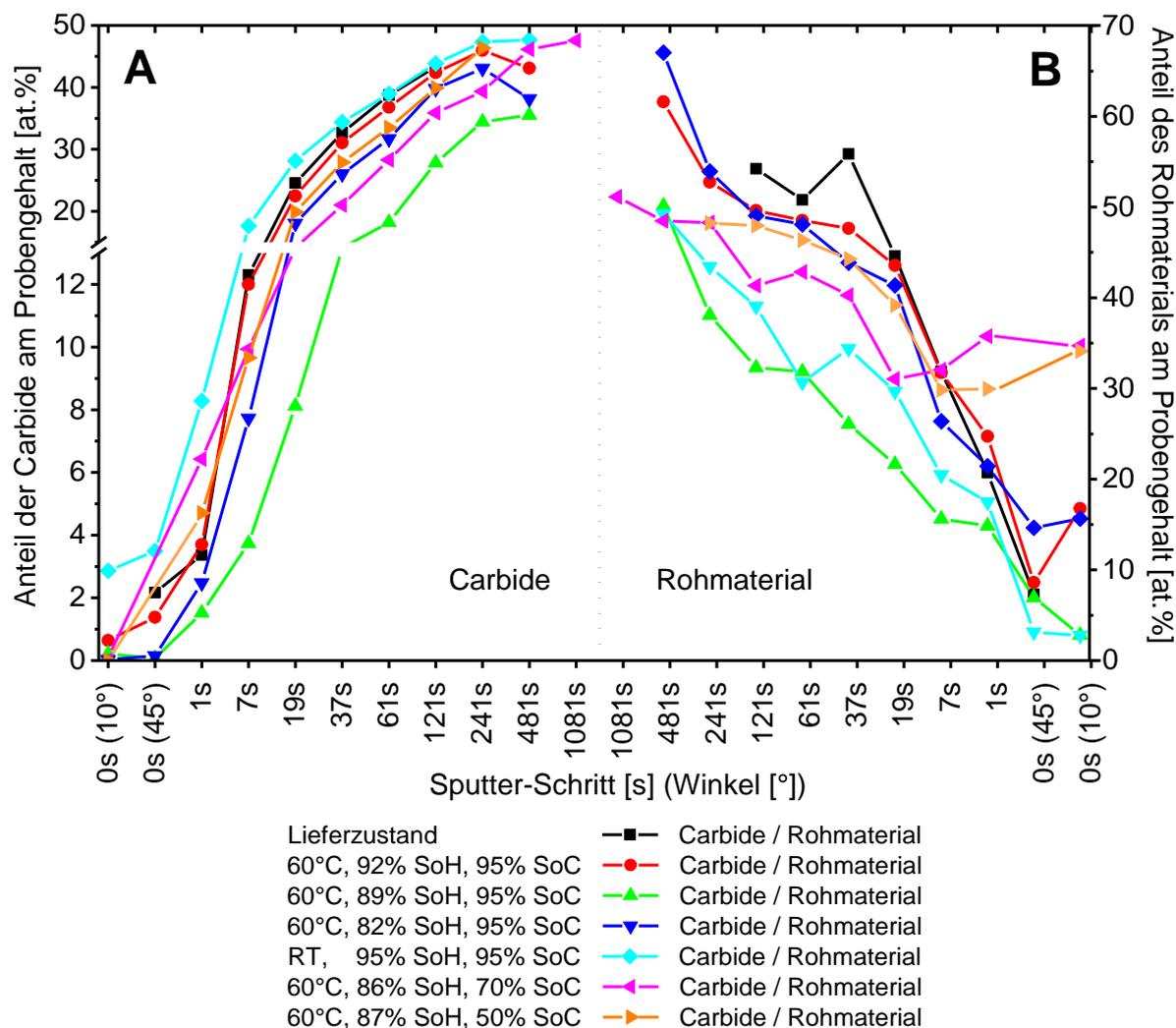


Abb. 70 Anteile der Probengehalte von (A) Carbiden und (B) Rohmaterial mit in C-1s der Sputter-Tiefe (zur Mitte), an Proben der kalendarischen Alterung und dem Lieferzustand.

Betrachtet man die Anteile am Elementgehalt ohne Rohmaterial und Carbide vor dem Sputter-Start, so weisen alle Proben ähnliche Gehalte von 52 – 64 at. % bei der Alkyl-Gruppe auf, mit dem höchsten Wert für die Lieferzustandsprobe (Tab. 12). Trends zeichnen sich bei der EAC-Gruppe ab. Alle 60°C Proben haben gegenüber der Lieferzustands- und RT-Probe erhöhte Anteile, besonders bei den SoC-Ständen von 70% und 50%. Die Anteile der Carbonyl-, Carboxylat- und Carbonat-Gruppen schwanken zwischen 3 – 10 at. %. Zusammengenommen liegt der Anteil bei der RT-Probe am höchsten. Auffällig ist, dass alle gealterten Proben eher einen höheren Carbonyl-Gruppenanteil und einen geringeren Carbonat-Gruppenanteil aufweisen. Die 60°C Probe bei 89% SoH hebt sich von den anderen Proben durch den Anteil von fast 10 at. % der Carbonyl-Gruppe ab.

Tab. 12 Anteile von Fit-Komponenten am Elementgehalt des C-1s-Signal aus XPS-Messungen, vor dem Sputter-Start, an kalendarisch gealterten Proben, nach Abzug der Carbid-, Rohmaterial- und CF_x -Komponenten.

Temperatur [°C]	--C°	60	60	60	60	60	60	60	60	RT	RT
SoH [%]	100	92	92	89	89	82	82	86	87	95	95
SoC [%]	--	95	95	95	95	95	95	70	50	95	95
Messwinkel [°]	10	10	45	10	45	10	45	10	10	10	45
Alkyl-Gr. [at.%]	64	60	62	57	56	63	59	58	52	59	58
EAC-Gr. [at.%]	20	25	22	26	26	23	25	30	35	21	20
Carbonyl-Gr. [at.%]	4	6	6	10	9	5	7	5	7	8	8
Carboxyl-Gr. [at.%]	5	6	5	3	4	5	5	5	5	7	7
Carbonat-Gr. [at.%]	6	3	4	5	5	4	5	2	2	5	6

Exemplarisch wird die Entwicklung mit fortschreitender Sputter-Dauer beschrieben (Abb. 71 A). Dieser Verlauf, nach Nichtberücksichtigung der Gehalte am Rohmaterial und an Carbiden, würde eine Ansicht der SEI internen C-1s-Komponenten-Gehalte mit der Tiefe bieten, wenn Umwandlungen durch den Sputter-Prozess und unterschiedlichen Abtragungsraten vernachlässigt würden. Es zeigt sich, dass die Gehalte der Alkyl-Gruppe, bereits innerhalb von 19s Sputter-Zeit, auf einen unbedeutenden Anteil abnehmen. Die Entwicklung der Anteile der Carbonyl-, Carboxylat- und Carbonat-Gruppe verlaufen bei den Proben recht gleichmäßig und steigen über die Sputter-Zeit hinweg relativ zu der Alkyl- und EAC-Gruppe, wobei die EAC-Gruppe in der ersten Sputter-Phase noch anteilig zunimmt (Abb. 71 B).

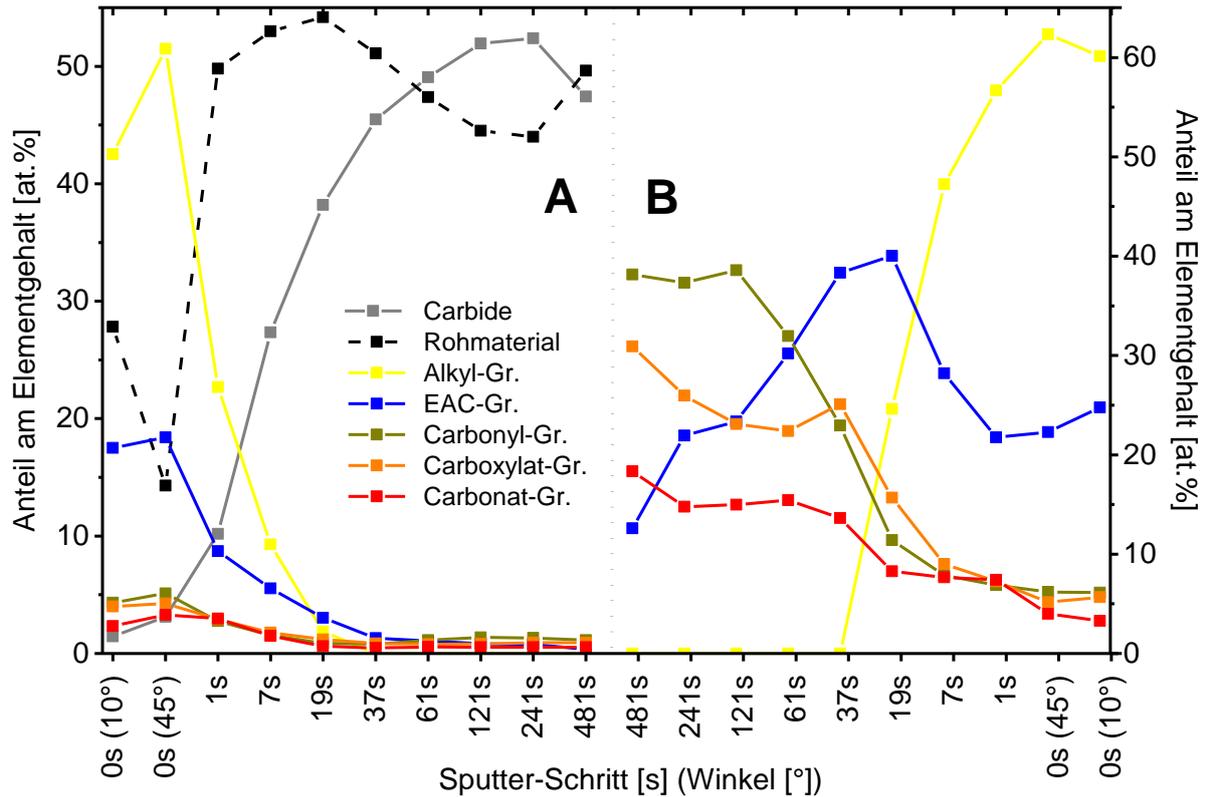


Abb. 71 Anteile der Elementgehalte von C-1s-Fit-Komponenten, (A) mit und (B) ohne Carbide und Rohmaterial, über die Sputter-Schritte hinweg (zur Mitte), anhand einer bei 60°C und 95% SoC auf 92% SoH gealterten Probe.

Bei den Proben mit erhöhten Lade- und Entlade-Raten zeigt sich bei der Probe mit $4C/\frac{1}{6}C$ bei 84% SoH eine Auffälligkeit. Im Vergleich der Anteile am Probengehalt, mit zunehmender Sputter-Zeit, weist diese eine geringere Rohmaterial-Komponente auf als die Lieferzustands- und $4C/\frac{1}{6}C$ -Probe mit 74% SoH. Vor dem Start des Sputter-Prozesses liegt der Wert allerdings bereits höher als bei den Vergleichsproben. Dies deutet auf eine teilweise rauere, dünnere, insgesamt aber dickere SEI hin. Eine insgesamt dickere SEI, bei mittlerem SoH, zeigte sich ebenfalls bei der 60°C/ 89% SoH Probe (Abb. 72).

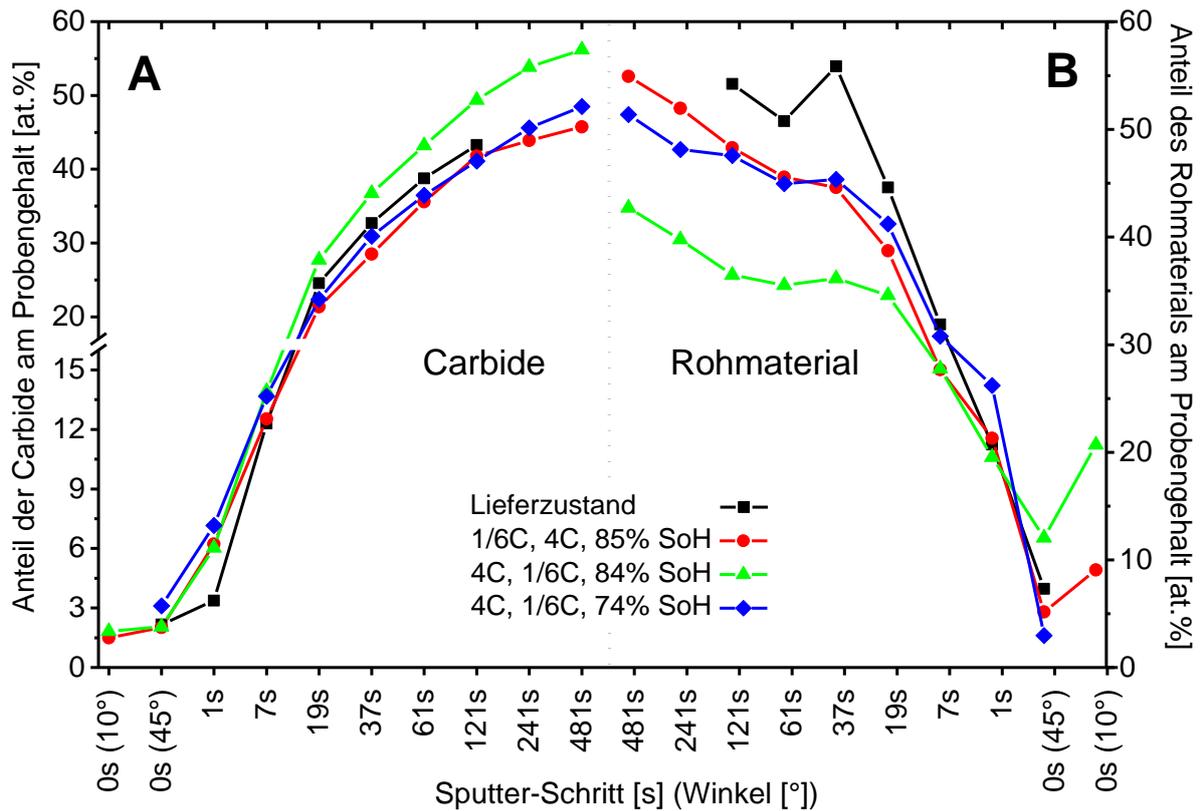


Abb. 72 Anteile der Probengehalte von (A) Carbiden und (B) Rohmaterial in C-1s mit der Sputter-Tiefe (zur Mitte), an Proben der Schnellladung, Schnellentladung und dem Lieferzustand.

Betrachtet man die Zusammensetzung der SEI anteilig am Elementgehalt, ohne Rohmaterial und Carbide, vor dem Sputter-Start, so zeigen die Proben mit verschiedenen C-Raten ähnliche Anteile der Alkyl- und EAC-Gruppe. Einzig die Probe mit erhöhter Entladerate weist einen erhöhten Anteil der EAC-Gruppe mit 25 – 27 at.% gegenüber 20 – 21 at.% auf. Alle Gehalte der Carbonyl-, Carboxylat- und Carbonat-Gruppen halten sich erneut zwischen 3 und 10 at.% auf. Auffällig ist erneut die Tendenz zu einem erhöhten Carbonyl-Gruppenanteil und die Dominanz der Carboxylat-Gruppe bei der Probe mit 4C/1/6C beim mittleren SoH von 84% (Tab. 13).

Tab. 13 Anteile von Fit-Komponenten am C-1s-Signal aus XPS-Messungen, vor dem Sputter-Start, an zyklisch gealterten Proben der Schnellladung und Schnellentladung, nach Abzug der Carbid-, Rohmaterial- und CF_x -Komponenten.

C-Rate	--	$1/6C/4C$	$1/6C/4C$	$4C/1/6C$	$4C/1/6C$	$4C/1/6C$
SoH [%]	100	85	85	84	84	74
Temperatur [°C]	--	23	23	23	23	23
Messwinkel [°]	10	10	45	10	45	10
Alkyl-Gr. [at.%]	64	56	56	62	61	61
EAC-Gr. [at.%]	20	27	25	20	20	21
Carbonyl-Gr. [at.%]	4	7	8	5	6	7
Carboxyl-Gr. [at.%]	5	5	5	11	9	6
Carbonat-Gr. [at.%]	6	5	6	3	4	4

Wie schon bei der Auswertung des F-1s Signals wird bei der Analyse der C-1s Komponenten, von drei Probenstücken aus derselben automotiven Zelle deutlich, dass die Zusammensetzung der SEI örtlichen Schwankungen unterliegt (Abb. 73). In diesem Fall verlaufen die Gehalte des Rohmaterials und der Carbide am Gesamtprobengehalt unterschiedlich im Vergleich der Proben 11-1 und 11-3 gegenüber der Probe 11-2.

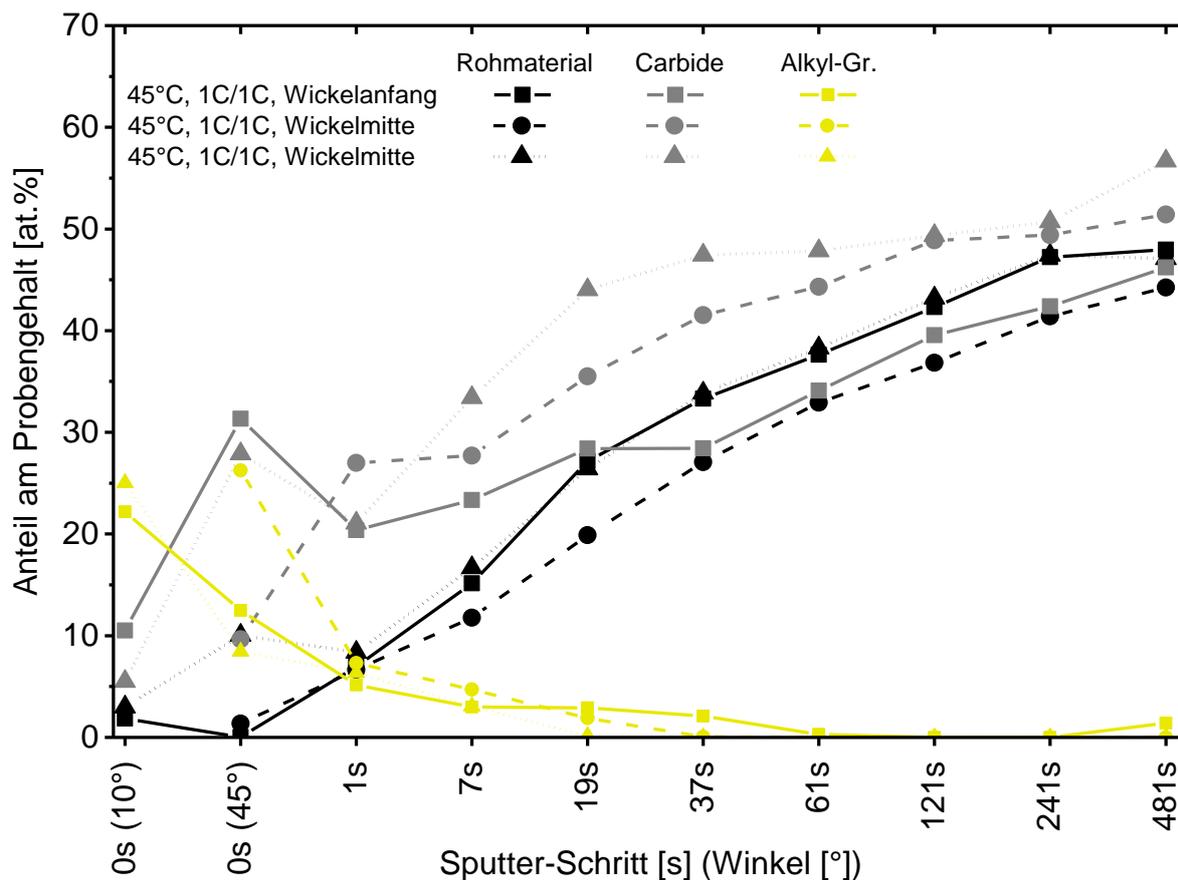


Abb. 73 Anteile der Probegehalte von Carbiden, dem Rohmaterial und der Alkyl-Gruppe am C-1s-Fit, von drei Wickelstellen (Probenindex 11-1 bis 11-3) einer bei 45°C auf 80% SoH zyklisch gealterten Zelle, mit der Sputter-Tiefe.

Betrachtet man zusätzlich die Zusammensetzung der SEI an den drei Wickelstücken, anteilig am Elementgehalt ohne Rohmaterial und Carbide, nach dem Sputter-Start, so wird deutlich wie der Anteil der EAC-Gruppe in tieferen Bereichen beziehungsweise nach den ersten Sekunden des Sputter-Prozesses stark ansteigt (Abb. 74 A). Wie in allen anderen gealterten Proben schwanken diese Werte jedoch stark zwischen circa 30 – 70 at.%. Hingegen steigt der EAC-Anteil bei der Lieferzustandsprobe kaum an. Dies spricht dafür, dass die Verbindungen der EAC-Gruppe keine Resultate des Sputter-Prozesses an Carbonyl-, Carboxyl- und Carbonat-Verbindungen sind, sondern der Bestand und die Verteilung dem Zustand der SEI zugrunde liegen.

Betrachtet man die Zusammensetzung vor dem Sputter-Start, so zeigen sich bei den unter 45°C zyklisch gealterten Proben ähnliche bis geringere Gehalte der Alkyl-Gruppe gegenüber dem Lieferzustand (Abb. 74 A). Weiterhin liegen nur bei der Lieferzustandsprobe und bei der kalendarisch bei 60°C auf 89% SoH gealterten Probe höhere Carbonat- als Carboxylatgruppenanteile vor dem Sputter-Start. Nach dem Start steigt der Anteil der Carbonat-Gruppe typischerweise auf höhere oder zumindest ähnliche Werte wie die Carboxylat-Gruppe (Abb. 74 B).

