



Oberflächenanalytische Charakterisierung der SEI auf Graphit-Anodenschichten in Lithium-Ionen-Batterien

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Technischen Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

Vorgelegt von
Dipl.-Chem. Volker Winkler

Tag der mündlichen Prüfung: 07.03.2016

Referent: Prof. Dr. Thomas Hanemann

Korreferent: Prof. Dr. Margit Zacharias

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	iv
Kurzzusammenfassung	1
Abstract	2
1. Einleitung und Motivation	3
2. Ziel der Arbeit	5
3. Grundlagen	6
3.1 Lithium-Ionen-Batterien	6
3.1.1 Anodenmaterialien	9
3.1.2 Kathodenmaterialien	11
3.1.3 Separatoren	14
3.1.4 Elektrolyt.....	15
3.1.5 Solid-Electrolyte-Interphase (SEI)	18
3.2 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden	20
3.3 Charakterisierungsmethoden	22
3.3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	25
3.3.2 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)	37
4. Experimentelles	45
4.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	45
4.2 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie	46
4.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)	46
4.4 Oberflächenprofilometrie	46
4.5 Materialien	47

4.5.1	Graphit	47
4.5.2	SnO ₂ Elektroden	47
4.5.3	Chemikalien	47
4.6	Elektrochemische Charakterisierungsmethoden	48
4.7	Zellaufbau	48
5.	Ergebnisse.....	50
5.1	Methodenadaption und -Entwicklung.....	50
5.1.1	Auswahl und Bearbeitung Material	51
5.1.2	Probenpräparation	53
5.1.3	Optimierung messtechnischer Parameter	56
5.2	Referenzverbindungen	70
5.3	SEI-Bildung basierend auf LP30-Elektrolyt.....	72
5.3.1	Formierung bei C20.....	73
5.3.2	Formierung bei 45°C	77
5.3.3	Formierung bei C5	79
5.3.4	SEI Alterung	81
5.4	LP30 mit VC-Additiv	84
5.4.1	Formierung bei C20.....	84
5.4.2	Formierung bei 45°C	88
5.4.3	Formierung bei C5	89
5.4.4	SEI Alterung	91
5.5	LP30 mit FEC-Additiv	95
5.5.1	Formierung bei C20.....	95
5.5.2	Formierung bei 45°C	98
5.5.3	Formierung bei C5	99
5.5.4	SEI-Alterung	101
5.6	SEI Bildung bei Verwendung von LiTFSI als Leitsalz	103
5.6.1	Formierung bei C20.....	104

5.6.2	SEI-Zusammensetzung nach Alterung	106
5.7	LiTFSI-Elektrolyt mit VC-Additiv	108
5.7.1	Formierung bei C20.....	108
5.7.2	SEI-Zusammensetzung nach Alterung	110
5.8	LiTFSI-Elektrolyt mit FEC-Additiv	112
5.8.1	Formierung bei C20.....	112
5.8.2	SEI-Zusammensetzung nach Alterung	114
5.9	SnO ₂ -Anoden	116
5.9.1	SnO ₂ – Anoden in LiTFSI Elektrolyt	117
5.9.2	Zyklierte SnO ₂ - Anoden mit LiTFSI+VC als Elektrolyt.....	119
5.9.3	Zyklierte SnO ₂ - Anoden mit LiTFSI+FEC als Elektrolyt.....	122
6.	Diskussion	126
6.1	SEI-Bildung in LP30 basierten Elektrolyten	126
6.2	SEI-Bildung in LiTFSI basierten Elektrolyten	140
6.3	SEI-Bildung bei nanopartikulären SnO ₂ -Elektrodenschichten	145
7.	Zusammenfassung und Fazit.....	151
8.	Ausblick	153
9.	Publikationen und Konferenzbeiträge	154
10.	Literatur	156
	Erklärung	164
	Danksagung	165
	Abbildungsverzeichnis	166
	Tabellenverzeichnis	172
	Anhang	175

Abkürzungsverzeichnis

C-Rate	Dauer für vollständige Ladung/Entladung der Zelle (C20 = Entlade/Ladedauer von 20h)
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
FEC	1-Fluoroethylencarbonat
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiPF₆	Lithiumhexafluorophosphat
LiTFSI	Lithium-Bis(trifluoromethansulfonyl)imid
LP30	Kommerzielle Elektrolytmischung aus Ethylencarbonat/Propylencarbonat (1:1) mit LiPF ₆ als Leitsalz (1 mol/L)
PC	Propylencarbonat
SEI	Solid-Electrolyte-Interphase
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary-Ion-Mass-Spectrometry (Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie)
VC	Vinylencarbonat
XPS	X-ray Photoelectron Spektroskopie (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie)

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine umfassende oberflächenanalytische Charakterisierung von Graphit- und nanopartikulären SnO₂ Elektroden als konträre Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien (LIB) vorgestellt. Der Fokus liegt dabei auf der Analyse der teilweise nur wenige Nanometer dicken „solid-electrolyte-interphase“ (SEI), die als Passivierungsschicht ein essentieller Bestandteil der Anode ist, primär zur Sicherung der Langzeitstabilität einer LIB. Mit dem in dieser Form erstmaligen umfangreichen sowie systematischen ex-situ Ansatz mithilfe der komplementären oberflächensensitiven Methoden, Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS), liefert die vorliegende Arbeit einen zentralen Beitrag zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit von LIB. In einer umfangreichen Studie wurden zunächst elementare Vorbehandlungsschritte und gerätespezifische Einflüsse eingehend untersucht, um somit Artefakte auszuschließen und eine erfolgreiche oberflächenanalytische Charakterisierung zu gewährleisten. Von zentraler Bedeutung waren hierbei die Auswahl geeigneter Materialien und deren Bearbeitung, sowie die reproduzierbare präparative Vorgehensweise als Grundlage für die verlässliche Charakterisierung der untersuchten Elektrodenmaterialien. Darüber hinaus wurde sichergestellt, dass sowohl Probenhandhabung als auch deren Transfer unter Inertgas stattfindet. Neben dem notwendigen Spülregime zur Entfernung von Elektrolytresten von der Probenoberfläche sind besonders die Röntgensensitivität, die Homogenität der Probe innerhalb der methodenbezogenen Messbereiche und das Verhalten der vorliegenden SEI-Schichten während des Ionenstrahlätzens für Sputtertiefenprofile die zentralen Einflussparameter auf die Analysenergebnisse. Aufbauend auf den gewonnenen neuen Erkenntnissen aus den Vorarbeiten wurden die SEI-Schichten bezüglich der Zusammensetzung des eingesetzten Elektrolyten und der elektrochemischen Zyklierbedingungen (Zyklusanzahl, C-Rate, Temperatur) systematisch und umfassend charakterisiert. Darüber hinaus wurden neben der Variation des Leitsalzes im Elektrolyten, auch der Einfluss der Additive Vinylcarbonat und 1-Fluoroethylencarbonat auf die SEI-Zusammensetzung eingehend studiert. Hierbei wurden zum ersten Mal ToF-SIMS Charakterisierungen unter Kryobedingungen durchgeführt, um auch die flüchtigen organischen Bestandteile der SEI zu identifizieren. Über die Zusammenfassung aller gewonnenen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, wurden neue essentielle Erkenntnisse bezüglich der SEI-Zusammensetzung in Abhängigkeit von den zentralen Zyklierparametern C-Rate, Alterung und Temperatur sowie der Elektrolytzusammensetzung verfügbar, die zu einer entscheidenden Verbesserung der Leistungsfähigkeit einer LIB beitragen können.

Abstract

The current thesis focuses on the surface analytical characterization of electrode materials for lithium-ion batteries (LIBs) to enhance their electrochemical performance regarding the long-term-stability. Therefore this work focuses on the analysis of the “solid-electrolyte-interphase” (SEI) of some nanometer thickness films on graphite- and nanoparticulated SnO_2 as contrary anode materials. The SEI as a passivating-layer is an important key factor within the operating principal of lithium-ion batteries and therefore insures a longer lifetime. Here, the complementary surface analysis techniques x-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary-ion mass-spectrometry were applied to achieve for the first time a comprehensive ex-situ characterization. Perquisite for this purpose is the development of a secure sample preparation strategy for the electrodes facing the needs of surface analysis techniques. Aside the essential sample transport and handling under inert gas conditions, the specific spectrometer parameters and the measurement conditions were carefully evaluated to guarantee the reliable surface characterization of the electrode materials. Moreover, the selection of suitable materials, the reproducible processing as well as sample preparation are inherent for reliable results in this study. Additionally, central parameters as probable x-ray sensitivity, the homogeneity of the samples within the measured analysis area and the influence of ion beam etching during sputter depth profiling were critically evaluated. Based on the results of these preliminary investigations a novel systematic and comprehensive characterization of the SEI-layer composition was conducted using a variation of different electrolyte compositions and different cycling conditions (number of cycles, C-rate, temperature). Besides the variation of the conducting salt in the electrolyte, two important additives namely vinylene carbonate and 1-fluoroethylene carbonate were studied with respect to their influence towards a modified SEI composition. For the first time ToF-SIMS measurements under cryogenic-conditions were performed to allow a more detailed characterization of the SEI including volatile organic compounds on the electrode surface. Using this comprehensive surface analysis approach new important insights were obtained, showing the dependence of the SEI layer composition in conjunction with key cycling parameters (C-rate, aging, temperature) and the used electrolyte composition. In consequence these results can help to enhance the overall performance of LIBs.