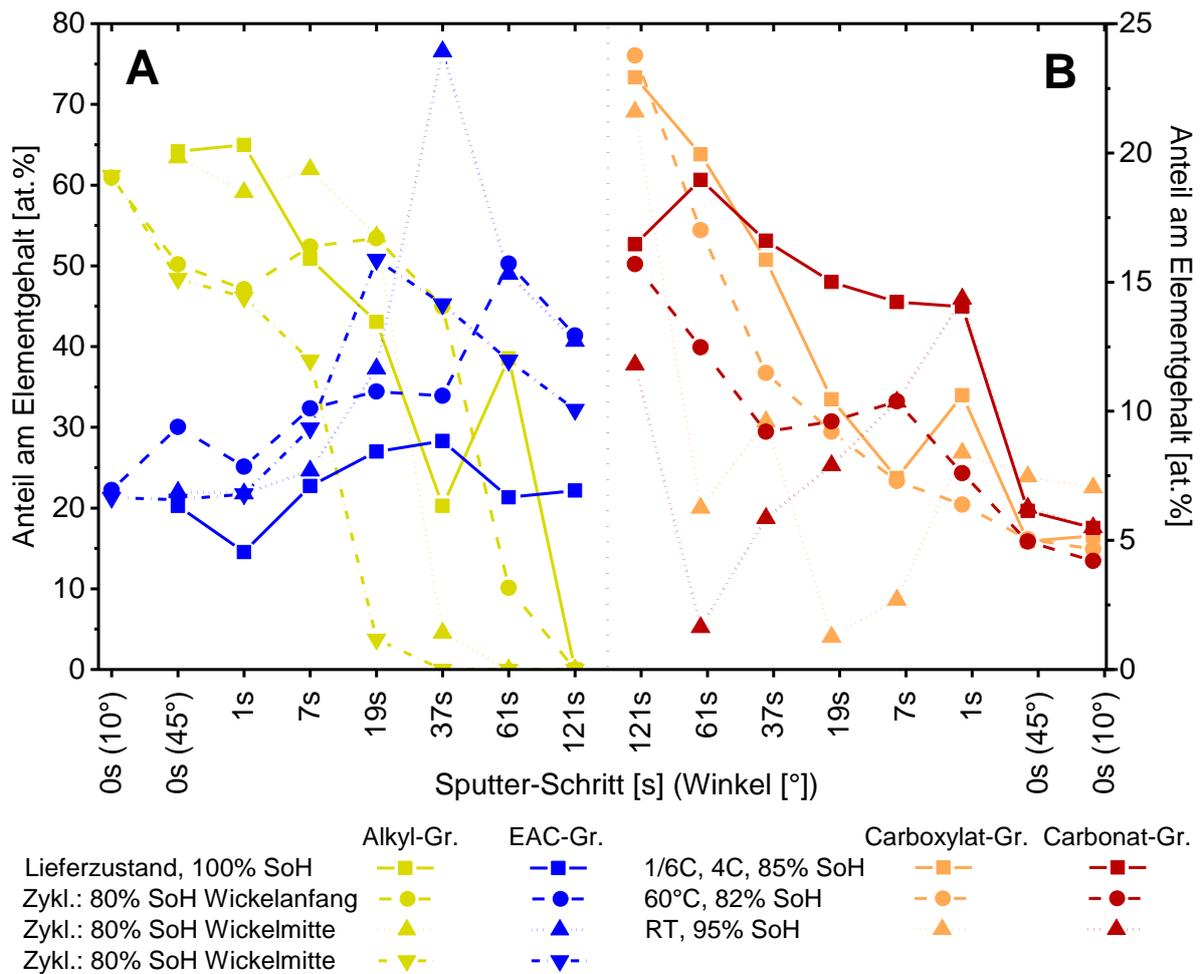


Abb. 74 Anteile der Elementgehalte von C-1s-Fit-Komponenten über die Sputter-Schritte hinweg. Verglichen werden die Gehalte (A) der Alkyl- und EAC-Gruppe an verschiedenen Wickelabschnitten, sowie (B) der Carboxylat- und Carbonat-Gruppe, exemplarisch an Proben mit unterschiedlicher kalendarischer und zyklischer Alterung.

Die Analyse der Probengehalte von Carbiden und dem Rohmaterial am Ableiter der $4C/\frac{1}{6}C$, 84% SoH Probe zeigt während einer 61s Sputter-Phase eine starke Ähnlichkeit zur Rückseite des Aktivmaterials derselben Zelle (Tab. 14) obwohl der Ableiter vom überwiegenden Teil des Graphits befreit ist (s. Abb. 27).

Tab. 14 Probengehalte von *C*-1s-Fit-Komponenten und vom *Cu*-2p-Signal aus XPS-Sputter-Tiefenprofil Messungen, an Ableitern und Anodenrückseiten. Die Indizes der Proben aus der kalendarischen und zyklischen Alterung sind 4, 4-A, 9 und 9-A (Tab. 10).

Proben	Sputter-Schritt [s]	0	1	7	19	37	61	1081
Ableiter zur kalendarischen Alterung	Carbide [at.%]	1	5	6	10	15	19	29
	Rohmaterial [at.%]	5	22	18	19	21	25	22
	Kupfer [at.%]	0	-	-	-	1	3	16
Elektrodenrückseite, kalendarische Alterung	Carbide [at.%]	0	2	8	18	26	32	--
	Rohmaterial [at.%]	15	21	26	41	44	48	--
Ableiter zur zyklischen Alterung	Carbide [at.%]	3	7	14	24	32	37	39
	Rohmaterial [at.%]	14	21	27	31	32	32	39
	Kupfer [at.%]	0	-	-	1	3	5	13
Elektrodenrückseite, zyklische Alterung	Carbide [at.%]	2	6	14	28	37	43	--
	Rohmaterial [at.%]	12	20	28	35	36	36	--

Trotz der überwiegenden Entfernung des Graphits vom Ableiter bedeckt, nach der Alterung durch Schnellladung, eine der SEI ähnliche Schicht an Zersetzungsprodukten den Cu-Ableiter. Der Beleg liegt in den geringen Cu-Gehalten selbst nach 61s Sputter-Zeit (s. Tab. 14). Bei der Analyse am Cu-Ableiter der kalendarisch gealterten 60°C/82% SoH Probe zeigen sich hingegen Unterschiede im Probengehalt. Diese werden weniger durch neue oder entfallende Komponenten in *C*-1s oder *F*-1s hervorgerufen, als vielmehr durch die erhöhten Anteile an Lithium und Fluor am Ableiter. Zusätzlich zeigt sich am Ableiter vor dem Sputter-Start ein leicht erhöhter Anteil der Alkyl-Gruppe.

Wie kommt es nun, dass das Rohmaterial-Signal, anteilig am Probengehalt, bei beiden Ableiterproben vor dem Sputter-Start bereits bei 5 – 14 at.% und nach längerer Sputter-Zeit nur bei circa 20-30 at.% liegt, wo die Ableiter doch nur in geringen Anteilen mit Graphit belegt sind? Die Graphit-Aggregate in der Anode bestehen als Verbund von Graphit-Lamellen in Kornform. Wird das Aktivmaterial vom Ableiter abgetrennt, so verbleiben Bruchstücke und Leitruß auf der Anode. Diese Stücke sind relativ schwach passiviert oder besitzen neu aufgespaltene Oberflächen und tragen somit bereits früh zum Rohmaterial-Signal im *C*-1s bei. Die hohen Anteile von Lithium, Phosphor und Fluor kommen überwiegend vom Ableiter. Schaut man zusätzlich auf die Anteile der *C*-1s-Komponenten am Elementgehalt ohne das Rohmaterial und die Carbide, so wird deutlich wie ähnlich sich die Ablagerungen auf dem Ableiter und die SEI-Zusammensetzung sind (Tab. 15).

Tab. 15 Elementanteile von Fit-Komponenten am C-1s-Signal aus XPS-Messungen, vor dem Sputter-Start, an Ableitern und Anodenrückseiten, nach Abzug der Carbid-, Rohmaterial- und CF_x -Komponenten.

Probe	Referenz	Rückseiten		Ableiter	Rückseiten		Ableiter
C-Rate	--	--	--	--	$4C^{1/6}C$		$4C^{1/6}C$
Temperatur [°C]	--	60	60	60	23	23	23
SoH [%]	100	82	82	82	84	84	84
Messwinkel [°]	10	10	45	45	10	45	45
Alkyl-Gr. [at.%]	64	63	59	63	62	61	66
EAC-Gr. [at.%]	20	23	25	23	20	20	18
Carbonyl-Gr. [at.%]	4	5	7	8	5	6	4
Carboxyl-Gr. [at.%]	5	5	5	4	11	9	9
Carbonat-Gr. [at.%]	6	4	5	2	3	4	3

3.3.3.3.6 Phosphor 2p

Die Entwicklung der Komponenten des Phosphor $P-2p$ Signals werden maßgeblich von Schäden durch den Sputter-Prozess mittels Mono-Argon-Ionen bestimmt. Vor dem Sputter-Start wird der $P-2p$ -Peak mittels der Komponenten Li_3PO_4 , $R_xPF_yO_z$ und $LiPF_6$ dargestellt (Abb. 75). Die Hauptkomponenten Li_3PO_4 , mit dem $2p_{3/2}$ Signal bei $133,75\text{ eV}$, als auch $R_xPF_yO_z$, verlieren bereits nach der ersten Sekunde des Sputter-Prozesses erheblich an Intensität. Zwei weitere Komponenten bei geringeren Energien von $133,05 - 133,15\text{ eV}$ und $129,9 - 130,3\text{ eV}$ müssen im Fit eingeführt werden.

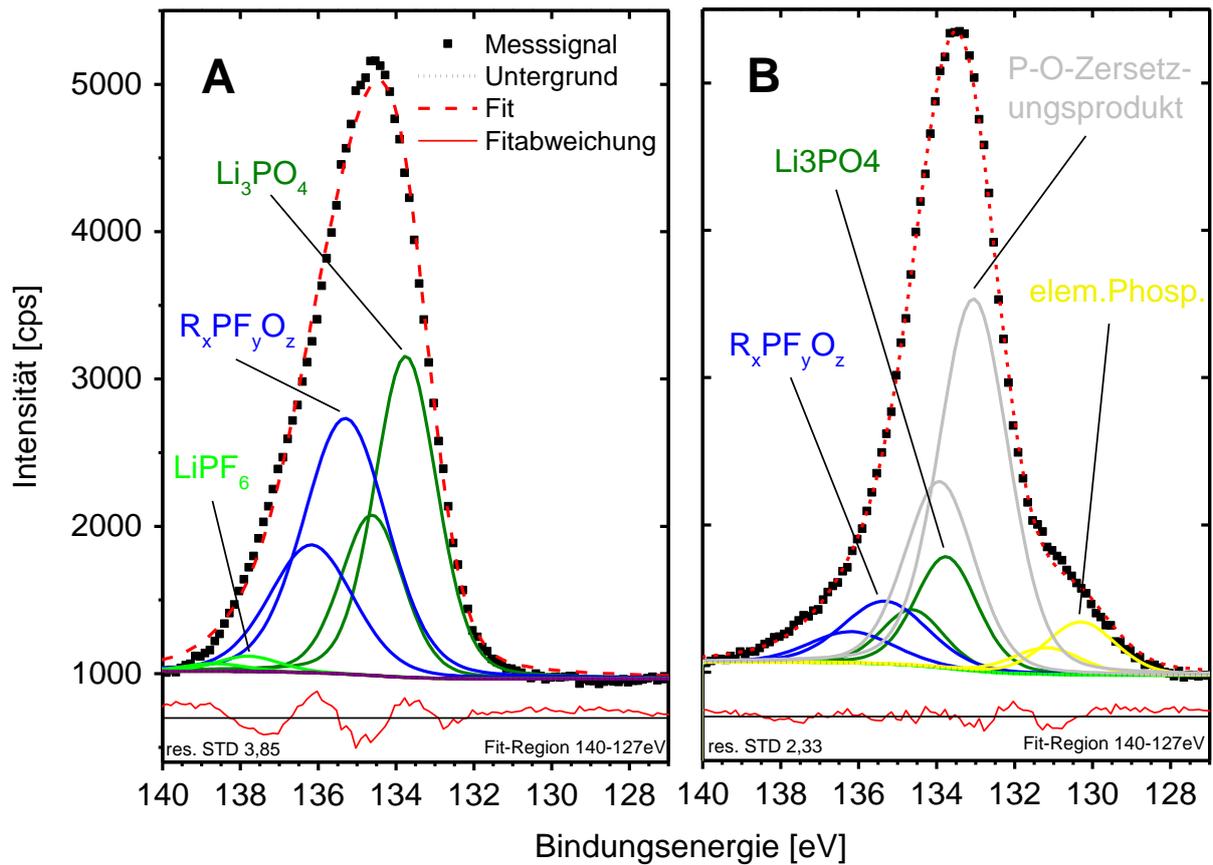


Abb. 75 Fit des $P-2p$ -Signals aus der XPS-Messung einer kalendarisch gealterten Probe, bei 60°C , mit 92% SoH, vor dem Sputter-Start (A) und nach einem Sputter-Schritt von 1s (B). Die Peakintensitäten sind nicht aufeinander normiert.

Der rapide Anstieg der beiden Komponenten auf Kosten der ursprünglichen SEI-Bestandteile, bei vergleichbaren Phosphor-Anteilen am Gesamtgehalt der Probe (Abb. 76), lässt auf einen Sputter-Schaden schließen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Sputter-Produkte ohne Fluor vorliegen, da keinerlei neue Komponenten im $F-1s$ erscheinen.

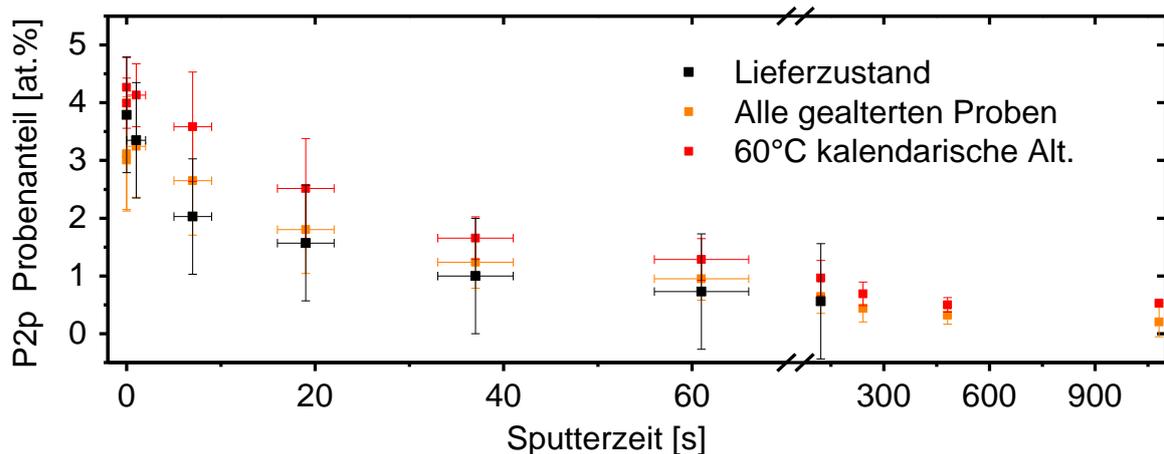


Abb. 76 Mittlere $P-2p$ -Gehalte aus XPS-Sputter-Tiefenprofilen von gealterten Anodenproben, mit $\sigma_{\bar{x}}$ als Fehlerangabe, und einer Lieferzustandsprobe, mit einer Fehlerangabe entsprechend der Messgenauigkeit des XPS.

Die Komponente bei $133,15 - 133,05 \text{ eV}$ kann als $P-O$ -Zersetzungsprodukt beschrieben werden. Die Bindungsenergie der Komponente bei $129,9 - 130,3 \text{ eV}$ ist so gering, dass sie elementarem Phosphor zugeordnet wird⁽¹⁴⁴⁾. Die Komponente $R_xPF_yO_z$ dient im $P-2p$ -Fit als Annäherung für die Anteile an Leitsalzzersetzungsprodukten.

Die starken Schwankungen in der Bindungsenergie und der FWHM zwischen den Proben, sowie der ungenügende Fit des $P-2p$ Signals bei hohen Bindungsenergien, deuten auf eine ungenügende Darstellung der chemischen Komponenten im Fit hin. Mangels einer vorteilhafteren Peak-Form von $P-2p$ und genauerem Wissen über die Art und Lage etwaiger Phosphorverbindungen im Spektrum wurde diese Form der Auswertung jedoch beibehalten. Weiterhin beeinträchtigt die Freiheit der $R_xPF_yO_z$ -Komponente im Fit verstärkt das schwache $LiPF_6$ Signal. Im Folgenden werden daher die Gehalte an $LiPF_6$ und $R_xPF_yO_z$ zusammengenommen. Da das P/F -Verhältnis der Komponenten nicht geklärt ist, kann kein eindeutiger Bezug zu den Gehalten in $F-1s$ gezogen werden. Festhalten lässt sich aber, dass die Gehalte der Komponenten in $F-1s$ und $P-2p$ durch die Fit-Ergebnisse in derselben Größenordnung liegen. Nimmt man für $LiPF_6$ und $R_xPF_yO_z$ ein P/F Verhältnis von $1/6$ und $10/23$ an, so spiegeln $F-1s$ und $P-2p$ in der Lieferzustandsprobe vor dem Sputtern dieselben Komponentengehalte in der Probe wieder. Das Verhältnis von 10 zu 23 für $R_xPF_yO_z$ liegt hierbei nahe an den theoretischen Werten für die Hydrolyse-Reihe von $LiPF_6$ (s. Kap. 1.6.3).

Betrachtet man die Gehalte der Komponenten, von kalendarisch gealterten Proben, vor dem Sputter-Start, anteilig am Elementgehalt, so treten kaum systematische Unterschiede zur Lieferzustandszelle auf. Die Gehalte von Li_3PO_4 , sowie vom Leitsalz und den Zersetzungsprodukten,

schwanken tendenziell um die 50 at. % (Tab. 16). Eine Ausnahme bilden die 60°C/89% SoH Probe mit einem deutlich dominanteren Anteil an $R_xPF_yO_z$ und $LiPF_6$, sowie die bei RT gealterte Probe mit einem Li_3PO_4 -Anteil von 69 at. %. Bei Betrachtung der zyklisch gealterten Proben mit erhöhten C-Raten weisen alle Proben einen erhöhten Anteil an Li_3PO_4 auf, besonders die Proben mit forcierter Alterung durch Schnellladung. Die drei Proben einer zyklisch bei 45°C gealterten Zelle weisen ähnlich erhöhte Li_3PO_4 Gehalte von 65 – 82 at. % auf. Bei den Ableiterproben sind die Gehalte der 4C/½C, 84%SoH Probe nahezu identisch zur Messung am Aktivmaterial, wohingegen am Ableiter der 60°C/82% SoH Probe nun ein deutliches Übergewicht der Komponenten $R_xPF_yO_z$ und $LiPF_6$ besteht.

Tab. 16 Verhältnisse der Anteile am Elementgehalt zwischen Li_3PO_4 und $R_xPF_yO_z$, $LiPF_6$ in P-2p, vor dem Sputter-Start, für alle gealterten Anodenproben und die Lieferzustandsprobe, mit deren Index (s. Tab. 10) und Messwinkel.

Index/ Winkel	Alterung	Verhältnis $\frac{Li_3PO_4}{(R_xPF_yO_z + LiPF_6)}$	Index	Alterung	Verhältnis $\frac{Li_3PO_4}{(R_xPF_yO_z + LiPF_6)}$
1 / 10°	Referenz	1,2	8 / 45°	zyklisch	3,5
2 / 10°	kalend.	0,8	9 / 10°	zyklisch	15,6
2 / 45°	kalend.	0,9	9 / 45°	zyklisch	8,6
3 / 10°	kalend.	0,2	10 / 10°	zyklisch	2
3 / 45°	kalend.	0,2	10 / 45°	zyklisch	1,5
4 / 10°	kalend.	1,3	11-1 / 10°	zyklisch	4
4 / 45°	kalend.	1,2	11-1 / 45°	zyklisch	2,9
5 / 10°	kalend.	1	11-2 / 45°	zyklisch	1,9
6 / 10°	kalend.	0,7	11-3 / 45°	zyklisch	4,5
7 / 10°	kalend.	2,3	4-A / 45°	kalend.	0,5
7 / 45°	kalend.	2,3	9-A / 45°	zyklisch	8,5

3.3.3.3.7 Fazit

Analysen an unterschiedlichen Probenstellen weisen auf eine inhomogene SEI-Zusammensetzung über den Zellwickel hin und erschweren die Suche nach Korrelationen zwischen SEI-Eigenschaften und dem Alterungsverhalten einer automotiven Vollzelle bei geringer Probenanzahl. Die Schwankungen zwischen den Proben einer Zelle liegen im Bereich der Unterschiede zwischen den untersuchten Alterungsformen, bei Analysen an der Elektrodenrückseite. Eine Beschreibung, bezogen auf einzelne Alterungsformen, ist daher nur eingeschränkt möglich. Aus den vorliegenden Analysen an Anodenrückseiten und Ableitern lässt sich eine SEI beschreiben, welche zwischen den verschiedenen Alterungsformen mehr Gemeinsamkeiten als Unterschiede aufzuweisen scheint. Hierdurch kann keine Unterstützung der Modellierung der Alterung von automotiven Zellen durch quantifizierte Änderungen in der SEI-Zusammensetzung geleistet werden.

Die Tiefenanalyse der SEI ist durch Sputter-Schäden, unterschiedliche Abtragungsraten und den potentiell unterschiedlichen SEI-Habitus begrenzt. Es können jedoch wiederkehrende, deutliche Muster in der SEI-Zusammensetzung festgestellt und beschrieben werden. Das Ziel, die Elementtiefenprofile (s. Kap. 3.3.3.2), bei gleichbleibender Probenmenge, für die Unterscheidung der Alterungsformen, durch die Peak-Auswertung zu ersetzen, wurde nicht erreicht. Es besteht aber ein Zugewinn an Informationen durch die beidseitige Auswertung von Anteilen der Fit-Komponenten pro Element- und Probengehalt.