1. Einleitung und Motivation

Der Trend zur stetigen Verknappung des förderbaren Vorkommens an fossilen Brennstoffen ist eindeutig durch verschiedene Studien belegt, die erwarten, dass das derzeitige Rohölvorkommen trotz neuartiger Erschließungs- und Gewinnungsmethoden in ca. 60 Jahren nahezu erschöpft sein wird.^[1, 2] Als Gegenmaßnahme hat die deutsche Bundesregierung dafür seit ca. 1990 verschiedene Maßnahmenpakete für das Konzept der Energiewende in Deutschland beschlossen. Die Kernidee ist es, nukleare Energie und die noch vorherrschenden fossilen Energieträger wie Kohle (bis 2022) sowie Rohöl und Gas sowohl im privaten als auch im industriellen Bereich sukzessiv durch Energieträger aus nachwachsenden Ressourcen abzulösen. Allerdings werden zur Speicherung der aus diesen neuartigen Energieträgern gewonnenen Energie noch immer innovative und effiziente Speichertechnologien benötigt.

Im Bereich der Elektromobilität gilt die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) als eine aussichtsreiche Technologie.^[3, 4] Der Vorteil von LIB wird anhand eines Ragone-Plots deutlich (Abbildung 1).

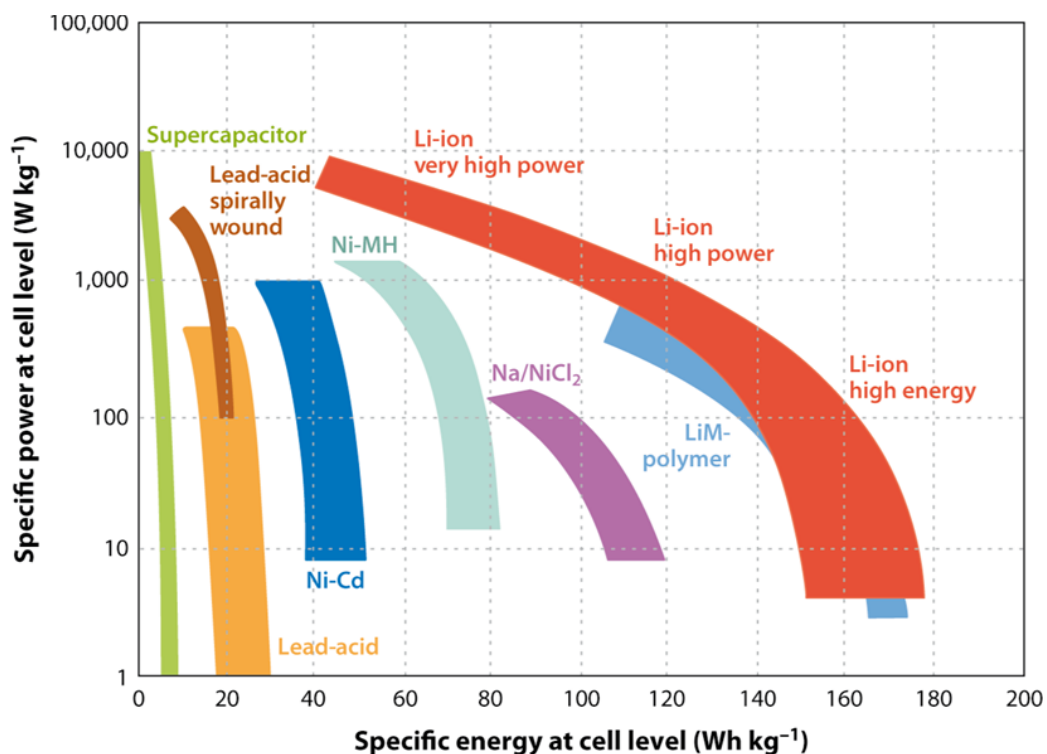


Abbildung 1: Ragone-Diagramm über die Kenndaten von verschiedenen Batterietypen.^[5]

Die Abszisse zeigt die gravimetrische Energiedichte, auf der Ordinate wird die spezifische Leistung angegeben. Im Vergleich zu Nickel-Hydrid- oder der Bleibatterien hat die LIB eine deutlich höhere Energiedichte. Die spezifische Leistungsdichte ist vergleichbar mit diesen Batteriekonzepten, kann durch die

Bauweise der Batterie auf verschiedene Anwendungsprofile hin angepasst werden und ist prinzipiell für die Anwendung in Elektrofahrzeugen völlig ausreichend. Die sehr komplexen Anforderungsprofile an die LIB für die Verwendung in Elektrofahrzeugen stellen jedoch grundlegend neue Herausforderungen gegenüber den bereits etablierten Anwendungen, wie beispielsweise in der Unterhaltungselektronik dar. Neben der möglichst hohen Energiedichte muss die Batterie eine hohe Lebensdauer haben, unter verschiedensten Temperaturbedingungen (Anwendungsbereich von ca. -20°C bis $+60^{\circ}\text{C}$) funktionieren, sich schnell Laden/Entladen lassen und einen sicheren Fahrbetrieb garantieren.^[6] Die Optimierung dieser Parameter erfordert bereits auf Zellebene eine möglichst genaue Kenntnis der komplizierten Wechselwirkungen der einzelnen Materialkomponenten. Hierbei sind grundlegende Kenntnisse über die Wechselwirkung von Elektrolyt und Elektrode ein zentraler Aspekt. Von besonderem Interesse sind dabei Reaktionen an der Anodenoberfläche, da ab einem bestimmten Reduktionspotential der Elektrolyt zersetzt wird und seine Zersetzungsprodukte eine Passivierungsschicht direkt auf der Oberfläche der Anode ausbilden. Diese Schicht wird als „solid-electrolyte-interphase“ (SEI) bezeichnet, da diese Grenzschicht vergleichbare Eigenschaften zu einem Feststoffelektrolyten aufweist.^[7, 8] Die SEI ist ein mitbestimmender Faktor für die Langzeitstabilität der LIB und darüber hinaus hängen Parameter wie die Entladegeschwindigkeit direkt von den SEI-Eigenschaften ab. Daher ist eine detaillierte Charakterisierung der SEI und deren chemischer Zusammensetzung von großem Interesse. Für die chemische Charakterisierung der SEI sind insbesondere oberflächenanalytische Methoden erforderlich, da die Schicht häufig nur eine Dicke von 10-30 nm aufweist. Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ist es möglich, diese oberflächennahen Schichten chemisch zu charakterisieren und eine quantitative Bestimmung der vorhandenen Komponenten durchzuführen. Mit der komplementären Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (time-of-flight secondary ion mass spectrometry, ToF-SIMS) kann die chemische Zusammensetzung auch hoch-ortsaufgelöst erhalten werden. Zudem ist es mit beiden Methoden möglich, über Materialabtrag durch Ionenätzen Informationen über tieferliegende Schichten zu erhalten. Über die Kombination beider Methoden kann so ein besseres Verständnis über die gebildete SEI erarbeitet werden, das in die Verbesserung des Elektrolyten bzw. der Elektrodenmaterialien einfließen kann.