Der Habitus der SEI lässt sich annäherungsweise über die Entwicklung der Rohmaterial-Komponenten beschreiben, unter der Annahme, dass der Graphit nicht durch signifikant schwankende Anteile an Bruchstücken oder durch Exfoliation innerhalb der SEI vertreten ist. Im Mittel erscheint die Rohmaterial-Komponente bei gealterten Proben vor dem Sputtern in geringerem Anteil beziehungsweise bei späteren Sputter-Schritten erhöht und weist somit auf eine dickere beziehungsweise kompaktere SEI hin. Eine Ausnahme bilden die Proben mit einer Alterung bei 60°C, unter geringeren SoC-Zuständen von 50% und 70% (Tab. 10), sowie bei $4C/\frac{1}{6}C$ zyklischer Alterung mit einem SoH von 84% (Tab. 10). Diese verzeichnen einen höheren Anteil der Rohmaterial-Komponente vor und einen geringeren Anteil zum Ende des Sputter-Prozesses. Dies weist auf eine rauere, teilweise dünnere aber insgesamt dickere SEI als im Lieferzustand hin.

Der Datensatz zu den gealterten Anoden deutet, trotz der Schwankungen zwischen den Analyseergebnissen, eine Entwicklung der SEI-Zusammensetzung an, welche eine nichtlineare Änderung über den SoH aufweist. Zwei Proben, der kalendarischen Alterung bei 60°C (Tab. 10) und der zyklischen Alterung durch Schnellladung (Tab. 10), weisen im mittleren bis oberen 80iger SoH-Bereich Entwicklungen auf, welche nicht zwischen den Eigenschaften der Lieferzustandsprobe und der nächstälteren Probe mit geringerem SoH liegen. So weist die 89% SoH Probe mit 60°C

kalendarischer Alterung gegenüber den 92 und 82% Proben, eine dickere SEI und einen erhöhten $R_xPF_yO_z$ -Anteil in *F-1s* und *P-2p* auf. Die 84% SoH Probe der Schnellladung weist eine insgesamt dickere SEI und eine Dominanz der Carboxylat-Gruppe gegenüber der 74% SoH Probe und der Lieferzustandsprobe auf. Die geringe Datenlage lässt diese SoH-abhängige Entwicklung jedoch nur als einen Hinweis gelten.

Betrachtet man die übrigen Komponenten der SEI, sinken die Alkyl-Anteile tendenziell leicht bei gealterten Proben. Die Anteile der EAC-Gruppe liegen nach dem Sputter-Start höher in gealterten Proben. Bei 60°C kalendarischer Alterung sind die Anteile an Leitsalzzersetzungsprodukten erhöht. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass sich Carbonate bei hohen Temperaturen ab circa 60°C aus der SEI herauslösen⁽³²⁾. Dies lässt sich bei den vorliegenden Proben nicht bestätigen. Der Carbonat-Anteil am Elementgehalt, ohne die Anteile des Rohmaterials und der Carbide, liegt bei den gealterten Proben zwischen 1,7 und 5,5 at.%. Die Proben der kalendarischen 60°C Lagerung bei 95% SoC liegen mit 3,3, 4,2 und 4,6 at.% zwischen den übrigen gealterten Proben. Für die Auflösung oder Umwandlung der Carbonate deutet sich hingegen eine SoC-Abhängigkeit an. Die geringsten Werte vor dem Sputtern weisen die 60°C Proben mit einer Lagerung bei 70 und 50% SoC mit 1,7 und 2,0 at.% auf. Betrachtet man die Anteile an den Probengehalten so ergibt sich das gleiche Muster. Bei späteren Sputter-Schritten lässt sich keine alterungsspezifische Auffälligkeit nachvollziehen. Eine abschließende Aussage lässt sich zu den Carbonat-Gehalten in der SEI allerdings nicht treffen, da es unter anderem durch ToF-SIMS-Untersuchungen Belege für die Flüchtigkeit einzelner Carbonat-Anteile der SEI unter UHV-Bedingungen gibt⁽¹⁶³⁾.

Untersuchungen an *P-2p* zeigen, dass die kalendarische Alterung bei 60°C zu einer Erhöhung der Phosphor-Gehalte auf der Elektrode führt. Dies weist auf die vermehrte Zersetzung des Leitsalzes hin. Weiterhin zeigen sich auch erhöhte Anteile am Elementgehalt von $R_xPF_yO_z$ und $LiPF_6$ gegenüber Li_3PO_4 . Die kalendarische Alterung bei 60°C zeigt daher vermehrt Verbindungen, welche die Zwischenstufen der Leitsalzzersetzung widerspiegeln. Die bestehenden Phosphate auf den anderen Proben mögen eine Resultat aus der Formierungsphase sein. Dass die Hochtemperaturalterung trotzdem ein Teil der Formierungsphase bestimmt haben könnte, deutet sich durch die *Na-2s*-Signale des Binders an, welche nur bei den Proben mit 60°C Lagerung und dem Lieferzustand bereits vor dem Sputter-Start vorkommen. Zusätzlich, zu aus der Literatur bekannt Sputter-Schäden an Li_2CO_3 , $LiPF_6$ und $LiOH$ ^(90,111,163), wird aus den Untersuchungen an *P-2p* auch die Schädigung an phosphorhaltigen Leitsalzzersetzungsprodukten deutlich.

Zur *F-1s*-Auswertung lässt sich festhalten, dass LiF das dominante Zersetzungsprodukt in der SEI und am Ableiter ist. Die Auswertung zeigt auch, dass weder die Fluor-Gehalte der Probe, noch die

Element- oder Probengehalte von F -1s-Komponenten vor dem Sputter-Prozess, relativ zum SoH oder R_i einheitlich steigen oder fallen. Eine Ansammlung von LiF über die kalendarische $60^\circ C$ -Alterung hinweg ist aus den Analysen vor dem Sputter-Start nicht zu erkennen (Anhang 12). LiF könnte aber auch als Aggregat in einer Inselformation vorliegen, in welcher anteilig an der Probenoberfläche nicht mehr LiF vorkommt, aber der Anteil am Probensignal mit der Tiefe höher bleibt. Dies kann auch erklären, wieso mit zunehmender Sputter-Dauer, gemessen am Probengehalt, mehr LiF an den Proben mit $60^\circ C$ kalendarischer Alterung, am Ableiter oder der Schnellladung vorkommt.

Weiterhin liegt der Gehalt an $R_xPF_yO_z$ in drei Proben der kalendarische Alterung bei $60^\circ C$ und unterschiedlichen SoC zwischen 86 – 89% SoH anteilig am Element oder an der Probe gleich oder höher als bei den Proben mit 95% SoC bei 92 und 82% SoH. Der Zwischenschritt mit mehr $R_xPF_yO_z$ im oberen 80iger SoH-Bereich deutet sich somit in allen drei Proben an. Der SoC- und SoH- Zustand scheint daher einen Einfluss auf den Status der Zersetzung des Leitsalzes zu haben.

Zum allgemeinen Aufbau der SEI kann zusammengefasst werden, dass im oberen SEI-Bereich Alkyl-Gruppen dominieren und $LiPF_6$ -Reste vorhanden sind. Nach Beginn des Sputter-Prozesses sind noch geringe $LiPF_6$ Anteile erhalten und deuten eine poröse SEI an. Anschließend ist die SEI durchsetzt mit Bestandteilen der EAC-Gruppe, welche zum Graphit hin wieder Anteile verlieren. Betrachtet man die Bestandteile der EAC-Gruppe, so könnten PEO artige Polymere, bezogen auf die Anteile der Alkyl-Gruppen, näher an der Oberfläche liegen als Alkohole und Li-Alkoxide. Die Carbonyl-, Carboxylat- und Carbonat-Gruppen sitzen tendenziell in tieferen Bereichen, wobei die Carboxylate näher an der Oberfläche liegen als die Carbonate. LiF ist ein zentraler Bestandteil der SEI und kommt entweder in der gesamten SEI vor oder auch als Ansammlung in einer Inselstruktur. Li_2O und Carbide sind untergeordnete Bestandteile der Grenzschichtbereiche, deren Lage innerhalb der SEI nicht bestimmt werden konnte. Leitsalzzersetzungsprodukte wie Phosphate und $R_xPF_yO_z$ liegen in oberflächennahen Bereichen vor. Betrachtet man die P -2p-Analysen sind die Gehalte stärker auf die Oberfläche beschränkt als bei F -1s-Analysen, in welchen auch nach einigen Sputter-Schritten noch signifikante Anteile am Elementgehalt auftreten. Dies kann durch verschiedene Faktoren hervorgerufen werden, zum einen durch einen erhöhten Anteil an Fluor in $R_xPF_yO_z$ mit zunehmender Sputter-Tiefe, durch die größere Informationstiefe des F -1s-Signals, durch Verbindungen mit $-CF$ - wie $CH_2FCH_2OPF_2O$ (s. Kap. 1.6.3) oder auch geringfügig durch Sputter-Schäden an $LiPF_6$ ⁽¹⁶³⁾.

Die Ableiterproben weisen besonders in ihrer C -1s-Komponentenzusammensetzung eine Ähnlichkeit zur SEI auf der Anodenrückseite auf, welche auf die gleichen Zersetzungsmechanismen auf dem Ableiter und auf dem Graphit schließen lässt.

An mehreren Proben wurden vor dem Sputter-Start Messungen bei unterschiedlichen Winkeln von 10 und 45° durchgeführt. Das Ziel war einerseits die Oberflächensensitivität zu erhöhen, andererseits war ein erhöhter Informationsgehalt zur SEI an prismatischen Flächen zu erwarten, da die Graphitlamellen

auf der Elektrode eingeregelt sind und überwiegend die basalen Graphitflächen parallel zur Probenoberfläche liegen. Zwischen den Messungen bei 10 und 45° traten teilweise deutliche Unterschiede auf. Ein entsprechender Zusammenhang mit der Alterungshistorie der Proben konnte nicht aufgezeigt werden.

4 Zusammenfassung

Das Ziel bestand in der quantitativen Charakterisierung der SEI-Zusammensetzung und -Morphologie, anhand einer Probe aus der Mitte des Anodenzellwickels pro Li-Ionen-Zelle. Die Durchführung und Auswertung der ausgewählten analytischen Methoden konnte erfolgreich umgesetzt werden. Es stehen Herangehensweisen zur quantitativen Beschreibung der SEI-Morphologie, -Zusammensetzung und -mechanischen Widerstandsfähigkeit zur Verfügung. Die Ergebnisse wurden in Bezug zum SoH und dem Entladeinnenwiderstand diskutiert. Die Grundannahme, dass die Alterung der Zelle über Korrelationen zwischen Eigenschaften der SEI und SoH- sowie R_t -Messungen beschrieben werden kann, ist speziell für Zellen mit verstärktem Li-Plating nur eingeschränkt gültig.

Es ist zu beachten, dass alle Vergleiche zwischen den Messungen durch die geringe Anzahl der zur Verfügung stehenden Proben beeinflusst sein können. Die Analysen sind weiterhin durch die Wahl der Messpunkte an verschiedenen Graphitflächen und Elektrodenseiten, sowie durch die Eigenschaften der Messverfahren eingeschränkt. Signifikante Korrelationen zwischen den Analyseergebnissen und Alterungsformen zeigten sich nicht. Auf der zur Verfügung stehenden Datengrundlage kann keine Unterstützung der Modellierung der Alterung von automotiven Zellen durch die Quantifizierung von SEI-Eigenschaften erfolgen.

Zur Bearbeitung der Fragestellung wurden Graphitanoden aus unterschiedlich gealterten, prismatischen, automotiven Li-Ionen-Zellen mittels REM (s. Kap. 3.1.1), TEM (s. Kap. 3.1.2, 3.2), AFM (s. Kap. 3.1.3, 3.2), XAS (s. Kap. 3.3.1) und XPS (s. Kap. 3.3.3) untersucht. Mittels REM- und TEM-Untersuchungen wurden Einsichten zur Morphologie der SEI und zur Quantifizierung von Dicke und Rauigkeit erbracht. Elektrodenquerschnitte, teilweise kontrastiert durch OsO_4 , wurden mittels TEM untersucht. Für die Herstellung von Querschnitten wurde zusätzlich ein schonenderer Ablauf der Probenpräparation entwickelt. AFM-Untersuchungen dienten zur Quantifizierung der Dicke, Rauigkeit und mechanischen Widerstandsfähigkeit, während XAS- und XPS-Untersuchungen zur Quantifizierung der SEI-Zusammensetzung eingesetzt wurden.

Der allgemeine Aufbau der SEI (Abb. 77), wie er sich zusammengefasst aus den Untersuchungen ergibt, ist durch Alkyl-Gruppen im oberen SEI- sowie durch eine Erhöhung der Anteile der EAC-Gruppe (s. Abb. 71) im mittleren SEI-Bereich geprägt. Lokal können poröse Abschnitte und LiF -reiche Partikel auftreten. Zusätzlich ist die SEI mit Lagen exfolierten Graphits durchzogen. Wie in XPS-Untersuchungen zeigten sich auch mittels XAS wenige Unterschiede zwischen Proben unterschiedlicher Alterung. Die Ergebnisse aus XAS-Untersuchungen weisen Li-Alkoxide als zentralen Bestandteil der SEI bei 60°C kalendarischer Alterung aus. Weiterhin deutet sich im Vergleich der Analysen von FY- und TEY-Signalen ein Schichtaufbau der SEI im Lieferzustand mit $LiOH$ nahe am Graphit. Dieser Aufbau geht mit zunehmender kalendarischer Alterung bei 60°C

verloren und deutet eine Teilumwandlung der SEI an. XPS-Auswertungen konnten an $C-1s$, $F-1s$ und $P-2p$ durchgeführt werden. Die Ergebnisse zeigen keine umfassende Umwandlung der SEI an der Elektrodenrückseite zwischen verschiedenen gealterten Proben. Untersuchungen an unterschiedlichen Wickelabschnitten zeigen eine Inhomogenität, welche in einer ähnlichen Größenordnung auch zwischen den unterschiedlich gealterten Proben vorkommt. Auffällig sind ebenfalls die geringen Unterschiede zwischen der SEI am Ableiter und am Graphit. Weiterhin wurden Sputter-Schäden an Phosphor-haltigen Leitsalzersetzungsprodukten nachgewiesen. Die dominanten Zersetzungsprodukte sind LiF und Komponenten der Alkyl-Gruppe. REM- und TEM-Untersuchungen belegen, dass LiF -reiche Partikel insbesondere die Oberfläche des Ableiters prägen.

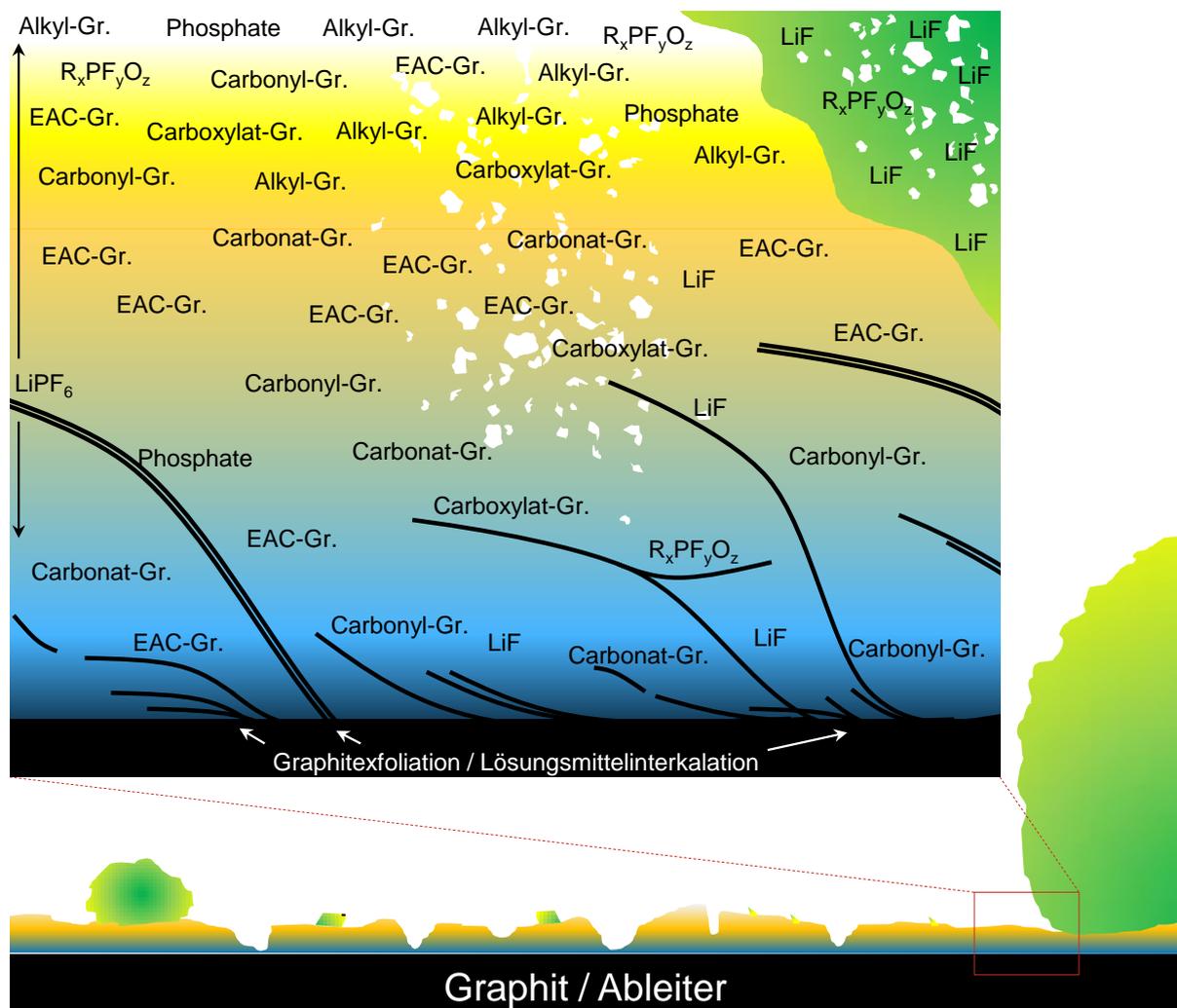


Abb. 77 Schematische Querschnittsansicht zur Struktur und Zusammensetzung der SEI, speziell zu Analyseergebnissen aus XPS-, REM- und TEM-Untersuchungen an Graphit und dem Kupferableiter. Im vergrößerten Ausschnitt ist exemplarisch die Querschnittsansicht einer basalen Graphitfläche gewählt. Nicht dargestellt sind der Leitruß/turbostratische Kohlenstoff, Binder, Li_2O , $LiOH$, Verbindungen mit $-CF_x-$, Carbide wie Li_xC_6 , Übergangsmetallverbindungen, Korngrenzen sowie das Li-Plating.

Eine mögliche Auflösung von carbonatischen SEI-Bestandteilen bei hohen Temperaturen (s. Kap. 1.6.4) konnte in XPS-Untersuchungen zur 60°C kalendarischen Alterung bei 95% SoC nicht bestätigt werden. Allerdings deutet sich eine SoC-Abhängigkeit an, da die Proben mit einem geringeren SoC von 50% und 70% die geringsten Anteile an Carbonaten in Messungen vor dem Sputter-Start besitzen.

Bei der Gegenüberstellung von XPS-Analysen aller gealterten Proben zeigt sich, anhand von $F-1s$ Analysen innerhalb der kalendarischen 60°C Alterung, eine Teilumwandlung der SEI. Drei Proben, mit einem SoH von 86 – 89% bei unterschiedlichen Lagerungs-SoC, weisen einen erhöhten Anteil an $R_xPF_yO_z$ in der SEI auf, welcher in der 82% SoH Probe wieder geringer ist. Dieser Hinweis auf eine Umwandlung, sowie die erhöhten SEI-Dicken, anhand von Gehalten der Rohmaterial-Komponente im $C-1s$ bei weiteren verschieden gealterten Proben im mittleren 80iger SoH-Bereich, unterstützen Ergebnisse aus TEM-Untersuchungen. Hier zeigte sich bei kontrastierten Proben die höchste SEI-Dicke bei 89% SoH und es deutete sich eine Änderung der internen SEI-Struktur an. Zusammen mit den Ergebnissen aus TEM- und XAS-Untersuchungen lässt dies den Schluss auf eine Teilumwandlung der SEI über die Alterung zu, welche im 80iger SoH-Bereich deutlich werden kann. Dies bietet einen Erklärungsansatz zum nicht-linearen Zusammenhang zwischen dem SEI-Dickenwachstum und dem SoH beziehungsweise R_i .

5 Ausblick

Zu Beginn des Ausblicks wird darauf eingegangen, welche kurzfristigen Änderungen unternommen werden können, um die Ergebnisse zu erweitern. Nachfolgend wird dargestellt, welche Anpassungen mittelfristig in die Analysen einfließen würden. Abschließend werde ich aufzeigen, mit welcher prinzipiellen Ausrichtung und Verfahrensweise man sich dem Thema erneut zuwenden kann.

Eine der nächstliegenden Analysen beinhaltet die Elektronenbeugung an den Partikeln auf dem Ableiter und dem Graphit (s. Kap. 3.1.1). Über die Auswertung von Netzebenenabständen könnte ein Beleg zur Ansammlung von *LiF*-Kristalliten erbracht werden. Weiterhin könnten in der zukünftigen Präparation von TEM-Proben Paraffine zur Einbettung verwendet werden. Diese würden eine mögliche Reaktion der SEI mit den Komponenten des Epoxidharzes ausschließen. Der nächste Schritt bei Tiefenanalysen mittels XPS würde ein schonenderes Sputter-Verfahren mit Ar-Clustern einschließen. Zusätzlich könnte der Einsatz einer *flood-gun* zur gezielten Aufladungskompensation an der Elektrodenoberfläche verwendet werden. In künftigen AFM-Untersuchungen könnte die SEI-Dicke am Ableiter mit derjenigen am Graphit und dem Verlauf des Innenwiderstands verglichen werden. Ebenfalls von Interesse ist die Verteilung von Lithium innerhalb der Elektrode, beispielsweise zur Bewertung des Einflusses von Li-Plating. Dies ließe sich unter Umständen mit wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie im weichen Röntgenbereich (SXES, *soft X-ray emission spectroscopy*), mit Raster-Auger-Mikroskopie (SAM, *scanning Auger microscopy*) oder über die Gehalte an Osmium nach der Kontrastierung mit OsO_4 ⁽¹⁰⁸⁾ betrachten.