2. Ziel der Arbeit

Für die Weiterentwicklung von LIB ist es essentiell, die zugrunde liegenden Prozesse in einer Zelle sehr gut zu kennen. Neben der Entwicklung neuartiger Aktivmaterialien, ist insbesondere die Wechselwirkung zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt während der Lebensdauer einer LIB von großer Bedeutung. Eine zentrale Stellung nimmt hierbei die Passivierungsschicht SEI auf der Anodenseite ein. Eine der wichtigsten Aufgaben der SEI ist die Sicherung der LIB-Langzeitstabilität. Folglich ist die Charakterisierung der SEI sowie die Aufklärung der mit Bildung und Langzeitverhalten verbundenen Prozesse ein wichtiger Ansatzpunkt für die Verbesserung der Lebensdauer. Zahlreiche Gruppen beschäftigen sich heute weltweit intensiv mit diesem Thema, wobei die Resultate von oberflächenanalytischen Charakterisierungen in der Literatur kontrovers diskutiert werden.^[9-13] Ein Grund für diese Widersprüchlichkeiten ist eine vernachlässigte Betrachtung wichtiger präparativer und methodeninduzierter Einflüsse auf die Charakterisierung sowie eine mangelnde ganzheitliche Berücksichtigung bedeutender Parameter wie beispielsweise der Zyklierbedingungen oder der Elektrolytzusammensetzung im Zusammenspiel mit dem verwendeten Elektrodenmaterial. Für eine zielführende Herangehensweise ist eine umfassende oberflächenanalytische Charakterisierung notwendig, die diese genannten Parameter gänzlich miteinbezieht. Bisher ist in der Literatur noch keine derartige oberflächenanalytische Studie zur Charakterisierung der SEI verfügbar. Die vorliegende Arbeit soll erstmalig durch eine umfassende oberflächenanalytische Charakterisierung einen zentralen Beitrag für ein tiefergreifendes Verständnis zur SEI-Bildung leisten. Das zentrale Ziel der Arbeit ist es daher zunächst eine reproduzierbare Methode zur oberflächenanalytischen Untersuchung von Elektrodenmaterialien für LIB zu entwickeln. Dafür sollen zuerst relevante Schritte in der Probenpräparation sowie wesentliche Parameter hinsichtlich der Adaption und Entwicklung von oberflächensensitiven Charakterisierungsmethoden für die Anwendung auf Elektrodenmaterialien aus LIB identifiziert und eingehend untersucht werden. Darauf aufbauend soll die systematische und umfassende Charakterisierung von definiert erzeugten SEI-Schichten auf Anodenoberflächen ein grundlegendes Verständnis zum SEI-Aufbau bei Variation ausgewählter batterierelevanter Parameter ergeben. Hierbei steht die Abhängigkeit der SEI-Zusammensetzung vom gewählten Elektrolyten im Vordergrund. Bei verschiedenen Zyklierbedingungen und variierender Zusammensetzung des Elektrolyten auf der Basis von unterschiedlichen Leitsalzen sowie aussichtsreichen Additiven, können auf diese Weise Mechanismen zur SEI-Bildung identifiziert werden. Als Anodenmaterialien werden hierfür das heute standardmäßig eingesetzte Graphit und darüber hinaus auch das sehr vielversprechende nanopartikuläre SnO₂ eingesetzt.

3. Grundlagen

Dieses Kapitel enthält eine Einführung in die relevanten Themenbereiche der vorliegenden Arbeit. Zunächst werden die Funktionsweise und Entwicklungen im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien vorgestellt. Dabei liegt der Fokus auf den beiden Zellkomponenten Anode und Elektrolyt sowie der ausgebildeten Passivierungsschicht auf der Anodenseite. Im Anschluss werden die verwendeten oberflächenanalytischen Methoden grundlegend beschrieben.

3.1 Lithium-Ionen-Batterien

Die in den folgenden Abschnitten verwendete Terminologie Lithium-Ionen-Batterie (LIB) bezieht sich auf das galvanische Element auf Zellebene. Im Forschungsbereich von LIB ist diese Terminologie stark verbreitet, wobei der Begriff Batterie im Allgemeinen jedoch einen Zusammenschluss (seriell oder parallel) von mehreren einzelnen galvanischen Elementen/Zellen beschreibt. Prinzipiell behandelt der Grundlagenteil nur die Themenbereiche, die unmittelbar mit dieser Arbeit in Verbindung stehen. Neben der hier thematisierten LIB, die auf Interkalations-/Deinterkalationsreaktionen der Aktivmaterialien beruht, gibt es LIB-Konzepte der vierten Generation (Lithium-Luft und Lithium-Schwefel) und LIB mit Konversionsmaterialien.^[14-16] Die Lithium-Luft Batterie besitzt eine Lithiumanode und ein Kohlenstoffvlies als Kathode, wobei an dieser Gegenelektrode die Reaktion von Lithium mit Sauerstoff stattfindet.^[17] Bei der Lithium-Schwefel Batterie reagiert Lithium mit Schwefel unter Bildung von Sulfiden.^[18] Die jeweiligen Reaktionen sind reversibel, aber unterscheiden sich grundlegend vom Mechanismus der Interkalation. Gleiches gilt für die Konversionsmaterialien wie zum Beispiel Zinn. Hier liegt eine reversible Legierungsbildung von Lithium mit dem Metall als Funktionsprinzip zugrunde. Da in dieser Arbeit der Hauptfokus auf dem Interkalationsmaterial Graphit liegt, werden diese alternativen Batteriekonzepte nicht näher diskutiert.

Die LIB ist eine Sekundärbatterie, die reversibel entladen und geladen werden kann. Sie besteht aus einer Anode und Kathode, die durch einen Separator räumlich voneinander getrennt sind, um einen Kurzschluss der Zelle zu verhindern (siehe Abbildung 2).

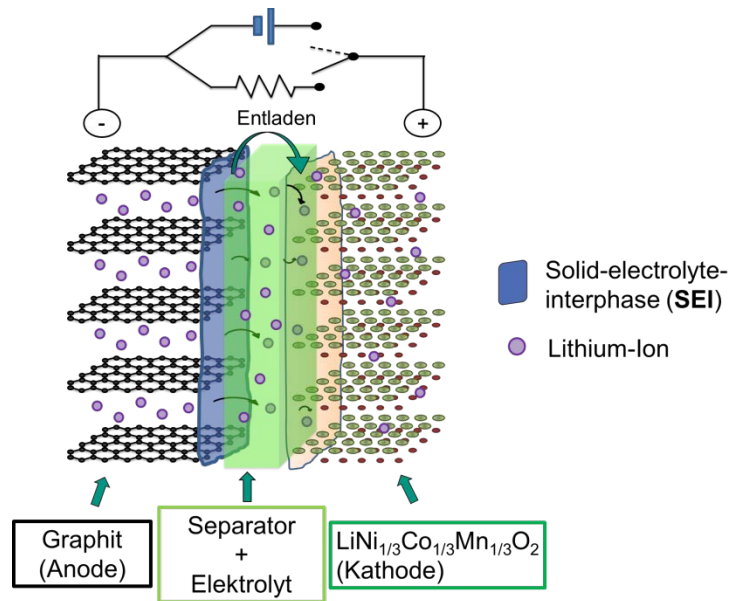


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Entladevorgangs einer LIB mit einer Graphitanode und einer Lithiumübergangsmetalloxid-Kathode.

Die dazugehörigen Zellreaktionen auf der Anoden- und Kathodenseite sind in Abbildung 3 gezeigt. Sie basieren auf einer reversiblen Einlagerung und Auslagerung von Lithiumionen in die Elektrodenwirtsstrukturen, der Interkalation/Deinterkalation. Der Ionentransport zwischen beiden Elektroden wird über einen flüssigen aprotischen Elektrolyten gewährleistet, der ein dissoziiertes Leitsalz enthält. Beim Ladevorgang der Zelle findet an der Kathode die Oxidation statt, dabei werden Lithiumionen unter Freisetzung von Elektronen aus der Kristall-/Wirtsstruktur deinterkaliert. An der Anode findet beim Ladevorgang die Reduktion statt, hier werden Lithiumionen in das Wirtsgitter interkaliert. Über einen äußeren geschlossenen Stromkreis zwischen beiden Elektroden können Elektronen fließen und Arbeit verrichten.

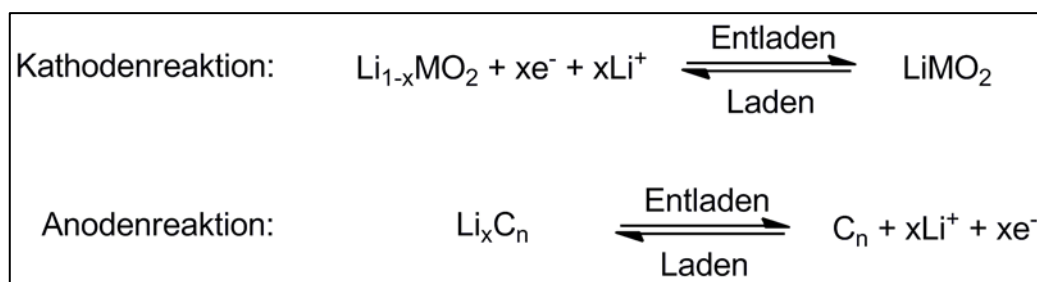


Abbildung 3: Vereinfachte Notation der Zellreaktionen auf der Kathoden- und Anodenseite einer LIB.

In den frühen 70er Jahren wurde bereits erkannt, dass Lithium als leichtestes Metall aufgrund seines elektropositiven Standardpotentials von -3,04 V als Anode geeignet ist, um damit Batterien mit hoher Energiedichte zu konstruieren.^[19, 20] Gleichzeitig gab es auf der Kathodenseite zahlreiche Forschungsarbeiten bezüglich verschiedener Schichtmaterialien, die Lithium reversibel einlagern und auslagern konnten. Intensiv untersuchte Verbindungen waren zum Beispiel die Sulfide TiS_2 oder MoS_2 .^[16, 21] Auch bei Übergangsmetalloxiden wie MnO_2 oder V_2O_5 wurde erkannt, dass sie

Lithium einlagern können.^[22] Die Verwendung dieser Kathodenmaterialien beschränkte sich allerdings auf den Einsatz in Primärionenbatterien, da das reversible Laden/Entladen an der notwendigen Lithiumanode scheiterte. Beim Delithieren der Kathode kam es auf der Lithiumanode zum Wachstum nadelartiger Strukturen. Diese Dendriten konnten die Separatorschicht durchdringen und so einen Kurzschluss der Zelle verursachen, was letztlich zum Brand einer LIB führen konnte und ein hohes Sicherheitsrisiko darstellt. Die Bemühungen, das Dendritenwachstum durch den Austausch der reinen Lithiumanode durch eine Lithium-Aluminium Legierung zu verhindern, scheiterten an der enormen Volumenveränderung der Legierung bei der Lithiierung/Delithiierung. Als vielversprechende Alternative führte Besenhard 1976 Graphit als Anodenmaterial ein. Obwohl bereits um 1920 verschiedenste Graphitinterkalationsverbindungen (GICs) mit Alkalimetallen bekannt waren, konnte erst durch die Arbeiten von Besenhard die elektrochemische Insertion von Lithium in Graphit gezeigt werden.^[23] Allerdings führte dabei die Interkalation zu einer irreversiblen Zerstörung der Schichtstruktur, da das Lithiumion mit der gesamten Solvathülle in das Graphit Wirtsgitter eingelagert wird (Cointerkalation). Bei der stark reduktiven Bedingung zur elektrochemischen Einlagerung von Lithium in Graphit zersetzen sich aber die Lösungsmittelmoleküle innerhalb der Graphitschichten unter Freisetzung von CO_2 und in der Folge blättert die Graphitschichtstruktur auseinander. Dieser auch als Exfoliation bezeichnete Prozess verhindert somit die schadungsfreie reversible Ein-/Auslagerung von Lithium. Mit der Verwendung von teilmorphem Graphit (weniger kristalline Bereiche) konnte dieser Effekt schon weitgehend unterbunden werden, allerdings aufgrund des geringen Interkalationsgrades nur bei geringerer Kapazität und einem steileren Potentialabfall. Erst durch die Modifikation des Elektrolytsystems konnte eine schadungsfreie Interkalation/Deinterkalation für kristallinen Graphit durch die damit verbundene Ausbildung einer Passivierungsschicht erreicht werden. Peled et al. führte für die Bildung eines Passivierungsfilms auf Alkalimetalloberflächen den Begriff „solid-electrolyte-interphase“ (SEI) ein.^[24] Dieses Modell wurde später ebenfalls zur Erklärung der Vorgänge auf Graphit verwendet.^[7, 23] Ein weiterer wichtiger Schritt in die Richtung der heute eingesetzten LIB war das Prinzip der „rocking-chair“ Batterie (siehe Abbildung 2). Durch Kombination zweier Interkalationselektroden konnten Lithiumionen zwischen Anode und Kathode eingelagert/ausgelagert werden.^[25, 26] Dieses Konzept wurde zuerst mit zwei lithiumhaltigen Elektroden (Li_xWO_2 Anode/ Li_yTiS_2 Kathode) realisiert, jedoch ist die Arbeitsspannung mit 1,8 V zu gering, um hohe Energiedichten zu erreichen. In Konsequenz wurden verstärkt Kathodenmaterialien mit höheren Interkalationspotentialen gesucht. Ein wichtiger Schritt waren die Entwicklungen von Goodenough et al. zu lithiumhaltigen Verbindungen wie Li_xCoO_2 oder Li_xNiO_2 . Hierbei konnte bei diesen Materialien über den Ladestrom Lithium aus der Kristallstruktur deinterkaliert werden, mit dem Vorteil keine lithiumhaltige Anode verwenden zu müssen.^[27] Damit war es nun möglich, mit Lithiumübergangsmetalloxiden als Kathodenmaterial und Graphit als Anodenmaterial eine LIB nach dem Prinzip des „rocking-chairs“ herzustellen. Basierend auf diesen

Elektrodenmaterialien konnte 1990 schließlich Sony die erste kommerzielle LIB auf den Markt bringen.^[28]

3.1.1 Anodenmaterialien

Zu Beginn der Entwicklungen von LIB war Lithiummetall das interessanteste Anodenmaterial. Die hohe theoretische Kapazität von 3860 mAh/g und das elektropositive Standardpotential von -3,04 V ermöglichen eine hohe Energiedichte, weshalb auch in aktuellen Primärzellen häufig noch Lithiummetall verwendet wird. Allerdings scheidet sich Lithium bei wiederholten Lade-/Entladevorgängen nadelartig isoliert auf der Oberfläche der Lithumanode ab und wachsen in Richtung Kathode stetig an. Dieser Effekt wird als Dendritenwachstum bezeichnet und führt häufig zum Durchdringen des Separators, was letztlich einen Kurzschluss der Zelle bedingt und damit ein hohes Sicherheitsrisiko, wie das Brennen der LIB, darstellt. Darüber hinaus bildet sich auf Lithumanoden in der Regel keine stabile SEI aus, so dass ein stetiger Abbau des Elektrolyten erfolgt. Diese Problematik ist auch heute noch Gegenstand aktueller Forschung.^[29] Mit der Einführung von vorlithiierten Kathodenmaterialien (vgl. Kapitel 4.1.2) wurde Graphit als deutlich sichereres Anodenmaterial gegenüber Lithium zunehmend bevorzugt und für kommerzielle Anoden etabliert. Mit einer theoretischen Kapazität von 372 mAh/g und dem niedrigen Elektrodenpotential (~ 0 V vs. Li/Li^+) können akzeptable Energiedichten erreicht werden. Das flache Lade-/Entladeplateau von Graphit bietet zudem eine konstant verfügbare Spannung. Dies ermöglicht beispielsweise eine erleichterte Steuerung von Ladegeräten oder Batteriemanagementsystemen in Elektrofahrzeugen. Als Interkalationsmaterial kann Graphit Lithiumionen in seine Schichtstruktur reversibel ein- und auslagern. Die Einlagerung erfolgt dabei in sogenannten Interkalationsstufen, die über die Anzahl der Graphitschichten zwischen den interkalierten Schichten definiert sind. Ist der Graphit vollständig interkaliert (engl. Terminus in der Literatur stage 1) entspricht dies der Summenformel LiC_6 . Es kann also maximal 1 Lithiumatom pro Kohlenstoff-Sechsring eingelagert werden. Während der Interkalation/Deinterkalation führt die Einlagerung von Lithium in das Graphitgitter zu einer Ausweitung der Schichten. Die Volumenausdehnung ist aber im Vergleich zu anderen Materialien, siehe z.B. legierungsbildenden Anoden, mit ca. 10% relativ gering.^[3] Die hohe Reversibilität bei der Interkalation von Lithium ist jedoch nur durch eine stabile und flexible SEI möglich. Sie schützt den Graphit vor Degradationsreaktionen und verhindert eine fortwährende Elektrolytzersetzung. Deshalb ist die Auswahl des Elektrolyten bei der Verwendung von Graphit als Anode besonders wichtig, vgl. hierzu Kapitel 4.1.4 und 4.1.5. Probleme bereitet Graphit insbesondere bei der Verwendung im Tieftemperaturbereich. Aufgrund der niedrigen Temperatur ist die Interkalationskinetik von Lithium in Graphit gehemmt. Im Bereich des Interkalationspotentials von Lithium in Graphit kann es deshalb verstärkt zur Abscheidung von metallischem Lithium auf der Oberfläche des Graphits kommen (Lithium-plating).^[30] Dies stellt ein erhebliches Sicherheitsrisiko für den Betrieb einer LIB dar und muss über die Kontrolle der Laderaten vermieden werden. Mögliche Degradationsmechanismen

3. Grundlagen

sowie parasitäre Nebenreaktionen bei Verwendung von Graphitanoden, die in der Literatur diskutiert werden, sind in Abbildung 4 dargestellt. Sie hängen hauptsächlich direkt mit den Oberflächenreaktionen des Graphits mit dem Elektrolyten und der SEI zusammen. Die Abhängigkeit dieser Reaktionen ist daher vermutlich sehr stark mit der Konstitution der SEI korreliert.