Mittelfristig ließen sich über Synchrotronstrahlungsquellen XPS- und XAS-Analysen durchführen. XPS könnte hierbei einen Vergleich in der Tiefenanalyse zu Sputter-Verfahren bieten. XPS- und XAS-Untersuchungen könnten zusätzlich bei der Vermessung von Übergangsmetallen auf der Anode genutzt werden. Weiterhin könnten mittels (*soft*-) XAS K-Kanten von Fluor, Kohlenstoff, Lithium und Phosphor mittels diverser Standards eine Alternative zu XPS-Untersuchungen bieten. Bei erneuten XAS-Messungen sollte zur ausreichenden Anpassung der Untergrundfunktion besonderer Wert auf die Vermessung der EXAFS-Bereiche über mehrere Hundert eV gelegt werden.

Ein Ansatz zum Ersatz der OsO_4 -Kontrastierung könnte über die Bedampfung mit Gold erfolgen. Die Bedampfungskammer müsste dazu mit Argon gespült werden, der Probenträger sollte sich extern steuern lassen und die Elektrode würde als Pulver fein verteilt vorliegen um nach der Bedampfung in Epoxidharz eingebettet zu werden. Vorteilhaft wäre hierbei die Vermeidung des gefährlichen Umgangs mit OsO_4 sowie eine unveränderte SEI. Nachteilig wäre der Verlust der orts aufgelösten Analyse innerhalb der Elektrode sowie die anspruchsvolle Identifikation der Grenzfläche zwischen

Graphit und SEI durch den Kontrastunterschied im STEM-Modus. AFM-Untersuchungen zur Bestimmung der Härte der SEI benötigen entweder spezielle Sonden oder eine 3D-Abbildung der Sondenform im Nanometerbereich sowie Referenzmessungen an Standards. Für die weitere Analyse der SEI-Dicke sollten zwei Punkte betrachtet werden, sowohl für die Erwartung der Gesetzmäßigkeit des Wachstums als auch für die nachfolgende Ausrichtung in der Modellierung. Einerseits kann, je nach der Form der Graphitpartikel, die Oberfläche annäherungsweise von einer Kugelform bis zu einer linearen Oberfläche betrachtet werden, wodurch sich die Änderung der Dicke pro zusätzlichem SEI-Bestandteil ändert. Andererseits basiert die Annahme des linearen Wachstums der SEI, beispielsweise in Modellen mit Fokus auf die elektrische Leitfähigkeit der SEI, mitunter auf der Annahme, dass sich die Leitfähigkeit über die SEI-Tiefe nicht ändert. Sollte sich ein Schichtaufbau der SEI weiter bestätigen, so ist von einer konstanten Leitfähigkeit nicht weiter auszugehen und die Unterscheidung von Ein- und Zwei-Elektronen-Reaktionen würden eine stärkere Rolle in der Modellierung der SEI-Bildung spielen. Liegt eine unterschiedliche Zusammensetzung der SEI mit der Tiefe vor, so kann davon ausgegangen werden, dass sich der Durchtrittswiderstand der Li-Ionen nicht linear mit der SEI-Dicke entwickelt. Liegt keine Linearität für den Durchtrittswiderstand vor und bestimmt die Änderung dieses Widerstands über den SoH, die Änderung des Zellinnenwiderstands über den SoH, so spielt der Vergleich von SoH und SEI-Dicke eine zunehmend untergeordnete Rolle. Untersuchungen mittels Impedanzspektroskopie könnten bei der Quantifizierung des Durchtrittswiderstands genutzt werden.

Für eine langfristige Projektansetzung macht eine prinzipielle Neuordnung der Herangehensweise Sinn. Diese kann in drei sich verzahnende Bereiche aufgeteilt werden. Neben der Wahl des Zellformats, sollten die Analysemethodik und das Experimentdesign neu aufgestellt beziehungsweise angepasst werden.

Bei der Festlegung des Zellformats stehen verschiedene Möglichkeiten offen. Neben dem Festhalten an potentiell großformatigen automotiven Zellen kann man auch auf *pouch*- oder *coin*-Zellen zurückgreifen, wobei das Zellmaterial entweder selbst ausgewählt wird oder aus automotiven Zellen zusammengesetzt wird. Dies hat den Vorteil, dass man den Probendurchsatz erhöhen kann, Inhomogenitäten durch den Zellwickel vermieden werden und die Temperaturverteilung innerhalb der Zelle gezielter beeinflusst werden kann. Der Bau eigener Versuchszellen bietet zusätzlich das grundlegende Wissen um die Zellchemie und die Formierungsbedingungen. Halbzellen und Zellen mit Referenzelektroden können den Alterungseinfluss und die Betriebsbedingungen der Anode und Kathode effektiver voneinander trennen. Neuartige Membranen bieten weiterhin die Möglichkeit den Stoffaustausch zwischen Kathode und Anode einzugrenzen⁽¹⁶⁷⁾.

Die Wahl des Messverfahrens wird ebenfalls durch die Wahl des Zellformats beeinflusst. Bei einer über den Elektrodenbereich homogen alternden Zelle bieten mikroskopische Verfahren noch eine gute Abbildung der Eigenschaften und Vorgänge für die gesamte Zelle. Erhöht sich die Inhomogenität der

Alterung über die Elektrodenflächen durch die Wahl großer Zellen, so sind entweder viele Messungen mit lokalen Messverfahren oder globale Messverfahren von Vorteil. Letztere können durch Analysen des Elektrolyten wie mittels GC-MS oder FT-IR geleistet werden. Weiterhin steht die Möglichkeit offen die SEI mittels mechanischer Verfahren oder durch Lösungsmittel zu separieren und zum Beispiel über chromatographische Verfahren zu analysieren. Ein Mittelweg würde die Analyse des Elektrodenmaterials in Pulverform bieten. Die gezielte Analyse der Unterschiede zwischen basalen und prismatischen Graphitflächen⁽⁹⁹⁾ kann mit Versuchszellen aus HOPG-Blöcken oder eingeregeltten Graphit-Partikeln⁽¹⁶⁸⁾ angegangen werden. Zur Steigerung der Aussagekraft von Messverfahren ist die Nutzung von Referenzmaterialien ein entscheidender Punkt.

Ein verändertes Experimentdesign würde vor allem dem Umstand Rechnung tragen, dass die Aussagekraft der Analyse einer einzelnen Probe je Zelle nicht ausreichend ist. Daher würden für großformatige Zellen, abgesehen von den bereits vorgeschlagenen Anpassungen, mehr Proben pro Zelle notwendig sein. Weiterhin sind zur Identifikation und Quantifizierung der Alterungsvorgänge SoH-Reihen unverzichtbar. Hierbei ist der gesamte SoH-Bereich von Interesse, da verschiedene Alterungsmechanismen möglicherweise in unterschiedlichen SoH-Abschnitten dominieren und *second-life*-Anwendungen von automotiven Zellen möglich sind. Darauf aufbauend sind Alterungsreihen notwendig, in welchen sich nur ein einziger Parameter wie beispielsweise die Temperatur ändert. Werden Probenanzahl und Alterungseinflüsse nicht entsprechend ausgerichtet, lassen sich nur schwer abschließende Aussagen treffen.

Abschließend bleibt zu betonen, dass Zelltests zur Verminderung des Zeitaufwands für gewöhnlich bei hohen Lagertemperaturen, einer Aneinanderreihungen von Lade- und Entladephase über einen großen SoC-Bereich und hohen Lade- und Entladeraten durchgeführt werden. Dies entspricht allerdings nicht den Betriebsbedingungen einer Li-Ionen-Zelle im Fahrzeug. Der finale Referenzpunkt für die Gewichtung von Alterungsmechanismen und zur Bewertung von Alterungsmodellen bleibt somit der Vergleich mit Zellen aus einem realen Fahrbetrieb.

6 Literatur

1. Goodenough JB & Kim Y (2010) Challenges for Rechargeable Li Batteries †. *Chem. Mater.* **22**, 587–603.
2. Aurbach D (2002) A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid State Ionics* **148**, 405–416.
3. Verma P, Maire P & Novák P (2010) A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **55**, 6332–6341. Elsevier Ltd.
4. Winter M (2009) The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **223**, 1395–1406.
5. Winter M & Brodd RJ (2004) What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. Rev.* **104**, 4245–69.
6. Brandt K (1994) Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics* **69**, 173–183.
7. Shao-Horn Y, Croguennec L, Delmas C, et al. (2003) Atomic resolution of lithium ions in LiCoO₂. *Nat. Mater.* **2**, 464–467.
8. MBI - Max Born Institute - research highlights 2009. https://www.mbi-berlin.de/en/research/highlights/highlight_graphite.html (accessed June 2016).
9. Eichinger G & Semrau G (1990) Lithiumbatterien II - Entladereaktionen und komplette Zellen. *Chemie unserer Zeit* **24**, 90–96.
10. Winter M & Besenhard JO (1999) Wiederaufladbare Batterien - Teil II: Akkumulatoren mit nichtwässriger Elektrolytlösung. *Chemie unserer Zeit* **33**, 320–332.
11. Möller K-C & Winter M (2005) *Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien*. Technische Universität Graz: .
12. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. Die EU-Verordnung zur Verminderung der CO₂ - Emissionen von Personenkraftwagen. www.bmub.bund.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/eu_verordnung_co2_emissionen_pkw.pdf (accessed June 2016).
13. Guyomard D & Tarascon J-M (1994) Rocking-chair or lithium-ion rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* **6**, 408–412.
14. Lazzari M (1980) A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **127**, 773.
15. Ohzuku T & Makimura Y (2001) Layered Lithium Insertion Material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Lett.*, 642–643.

16. Ohzuku T, Ariyoshi K, Takeda S, et al. (2001) Synthesis and characterization of 5 V insertion material of $\text{Li}[\text{Fe}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **46**, 2327–2336.
17. Winter M, Besenhard JO, Spahr ME, et al. (1998) Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **10**, 725–763.
18. Besenhard JO & Fritz HP (1983) The Electrochemistry of Black Carbons. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **22**, 950–975.
19. Peled E (1979) The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **126**, 2047.
20. Peled E (1997) Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **144**, L208.
21. Peled E (1979) The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **126**, 2047–2051.
22. Fong R (1990) Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 2009.
23. Huang L, Min Z & Zhang Q (2014) Solid electrolyte inter-phase on graphite anodes in Li-ion batteries. *Rev. Adv. Mater. Sci* **36**, 13–20.
24. Ciosek Högström K, Malmgren S, Hahlin M, et al. (2013) The Influence of PMS-Additive on the Electrode/Electrolyte Interfaces in LiFePO_4 /Graphite Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **117**, 23476–23486.
25. Yang W, Liu X, Qiao R, et al. (2013) Key electronic states in lithium battery materials probed by soft X-ray spectroscopy. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **190**, 64–74. Elsevier B.V.
26. Besenhard J, Winter M, Yang J, et al. (1995) Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes. *J. Power Sources* **54**, 228–231.
27. Ein-Eli Y (1999) A New Perspective on the Formation and Structure of the Solid Electrolyte Interface at the Graphite Anode of Li-Ion Cells. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2**, 212.
28. Niehoff P, Passerini S & Winter M (2013) Interface Investigations of a Commercial Lithium Ion Battery Graphite Anode Material by Sputter Depth Profile X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir* **29**, 5806–5816.
29. Aurbach D, Talyosef Y, Markovsky B, et al. (2004) Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochim. Acta* **50**, 247–254.
30. Edström K, Herstedt M & Abraham DP (2006) A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *J. Power Sources* **153**, 380–384.
31. Andersson AM, Henningson A, Siegbahn H, et al. (2003) Electrochemically lithiated graphite characterised by photoelectron spectroscopy. *J. Power Sources* **119-121**, 522–527.
32. Andersson AM & Edström K (2001) Chemical Composition and Morphology of the Elevated

- Temperature SEI on Graphite. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A1100.
33. Yan J, Zhang J, Su Y-C, et al. (2010) A novel perspective on the formation of the solid electrolyte interphase on the graphite electrode for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **55**, 1785–1794.
 34. Malmgren S (2013) Insights into Li-ion Battery and Stainless Steel Interfaces Using Refined Photoelectron Spectroscopy Methodology. Uppsala University - Dissertation.
 35. Kim S-P, Duin ACT van & Shenoy VB (2011) Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study. *J. Power Sources* **196**, 8590–8597.
 36. Malmgren S, Ciosek K, Hahlin M, et al. (2013) Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy. *Electrochim. Acta* **97**, 23–32. Elsevier Ltd.
 37. Joshi T, Eom K, Yushin G, et al. (2014) Effects of Dissolved Transition Metals on the Electrochemical Performance and SEI Growth in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1915–A1921.
 38. Malmgren S, Ciosek K, Lindblad R, et al. (2013) Consequences of air exposure on the lithiated graphite SEI. *Electrochim. Acta* **105**, 83–91.
 39. Lee S-H, You H-G, Han K-S, et al. (2014) A new approach to surface properties of solid electrolyte interphase on a graphite negative electrode. *J. Power Sources* **247**, 307–313. Elsevier B.V.
 40. Kohs W, Santner HJ, Hofer F, et al. (2003) A study on electrolyte interactions with graphite anodes exhibiting structures with various amounts of rhombohedral phase. *J. Power Sources* **119-121**, 528–537.
 41. Spahr ME, Buqa H, Würsig A, et al. (2006) Surface reactivity of graphite materials and their surface passivation during the first electrochemical lithium insertion. *J. Power Sources* **153**, 300–311.
 42. Spahr ME, Wilhelm H, Palladino T, et al. (2003) The role of graphite surface group chemistry on graphite exfoliation during electrochemical lithium insertion. *J. Power Sources* **119-121**, 543–549.
 43. Aurbach D (2000) Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *J. Power Sources* **89**, 206–218.
 44. Balbuena PB & Wang Y (2004) *Lithium-Ion Batteries*. Imperial college press, distributed by world scientific publishing co.
 45. van Schalkwijk WA & Scrosati B (editors) (2002) *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Boston, MA: Springer US.
 46. Christensen J & Newman J (2004) A Mathematical Model for the Lithium-Ion Negative Electrode Solid Electrolyte Interphase. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1977.

47. Wang F, Graetz J, Moreno M, et al. (2011) Chemical distribution and bonding of lithium in intercalated graphite: Identification with optimized electron energy loss spectroscopy. *Amercian Chem. Soc. nano*, 1190–1197.
48. Zhang H-L, Li F, Liu C, et al. (2005) New Insight into the Solid Electrolyte Interphase with Use of a Focused Ion Beam. *J. Phys. Chem. B* **109**, 22205–22211.
49. Lee JT, Nitta N, Benson J, et al. (2013) Comparative study of the solid electrolyte interphase on graphite in full Li-ion battery cells using X-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, and electron microscopy. *Carbon N. Y.* **52**, 388–397. Elsevier Ltd.
50. Niehoff P (2014) Quantification of ageing phenomena in lithium ion batteries: an electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy study. Westfälischen Wilhelms-Universität Münster - Dissertation.
51. Niehoff P, Kraemer E & Winter M (2013) Parametrisation of the influence of different cycling conditions on the capacity fade and the internal resistance increase for lithium nickel manganese cobalt oxide/graphite cells. *J. Electroanal. Chem.* **707**, 110–116. Elsevier B.V.
52. Alliaia D, Kötz R, Novák P, et al. (2000) Electrochemical SPM investigation of the solid electrolyte interphase film formed on HOPG electrodes. *Electrochem. commun.* **2**, 436–440.
53. Kong F, Kosteci R, Nadeau G, et al. (2001) In situ studies of SEI formation. *J. Power Sources* **97-98**, 58–66.
54. Peled E, Bar Tow D, Merson A, et al. (2001) Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies. *J. Power Sources* **97-98**, 52–57.
55. Peled E, Golodnitsky D, Ulus A, et al. (2004) Effect of carbon substrate on SEI composition and morphology. *Electrochim. Acta* **50**, 391–395.
56. Shin H, Park J, Han S, et al. (2015) Component-/structure-dependent elasticity of solid electrolyte interphase layer in Li-ion batteries: Experimental and computational studies. *J. Power Sources* **277**, 169–179.
57. Lin H -p., Chua D, Salomon M, et al. (2001) Low-Temperature Behavior of Li-Ion Cells. *Electrochem. Solid-State Lett.* **4**, A71.
58. Dey AN & Sullivan BP (1970) The Electrochemical Decomposition of Propylene Carbonate on Graphite. *J. Electrochem. Soc.* **117**, 222.
59. Ein-Eli Y, Markovsky B, Aurbach D, et al. (1994) The dependence of the performance of Li-C intercalation anodes for Li-ion secondary batteries on the electrolyte solution composition. *Electrochim. Acta* **39**, 2559–2569.
60. Agubra VA & Fergus JW (2014) The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *J. Power Sources* **268**, 153–162.
61. Inaba M, Siroma Z, Kawatate Y, et al. (1997) Electrochemical scanning tunneling microscopy analysis of the surface reactions on graphite basal plane in ethylene carbonate-based solvents

- and propylene carbonate. *J. Power Sources* **68**, 221–226.
62. Xu K (2004) Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **104**, 4303–4418.
 63. Ratnakumar BV, Smart MC & Surampudi S (2001) Effects of SEI on the kinetics of lithium intercalation. *J. Power Sources* **97-98**, 137–139.
 64. Buqa H, Würsig A, Vetter J, et al. (2006) SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **153**, 385–390.
 65. Imhof R & Novák P (1998) In Situ Investigation of the Electrochemical Reduction of Carbonate Electrolyte Solutions at Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1081.
 66. Aurbach D (1994) The Surface Chemistry of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **141**, L1.
 67. Yoshida H, Fukunaga T, Hazama T, et al. (1997) Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging. *J. Power Sources* **68**, 311–315.
 68. Kim H, Grugeon S, Gachot G, et al. (2014) Ethylene bis-carbonates as telltales of SEI and electrolyte health, role of carbonate type and new additives. *Electrochim. Acta* **136**, 157–165.
 69. Sasaki T, Abe T, Iriyama Y, et al. (2005) Formation mechanism of alkyl dicarbonates in Li-ion cells. *J. Power Sources* **150**, 208–215.
 70. Takeuchi ES (1997) Anode Passivation and Electrolyte Solvent Disproportionation: Mechanism of Ester Exchange Reaction in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1944.
 71. Petibon R, Rotermund L, Nelson KJ, et al. (2014) Study of Electrolyte Components in Li Ion Cells Using Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry. *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1167–A1172.
 72. Zhang X, Ross PN, Kosteki R, et al. (2001) Diagnostic Characterization of High Power Lithium-Ion Batteries for Use in Hybrid Electric Vehicles. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A463.
 73. Aurbach D, Levi MD, Levi E, et al. (1997) Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **101**, 2195–2206.
 74. Aurbach D (1996) A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3809.
 75. Gachot G, Grugeon S, Armand M, et al. (2008) Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries. *J. Power Sources* **178**, 409–421.
 76. Aurbach D (1987) Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **134**, 1611.
 77. Wang Y, Nakamura S, Ue M, et al. (2001) Theoretical Studies To Understand Surface Chemistry on Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries: Reduction Mechanisms of Ethylene Carbonate. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11708–11718.

78. Tavassol H, Buthker JW, Ferguson GA, et al. (2012) Solvent Oligomerization during SEI Formation on Model Systems for Li-Ion Battery Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **159**, A730.
79. Kéki S, Török J, Deák G, et al. (2001) Ring-Opening Oligomerization of Propylene Carbonate Initiated by the Bisphenol A/KHCO₃ System: A Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometric Study of the Oligomers Formed. *Macromolecules* **34**, 6850–6857.
80. Sloop SE, Kerr JB & Kinoshita K (2003) The role of Li-ion battery electrolyte reactivity in performance decline and self-discharge. *J. Power Sources* **119-121**, 330–337.
81. Ikeda S, Takagi T & Ito K (1987) Selective formation of formic acid, oxalic acid, and carbon monoxide by electrochemical reduction of carbon dioxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 2517–2522.
82. Aurbach D, Talyosef Y, Markovsky B, et al. (2004) Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochim. Acta* **50**, 247–254.
83. Kraft V, Grützke M, Weber W, et al. (2014) Ion chromatography electrospray ionization mass spectrometry method development and investigation of lithium hexafluorophosphate-based organic electrolytes and their thermal decomposition products. *J. Chromatogr. A* **1354**, 92–100.
84. Vortmann B, Nowak S & Engelhard C (2013) Rapid Characterization of Lithium Ion Battery Electrolytes and Thermal Aging Products by Low-Temperature Plasma Ambient Ionization High-Resolution Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **85**, 3433–3438.
85. Campion CL, Li W & Lucht BL (2005) Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2327.
86. Yang H, Zhuang G V. & Ross PN (2006) Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆. *J. Power Sources* **161**, 573–579.
87. Ryou M-H, Lee J-N, Lee DJ, et al. (2012) Effects of lithium salts on thermal stabilities of lithium alkyl carbonates in SEI layer. *Electrochim. Acta* **83**, 259–263.
88. Lu Z, Yang L & Guo Y (2006) Thermal behavior and decomposition kinetics of six electrolyte salts by thermal analysis. *J. Power Sources* **156**, 555–559.
89. Aurbach D, Weissman I, Zaban A, et al. (1994) Correlation between surface chemistry, morphology, cycling efficiency and interfacial properties of Li electrodes in solutions containing different Li salts. *Electrochim. Acta* **39**, 51–71.
90. Kanamura K, Tamura H & Takehara Z (1992) XPS analysis of a lithium surface immersed in propylene carbonate solution containing various salts. *J. Electroanal. Chem.* **333**, 127–142.
91. Weber W, Wagner R, Streipert B, et al. (2016) Ion and gas chromatography mass spectrometry investigations of organophosphates in lithium ion battery electrolytes by electrochemical aging at elevated cathode potentials. *J. Power Sources* **306**, 193–199.
92. Hellqvist Kjell M, Malmgren S, Ciosek K, et al. (2013) Comparing aging of graphite/LiFePO₄ cells at 22 °C and 55 °C – Electrochemical and photoelectron spectroscopy studies. *J. Power Sources* **243**, 290–298.

93. Zhuang G V. & Ross PN (2003) Analysis of the Chemical Composition of the Passive Film on Li-Ion Battery Anodes Using Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy. *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, A136.
94. Kanamura K (1996) Electrochemical Deposition of Very Smooth Lithium Using Nonaqueous Electrolytes Containing HF. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2187.
95. Vogdanis L & Heitz W (1986) Carbon dioxide as a monomer - the polymerization of ethylene carbonate. *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **7**, 543–547.
96. Zheng H, Sun Q, Liu G, et al. (2012) Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -based cells. *J. Power Sources* **207**, 134–140.
97. Inaba M, Siroma Z, Ogumi Z, et al. (1995) Electrochemical STM Study on Surface Morphology Change of HOPG Basal Plane in an Organic Electrolyte Solution. *Chem. Lett.* **24**, 661–662.
98. Funabiki A, Inaba M & Ogumi Z (1997) a.c. impedance analysis of electrochemical lithium intercalation into highly oriented pyrolytic graphite. *J. Power Sources* **68**, 227–231.
99. Yeo J-S, Park T-H, Seo M-H, et al. (2012) Solid electrolyte interphase formation behavior on well-defined carbon surfaces for Li-ion battery systems. *Electrochim. Acta* **77**, 111–120. Elsevier Ltd.
100. Zheng T (1999) Reactivity of the Solid Electrolyte Interface on Carbon Electrodes at Elevated Temperatures. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 4014.
101. Winter M (1998) Graphites for Lithium-Ion Cells: The Correlation of the First-Cycle Charge Loss with the Brunauer-Emmett-Teller Surface Area. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 428.
102. Kim T, Lim S, Kwon K, et al. (2006) Electrochemical Capacitances of Well-Defined Carbon Surfaces. *Langmuir* **22**, 9086–9088.
103. Simon B, Flandrois S, Guerin K, et al. (1999) On the choice of graphite for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **81-82**, 312–316.
104. Huang H, Liu W, Huang X, et al. (1998) Effect of a rhombohedral phase on lithium intercalation capacity in graphite. *Solid State Ionics* **110**, 173–178.
105. Bhattacharya S, Riahi a. R & Alpas AT (2011) A transmission electron microscopy study of crack formation and propagation in electrochemically cycled graphite electrode in lithium-ion cells. *J. Power Sources* **196**, 8719–8727. Elsevier B.V.
106. Bhattacharya S & Alpas AT (2012) Micromechanisms of solid electrolyte interphase formation on electrochemically cycled graphite electrodes in lithium-ion cells. *Carbon N. Y.* **50**, 5359–5371. Elsevier Ltd.
107. Kato K (1967) The osmium tetroxide procedure for light and electron microscopy of ABS plastics. *Polym. Eng. Sci.* **7**, 38–39.
108. Zier M, Scheiba F, Oswald S, et al. (2014) Lithium dendrite and solid electrolyte interphase

- investigation using OsO₄. *J. Power Sources* **266**, 198–207. Elsevier B.V.
109. Herstedt M, Andersson AM, Rensmo H, et al. (2004) Characterisation of the SEI formed on natural graphite in PC-based electrolytes. *Electrochim. Acta* **49**, 4939–4947.
110. Herstedt M, Stjerndahl M, Nyttén A, et al. (2003) Surface Chemistry of Carbon-Treated LiFePO₄ Particles for Li-Ion Battery Cathodes Studied by PES. *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, A202.
111. Edström K, Herstedt M & Abraham DP (2006) A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *J. Power Sources* **153**, 380–384.
112. Herstedt M, Abraham DP, Kerr JB, et al. (2004) X-ray photoelectron spectroscopy of negative electrodes from high-power lithium-ion cells showing various levels of power fade. *Electrochim. Acta* **49**, 5097–5110.
113. Andersson AM, Abraham DP, Haasch R, et al. (2002) Surface Characterization of Electrodes from High Power Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1358.
114. Kanamura K, Tamura H, Shiraishi S, et al. (1995) Morphology and chemical compositions of surface films of lithium deposited on a Ni substrate in nonaqueous electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* **394**, 49–62.
115. Niehoff P & Winter M (2013) Composition and Growth Behavior of the Surface and Electrolyte Decomposition Layer of/on a Commercial Lithium Ion Battery Li_xNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cathode Determined by Sputter Depth Profile X-ray Photoel. *Langmuir* **29**, 15813–15821.
116. Ciosek Högström K, Malmgren S, Hahlin M, et al. (2014) The Buried Carbon/Solid Electrolyte Interphase in Li-ion Batteries Studied by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Electrochim. Acta* **138**, 430–436.
117. Gowda SR, Gallagher KG, Croy JR, et al. (2014) Oxidation state of cross-over manganese species on the graphite electrode of lithium-ion cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 6898.
118. Aurbach D, Weissman I, Schechter A, et al. (1996) X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Lithium Surfaces Prepared in Several Important Electrolyte Solutions. A Comparison with Previous Studies by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Langmuir* **12**, 3991–4007.
119. Schechter A, Aurbach D & Cohen H (1999) X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Surface Films Formed on Li Electrodes Freshly Prepared in Alkyl Carbonate Solutions. *Langmuir* **15**, 3334–3342.
120. Zier M (2015) Untersuchungen zum Einfluss von Elektrodenkennwerten auf die Performance kommerzieller graphitischer Anoden in Lithium-Ionen-Batterien. Technische Universität Dresden - Dissertation.
121. Asylum Research (Oxford Instruments company). <http://www.asylumresearch.com/Probe/CDT-NCLR,NanoWorld> (accessed June 2015).
122. Eaton P & West P (2010) *Atomic Force Microscopy*. New York: Oxford University Press.
123. Sattler KD (2013) *Fundamentals of Picoscience*. Taylor & Francis.

124. Newville M (2014) Fundamentals of XAFS. *Rev. Mineral. Geochemistry* **78**, 33–74.
125. Teo BK (1986) *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. vol. 9, II. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
126. Oppermann H (1992) Grundlagen der Festkörperchemie. Von A. R. West. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. XII, 455 S., Broschur DM 58.00 — ISBN 3-527-28103-7. *Angew. Chemie* **104**, 1291–1292.
127. McCleverty JA & Meyer TJ (editors) (2004) *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*. vol. 1,2, 2nd ed. Elsevier.
128. Penner-Hahn JE (2003) Comprehensive Coordination Chemistry II, Volume 2: Fundamentals: Physical Methods, Theoretical Analysis and Case Studies. In *Pergamon Press. Oxford*, pp. 1–28.
129. Ravel B (2000) *Introduction to EXAFS Experiments and Theory*. Chicago, Illinois: .
130. Kelly SD, Hesterberg D, Ravel B, et al. (2008) Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy. In *Methods Soil Anal. Part 5 Mineral. Methods*, pp. 387–464 [Ulery AL, Drees LR, editors]. Madison, USA: Soil Science Society of America.
131. Kawai J (2006) Absorption Techniques in X-Ray Spectrometry. In *Encycl. Anal. Chem.*, R.A. Meyer, pp. 13288–13315. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
132. Bianconi A (1980) Surface x-ray absorption spectroscopy: surface EXAFS and surface XANES. *Appl. Surf. Sci.* **6**, 392–418.
133. Attwood D (2007) *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*. Cambridge University Press.
134. Näslund L-åke (2004) Probing unoccupied electronic states in aqueous solutions. Stockholm University - Dissertation.
135. Gudat W & Kunz C (1972) Close Similarity between Photoelectric Yield and Photoabsorption Spectra in the Soft-X-Ray Range. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 169–172. American Physical Society.
136. Fuggle JC & Inglesfield JE (editors) (1992) *Unoccupied Electronic States*. vol. 69. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
137. Kanter H (1970) Slow-Electron Mean Free Paths in Aluminum, Silver, and Gold. *Phys. Rev. B* **1**, 522–536. American Physical Society.
138. Abbate M, Goedkoop JB, de Groot FMF, et al. (1992) Probing depth of soft x-ray absorption spectroscopy measured in total-electron-yield mode. *Surf. Interface Anal.* **18**, 65–69.
139. Lin F, Markus IM, Nordlund D, et al. (2014) Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries. *Nat. Commun.* **5**, 3529. Nature Publishing Group.
140. de Groot FMF (1994) X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **67**, 529–622.
141. Sham T-K (editor) (2002) *Chemical applications of synchrotron radiation. Part II: X-ray*

- applications*. Advanced s. Singapore: World Scientific.
142. Stöhr J (1992) *NEXAFS Spectroscopy*. vol. 25. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
 143. Ravel B & Newville M (2005) Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537–41. International Union of Crystallography.
 144. Moulder JF & Chastain J (1995) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics.
 145. Ciosek Höglström K (2014) *The Complex Nature of the Electrode/Electrolyte Interfaces in Li-ion Batteries: Towards Understanding the Role of Electrolytes and Additives Using Photoelectron Spectroscopy*. Uppsala University.
 146. Painter LR, Arakawa ET, Williams MW, et al. (1980) Optical Properties of Polyethylene: Measurement and Applications. *Radiat. Res.* **83**, 1.
 147. Tanuma S, Powell CJ & Penn DR (2011) Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range. *Surf. Interface Anal.* **43**, 689–713.
 148. Fairley N CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More. <http://www.casaxps.com/> (accessed April 2016).
 149. Hesse R, Streubel P & Szargan R (2007) Product or sum: comparative tests of Voigt, and product or sum of Gaussian and Lorentzian functions in the fitting of synthetic Voigt-based X-ray photoelectron spectra. *Surf. Interface Anal.* **39**, 381–391.
 150. Mérel P, Tabbal M, Chaker M, et al. (1998) Direct evaluation of the sp³ content in diamond-like-carbon films by XPS. *Appl. Surf. Sci.* **136**, 105–110.
 151. Yang D-Q & Sacher E (2002) s–p Hybridization in highly oriented pyrolytic graphite and its change on surface modification, as studied by X-ray photoelectron and Raman spectroscopies. *Surf. Sci.* **504**, 125–137.
 152. Nie M, Chalasani D, Abraham DP, et al. (2013) Lithium Ion Battery Graphite Solid Electrolyte Interphase Revealed by Microscopy and Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **117**, 1257–1267.
 153. Weydanz W & Jossen A (2006) *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Untermeitingen: Reichardt Verlag.
 154. Bültner H, Peters F, Schwenzel J, et al. (2014) Spatiotemporal Changes of the Solid Electrolyte Interphase in Lithium-Ion Batteries Detected by Scanning Electrochemical Microscopy. *Angew. Chemie Int. Ed.* **53**, 10531–10535.
 155. Jeong S-K, Inaba M, Iriyama Y, et al. (2003) AFM study of surface film formation on a composite graphite electrode in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **119-121**, 555–560.
 156. Broussely M, Herreyre S, Biensan P, et al. (2001) Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions. *J. Power Sources* **97-98**, 13–21.
 157. Ploehn HJ, Ramadass P & White RE (2004) Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion

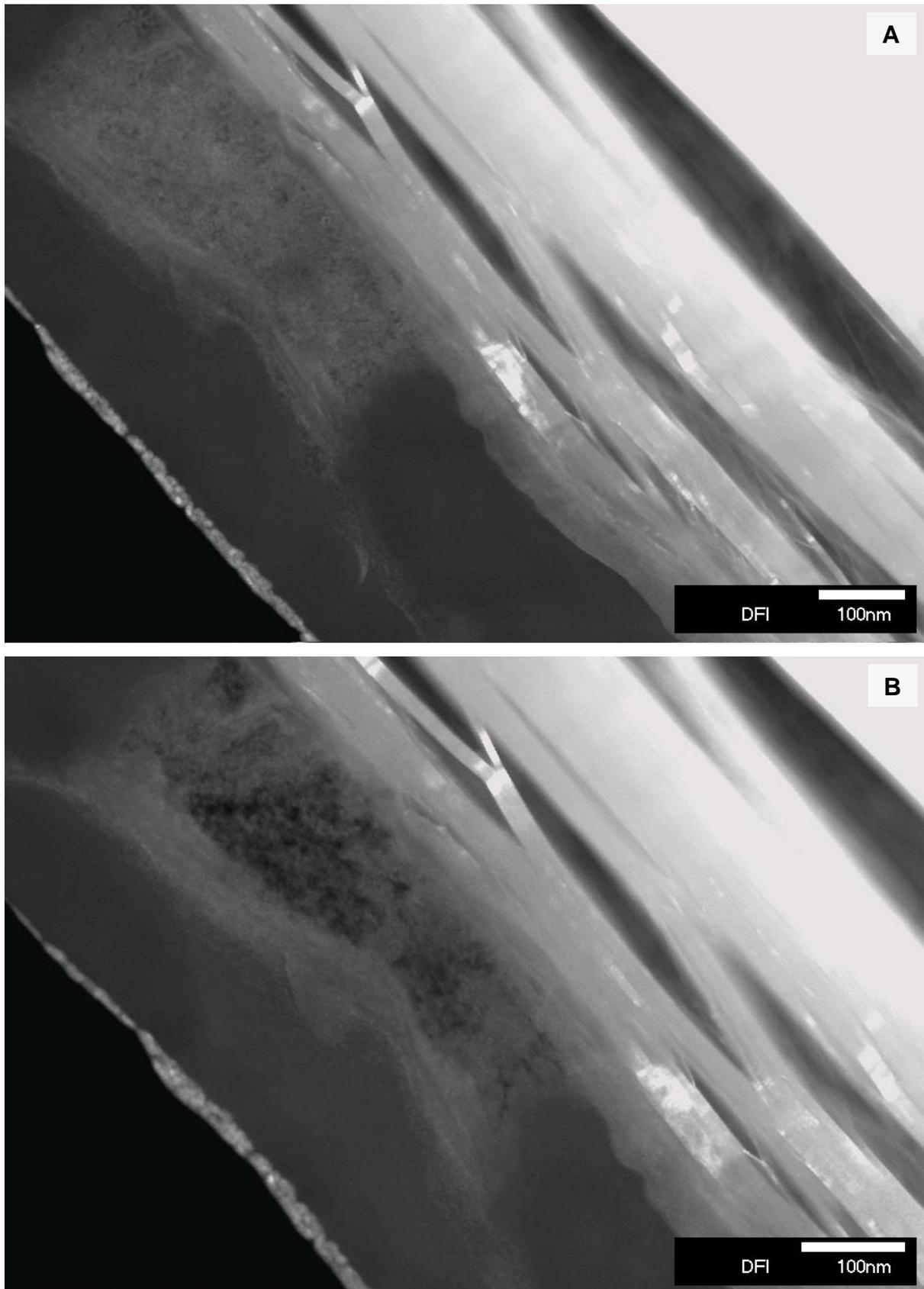
- Battery Cells. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A456.
158. Siqueira EJ, Brochier Salon M-C & Mauret E (2015) The effects of sodium chloride (NaCl) and residues of cellulosic fibres derived from sodium carboxymethylcellulose (NaCMC) synthesis on thermal and mechanical properties of CMC films. *Ind. Crops Prod.* **72**, 87–96. Elsevier B.V.
159. Broussely M, Biensan P, Bonhomme F, et al. (2005) Main aging mechanisms in Li ion batteries. *J. Power Sources* **146**, 90–96.
160. Tasaki K, Goldberg A, Lian J-J, et al. (2009) Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A1019.
161. Jain IP & Agarwal G (2011) Ion beam induced surface and interface engineering. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 77–172. Elsevier B.V.
162. Schroder KW, Celio H, Webb LJ, et al. (2012) Examining Solid Electrolyte Interphase Formation on Crystalline Silicon Electrodes: Influence of Electrochemical Preparation and Ambient Exposure Conditions. *J. Phys. Chem. C* **116**, 19737–19747.
163. Winkler V (2016) Oberflächenanalytische Charakterisierung der SEI auf Graphit-Anodenschichten in Lithium-Ionen-Batterien. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau - Dissertation.
164. Beamson G & Briggs D (1992) *High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA3000 Database*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
165. Dedryvère R, Laruelle S, Grugeon S, et al. (2005) XPS Identification of the Organic and Inorganic Components of the Electrode/Electrolyte Interface Formed on a Metallic Cathode. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A689.
166. (2012) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1. *Natl. Inst. Stand. Technol. Gaithersbg.* <http://srdata.nist.gov/xps/>.
167. Metzger M, Strehle B, Solchenbach S, et al. (2016) Origin of H₂ Evolution in LIBs: H₂O Reduction vs. Electrolyte Oxidation. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A798–A809.
168. Batttrion AG (spin off - ETH Zürich). <http://www.batttrion.com/> (accessed December 2016).
169. Appapillai AT, Mansour AN, Cho J, et al. (2007) Microstructure of LiCoO₂ with and without ‘AlPO₄’ Nanoparticle Coating: Combined STEM and XPS Studies. *Chem. Mater.* **19**, 5748–5757.
170. Andersson AM, Herstedt M, Bishop AG, et al. (2002) The influence of lithium salt on the interfacial reactions controlling the thermal stability of graphite anodes. *Electrochim. Acta* **47**, 1885–1898.
171. Rendek LJ, Chottiner GS & Scherson DA (2002) The Reactivity of Linear Alkyl Carbonates toward Metallic Lithium. *J. Electrochem. Soc.* **149**, E408.
172. Kozen AC, Pearse AJ, Lin C-F, et al. (2015) Atomic Layer Deposition of the Solid Electrolyte

- LiPON. *Chem. Mater.* **27**, 5324–5331.
173. Ensling D, Stjerndahl M, Nyttén A, et al. (2009) A comparative XPS surface study of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cycled with LiTFSI- and LiPF_6 -based electrolytes. *J. Mater. Chem.* **19**, 82–88.
174. Dedryvère R, Martinez H, Leroy S, et al. (2007) Surface film formation on electrodes in a $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ cell: A step by step XPS study. *J. Power Sources* **174**, 462–468.
175. Lee S-H, You H-G, Han K-S, et al. (2014) A new approach to surface properties of solid electrolyte interphase on a graphite negative electrode. *J. Power Sources* **247**, 307–313. Elsevier B.V.
176. Lee JT, Nitta N, Benson J, et al. (2013) Comparative study of the solid electrolyte interphase on graphite in full Li-ion battery cells using X-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, and electron microscopy. *Carbon N. Y.* **52**, 388–397.
177. Mani PD (2015) Reactive sputter deposition of lithium phosphorus oxy-nitride thin films, a Li battery solid state electrolyte. University of Central Florida.
178. Zhuang G, Chen Y & Ross PN (1999) The Reaction of Lithium with Dimethyl Carbonate and Diethyl Carbonate in Ultrahigh Vacuum Studied by X-ray Photoemission Spectroscopy. *Langmuir* **15**, 1470–1479.
179. Blyth RI., Buqa H, Netzer F., et al. (2000) XPS studies of graphite electrode materials for lithium ion batteries. *Appl. Surf. Sci.* **167**, 99–106.
180. Xie Y & Sherwood PMA (1990) X-Ray Photoelectron-Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces. Part XII: The Effect of Microwave Plasma Treatment on Pitch-Based Carbon Fiber Surfaces. *Appl. Spectrosc.* **44**, 797–803. OSA.

7 Anhang

Anhang 1 Geräte und Messparameter für XPS

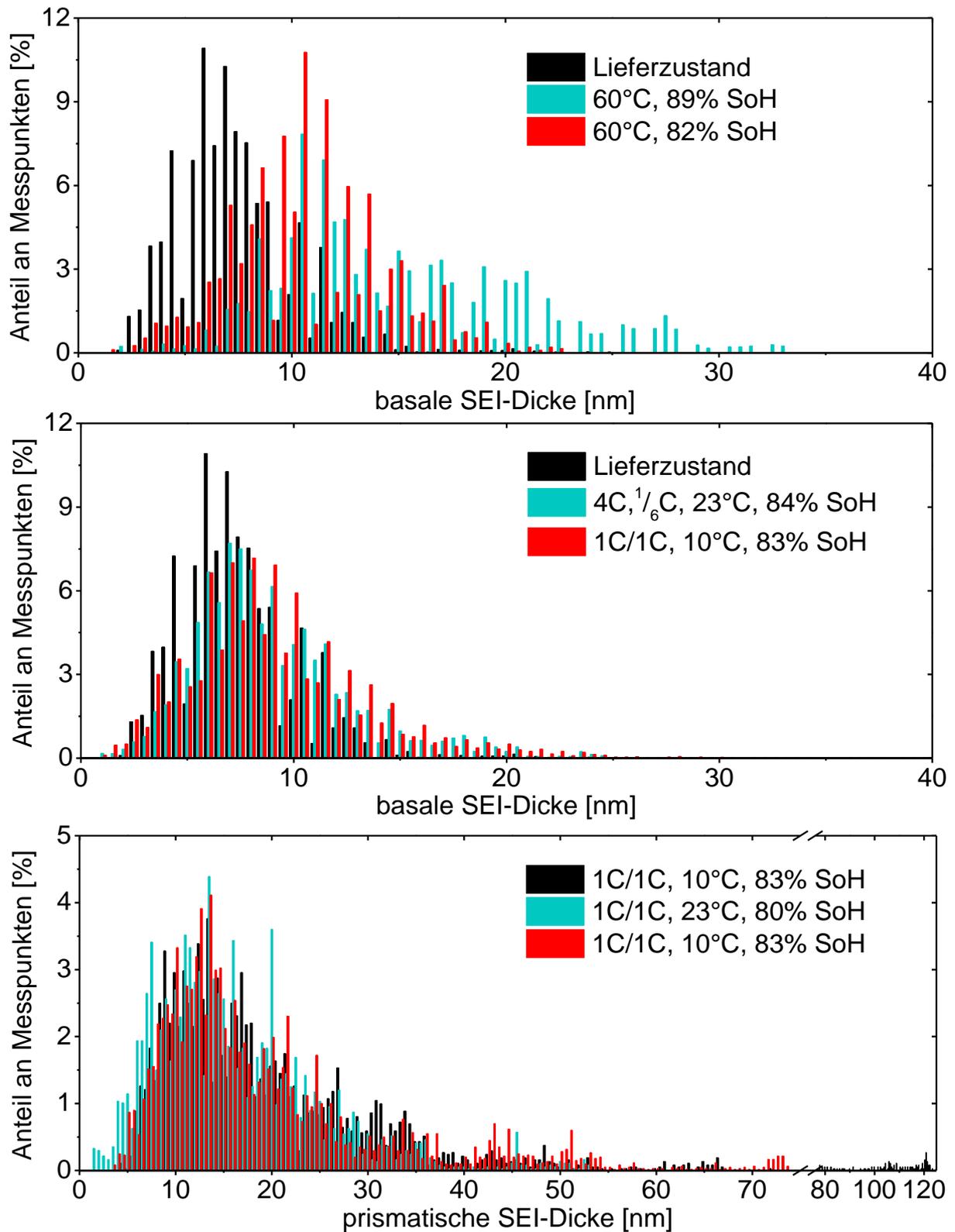
Ausführendes Institut / Geräteparameter	Karlsruher Institut für Technologie - Institut für angewandte Materialien und Energiespeichersysteme	Johannes Gutenberg Universität Mainz - Fachbereich Medizin - Angewandte Struktur- und Mikroanalytik
Gerätebezeichnung	XPS2	XPS1
Spektrometer	Thermo Fischer Scientific Spektrometer: K-Alpha+	PHI 5600 MultiTechnique Systems, <i>Physical Electronics</i> (PHI)
Quelle	Al-K α (monochr., mikro- fokussiert, 1486.6 eV)	Al-K α (monochr., 1486.6 eV)
Leistung der Röntgenquelle	72W	250W
Durchmesser des Messpunkts	400 μm	800 μm
Software (Auswertung)	Thermo Advantage	Multipak 9.5
Software (Messung)	Thermo Advantage	PHI Access 8.0 (Win XP)
Energieauflösung (FWHM Ag 3d5/2)	<1,0eV	1,18eV
Analysatorauflösung	Scan mode: 0,8 eV Snap shot mode: 1,4 eV	in eV (constant pass): 1% of the pass energy
Analysator- und Detektor-Typ	Hemispherical analyser, Microchannelplate-detector	Spherical capacitor analyser, 128-channel detector
scan mode	Durchlassenergie = 50 eV	Durchlassenergie = 58,7 eV
	Energieschrittweite = 0.1 eV	Energieschrittweite = 0.125 eV
snap shot mode	Durchlassenergie = 151.18 eV	Durchlassenergie = 187,85 eV
	Energieschrittweite = 20 eV	Energieschrittweite = 0.8 eV
Winkel (Cluster-Quelle – Probe)	30°	45°
Winkel (Cluster-Quelle – Probe)	30°	-
Winkel (Detektors - Probe)	90°	10°, 45°
Mono-Quelle Beschleunigungsspannung	3 keV	4 keV
Cluster-Quelle Beschleunigungsspannung	8 keV	-
Cluster-Größe	1000+	-
Ausgleichsstrom (flood gun)	\approx 300 nA	-



Anhang 2 TEM-DFI Abbildungen zeigen die Folgen der Strahlenschädigung, durch den Vergleich einer Probenstelle vor (A) und nach (B) der Aufnahme der Elementverteilung mittels EDXS (s. Kap. 3.1.2).