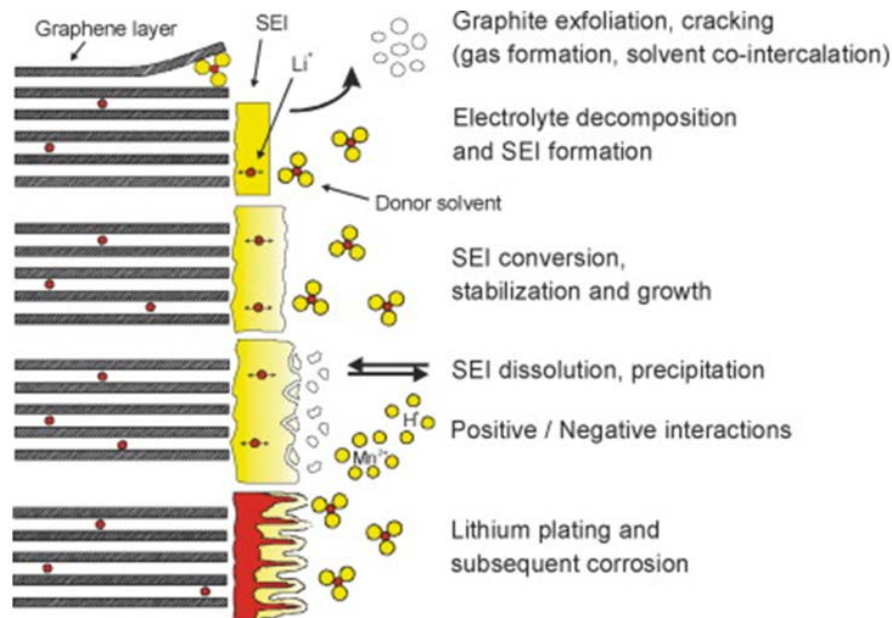


Abbildung 4: Mögliche Degradationsreaktion auf der Graphitoberfläche.^[31]

Auch Kohlenstoffallotrope wie Carbonnanotubes-Komposite^[32, 33], Graphenverbindungen^[34, 35], oxidativ modifizierte Kohlenstoffe oder Graphite^[36, 37] mit verbesserten Eigenschaften gegenüber reinem Graphit sind Gegenstand aktueller Forschung. Einige dieser Verbindungen zeigen verbesserte Interkalationskinetik oder größere Zyklenfestigkeit mit höheren spezifischen Kapazitäten, jedoch konnte noch keine dieser Verbindungen nennenswerte Marktanteile gegenüber Graphit gewinnen.

Ein weiteres alternatives Anodenmaterial ist LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Es zählt wie Graphit zur Klasse der Interkalationsmaterialien. Die theoretische Kapazität liegt bei 175 mAh/g und das Interkalationspotential bei ca. 1.6 V.^[38] Die erreichbare Zellspannung einer LIB mit LTO-Anode ist deshalb deutlich geringer als bei Graphitanoden. Zusammen mit der ebenfalls geringeren spezifischen Kapazität ist somit auch die Energiedichte erheblich kleiner. Dennoch ist LTO gegenüber Graphit als alternatives Anodenmaterial für Anwendungen interessant, bei denen äußerst hohe Zyklenfestigkeit und schnelle Lade-/Entladeraten gefordert sind.^[39] So liegt das Interkalationspotential innerhalb des Stabilitätsbereichs des Elektrolyten. Es treten somit keine Elektrolytzersetzung oder andere damit verbundene Nebenreaktionen auf. Zudem zeigt LTO keine Volumenänderung oder auftretende Gitterspannungen bei der Interkalation und hat eine hohe Interkalationskinetik.^[38]

Neben den Interkalationsmaterialien sind aktuell auch legierungsbildende Anodenmaterialien stark in der Forschung vertreten. Die bekanntesten Vertreter sind Silizium und Zinn. Sowohl Zinn mit einer theoretischen Kapazität von 782 mAh/g

($\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$), als auch Silizium mit einer theoretischen Kapazität von 4200 mAh/g ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) sind vielversprechende Anodenmaterialien.^[40-42] Allerdings wurden sie aufgrund der starken Volumenausdehnung bei der elektrochemischen Lithiierung von bis zu 300% zunächst nicht beachtet.^[43] Die Elektrode ist hierbei sehr starken mechanischen Spannungen ausgesetzt, die zu einer Zerstörung der Morphologie des Aktivmaterials führt. In den meisten Fällen kommt es zur Rissbildung des Aktivmaterials oder zur Bildung von isolierten Aktivmaterialpartikeln aufgrund des Kontaktverlustes zum Ableitermaterial. In aktuellen Forschungsprojekten wird nun versucht diese Probleme über besondere Herstellungsverfahren zu kompensieren. Beispielsweise kann durch die Einbettung nanoskaliger Aktivmaterialien in eine Kohlenstoffmatrix die absolute Volumenausdehnung der gesamten Elektrode stark reduziert werden.^[44, 45] Diese Modifikation führte letztlich zu einer stark verbesserten Zyklenfestigkeit von Zinn-basierten Anoden in LIB. Weitere Ansätze zur Reduktion der Effekte bei Volumenausdehnung beinhalten die Verwendung von bestimmten mechanisch flexiblen Bindersystemen für die Produktion der Elektroden oder das Verwenden von speziellen Additiven im Elektrolyten.

In Abbildung 5 sind die beiden relevanten Teilreaktionen **I** und **II** des Lade-/Entladevorgangs einer LIB mit Zinn-basierten Anoden detailliert aufgeführt. Die Nomenklatur der Reaktionen bezieht sich auf den in dieser Arbeit verwendeten Halbzellenaufbau mit Lithium als Gegenelektrode. Die Teilreaktion **I** ist im Allgemeinen irreversibel und stellt den Aktivierungsschritt für das Aktivmaterial dar. Sie tritt in der Regel nur im ersten Zyklus auf und bedingt einen irreversiblen Verlust von aktivem Lithium, da das als Li_2O gebundene Lithium nicht an weiteren Zellreaktionen teilnimmt. Die Teilreaktion **II** ist reversibel und stellt die Hauptreaktion für die folgenden Lade-/Entladevorgänge dar. Die Legierungsbildung in Teilreaktion **II** erfolgt potentialabhängig in verschiedenen Zwischenstufen von LiSn , Li_7Sn_3 über Li_7Sn_2 bis hin zu $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. Und wird von einer starken Volumenausdehnung von bis zu 260% begleitet, was zu den bereits beschriebenen Problemen führt.

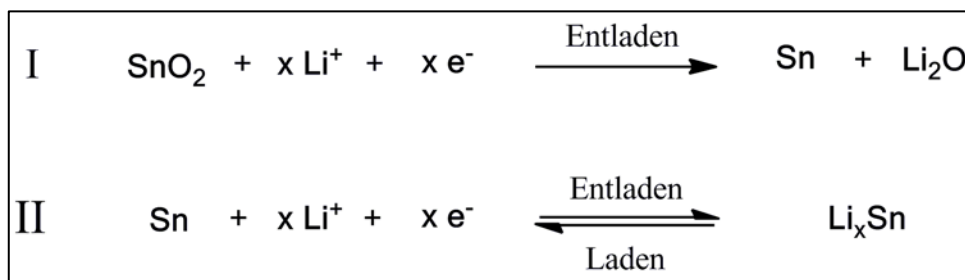


Abbildung 5: Teilreaktionen an der Anodenseite einer LIB bei der Verwendung von SnO_2 als Aktivmaterial.

3.1.2 Kathodenmaterialien

Dieser Abschnitt und der Abschnitt zu Anodenmaterialien soll jeweils eine Übersicht zu ausgewählten Aktivmaterialien geben. Der hier verwendete Begriff Anode oder Kathode bezieht sich daher immer auf das entsprechende Aktivmaterial. Eine einsatzfähige Elektrode beinhaltet jedoch zusätzliche Komponenten wie Binder für

3. Grundlagen

den Zusammenhalt des Aktivmaterials oder Additive zur Verbesserung der Leitfähigkeit.

Die Kathode ist zusammen mit der Anode verantwortlich für die Energiedichte einer LIB. Auf Zellebene ist die Kathode die teuerste Komponente einer LIB.^[4, 46] Für die industrielle Fertigung einer LIB liegt deshalb ein Hauptaugenmerk auf einer kostengünstigen Optimierung des Kathodenmaterials. Folgende Eigenschaften sind für das Kathodenmaterial anzustreben^[47]:

- Keine Gitterstrukturänderung bei Interkalation/Deinterkalation
- Hohes Oxidationspotential für große Spannungsfenster
- Hohe spezifische Kapazität
- Elektronische Leitfähigkeit für hohe Leistungsdichte
- Ionische Leitfähigkeit für schnelle Lithiumdiffusion in der Gitterstruktur

Kathodenmaterialien sind in der Regel Oxide von Übergangsmetallen, die bei der Deinterkalation von Lithium ihren Oxidationszustand ändern. Neben Sauerstoffionen als Anionengitter für Übergangsmetallionen sind auch Sulfate oder Phosphate möglich. Prinzipiell lassen sich die verwendeten Kathodenmaterialien in die drei Strukturklassen Schichtmaterialien, Spinelle und offene Strukturen einteilen, vgl. hierzu die Abbildung 6.