Anhang 3 Umfang der Daten zur Analyse der SEI-Dicken mittels STEM-Abbildungen an OsO_4 -kontrastierten Proben und die dazugehörigen Informationen zur Zellalterung.

Alterung	Kal	Kal	Kal	Zykl	Zykl	Zykl	Zykl	Zykl	Ref.
T [°C]	60	60	60	10	10	23	45	23	-
Dauer [d]	180	60	30	-	-	-	-	-	-
C-Rate (Laden/ Entladen)	-	-	-	1 / 1	1 / 1	1 / 1	1 / 1	4 / ¹ / ₆	-
SoH [%]	82±1	89±1	92±1	83±1	83±1	80±1	83±1	84±1	100
R_i [mΩ]	2.3 ±0.1	2.0 ±0.1	2.0 ±0.1	2,0 ±0.1	2,0 ±0.1	2,0 ±0.1	1,9 ±0.1	2,0 ±0.1	1.7 ±0.1
b=basal p=prismatisch	b	b	b	b	p	p	p	b	b
Probenanzahl	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Anzahl an Messstellen	16	14	55	117	26	24	31	44	30
Gesamtlänge der analysierten SEI [nm]	4939	4369	9553	25262	1616	1114	1748	8345	5649
Pixelanzahl aus der Analyse mit <i>MatLab</i>	6423	6084	14718	72464	3722	3667	5981	17412	8098



Anhang 4 Abbildungen zu SEI-Dickenverteilungen aus TEM-Messungen an OsO_4 -kontrastierten basalen und prismatischen Graphitflächen.

Anhang 5 Residuale Standardabweichungen zwischen Fit und Messsignal für die Auswertung aller gemessenen Proben im C-1s-, F-1s- und P-2p-Signal.

Index	Sputterzeit [s]/	Res. STD je XPS-Fit			Index	Sputterzeit [s]/	Res. STD je XPS-Fit		
	Winkel [°]	C-1s	F-1s	P-2p		Winkel [°]	C-1s	F-1s	P-2p
1	0s / 10°	12,24	7,06	4,45	2	0s / 10°	4,48	2,74	1,65
	0s / 45°					0s / 45°	9,11	5,39	3,85
	1s / 45°	6,43	9,77	4,9		1s / 45°	5,39	8,2	2,33
	7s / 45°	8,29	6,84	2,53		7s / 45°	7,67	6,63	1,55
	19s / 45°	9,98	4,58	1,22		19s / 45°	10,01	5,98	1,77
	37s / 45°	10,47	3,3	1,01		37s / 45°	18,74	7,49	1,88
	61s / 45°	11,42	3,23	1,21		61s / 45°	12,35	3,96	1,72
	121s / 45°	11,51	2,56	1,06		121s / 45°	12,43	2,94	1,74
	241s / 45°					241s / 45°	11,93	2,48	1,27
	481s / 45°					481s / 45°	14,17	2,55	1,21
1081s / 45°				1081s / 45°					
3	0s / 10°	5,24	6,81	2,41	4	0s / 10°	8	3,67	3,79
	0s / 45°	8,74	9,39	4,36		0s / 45°	9,88	4,15	5,24
	1s / 45°	5,19	14,29	3,4		1s / 45°	5,49	6,48	1,98
	7s / 45°	5,67	17,5	3,95		7s / 45°	12,1	14,91	2,86
	19s / 45°	7,9	19,92	3,61		19s / 45°	9,63	5,43	1,95
	37s / 45°	16,01	30,6	5,24		37s / 45°	10,97	5,06	1,82
	61s / 45°	10,52	18,91	2,79		61s / 45°	11,16	3,86	1,41
	121s / 45°	12,9	15,91	3,56		121s / 45°	11,67	2,85	1,17
	241s / 45°	12,74	12,71	2,7		241s / 45°	11,29	2,75	1,2
	481s / 45°	12,87	9,85	1,87		481s / 45°	18,83	3,51	1,22
5	0s / 10°	7,89	4,7	3,85	6	0s / 10°	8,84	6,27	3,37
	0s / 45°					0s / 45°			
	1s / 45°	6,2	7,18	3,56		1s / 45°	5,09	6,96	2,36
	7s / 45°	8,53	7,65	4,27		7s / 45°	15,15	15,53	7,92
	19s / 45°	9,82	7,64	2,09		19s / 45°	10,58	8,5	3,83
	37s / 45°	10,51	8,59	2,51		37s / 45°	11,73	8,37	3,23
	61s / 45°	11,36	6,82	2,15		61s / 45°	11,96	6,64	2,56
	121s / 45°	22,86	8,56	3,25		121s / 45°	12,49	4,98	2,42
	241s / 45°	12,68	4,41	1,58		241s / 45°	21,98	5,31	2,74
	481s / 45°	12,62	2,14	1,83		481s / 45°			
1081s / 45°	11,73	2,21	1,65	1081s / 45°					
7	0s / 10°	5,78	1,73	1,96	8	0s / 10°			
	0s / 45°	10,84	3,56	3,11		0s / 45°	9,44	3,06	1,93
	1s / 45°	12,94	6,49	2,66		1s / 45°	6,73	4,68	1,45
	7s / 45°	27,55	4,84	4,46		7s / 45°	11,32	3,94	1,6
	19s / 45°	27,63	7,7	3,27		19s / 45°	22,03	6,83	2,13
	37s / 45°	34,71	9,34	3,79		37s / 45°	13,97	5,63	1,54
	61s / 45°	31,34	6,16	2,38		61s / 45°	13,9	5,49	1,33
	121s / 45°	23,28	3,95	1,88		121s / 45°	13,25	5,77	1,1

	241s / 45°					241s / 45°	12,83	3,97	1,25
	481s / 45°	18,92	2,21	1,34		481s / 45°	21,5	3,27	1,31
	1081s / 45°	20,67	1,93	1,35		1081s / 45°			
9	0s / 10°	4,17	3,62	3,65	10	0s / 10°	6,46	3,02	1,8
	0s / 45°	10,37	8,41	6		0s / 45°	9,67	4,6	3,54
	1s / 45°	5,94	15,44	2,79		1s / 45°	6,09	6,74	1,77
	7s / 45°	10,02	7,62	1,63		7s / 45°	9,92	5,31	1,49
	19s / 45°	13,48	8,21	2,26		19s / 45°	11,47	5,25	1,4
	37s / 45°	16,42	7,19	2,29		37s / 45°	11,37	4,94	1,34
	61s / 45°	19,49	6,17	2,48		61s / 45°	12,68	3,9	1,03
	121s / 45°	28,32	6,27	3,16		121s / 45°	13,08	2,41	1,09
	241s / 45°	18,57	3,73	2,05		241s / 45°	11,73	2,49	1,07
	481s / 45°	16,87	2,67	1,68		481s / 45°	11,6	1,9	1,04
	1081s / 45°				1081s / 45°				
11-1	0s / 10°	7,92	1,99	2,09	11-2	0s / 10°			
	0s / 45°	15,26	3,91	2,13		0s / 45°	10,6	2,47	3,01
	1s / 45°	10,78	4,28	2,13		1s / 45°	7,6	4,67	2,99
	7s / 45°	27,03	6,32	4,64		7s / 45°	15,12	4,81	3,96
	19s / 45°	24,5	6,92	3,84		19s / 45°	18,81	4,03	3,41
	37s / 45°	25,32	6,2	3		37s / 45°	18,21	3,76	2,41
	61s / 45°	22,17	5,58	2,61		61s / 45°	17,47	3,68	2,44
	121s / 45°	25,39	5,62	2,61		121s / 45°	14,91	4,45	1,74
	241s / 45°	18,05	2,56	1,81		241s / 45°	14	2,93	1,35
	481s / 45°	13,78	2,53	1,37		481s / 45°	17,91	2,6	1,4
	1081s / 45°				1081s / 45°				
11-3	0s / 10°	14,53	4,08	2,9	4-A	0s / 10°			
	0s / 45°	6,78	3,93	1,92		0s / 45°	12,74	20,61	6,78
	1s / 45°	7,62	3,65	1,55		1s / 45°	5,23	17,13	2,99
	7s / 45°	15,42	7,57	2,1		7s / 45°	8,51	17,3	3,48
	19s / 45°	12,47	5,57	1,37		19s / 45°	14,35	12,86	3,78
	37s / 45°	12,4	3,87	1,12		37s / 45°	14,83	15,73	2,87
	61s / 45°	12,84	3,88	1,3		61s / 45°	9,89	12,36	1,71
	121s / 45°	17,61	4,05	1,13		121s / 45°			
	241s / 45°	12,56	2,23	0,85		241s / 45°			
	481s / 45°	11,09	2,22	1,09		481s / 45°			
	1081s / 45°				1081s / 45°	11,89	1,98	-	
9-A	0s / 10°								
	0s / 45°	11,84	4,96	7,6					
	1s / 45°	4,48	6,36	1,93					
	7s / 45°	7,88	5,84	1,51					
	19s / 45°	6,13	4,88	1,08					
	37s / 45°	13,03	9,75	1,11					
	61s / 45°	10,11	5,4	0,97					
	121s / 45°								
	241s / 45°								
	481s / 45°								
	1081s / 45°	8,84	1,44	-					

Anhang 6 Anteil von Li_2O am Probengehalt und am Elementgehalt von Sauerstoff für alle gemessenen Proben zum jeweiligen Sputter-Zeitpunkt.

Sputter-Zeitpunkt (Winkel)	Anteil am Elementgehalt [at.%]	Anteil am Probengehalt [at.%]	Anteil am Elementgehalt [at.%]	Anteil am Probengehalt [at.%]	Anteil am Elementgehalt [at.%]	Anteil am Probengehalt [at.%]	Anteil am Elementgehalt [at.%]	Anteil am Probengehalt [at.%]	Anteil am Elementgehalt [at.%]	Anteil am Probengehalt [at.%]
Index →	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
0s (10°)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0s (45°)	-	-	0	0	0	0	0	0	-	-
1s (45°)	1	0	2	0	1	0	2	0	2	0
7s (45°)	2	0	3	1	3	1	2	0	4	1
19s (45°)	2	0	6	1	6	1	5	1	8	1
37s (45°)	3	0	7	1	9	1	8	1	11	2
61s (45°)	3	0	9	1	14	1	9	1	14	1
121s (45°)	3	0	10	0	18	1	9	1	15	1
241s (45°)	-	-	10	0	21	1	8	0	17	1
481s (45°)	-	-	10	0	21	1	8	0	16	1
1081s (45°)	-	-	-	-	-	-	-	-	13	0
Index →	6	6	7	7	8	8	9	9	10	10
0s (10°)	0	0	<u>1</u>	0	-	-	0	0	0	0
0s (45°)	-	-	1	0	1	0	0	0	0	0
1s (45°)	1	0	9	2	5	1	2	1	4	1
7s (45°)	2	0	15	3	9	2	4	1	6	1
19s (45°)	5	1	19	3	8	1	6	1	7	1
37s (45°)	7	1	17	2	12	1	6	1	7	1
61s (45°)	9	1	29	3	12	1	6	0	7	1
121s (45°)	10	1	22	1	10	1	4	0	7	0
241s (45°)	11	0	-	-	9	0	5	0	6	0
481s (45°)	-	-	18	1	6	0	4	0	6	0
1081s (45°)	-	-	9	0	-	-	-	-	-	-
Index →	11-1	11-1	11-2	11-2	11-3	11-3	4-A	4-A	9-A	9-A
0s (10°)	1	0	-	-	0	0	-	-	-	-
0s (45°)	1	0	1	0	-	-	0	0	1	0
1s (45°)	6	2	6	1	5	1	4	1	4	1
7s (45°)	10	2	10	2	7	1	7	1	8	2
19s (45°)	16	3	13	2	10	1	16	2	18	3
37s (45°)	18	2	15	2	10	1	17	2	15	1
61s (45°)	17	1	18	2	11	1	19	2	15	1
121s (45°)	12	1	18	1	8	0	-	-	-	-
241s (45°)	14	1	15	1	8	0	-	-	-	-
481s (45°)	10	0	12	0	6	0	-	-	-	-
1081s (45°)	-	-	-	-	-	-	11	0	5	0

Anhang 7 Verhältnisse aus den Elementgehalten der Komponentengruppen in $Li-1s$, $(R, Li_2)CO_3 + Li_3PO_4$ und $LiF + Li_2C_2O_4$.

Proben- Index	$\frac{((R, Li_2)CO_3 + Li_3PO_4)}{(LiF + Li_2C_2O_4)}$	Sputter-Schritte [s]								
		0	1	7	19	37	61	121	241	481
4	Verhältnis [o.E.]	1,8	1,1	0,4	0,8	0,6	0,5	0,8	0,3	0,1
7	Verhältnis [o.E.]	0,5	2,6	4,1	2,5	4,1	6,2	3,6	2,4	0,5
9	Verhältnis [o.E.]	4,2	5,1	1,9	2,8	2,4	1,3	1,7	0,9	5,6

Anhang 8 Auflistung der Bindungsenergien, welche für die Aufstellung der Komponenten für die XPS-Fits relevant waren. (* Energie zur Referenzierung weicht deutlich von der vorliegenden Arbeit ab)

Linie	Komponente	BE [eV]	Referenzierung	Besonderheit	Bindungstyp	Quelle
Lithium 1s	Li ₂ O	53,7	Keine Angabe, Li ₂ CO ₃ ähnlich in anderen Quellen	Sputter-Produkt von Li ₂ CO ₃		(30)
	Li ₂ O	53,9	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Substanz pur vermessen		(163)
	Li _x C ₆	53,6*	284,4 Kohlenwasserstoffe (C-H)	SoC-Studie		(116)
	LiOH	54,7	285 Kohlenwasserstoffe	Substanz pur vermessen		(90)
	γ-Li ₃ PO ₄	54,9*	284,6 Kohlenwasserstoffe	Substanz pur vermessen		(169)
	Li ₂ CO ₃	55,1 (ca.)*	284,6 Kohlenwasserstoffe	Substanz pur vermessen		(169)
	Li ₂ CO ₃	55,25 (ca.)	Keine Angabe, Li ₂ CO ₃ ähnlich in anderen Quellen	Substanz pur vermessen		(30)
	Li ₂ CO ₃	55,2	285 Kohlenwasserstoffe	Substanz pur vermessen		(90)
	Li ₂ CO ₃	55,4	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Substanz pur vermessen		(163)
	Li-Alkyl-Carbonat	55,5	285 Kohlenwasserstoff-Kontamination	Eigenherstellung (pur)		(165)
	Li ₂ C ₂ O ₄	55,6	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Substanz pur vermessen		(163)
	LiF	56,5	285 Kohlenwasserstoffe	Substanz pur vermessen		(90)
	LiF	56,5	Fermi-Kante	Substanz pur vermessen		(31)
	LiF	55,8	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Substanz pur vermessen		(163)
	LiPF ₆	56,8	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Substanz pur vermessen		(163)
Fluor 1s	LiF	684,3-685,3	unbekannt			(144)
	LiF	684,9	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Graphit-Halbzelle mit LP30, 3xC/20 bei 45°C		(163)
	LiF	685,1	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Substanz pur vermessen		(163)
	LiF	685,1	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Graphit-Halbzelle mit LP30, 3xC/20 bei RT		(163)
	LiF	686,0	Fermi-Kante	Substanz pur vermessen		(31)

	LiF	687,0	285 Kohlenwasserstoffe	Substanz pur vermessen	(90)	
		686,4	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Lagerversuch	(163)	
	Li _x PF _y O _z	686,9	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Graphit-Halbzelle mit LP30, 3xC/20 bei RT	(163)	
	Li _x PF _y	687,0	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Graphit-Halbzelle mit LP30, 3xC/20 bei 45°C	(163)	
	Elektrolytlagerung	687,0*	284,5 Graphit		(152)	
		687-688	Nachbarkomponenten referenziert gegen Cu-Standard		(170)	
	LiPF ₆	688,0	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Substanz pur vermessen	(163)	
	LiPF ₆	688,0	Cu-Standard	Substanz pur vermessen	(170)	
	LiPF ₆	688,85	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Graphit-Halbzelle mit LP30, 3xC/20 bei 45°C	(163)	
	LiPF ₆	689,0	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Graphit-Halbzelle mit LP30, 3xC/20 bei RT	(163)	
	PVTFA	688.16	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	(164)	
	PTFE (Teflon)	689,7	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	(164)	
	Phosphor 2p _{3/2}	Li ₃ PO ₄	133,2*	284,6 Kohlenwasserstoffe	Substanz pur vermessen	(169)
		P-O	133,9	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Graphit-Halbzelle mit LP30, 3xC/20 bei RT	(163)
		134,4*	284,5 Graphite	Nach der Formierung gemessen	(28)	
Li _x PF _y O _z		135,7	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Lagerversuch	(163)	
Li _x PF _y		136,8	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	LP30 aus Graphit-Halbzelle mit 3xC/20 bei RT	(163)	
Elektrolytlagerung		137,0*	284,5 Graphite	Nach der Formierung gemessen	(28)	
LiPF ₆		137,8	Cu-Standard	Substanz pur vermessen	(170)	
Sauerstoff 1s	Li ₂ O	528,1	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Substanz pur vermessen	(163)	
	Li ₂ O	528,3*	286 Kohlenwasserstoffe	Sputtern von Li ₂ CO ₃	(30)	
	Li ₂ O	528,7	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Auf Li-Metall in XPS-Kammer	(163)	
	Li ₂ O	528,9	285 Kohlenwasserstoffe	Sputtern von LiOH	(90)	
	LiOH	531,1	285 Kohlenwasserstoffe	Sputterschaden	(90)	

γ -Li ₃ PO ₄	531,1*	284,6 Kohlenwasserstoffe	Substanz pur vermessen		(169)
Li ₂ CO ₃	531,75 (ca.)	286 Kohlenwasserstoffe	Substanz pur vermessen, Sputterschaden	Doppel-u. Einfachbindung	(30)
Li ₂ CO ₃	531,8	285 Kohlenwasserstoff-Kontamination	Substanz pur vermessen, Asym. Peak	Doppel-u. Einfachbindung	(165)
Carbonate	531,75 (ca.)*	284,6 Kohlenwasserstoffe	Substanz pur vermessen, Sputterschaden		(169)
Carbonate	531,9-532,1	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	LP30 aus Graphit-Halbzelle mit 3xC/20 bei RT	Doppel-u. Einfachbindung	(163)
Carbonate	532,1	285 Kohlenwasserstoffe	Substanz pur vermessen, kein Sputterschaden		(90)
Carbonate	532,2	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)			(163)
Carbonate	532,4	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	Dopp.	(164)
Li-Alkyl-Carbonat	533,3	285 Kohlenwasserstoff-Kontamination	Substanz pur vermessen, Asym. Peak	Einf.	(165)
Carbonate	533,9	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	Einf.	(164)
Li ₂ C ₂ O ₄	532,2	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Substanz pur vermessen		(163)
O=C/C-O-Li	530,6	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	LP30 aus Graphit-Halbzelle mit 3xC/20 bei RT		(163)
Carbonyl	532,4	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	Aliphatisch	(164)
Li-Alkoxide	532,3*	284,5 Graphit			(171)
Alkohole	532,9	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	Aliph.	(164)
Carboxylate	532,3	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	Doppelbind.,aliphatisch	(164)
Carboxylate	533,6	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	Einfbind.,aliphatisch	(164)
C-O-C	532,6	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen		(164)
C-O	533,5 (ca.)	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	LP30 aus Graphit-Halbzelle mit 3xC/20 bei RT		(163)
C-O (Polymer)	535 (534,5)	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	LP30 aus Graphit-Halbzelle mit 3xC/20 bei RT		(163)
Polymer durch VC (I)	533,1	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)			(163)
Polymer durch VC (II)	535	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)			(163)

	Li _x PF _y O _z	535	Nachbarkomponenten referenziert gegen Cu-Standard		(170)
Kohlenstoff 1s	Carbide	282,8	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)		(163)
	Graphit	284,4		Substanz pur vermessen	sp2 (150)
	DLC film	285,2		Eigenherstellung (pur)	sp3 (150)
	Graphit	284,6		HOPG Sputter-Studie	sp2 delokalisiert (151)
	Graphit	285,6		HOPG Sputter-Studie	sp2 lokalisiert (151)
	Graphit	287,8		HOPG Sputter-Studie	Π→Π* shake-up lokalisiert (151)
	Graphit	291,4		HOPG Sputter-Studie	Π→Π* shake-up delokalisiert (151)
	CH _x	285,0	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	(164)
	Li-Ethyl-Carbonat	285,3	285 Kohlenwasserstoff-Kontamination	Eigenherstellung (pur)	Ethyl-Gruppe (165)
	Carbonyl/ Carboxylate	285,6	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	Neben funktionellen Gruppen (164)
	Li-Ethyl-Carbonat	286,4	285 Kohlenwasserstoff-Kontamination	Eigenherstellung (pur)	Ethyl-Gruppe (165)
	Ether	286,5	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	C-O-C Ether (164)
	Hydroxide	286,6	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	C-OH (164)
	C-O	286,6	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	LP30 aus Graphit-Halbzelle mit 3xC/20 bei RT	(163)
	Carboxylate	286,6	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	O=C-O-C-O-C=O (164)
	Carboxylate	286,6	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	C-O-C=O (164)
	Li-Methyl-Carbonat	286,7	285 Kohlenwasserstoff-Kontamination	Eigenherstellung (pur)	Methyl-Gruppe (165)
	Carbonate	286,8	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	C-CO ₃ (164)
	Cellulose I	286,7	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	Neben OH in Cellulose (164)

Carbonyl	287,9	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	C=O	(164)
Ether	287,8	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	O-C-O	(164)
Polymer durch VC (II)	288,1	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)			(163)
Cellulose II	288,1	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	Neben/Zwi. Sauerstoffen	(164)
O=C-O	288,5-288,6	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	LP30 aus Graphit-Halbzelle mit 3xC/20 bei RT	O=C-O	(163)
Li ₂ C ₂ O ₄	288,9	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Substanz pur vermessen		(163)
Carboxylat	289	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	C-O-C=O	(164)
Carboxy	289,3	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen	HO-C=O	(164)
Li ₂ CO ₃	289,8*	284,6 Kohlenwasserstoffe	Substanz pur vermessen		(169)
Li ₂ CO ₃	290,1	285 Kohlenwasserstoff-Kontamination	Substanz pur vermessen		(165)
Li-Methyl-Carbonat	290,1	285 Kohlenwasserstoff-Kontamination	Eigenherstellung (pur)		(165)
Li-Ethyl-Carbonat	290,1	285 Kohlenwasserstoff-Kontamination	Eigenherstellung (pur)		(165)
Li ₂ CO ₃	290,2	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	Substanz pur vermessen		(163)
Carbonate	290,2	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)	LP30 aus Graphit-Halbzelle mit 3xC/20 bei RT		(163)
Carbonate	290,4	285 Kohlenwasserstoffe	Substanzen pur vermessen		(164)
Li ₂ CO ₃	290,4	285 Kohlenwasserstoffe	Substanz pur vermessen		(90)
DEC	290,5	285 Kohlenwasserstoff-Kontamination	Substanz pur vermessen (gefroren)		(165)
Polymer durch FEC	291,1	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)			(163)
Polymer durch VC (I)	291,4-291,5	284,4 Graphit / 285,0 aliphatischer Kohlenstoff (C-C/C-H)			(163)
Shake-up	291,7	285,0 C-1s hydrocarbon	Substanzen pur vermessen	Durch C=C und Ringe	(164)
PVTFA	292,7	285,0 C-1s hydrocarbon	Substanzen pur vermessen	CF ₃	(164)

Anhang 9 Auflistung von Bindungsenergien aus der Literatur (Doppelnennungen durch Zitierung von *reviews* können vorkommen)

Linie	Komponente	BE [eV]	Quelle	Komponente	BE [eV]	Quelle
Lithium 1s	Li	53,1	(163)	Li ₂ CO ₃	55,3	(30)
		52,3	(3)		55,3	(3)
	Li ₂ O	53,0	(3)		55,5	(3)
		53,7	(3)		56,5	(3)
		54,0	(3)	LiOH	55,3	(3)
	Li ₂ O ₂	54,9	(163)		55,5	(3)
	LiF	55,8-56,2	(144)	Li ₃ PO ₄	55,4	(166)
		56,2-56,6	(166)		55,6	(172)
		56,0	(56)	Li _x C ₆	57,1	(166)
		56,0	(3)	Li-Alkyl-Carbonat	55,0	(3)
		56,4	(3)	LiPF ₆ , Li _x PF _y , Li _x PO _y F _z	56-57	(173)
		56,5	(3)	LiPF ₆	59,0	(90)
Fluor 1s	LiF	684,1	(36)	LiPF ₆	686,9-687,1	(174)
		684,4	(3)		688	(170)
		684,88	(28)		688	(152)
		684,9	(174)		688	(3)
		685	(3)			
		685	(152)			
		685,48	(28)			
		685,5	(175)			
		685,5	(56)			
		685,9	(3)			
		686	(3)			
		686	(170)			
		686	(30)			
		686 (ca.)	(176)			
		686,2	(3)			
		686,4	(3)			
	686,5	(32)				
Phosphor 2p _{3/2}	Li ₃ PO ₄	132,4	(177)	Li _x PF _y	139,12	(28)
		133,6	(172)		136,7	(113)
	Phosphate	132,1-132,9	(144)	Li _x PF _y O _z	134,2	(56)
	P-O/P=O	133,7-134,1	(36)		134-135	(152)
	P-F	136,4-136,8	(36)		138,77	(28)

		137,3	(56)		134,2	(113)
	LiPF ₆	138	(32)			
		138	(152)			
	Li ₂ CO ₃	531,5	(56)	C-O-C / C-OH	532,5	(3)
		531,5	(170)		533	(3)
		531,5	(3)		533	(3)
		531-532	(3)		533	(3)
		532	(3)		534	(3)
		532,07	(28)		534	(3)
		532,5	(3)	C-O	533.3-533.5	(36)
		532,7	(3)	C-O-C	531,8	(38)
		532,9	(38)		532,3	(56)
		533	(170)	Δ COC (Epoxy)	533,13	(164)
		533.5-534	(3)	O-C-O	533,15	(164)
	R-OCO ₂ -Li	532,2	(3)	PEO (Oligomer)	533	(3)
		532,3	(56)		533	(112)
		532,4	(3)		533,9	(56)
		533	(3)	LiOH	530,8	(38)
		533,5	(178)		531,5	(3)
		533,8	(3)		531,9	(3)
		534,5	(3)		532	(3)
	Li ₃ PO ₄	531,6	(172)	R-Oli	530,2	(36)
	CO ₃ /PO ₄	531.6-531.8	(36)		530,3	(38)
	CO ₃	532,9	(38)		530,8	(3)
	R-CO ₃	533,77	(28)		535,4	(170)
	Li ₂ O	527,3	(38)	C-OH (aliph.)	532,89	(164)
		527,6	(36)	C-OH (arom.)	533,64	(164)
		527,6	(3)	Carboxylat (arom.)	531,65	(164)
		528,3	(3)	Carboxylat (arom.)	533,14	(164)
		528,3	(28)			
		528,3	(30)			
		528,7	(56)			
		528,7	(3)			
		528-529	(3)			
Kohlenstoff 1s	Li _x C ₆	281.9-282	(36)	SEI-Polymer	285,5	(3)
		282 (ca.)	(38)	Alkohole	286,1	(179)→(180)
		282,12	(28)		285,5	(3)
		282-283.2	(116)		286	(3)
	Li ₂ C ₂	282,4	(3)		286,1	(3)

	282,5	(3)		287	(3)
	283	(3)		286,5	(112)→(171)
Phenylgruppe	284,66	(164)	Ether (PEO)	286,5	(170)
C=C	284,73	(164)		286,5	(3)
Kontamination	283,7	(3)		286,7	(28)
	284	(3)	C-O	286	(30)
	284,3	(3)		286.1-286.2	(36)
	284,4	(3)		286,5	(175)
	284,5	(28)	C-O-C / C-CF ₂	285	(3)
	284,8	(3)		285,5	(3)
	285	(3)		286	(3)
	285	(163)		286,1	(179)→(180)
	285	(179)→(180)		286,2 (ca.)	(176)
	285	(170)		286,2	(38)
	285,45	(28)		286,5	(3)
C-C, CH _x	284,2	(3)	PEO, Li-Alkyl-Carbonat	286,3	(56)
	284,3	(3)	Δ COC (Epoxy)	287,02	(164)
	284,4	(3)	Li-Ethoxid	287,5	(171)
	284,4	(38)	Carbonyl	287	(3)
	284,4	(36)		287,3	(3)
	284,5	(28)		287.6-287.7	(179)→(180)
	285	(56)		288,5	(175)
	285	(3)	Carboxyl(at)e	287,6	(3)
	285	(175)		288,3	(112)→(171)
	285	(30)		288.6-289.1	(179)→(180)
Graphite	283,7	(3)		289,1	(3)
	284	(3)		289-290	(3)
	284,3	(176)	CO ₃	289.7-290	(36)
	284,3	(56)		289,8	(38)
	284,3	(3)		290.7-292	(170)
	284,4	(179)→(180)		291,3 (ca.)	(176)
	284,4	(3)	Li ₂ CO ₃	289,7	(36)
	284,4	(163)		289,8	(38)
	284,5	(28)		289.8-290,2	(3)
	284,8	(3)		290	(170)
	285	(3)		290	(3)
Leitruß	284,4	(3)		290,1	(3)
CO ₃ /Π-Π*	290.5-290.8	(179)→(180)		290,5	(3)
CF ₂	290,9	(164)		291,3 (ca.)	(176)
CF ₃	292,69	(164)			

Anhang 10 Auflistung von Parametern für Komponenten in XPS-Fits unter Nutzung eines Shirley Untergrunds in CasaXPS (Version 2.3.17PR1.1)

Komponenten	FWHM _{Start} [eV]	FWHM _{Ende} [eV]	Constraint _{FWHM}	BE _{Start} [eV]	BE _{Ende} [eV]	Constraint _{BE} [eV]	Constraint _{Peakfläche}
C-1s mit Fit-Bereich von $\approx 280 - 293,33\text{eV}$							
Carbide	1,325	1,425	-	283,2	283,5	-	-
Alkyl-Gruppe	1,35	1,45	-	285	285,3	-	-
EAC-Gruppe	-	-	Alkyl-Gr. * 1.1	286,5	286,6	-	-
Carbonyl-Gruppe	-	-	Alkyl-Gr. * 1.05	287,9	287,95	-	-
Carboxylat-Gruppe	-	-	Alkyl-Gr. * 1.1	289	289,1	-	-
Carbonat-Gruppe	-	-	Alkyl-Gr. * 1.1	290,1	290,2	-	-
CF _x	-	-	Alkyl-Gr. * 1	292,65	292,65	-	-
Rohmaterial I	1,515	1,515	-	284,359	284,359	-	-
Rohmaterial II	-	-	Rohmaterial I * 0,9932	-	-	Rohmaterial I + 0,99	Rohmaterial I * 0,382641
Rohmaterial III	-	-	Rohmaterial I * 0,9742	-	-	Rohmaterial I + 2,12	Rohmaterial I * 0,0777423
Rohmaterial IV	-	-	Rohmaterial I * 1,106	-	-	Rohmaterial I + 3,28	Rohmaterial I * 0,0534291
Rohmaterial V	-	-	Rohmaterial I * 1,284	-	-	Rohmaterial I + 4,92	Rohmaterial I * 0,033286
Rohmaterial VI	-	-	Rohmaterial I * 1,199	-	-	Rohmaterial I + 6,56	Rohmaterial I * 0,0194758
Rohmaterial VII	-	-	Rohmaterial I * 0,7168	-	-	Rohmaterial I - 1,4444	Rohmaterial I * 0,0012654
F-1s mit Fit-Bereich von $\approx 681,6 - 692\text{eV}$							
LiF	1,9	1,95	-	685,05	685,15	-	-
R _x PF _y O _z	→ Anhang 11						
LiPF ₆	-	-	LiF * 1.05	688,05	688,05	-	-
CF _x	-	-	LiF * 1	689,67	689,67	-	-
P-2p mit Fit-Bereich von $\approx 126 - 140\text{eV}$							
Li ₃ PO ₄ (2p _{3/2})	1,85	1,95	-	133,75	133,75	-	-

Li ₃ PO ₄ (2p _{1/2})	-	-	Li ₃ PO ₄ (2p _{3/2})* 1	-	-	2p _{3/2} + 0,87	2p _{3/2} * 0,5
R _x PF _y O _z (2p _{3/2})	→ Anhang 11						
R _x PF _y O _z (2p _{1/2})	-	-	R _x PF _y O _z (2p _{3/2}) * 1	-	-	2p _{3/2} + 0,87	2p _{3/2} * 0,5
LiPF ₆ (2p _{3/2})	-	-	Li ₃ PO ₄ (2p _{3/2}) * 1	137,8	138	-	-
LiPF ₆ (2p _{1/2})	-	-	Li ₃ PO ₄ (2p _{3/2}) * 1	-	-	2p _{3/2} + 0,87	2p _{3/2} * 0,5
elem. Phosp. (2p _{3/2})	2,1	2,2	-	129,9	130,3	-	-
elem. Phosp. (2p _{1/2})	-	-	elem. Phosp. (2p _{3/2}) * 1	-	-	2p _{3/2} + 0,87	2p _{3/2} * 0,5
P-O-Zersetz. (2p _{3/2})	-	-	elem. Phosp. (2p _{3/2}) * 1	133,05	133,15	-	-
P-O-Zersetz. (2p _{1/2})	-	-	elem. Phosp. (2p _{3/2}) * 1	-	-	2p _{3/2} + 0,87	2p _{3/2} * 0,5

Anhang 11 Auflistung von Parametern für $R_xPF_yO_z$ in XPS-Fits von $F-1s$ und $P-2p$ für alle Proben.

Proben-Index	FWHM _{Start} [eV]	FWHM _{Ende} [eV]	Constraint _{FWHM}	BE _{Start} [eV]	BE _{Ende} [eV]	Constraint _{BE} [eV]	Constraint _{Peakfläche}
$R_xPF_yO_z$ in $F-1s$							
1	-	-	LiF * 1	686,75	686,95	-	-
2	1,95	2	-	686,68	686,78	-	-
3	1,9	2,3	-	686,00	686,46	-	-
4	-	-	LiF * 1	686,68	686,78	-	-
5	-	-	LiF * 1.05	686,63	686,73	-	-
6	-	-	LiF * 1.05	686,50	686,60	-	-
7	-	-	LiF * 1	686,90	687,00	-	-
4-A	-	-	LiF * 1	686,45	686,55	-	-
9-A	-	-	LiF * 1	686,62	686,72	-	-
8	-	-	LiF * 1	686,75	686,95	-	-
9	-	-	LiF * 1	686,82	686,92	-	-
10	-	-	LiF * 1	686,67	686,77	-	-
11-1	-	-	LiF * 1	686,68	686,78	-	-
11-2	-	-	LiF * 1	686,65	686,75	-	-
11-3	-	-	LiF * 1	686,80	686,90	-	-
$R_xPF_yO_z$ in $P-2p_{3/2}$							
1	2,5	2,6	-	135,05	135,15	-	-
2	2,45	2,55	-	135,30	135,40	-	-
3	2,8	2,9	-	134,46	134,56	-	-
4	2,35	2,4	-	135,31	135,31	-	-
5	2,6	2,7	-	135,33	135,43	-	-
6	2,65	2,75	-	135,25	135,35	-	-

7	2,05	2,15	-	134,80	134,90	-	-
4-A	2,7	2,8	-	135,10	135,20	-	-
9-A	2,45	2,55	-	136,00	136,20	-	-
8	2,5	2,6	-	135,70	135,80	-	-
9	2,5	2,6	-	136,10	136,20	-	-
10	2,75	2,85	-	135,17	135,27	-	-
11-1	2,5	2,6	-	135,61	135,71	-	-
11-2	2,5	2,6	-	134,95	135,05	-	-
11-3	2,5	2,6	-	136,10	136,20	-	-

Anhang 12 Anteil von *LiF* am Probengehalt und am Elementgehalt von *F-1s* für alle gemessenen Proben zum jeweiligen Sputter-Zeitpunkt.

Sputter-Zeitpunkt (Winkel)	Anteil am Elementgehalt [at.%]	Anteil am Probengehalt [at.%]	Anteil am Elementgehalt [at.%]	Anteil am Probengehalt [at.%]	Anteil am Elementgehalt [at.%]	Anteil am Probengehalt [at.%]	Anteil am Elementgehalt [at.%]	Anteil am Probengehalt [at.%]	Anteil am Elementgehalt [at.%]	Anteil am Probengehalt [at.%]
Index →	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
0s (10°)	52	5	46	5	17	3	43	4	41	5
0s (45°)	-	-	45	5	18	3	40	3	-	-
1s (45°)	80	7	73	8	12	2	69	6	75	9
7s (45°)	85	7	82	9	24	5	83	7	84	9
19s (45°)	88	5	88	7	37	7	83	6	83	9
37s (45°)	93	4	92	5	33	6	86	5	84	7
61s (45°)	93	3	93	4	42	7	90	4	86	7
121s (45°)	93	2	93	3	60	8	93	3	90	6
241s (45°)	-	-	91	2	57	5	89	2	87	4
481s (45°)	-	-	87	1	50	3	86	1	91	2
1081s (45°)	-	-	-	-	-	-	-	-	88	2
Index →	6	6	7	7	8	8	9	9	10	10
0s (10°)	49	7	52	2	-	-	72	7	56	4
0s (45°)	-	-	52	2	37	2	73	7	58	4
1s (45°)	63	10	85	5	63	4	83	10	78	6
7s (45°)	79	12	86	4	72	5	83	10	76	6
19s (45°)	81	10	83	3	79	4	82	7	77	5
37s (45°)	82	7	84	2	82	4	86	6	81	4
61s (45°)	84	6	86	2	86	3	90	5	89	3
121s (45°)	87	4	88	1	86	3	93	4	89	2
241s (45°)	90	3	-	-	87	2	93	3	87	2
481s (45°)	-	-	87	1	88	1	96	2	87	1
1081s (45°)	-	-	89	1	-	-	-	-	-	-

Index →	11-1	11-1	11-2	11-2	11-3	11-3	4-A	4-A	9-A	9-A
0s (10°)	50	3	-	-	44	2	-	-	-	-
0s (45°)	58	5	52	3	74	4	38	5	66	5
1s (45°)	74	5	78	6	74	4	39	7	64	7
7s (45°)	82	6	84	6	82	4	39	8	62	7
19s (45°)	80	5	89	5	85	3	39	8	67	7
37s (45°)	83	4	91	4	88	3	49	10	77	7
61s (45°)	85	3	90	3	89	2	41	7	83	6
121s (45°)	85	2	85	2	89	2	-	-	-	-
241s (45°)	86	1	84	2	90	1	-	-	-	-
481s (45°)	85	1	84	1	85	1	-	-	-	-
1081s (45°)	-	-	-	-	-	-	83	5	84	5

8 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Beispielhafte schematische Ansicht der Funktionsweise einer Li-Ionen-Zelle während der Interkalation oder Deinterkalation von Li-Ionen (eingepfeilte Kreise) durch eine <i>LiCoO2</i> -Kathode ⁽⁷⁾ (cyan) und eine Graphit-Anode ⁽⁸⁾ (grau), einem Separator (kariert), mit einem externen Stromkreis zur Leitung der Elektronen durch einen Verbraucher sowie einem Elektrolyten (hellblau).	2
Abb. 2 Vereinfachtes Ragone-Diagramm für Systeme der elektrochemischen Energieumwandlung. ^{(5) bearbeitet}	3
Abb. 3 Ein Vergleich der spezifischen Energiedichte [<i>Whkg</i>] und der volumetrischen Energiedichte <i>Whkg</i> von verschiedenen wiederaufladbaren Zellen ^{bearbeit in (10)}	4
Abb. 4 Abfolge der Interkalationsstufen bei der elektrochemischen Interkalation	5
Abb. 5 Vereinfachte vergleichende Darstellung der Energieniveaus von Anode und Kathode, durch deren (elektro-)chemische Potentiale, gegenüber dem LUMO und HOMO des Elektrolyten in einer thermodynamisch stabilen Zelle (a), einer üblichen kommerziellen LIZ (b) und einer Hochspannungszelle (c). ⁽²⁵⁾ Liegt das Energieniveau zum Beispiel in der Anode höher als im LUMO des Elektrolyten, so bildet sich eine SEI (b,c) und behindert die weitere Reduktion des Elektrolyten, verdeutlicht durch das rote Kreuz.....	7
Abb. 6 Schematische Darstellung des Mechanismus des Schichtaufbaus durch die Zersetzung ternärer Interkalationsverbindungen des Typs <i>Li(solv)yCn</i> ⁽²⁶⁾	8
Abb. 7 Schematischer Aufbau der SEI auf Graphit durch (a) Zyklisierung und (b) Lagerung bei erhöhten Temperaturen in <i>LiPF6</i> - und <i>LiBF4</i> -basierten <i>EC:DMC</i> -Elektrolyten (jeweils links und rechts) ⁽³²⁾	9
Abb. 8 Mögliche Modelle der SEI nach XPS-Untersuchungen der Anode von kommerziellen Zellen, wobei Niehoff <i>et al.</i> durch Hinweise aus Sputter-Untersuchungen Model B favorisieren. ⁽²⁸⁾	10
Abb. 9 Die Ladekurve während der Formierung einer Li-Ionen-Zelle, im System <i>1M LiPF6, EC: Ethylmethylcarbonat (EMC) Gew. % 1: 3, MCMB</i> (mikrogranularer Kohlenstoff-Verbund) vs. <i>LiCoO2</i> , gemessen gegen eine Li-Referenzelektrode, zeigt den Start der SEI-Bildung bei $< 0.8 V$ (siehe Kennzeichnung). ^{modifiziert (57)}	14
Abb. 10 CC Entlade- und Ladekurve des ersten Zyklus im System, <i>LiN(SO2CF3)2, EC:DMC, Graphite (A) und Koks (B) vs. Lithium</i> . ⁽¹⁷⁾	15