Historisch gesehen wurden Schichtmaterialien als erste in LIB verwendet (Abbildung 6a). Der schichtartige Aufbau ermöglicht hier dem Lithium zweidimensionale Diffusionswege für die Interkalation/Deinterkalation. Richtungsweisend für die Entwicklungen bis zur heutigen LIB waren dabei die Arbeiten von Goodenough et al.^[27], die mit LiCoO_2 eine lithiierte Kathode synthetisierten, die elektrochemisch delithiiert werden konnte. Dies eröffnete den Weg zu Verwendung unlithierter Anodenmaterialien wie z.B. Graphit. Auch die Verbindungen von Nickel (LiNiO_2) und Vanadium (LiVO_2) sowie unterschiedlich substituierte Verbindungen wie $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ zählen zu dieser Klasse. Die spezifische Kapazität dieser Materialien liegt bei ca. 170 mAh/g und die Spannungsbereiche erstrecken sich bis ca. 4 V (vs. Li/Li^+). Das Hauptproblem dieser Materialien bei einem hohen Delithiierungsgrad liegt in ihrer strukturellen Instabilität, was unter anderem zu einem erhöhten Sicherheitsrisiko wie einer Explosion der LIB führen kann. Auch die heute als state-of-the-art anzusehenden Kathodenmaterialien NCA ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$) und NMC ($\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$) gehören zur Klasse der Schichtoxide, im Gegensatz zu den Materialien der ersten Generation zeigen sie bei gleicher oder sogar leicht gesteigerten Energiedichte eine verbesserte Strukturstabilität.^[48, 49]

Spinellmaterialien (Abbildung 6b)) ermöglichen für Lithium dreidimensionale Diffusionswege. Der bekannteste Vertreter ist LiMn_2O_4 , dessen Hauptvorteil gegenüber Ni oder Co die niedrigen Kosten für Mangan ist.^[50, 51] Die obere Spannungsgrenze ist mit ca. 4.2 V etwas höher als bei den anderen Materialien, jedoch ist aufgrund der geringeren spezifischen Kapazität die Energiedichte

3. Grundlagen

insgesamt kleiner. Ein Nachteil dieser Verbindung ist die verstärkte Degradation bei hohen Delithierungszuständen bedingt durch Strukturinstabilitäten und parasitäre Reaktionen mit Abbauprodukten des Elektrolyten. Ansätze zur Dotierung der Spinelle mit divalenten und trivalenten Kationen (Co, Cu, Ni, Al, Mg) zeigten, dass hiermit diese Effekte deutlich reduziert und sogar deutlich höhere Spannungsbereiche bis ca. 5V (Hochvoltmaterialien) erreicht werden können.

Die dritte Strukturklasse sind die Olivine (Abbildung 6c)) mit der allgemeinen Summenformel LMPO_4 ($M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$). Die erst seit den letzten Jahren verstärkt untersuchten Olivine besitzen eine röhrenförmige Einlagerungsstruktur und bieten Lithium einen eindimensionalen Diffusionspfad. Der bekannteste Vertreter ist das Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4 , LFP). Die Energiedichte für LFP ist jedoch aufgrund des Entladeplateaus bei nur ca. 3,4 V geringer als bei den übrigen Kathodenmaterialien. Ein weiterer Nachteil ist die schlechte elektrische Leitfähigkeit des Materials, was in Konsequenz eine schlechtere Lade-/Entladekinetik zur Folge hat. Dennoch ist LFP aufgrund seiner äußerst hohen Zyklenstabilität und den geringen Produktionskosten für kommerzielle Anwendungen ein interessantes Kathodenmaterial. Das Entwicklungspotential von LFP als zukünftiges Kathodenmaterial zeigt sich auch in diversen Forschungsprojekten, in denen unter anderem durch Kationensubstitution, Nanostrukturierungen oder Beschichtungen die Leistungsfähigkeit von LFP noch deutlich gesteigert werden konnte. Aufgrund seiner hohen Strukturstabilität wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit LFP für das Studium der SEI-Bildung auf Graphitanoden bei hohen Lade-/Entladezyklenzahlen verwendet.^[16, 49, 52]

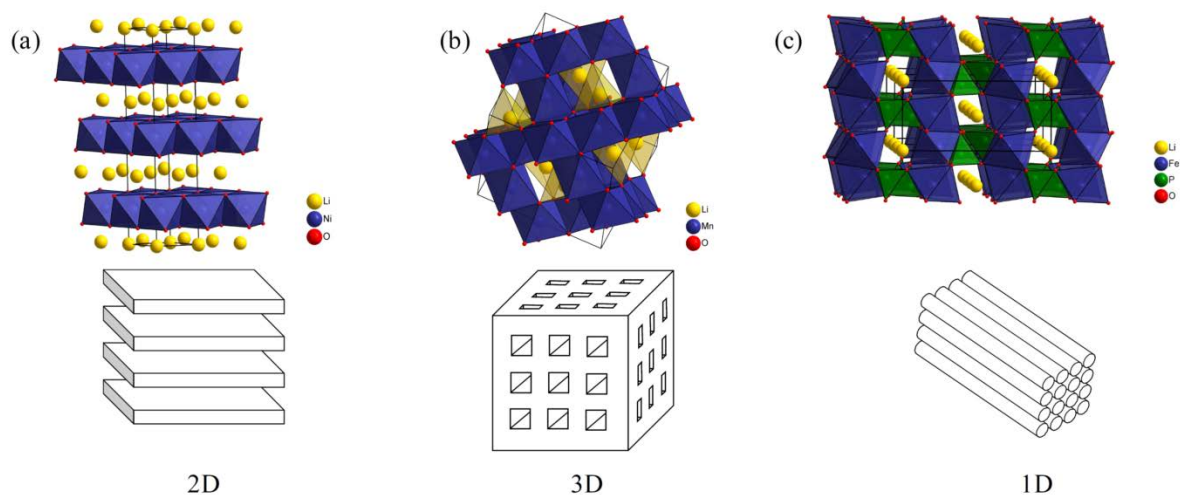


Abbildung 6: Klassen von Kathodenstrukturen: a) Schichtmaterialien, b) Spinelle und c) Offene Strukturen wie röhrenförmige Olivine.^[53]

3.1.3 Separatoren

Die Aufgabe des Separators ist es, die beiden Elektroden räumlich voneinander getrennt zu halten, um einen Kurzschluss der Zelle zu verhindern. Deshalb sollte der Separator ein elektrischer Isolator sein. Obwohl der Separator oftmals als simple Zellkomponente angesehen wird, können auch hier diverse Optimierungsarbeiten eine gesteigerte Leistungsfähigkeit der Zelle oder sinkenden Fertigungskosten mit sich bringen. Die wichtigsten Eigenschaften eines Separators sind hier stichpunktartig aufgelistet^[54]:

- Permeabilität für Lithiumionen
- Hohe Benetzbarkeit für den Elektrolyten
- Guter Oberflächenkontakt zu den Elektroden
- Hohe mechanische Stabilität, keine Ausdehnung oder Schrumpfung
- Chemisch inert gegenüber den anderen Zellkomponenten

Idealerweise ist der Separator möglichst dünn, damit der Innenwiderstand der Zelle gering bleibt und somit die Verlustleistung reduziert wird. In industriell gefertigten LIB werden dazu Polymerfolien mit Schichtdicken zwischen 20-30 µm verwendet. Am gebräuchlichsten sind hier Schichten aus Polyethylen oder Polypropylen, aber Schichtsysteme aus beiden Polymeren werden auch verwendet. Um eine hohe Permeabilität gegenüber Lithiumionen zu gewährleisten, liegen die Materialien zumeist in mikroporöser oder gewebter Form vor. Der Elektrolyt kann in diese Poren eindringen und so den Lithiumtransport durch den Separator gewährleisten. Die Verteilung, Größe und Morphologie der Poren hat deshalb direkten Einfluss auf die Zellkinetik einer LIB. Eine zentrale Eigenschaft der Polymerseparatoren ist ihr Schmelzpunkt bei etwa 100°C, der aber je nach Polymereigenschaften variabel eingestellt werden kann. Hiermit besitzt die Zelle einen internen Schutz gegen ein thermisches Durchgehen (thermal runaway: selbstkatalysierte Kettenreaktion führt zur Explosion/Brand der Zelle), da der geschmolzene Separator die Zellvorgänge abrupt stoppt, indem die komplette Porenstruktur durch den Schmelzvorgang geschlossen wird. Eine Weiterentwicklung der klassischen Polymerseparatoren sind Polymerfolien, die mit Beschichtungen modifiziert sind. Beispielsweise ist der kommerziell erhältliche Separator von Evonik (Separion[®]) mit Aluminiumoxid- und Siliziumoxid-Nanopartikeln beschichtet. Dadurch wird die Oberfläche des Separators deutlich hydrophiler und somit besser mit Elektrolyt benetzbar. Zusätzlich erhöht sich die thermische Stabilität. In der Forschung werden der Einfachheit halber häufig Separatoren aus Whatman[®]-Filter Material verwendet. Diese bestehen aus gewebten Siliziumdioxidfasern und sind in verschiedenen Stärken oder Durchflussmengen erhältlich. Sie werden verwendet, da sie innerhalb kürzester Zeit größere Mengen an Elektrolyt aufnehmen können. Bei LIB mit Gel-Polymer-Elektrolyten, Polymer-Elektrolyten oder Feststoffelektrolyten kann zumeist auf den Separator verzichtet werden, da die Elektrolyten an sich elektrische Isolatoren sind und ein Kurzschluss

beider Elektroden somit verhindert wird. Im besten Fall können durch die Einsparung des Separators Produktionskosten gesenkt werden und die Energiedichten von LIB leicht erhöht werden. Da der Separator keine zentrale Bedeutung für diese Arbeit einnimmt, wird auf eine eingehende Zusammenfassung zu aktuellen Entwicklungen auf dem Gebiet der Separator-Forschung verzichtet. Für grundlegende Prinzipien- und Eigenschaftsbeschreibungen sowie verschiedene aktuelle Fertigungsmethoden und Entwicklungen sei auf die Publikation Arora et al. hingewiesen.^[55]

3.1.4 Elektrolyt

Der Elektrolyt ist für viele Forschungsprojekte von deutlich geringerem Interesse als die Materialentwicklungen für die Anoden- und Kathodenseite. Dennoch leistet er einen großen Beitrag zur Performance einer LIB. Der Elektrolyt ist maßgeblich für den Ionentransport in der Batterie zuständig und bestimmt so größtenteils die Kinetik und damit die Leistung einer LIB. Prinzipiell lassen sich Elektrolyte in die Klassen Feststoffelektrolyt, Salzschnmelzen und Flüssigelektrolyte einteilen.

Als Feststoffelektrolyte werden Gläser und Keramiken wie z.B. lithiumhaltige Granate, Lithiumphosphoroxynitride (LiPON)^[56, 57] oder auch „Lithium-super-ionic-conductor“ (LISICON ($\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$))^[58, 59] eingesetzt. Bekannte Vertreter aus dem Bereich der Polymere bzw. Polymer-Komposite sind beispielsweise Polyethylenoxid (PEO) oder Polyoxymethylen (POM).^[60, 61] Feststoffelektrolyte bieten eine höhere thermische Stabilität und chemische sowie elektrochemische Stabilität und sind aufgrund ihrer Nicht-Entflammbarkeit deutlich sicherer. Darüber hinaus sind keine Separatoren notwendig, da die elektrische Isolierung zwischen beiden Elektroden direkt durch Elektrolyten erfolgt. Die erreichbare Ionenleitfähigkeit in Festelektrolyten ist jedoch um einige Größenordnungen schlechter als bei den Flüssigelektrolyten, weshalb sie für den Einsatz in LIB, die schnell bereitgestellte Energie benötigen, ungeeignet sind.^[62, 63]

Im Bereich der Salzschnmelzen ist hauptsächlich die Klasse der ionischen Flüssigkeiten für die Anwendung in LIB interessant.^[64, 65] Diese Salze bestehen aus organischen Kationen basierend auf Imidazol oder Pyrrolidin und aus schwach koordinierenden Anionen wie z.B. Hexafluorophosphate oder Borate. Ionische Flüssigkeiten sind über einen großen Temperaturbereich flüssig und haben einen sehr geringen Dampfdruck. Sie sind bei der Zellfertigung ähnlich handhabbar wie konventionelle organische Flüssigelektrolyte und sind in ihrer elektrochemischen und thermischen Stabilität vergleichbar mit den Festelektrolyten bei entscheidend höherer Ionenleitfähigkeit. Aufgrund dieser Vorteile sind die Untersuchungen zur Verwendbarkeit in den letzten 5-8 Jahren sehr intensiviert worden. Aktuell liegen die Nachteile der ionischen Flüssigkeiten in der Schwäche bei schnelleren Entladeraten (1C und höher), den äußerst hohen Produktionskosten und der Notwendigkeit zur aufwendigen Registrierung im Rahmen der REACH-Verordnung.

Als Flüssigelektrolyte für LIB eignen sich nicht-wässrige Systeme, im Sinne von aprotischen Medien, die bei dem vorliegenden Reduktionspotential nicht mit Lithium

reagieren. Die weiteren vom individuellen Einsatzzweck abhängigen Anforderungen an den Flüssigelektrolyten einer LIB sind sehr vielschichtig. Eine Auflistung von gewünschten Eigenschaften und den daraus resultierenden Auswirkungen auf die Funktionsweise einer LIB ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Diese Parameter sind dynamisch voneinander abhängig und müssen daher für die jeweilige Anwendung optimiert werden. Im Vordergrund steht hier zunächst die Ionenleitfähigkeit, die im Wesentlichen von der Viskosität des Elektrolyten und der Menge des gelösten Leitsalzes abhängig ist. Weit verbreitet als aprotische Lösungsmittel sind derzeit organische Carbonatverbindungen, die aufgrund der Polarität der Carbonatgruppe sehr gute Lösungseigenschaften besitzen. In der Regel wird eine Kombination aus offenkettigen Carbonaten wie Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) oder Ethylmethylcarbonat und zyklischen Carbonaten wie Propylencarbonat (PC) verwendet, um einerseits die Viskosität des Elektrolyten herabzusetzen und andererseits die Leitsalzlöslichkeit zu steigern. Der aktuelle „state-of-the-art“ Elektrolyt trägt den Handelsname LP30© und enthält als Lösungsmittel eine 50:50 (Volumenprozent) Mischung aus DMC und Ethylencarbonat (EC). Neben der Eigenschaft guter Leitsalzlöslichkeit übernimmt EC die wichtige Funktion des SEI-Bildners. Die SEI ist insbesondere für die reversible Verwendung einer LIB wichtig, denn sie schützt den Elektrolyten sowie die Anode vor einer stetigen Degradation. Da die Wirksamkeit der SEI ein zentrales Kriterium für die Lebensdauer der LIB darstellt, wird sie im nächsten Abschnitt eingehend erläutert.^[13]

Bei der Auswahl des geeigneten Leitsalzes sind viele Faktoren wie Löslichkeit, thermische Stabilität, Ionenmobilität oder die Oxidationsbeständigkeit des Anions von Bedeutung. Geeignet sind Lithiumverbindungen, die ein schwach koordiniertes Anion mit hoher Ladungsdelokalisierung besitzen, da so die Dissoziation im Lösungsmittel verbessert und die Ionenmobilität des Lithiums vergrößert wird. Im LP30 Elektrolyten wird als Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) verwendet. LiPF_6 ist in der Summe aller Eigenschaften derzeit das am besten geeignete Leitsalz. LiPF_6 ist gut in organischen Carbonaten löslich und wirkt besonders über die Freisetzung von Fluor unterstützend bei der Ausbildung einer stabilen SEI.^[66] In LP30 ist die Leitsalzkonzentration mit 1 mol/L so gewählt, dass der Elektrolyt eine hohe Leitfähigkeit besitzt. Bei geringerer Leitsalzkonzentration würden Ionen als Ladungsträger fehlen, wohingegen bei zu großer Konzentration die Ionenpaarbildung verstärkt und gleichzeitig die Viskosität des Elektrolyten erhöht wird.^[62, 66]

Der LP30 Elektrolyt ist schon seit vielen Jahren als Standardelektrolyt in kommerziellen LIB in Verwendung. Grundlegende Neuerungen im Bereich der Flüssigelektrolyte sind äußerst selten zu finden. Die etablierte Produktions- und Vertriebsstruktur des LP30 Elektrolyten wird auch zukünftig einer der Hauptfaktoren sein, dass Neuerungen sich gegen die bestehenden Standards nur äußerst schwer durchsetzen können. Jedoch gibt es gerade im Hinblick auf die Entwicklung neuer Elektrodenmaterialien auch für LP30 Optimierungsbedarf. So zeigt LP30 eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen. Kleinste Mengen Wasser (ppm-Bereich) bewirken die Bildung von Fluorwasserstoff (HF) aufgrund von

3. Grundlagen

Leitsalzzersetzung. HF wiederum löst weitere parasitäre Reaktionen im Elektrolyten aus. Zu diesen parasitären Reaktionen zählen sämtliche Prozesse, die aktives Lithium für die Zellreaktion verbrauchen oder indirekt über Zersetzungsreaktionen damit verbunden sind. Dies ist gleichbedeutend mit einem Kapazitätsverlust der LIB. Zudem ist der LP30 Elektrolyt nur bis zu einem Potential von ca. 4,6 V hinreichend stabil gegenüber oxidativer Zersetzung. Bei der Entwicklung von neuartigen Kathodenmaterialien im Hochvoltbereich mit Spannungsgrenzen, die 5V überschreiten, müssen deshalb alternative Elektrolyten entwickelt werden. Allerdings ist ein Ansatz analog zur Modifizierung der SEI über Additivzugabe für die Modifikation der Elektrolyteigenschaften nur bedingt möglich. Bei den Elektrolyteigenschaften Oxidationsstabilität, Leitfähigkeit, Siede- oder Flammpunkt handelt sich um Bulkigenschaften, die nicht durch Zugabe kleiner Additivmengen grundlegend verändert werden können. Vielmehr sind hier andere Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische sowie veränderte Leitsalze notwendig. Die Anzahl möglicher Variationen ist aufgrund zahlreicher Permutationsmöglichkeiten zwischen Leitsalz und Lösungsmittelgemischen groß. Eine ausführliche Zusammenfassung zu verschiedenen Leitsalz-, Lösungsmittel- und Additivvarianten findet sich im Übersichtsartikel zu Elektrolytkomponenten von Xu et al.^[8] Trotz vielversprechender Forschungsergebnisse konnten bisher noch keine anderen Leitsalze oder Lösungsmittel die Bestandteile des Standardelektrolyten LP30 in kommerziellen LIB ersetzen. Sämtliche Elektrolytbestandteile, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in der Abbildung 7 zusammengefasst.