- Abb. 11 Bildung von anorganischen Phosphaten durch die Hydrolyse von $LiPF_6$. ^{Abb.aus(83) Quelle(84)} .. 18
- Abb. 12 SE-Abbildung eines Anodenquerschnitts im Rasterelektronenmikroskop (REM). 26
- Abb. 13 Schmelzen von D502 (rosafarben) auf dem Polierstempel mittels Heizplatte für anschließende Politurarbeiten. Der Durchmesser der quadratischen Stempelgrundfläche beträgt $\approx 5\text{ mm}$. Zur gleichmäßigen und schnelleren Erwärmung des Polierstempels wurde ein zweiter Stempelhalter vorgelagert..... 30
- Abb. 14 Ansichten einer TEM-Probe bei verschiedenen Schritten der Ausdünnung in der PIPS. Dargestellt sind Ansichten im Lichtmikroskop mittels Auf- und Durchlichtmodus (A, B). Die ersten Löcher in der Elektrode und die spektrale Aufspaltung des Lichts im Epoxidharz (hier nicht erkennbar) wiesen auf den finalen Status der Ausdünnung hin. Die Probe im Endstatus vor den TEM-Messungen (C) weist durch die Ausdünnung bereits Löcher im Elektrodenverbund und eine deutliche Abtragung des Si-Wafers auf. Hellbraune Einfärbungen wie im Durchlichtmodus (B) waren während der Politur ein Anzeichen für eine ausreichende Ausdünnung. 32
- Abb. 15 Schematischer Aufbau des TEM mit grundlegenden Bestandteilen um den Strahlengang, ohne zusätzliche Komponenten wie beispielsweise Vakuumsystem, Halterungen und Kühlfalle. 35
- Abb. 16 Beispielhafte Darstellung der Markierungen um die OsO_4 -kontrastierte SEI an prismatischen (P1,P2) und basalen (B1,B2) Graphitflächen. 36
- Abb. 17 Der Silizium-Sondenträger besitzt eine vierfach angeschrägte Nadelspitze mit halbkugelförmigem Sondenende, die Trägerspitze misst $12,5 \pm 2,5\ \mu\text{m}$.⁽¹²⁰⁾ 37
- Abb. 18 Schema der Abtragung und Messung innerhalb des NL-SSRM-Messverfahrens. Schritte: (A) Abrasterung der Probenoberfläche; (B) Entfernung der SEI vom Graphit; (C) Vermessung der resultierenden Probenvertiefung nach der SEI-Entfernung..... 39
- Abb. 19 Aufnahme der Topographie (A) und des Stromflusses (B) an der Probenoberfläche einer Anodenprobe aus der zyklischen Alterung..... 40
- Abb. 20 Schema des Messverlaufs einer FS-SSRM-Messung in welcher im Fall **A** die Oberfläche der SEI erreicht wird, somit der Kraftaufwand steigt und im Fall **B** zusätzlich der Stromfluss ansteigt, da die Oberfläche des Graphits erreicht wird..... 40
- Abb. 21 Auftragung der prozentualen Abweichung des ReM zum Median mit zunehmender Anzahl an Messpunkten. Dies dient zur Darstellung der Abweichung des Mittelwerts um den wahren Mittelwert der Messwertpopulation. Die Abweichung pendelt sich bei den AFM-Messungen bei circa 10 % ein. 43

Abb. 22 Absorptionskanten von Pb durch die Anregung aus den kernnächsten Schalen K, L und M sowie der Aufspaltung der L- und M-Kanten durch deren zusätzliche p- und d-Elektronen⁽¹²⁷⁾. 45

Abb. 23 Ein beispielhaftes Absorptionsspektrum der Fe K-Kante von FeO mit Kennzeichnung des XANES- und EXAFS-Bereichs.^{(123)bearbeitet} 45

Abb. 24 Basisschema des Aufbaus eines XPS-Spektrometers..... 50

Abb. 25 SE-Abbildungen der Anodenrückseite einer Rohelektrode (A) und der mit Partikeln belegten, teils abgeplatzten SEI an einer gealterten Anode nach Luftkontakt und mechanischer Beanspruchung (B)..... 55

Abb. 26 SE-Abbildungen des Graphits einer gealterten Anode mit Partikeln in beziehungsweise auf der SEI, sowie von Partikeln turbostratischen Kohlenstoffs in einem Aggregat (A). In einer Rohelektrode (B) sind Binder und Leitruß auf Graphit zu erkennen. 56

Abb. 27 SE-Abbildungen der betreffenden Partikel am Ableiter einer bei 60°C kalendarisch gealterten Probe (A,C) und auf Graphit in einer zyklisch gealterten Probe (B). Zusätzlich ist eine mittels EDXS aufgenommene Fluor-Verteilung über eine SE-Abbildung gelegt (D, rot), welche vom Ableiter einer mit 4C, 16C bei 23°C auf 84% SoH gealterten Probe stammt..... 57

Abb. 28 STEM-DF-Abbildungen und Elementverteilungen aus EDXS-Untersuchungen an Anodenquerschnitten. Die Abbildungsreihe (A), mit den Elementverteilungen (rot) zu F, O und P, stammt von einer mit 1C/1C bei 45°C zyklisch auf 80% SoH gealterten Proben. Die Abbildungsreihe (B), mit den Elementverteilungen zu C, F, O und P, stammt von einer Lieferzustandsprobe. 58

Abb. 29 STEM-DF- und EDXS-Abbildungen an Anodenquerschnitten. Die Abbildungsreihe (A), mit der Elementverteilung zu Fluor, stammt von einer mit 1C/1C bei 45°C zyklisch auf 76% SoH gealterten Proben. Die Abbildungsreihe (B), mit der Elementverteilung zu Fluor, stammt von einer Lieferzustandsprobe. 59

Abb. 30 HRTEM-BF- (A), TEM-BF- (C), sowie STEM-DF- und -BF- (B, D) Abbildungen zeigen, stellvertretend für unterschiedlich gealterte Proben, eine unterschiedliche SEI-Morphologie. Alle Abbildungen stammen aus Anodenquerschnitten von zyklisch mit 1C/1C bei 45°C gealterten Proben. Die erste Probe (A) wurde auf 76% SoH gealtert und die zweite Probe (B, C, D) auf 80% SoH. Teils zeichnen sich eine kompakte flache, teils eine poröse raue SEI ab. Der erhöhte Kontrast der SEI in (D) wird durch Kupferreste hervorgerufen. Diese stammen vom Sputter-Prozess an der Kupferöse zum Abschluss der Probenpräparation. 60

Abb. 31 TEM-Abbildungen am Anodenquerschnitt einer bei 45°C mit 1C/1C zyklisch auf 80% SoH gealterten Probe. STEM-DF- und EDXS-Abbildungen (A) weisen die Elementgehalte in Partikeln am

Ableiter als sehr F-reich und C-arm aus. HRTEM-BF-Abbildungen (B) zeigen eine granulare Struktur, ohne deutliche Netzebenenscharen. Im TEM-DF-Modus (C) zeigen sich jedoch Hinweise auf Nanokristallite. 61

Abb. 32 Die TEM-BF-Abbildung (A) zeigt die SEI zwischen dem Graphit und dem Epoxidharz, nahe dem ehemaligen Kupferableiter (Loch), mit zwei kompakten SEI-Lagen von 50 – 100 nm Dicke und einem dazwischenliegenden SEI-Block granularer Struktur. Die kompakte SEI, in der HRTEM-BF-Abbildung (B), weist intern die Folgen der Graphit-Exfoliation durch Lösungsmittelinterkalation und -abbau auf. Elementverteilungen (C) von Sauerstoff, Fluor und Phosphor aus EDXS-Untersuchungen (rot) weisen den granularen SEI-Block als Fluor-reich aus. 62

Abb. 33 Abrasterungen der Oberflächen einer bei 60°C kalendarisch gealterten Zelle zeigen (A) die Topographie, (B) die Phasenverschiebung, sowie (C) eine Kombination. Die Abbildung (C) 63

Abb. 34 Abrasterungen der Oberflächen einer Lieferzustandsprobe zeigen, (A) die Topographie, (B) den Stromfluss, sowie (C) eine Kombination, an einer Graphitlamelle mit prismatischer Fläche..... 64

Abb. 35 (A) Topographie und (B) Phasenabbildung in einem vom Binder dominierten Messbereich auf der Anode einer bei –10°C zyklisch gealterten Zelle sowie die morphologische Ähnlichkeit (C) mit einer Aufnahme im REM. Alle Abbildungen entsprechen dem 500 nm Maßstab in der topographischen Abbildung (A)...... 65

Abb. 36 Topographieaufnahmen der SEI vor (A) und nach (B) der Penetration durch die Sonde sowie (C) die Linien 1 – 10 zur Abrasterung der Kratertiefe. 65

Abb. 37 Verhältnisse von Kratertiefe zur SEI-Dicke aus 10 FS-SSRM-Messungen (s. Abb. 36 C). ... 66

Abb. 38 Verteilung der Kraftwerte, welche zur Durchdringung der SEI aufgewandt wurden. Beispielhaft werden Daten aus der kalendarischen Alterung bei 60°C mit verschiedenen 67

Abb. 39 Verteilung von Kraftaufwand und SEI-Dicke nach Messungen an Proben der (A) Schnellladung und (B) Schnellentladung bei unterschiedlichen SoH (*State of health*). Beispielhaft werden nur Daten aus der zyklischen Alterung bei 23°C angeführt. 68

Abb. 40 SEI-Dicken aus AFM-Messungen an überwiegend basalen Graphitflächen von Anodenproben aus der kalendarischen und zyklischen Alterung. Fehlerangaben entsprechen dem *ReM* (s. Kap. 2.4.3.3). Zur Validierung wurden zwei Proben der 89% SoH Zelle gemessen..... 70

Abb. 41 SEI-Dicken gegen SoH für die kalendarische Alterung, Schnellladung und Schnellentladung, darstellt in der Annahme eines linearen Wachstums..... 71

Abb. 42 Verteilung von SoH und Innenwiderstand der zyklisch und kalendarisch gealterten Proben. 73

Abb. 43 Verlauf von SEI-Dicke und -Rauigkeit (MAD) mit dem SoH für Proben der zyklischen und kalendarischen Alterung..... 75

Abb. 44 SEI-Dicken und Kraftaufwand aus FS-SSRM-Messungen für kalendarisch und zyklisch gealterte Proben. Die Fehlerbalken entsprechen dem jeweiligen *ReM*..... 76

Abb. 45 SEI-Dicken aus Vermessungen von STEM-Abbildungen basaler und prismatischer Graphitflächen von Anodenproben der kalendarischen und zyklischen Alterung. Die Fehlerangaben entsprechen dem *ReM*..... 79

Abb. 46 STEM-DF-Abbildungen zu Beispielen verschiedener Strukturen innerhalb der kontrastieren SEI, aus der Alterungsreihe bei 60°C und dem Lieferzustand. Die abschließende Interpretation der Strukturen ist sehr subjektiv, soll hier jedoch annäherungsweise dargestellt werden. Während die 82% SoH-Probe (A) und die Lieferzustandsprobe (B) tendenziell geschlossene kontrastierte basale SEI-Formationen aufweisen, liegt diese bei der 92% SoH-Probe (C) bereits häufiger flockig und nicht geschlossen vor. Die 89% SoH-Probe (D) weist mehr Abbildungen mit einer Zweiteilung der SEI auf. 80

Abb. 47 Verlauf von SEI-Dicke und -Rauigkeit (*MAD*) mit dem SoH für Proben der zyklischen und kalendarischen Alterung..... 81

Abb. 48 Schematische Darstellung der Entwicklung der SEI-Dicke nach Untersuchungen mittels AFM und TEM anhand der Ergebnisse zur kalendarischen Alterung bei 60°C..... 83

Abb. 49 XANES der Sauerstoff-K-Kante mit normierten Intensitäten der FY- und TEY-Absorptionssignale einer Lieferzustandsprobe und von 60 °C kalendarisch gealterten Anodenproben mit unterschiedlichen SoH..... 85

Abb. 50 XANES der Sauerstoff-K-Kante mit normierten Intensitäten der FY- und TEY-Absorptionssignale von der luftempfindlichen Probe des Li-Alkoxid-Standards *C2H5OLi* weisen deutliche Unterschiede auf, wohingegen die luftunempfindliche Probe der trockenen Anode keine Unterschiede aufweist. 86

Abb. 51 Skelettformel des Binders Natrium-Carboxymethylcellulose.⁽¹⁵⁷⁾ 87

Abb. 52 XANES der Sauerstoff-K-Kante mit normierten Intensitäten der FY-Absorptionssignale der verwendeten SEI-Referenzmaterialien. 87

Abb. 53 XANES der Sauerstoff K-Kante mit normierten Intensitäten der FY-Absorptionssignale der gealterten Anodenproben und der Lieferzustandsprobe, sowie die Fits durch die Linearkombination der SEI-Standardmaterialien (s. Tab. 3)..... 88

Abb. 54 XANES der Sauerstoff K-Kante mit normierten Intensitäten der TEY-Absorptionssignale der gealterten Anodenproben und der Lieferzustandsprobe, sowie die Fits durch die Linearkombination der SEI-Standardmaterialien. 89

Abb. 55 Mittelwerte der Elementgehalte aus XPS-Sputter-Tiefenprofilen an Anodenproben der 50% SoC Alterung bei 60°C mittels Mar-Su an 4 verschiedenen Messstellen..... 92

Abb. 56 Elementgehalte aus XPS-Sputter-Tiefenprofilen an Anodenproben aus der Hochtemperaturalterung bei unterschiedlichen SoC mittels MAR-Su. Die gezeigten Fehlerbalken entsprechen den σ_x aus 93

Abb. 57 Mittlere O-1s-Gehalte aus XPS-Sputter-Tiefenprofilen aller gealterten Anoden, mit σ_x als Fehlerangabe, und einer Lieferzustandsprobe, mit einer Fehlerangabe 96

Abb. 58 Exemplarischer Fit-Versuch am O-1s XPS-Signal einer bei 23°C kalendarisch gealterten Probe mit 95% SoH. Die Komponentenwahl orientiert sich an Messungen des Rohmaterials..... 97

Abb. 59 XPS-Sputter-Tiefenprofil mit normierten Intensitäten (vor Untergrundabzug) des O-1s Signals an einer zyklisch gealterten Probe, mit 1C/1C, bei 45°C, mit 80% SoH, aus der Wickelmitte. Alle Messungen wurden unter einem Winkel von 45° vorgenommen. 98

Abb. 60 Mittlere Li-1s-Gehalte aus XPS-Sputter-Tiefenprofilen aller gealterten Anoden, mit σ_x als Fehlerangabe und einer Lieferzustandsprobe, mit einer Fehlerangabe entsprechend 99

Abb. 61 Li-1s und Na-2s Signale aus XPS-Sputter-Tiefenprofilen, mit normierten Intensitäten (vor Untergrundsabzug), an gealterten Anoden mit den Messungen vor dem Sputter-Prozess (u.) bis zum Ende der Tiefenprofilierung nach 481s (o.). Alle Messungen während des Sputter-Prozesses wurden unter einem Winkel von 45° gemessen. Tiefenprofil (A) stammt von einer zyklisch, mit 16C/4C bei 23°C, auf 85% SoH gealterten Zelle. Eine kalendarisch, bei 60°C, mit 95% SoC auf 82% SoH gealterte Probe wird im Tiefenprofil (B) gegenübergestellt, wobei die unterschiedlichen Na-2s Intensitäten zwischen den Proben vor dem Sputter-Start deutlich werden..... 100

Abb. 62 Fit des Li-1s Signals, aus einer XPS-Messung bei 10°, vor dem Sputter-Start, an einer zyklisch gealterten Probe, mit 1C/1C, bei 45°C, mit 80% SoH, am Wickelanfang. Die Komponenten des Fits beinhalten mitunter mehrere SEI-Verbindungen mit ähnlicher Bindungsenergie für Lithium. 101

Abb. 63 Fit des $F-1s$ Signals aus einer XPS-Messung der Lieferzustandsprobe vor dem Sputter-Start.	103
Abb. 64 Anteile von $F-1s$ -Fit-Komponenten am (A) Elementgehalt und am (B) Probengehalt mit der Sputter-Tiefe (zur Mitte), an Proben der kalendarischen Alterung und dem Lieferzustand.	104
Abb. 65 Anteile von $F-1s$ -Fit-Komponenten am (A) Elementgehalt und am (B) Probengehalt mit der Sputter-Tiefe (zur Mitte), an Proben der Schnellladung und dem Lieferzustand.....	105
Abb. 66 Anteile von $F-1s$ -Fit-Komponenten am (A) Elementgehalt und am (B) Probengehalt mit der Sputter-Tiefe (zur Mitte), an Proben aus derselben Zelle mit zyklischer Alterung, wobei die Proben unterschiedlichen Wickelabschnitten (11 – 1 bis 11 – 3, s. Tab. 10) entnommen wurden.....	106
Abb. 67 Anteile von $F-1s$ -Fit-Komponenten am Elementgehalt, mit der Sputter-Tiefe (zur Mitte) von Ableitern und Anodenrückseiten (A) für eine bei 60°C auf 82% SoH gealterte Probe und (B) für eine zyklisch per Schnellentladung gealterte Zelle.	107
Abb. 68 Komponentenverteilung im Fit des $C-1s$ Signals aus der XPS-Messung einer zyklisch gealterten Probe, bei 23°C , mit $4\text{C}/16\text{C}$, auf 74% SoH, vor dem Sputter-Start.	108
Abb. 69 Komponentenverteilung in $C-1s$ Signalen, mit normierten Intensitäten, von gesputterten Proben. Messung (A) und (B) stammen von einer zyklisch gealterten Probe, bei 23°C , mit $4\text{C}/16\text{C}$, auf 74% SoH, nach jeweils 7 und 481s Sputter-Zeit, gemessen am XPS2. Messung (C) stammt von der Rohelektrode, nach mehreren Minuten Sputter-Zeit, gemessen am XPS1. Besonders deutlich werden die frühe Abnahme der Carboxylat- und Carbonat-Komponente (A, vgl. Abb. 68), die zunehmenden Anteile der Rohmaterial-Komponenten I-VII und der Carbid-Komponente mit zunehmender Sputter-Zeit (B) sowie die asymmetrische Peak-Form des vom Graphit dominierten Rohelektroden-Signals (C).	110
Abb. 70 Anteile der Probengehalte von (A) Carbiden und (B) Rohmaterial mit in $C-1s$ der Sputter-Tiefe (zur Mitte), an Proben der kalendarischen Alterung und dem Lieferzustand.	111
Abb. 71 Anteile der Elementgehalte von $C-1s$ -Fit-Komponenten, (A) mit und (B) ohne Carbide und Rohmaterial, über die Sputter-Schritte hinweg (zur Mitte), anhand einer	113
Abb. 72 Anteile der Probengehalte von (A) Carbiden und (B) Rohmaterial in $C-1s$ mit der Sputter-Tiefe (zur Mitte), an Proben der Schnellladung, Schnellentladung und dem Lieferzustand.....	114

- Abb. 73 Anteile der Probengehalte von Carbiden, dem Rohmaterial und der Alkyl-Gruppe am C-1s-Fit, von drei Wickelstellen (Probenindex 11-1 bis 11-3) einer bei 45°C auf 80% SoH zyklisch gealterten Zelle,..... 116
- Abb. 74 Anteile der Elementgehalte von C-1s-Fit-Komponenten über die Sputter-Schritte hinweg. Verglichen werden die Gehalte (A) der Alkyl- und EAC-Gruppe an verschiedenen Wickelabschnitten, sowie (B) der Carboxylat- und Carbonat-Gruppe, exemplarisch an Proben mit unterschiedlicher kalendarischer..... 117
- Abb. 75 Fit des P-2p-Signals aus der XPS-Messung einer kalendarisch gealterten Probe, bei 60°C, mit 92% SoH, vor dem Sputter-Start (A) und nach einem Sputter-Schritt von 1s (B). Die Peakintensitäten sind nicht aufeinander normiert..... 120
- Abb. 76 Mittlere P-2p-Gehalte aus XPS-Sputter-Tiefenprofilen von gealterten Anodenproben, mit σ_x als Fehlerangabe, und einer Lieferzustandsprobe, mit einer Fehlerangabe entsprechend..... 121
- Abb. 77 Schematische Querschnittsansicht zur Struktur und Zusammensetzung der SEI, speziell zu Analyseergebnissen aus XPS-, REM- und TEM-Untersuchungen an Graphit und dem Kupferableiter. Im vergrößerten Ausschnitt ist exemplarisch die Querschnittsansicht einer basalen Graphitfläche gewählt. Nicht dargestellt sind der Leitruß/turbostratische Kohlenstoff, Binder, Li_2O , $LiOH$, Verbindungen mit $-CF_x-$, Carbide wie Li_xC_6 , Übergangsmetallverbindungen, Korngrenzen sowie das Li-Plating..... 128

9 Lebenslauf

Name	Hannes Jahnke
Geburtsdatum	10.März 1986
Geburtsort	Osterburg
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Schulausbildung

1992 – 1996	Grundschule Seehausen/Altmark
1996 – 2005	Johann Joachim Winckelmann Gymnasium, Seehausen/Altmark

Studium

2006 - 2010	Bachelorstudium der Geologischen Wissenschaften (BSc) an der Freien Universität Berlin
2009 - 2013	Masterstudium der Geologischen Wissenschaften (MSc) an der Freien Universität Berlin

Promotionsstudium

2013-2017	Promotionsstudent der Volkswagen AG am Fachbereich Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover
-----------	--

Hannover, den 13.12.2016