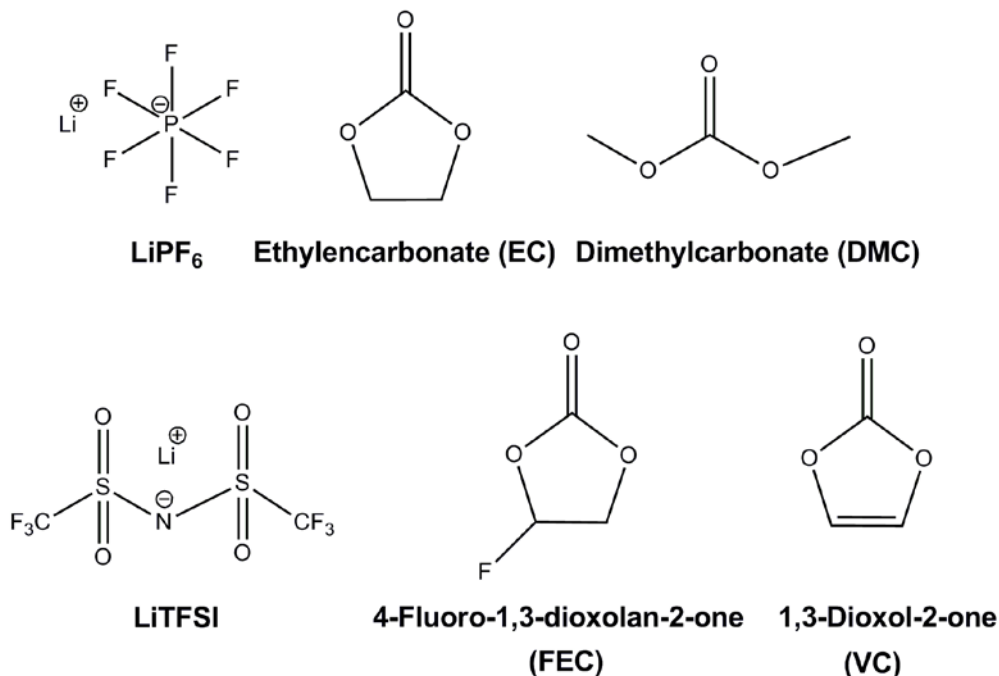


Abbildung 7: Überblick zu den in dieser Arbeit verwendeten Elektrolytbestandteilen.

3. Grundlagen

Tabelle 1: Zusammenstellung von gewünschten Eigenschaften eines Flüssigelektrolyten und den Auswirkungen auf die LIB.^[8]

Elektrolyt-Eigenschaft	Auswirkung auf LIB
SEI Bildner für dünne und stabile SEI	Erhöhte Langzeitstabilität
Hohe Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel	Gute Löslichkeit von Leitsalzen, bessere Leitfähigkeit
Geringe Viskosität	Ungehinderter Ionentransport, bessere Leitfähigkeit
Hohe Ionenleitfähigkeit für Lithium mit Kationenüberföhrungszahl nahe 1	Geringe Verlustleistung
Stabilität über einen großen Spannungsbereich	Verwendung von größeren Spannungsfenstern ermöglicht höhere Energiedichte
Hohe Reinheit: H ₂ O, O ₂ oder andere Verunreinigungen nur im ppm Bereich	Kein Kapazitätsverlust durch parasitäre Nebenreaktionen
Temperaturstabilität	Verbesserte Langzeitstabilität
Hoher Siede- und Flammpunkt	Erhöhte Sicherheit
Inert gegen übrige Zellkomponenten	Bessere Langzeitstabilität und erhöhte Sicherheit
Niedrige Toxizität	Erhöhte Sicherheit

3.1.5 Solid-Electrolyte-Interphase (SEI)

Unter den reduktiven Bedingungen in der LIB ist der aprotische organische Elektrolyt bei Verwendung von Anodenmaterialien mit Arbeitspotentialen $\leq 1,2$ V thermodynamisch instabil, so dass beim Ladevorgang auf der Anodenseite Teile des Elektrolyten reduktiv zersetzt werden.^[67] Diese Zersetzungsprodukte werden auf der Anodenoberfläche in Form eines wenige nm dünnen und kompakten Feststofffilms abgeschieden.^[13] Da dieser Film die Eigenschaften eines vergleichbaren Feststoffelektrolyten besitzt, wird er als Solid-Electrolyte-Interphase (SEI) bezeichnet. Diese Schicht zeigt die Eigenschaften eines Ionenleiters und besitzt keine oder nur eine zu vernachlässigende Elektronenleitfähigkeit. Die SEI-Schicht bewirkt eine kinetische Stabilisierung gegenüber weiterer Elektrolyt-Zersetzung und wirkt als Passivierungsschicht für die Anodenoberfläche.^[9] Zumeist ist die SEI-Bildung nach den ersten Lade/Entladezyklen weitestgehend abgeschlossen, danach ist ein kontinuierlicher Betrieb der LIB ohne weiteren Elektrolytabbau möglich. In Konsequenz werden kommerzielle LIB mit einem definierten Formierschritt zur Erzeugung einer stabilen SEI gefertigt. Anodenseitig zeigt die SEI eine Wirkungsweise vergleichbar mit der eines Filters. Nur Lithiumionen können die Schicht durchdringen. Lösemittelmoleküle und Leitsalzanionen werden von der

Anodenoberfläche ferngehalten. Für Graphit ist dies von absoluter Notwendigkeit, denn somit kann auch keine Cointerkalation von Leitsalzanionen oder Lösungsmittelmolekülen in die Graphitschichtstruktur stattfinden.^[9] Eine stetige Degradation des Graphits durch Exfoliation (Auseinanderblättern der Graphitschichtstruktur) wird somit effektiv verhindert. Darüber hinaus werden für die Funktionalität der SEI Eigenschaften angestrebt, die mit den gewünschten Auswirkungen auf den Zellbetrieb in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Diese Eigenschaften beziehen sich nicht nur spezifisch auf Graphit, sondern auch auf andere Anodenmaterialien wie beispielsweise Zinn oder Silizium. Eine zentrale Eigenschaft der SEI ist ihre chemische Zusammensetzung, die durch Art und Struktur der Anode, Betriebstemperatur, Lade-/Entladecharakteristik, während der Formierung und im Wesentlichen durch die Zusammensetzung des Elektrolyten bestimmt wird.^[10, 12] Diese einzelnen Parameter lassen sich jedoch nicht individuell betrachten, sondern stehen in einer komplexen Abhängigkeit zueinander, die für jedes Anodensystem variieren kann. Auch ist die SEI nicht als statische Schicht zu betrachten, die nach der Bildungsphase keinen Änderungen mehr unterworfen ist. Vielmehr gilt es die Neubildung und den Umbau der SEI aufgrund sich ändernder Zyklierbedingungen oder der Lebensdauer einer LIB zu betrachten, denn Degradationserscheinungen durch die Alterung von LIB zeigen eine direkte Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, Morphologie und Struktur der SEI.^[68] Gerade der Kapazitätsverlust einer LIB und ein gestörtes „balancing“ der Kapazität (Festlegen der spezifischen Kapazitätsverhältnisse vor dem Zellbau) von Kathode zu Anode werden durch den Verlust von aktivem Lithium bestimmt. Der Verlust an aktivem Lithium ist auf den Einbau von lithiumhaltigen Verbindungen in die SEI zurückzuführen, was letztlich einen irreversiblen Ladungsverlust für die Zelle zufolge hat. Weiterhin bestimmt die SEI maßgeblich die Kinetik der LIB, denn die oben beschriebene Wirkungsweise als Filter für Lithiumionen entscheidet darüber, wie schnell die Lithiumionen die SEI Schicht passieren können, um die Reaktion mit dem Aktivmaterial einzugehen. Deshalb ist es von großem Interesse, über eine optimierte Elektrolytzusammensetzung die SEI Bildung positiv zu beeinflussen. Neben der Variation der Hauptbestandteile wie Leitsalz oder Lösungsmittel, ist die Zugabe von Additiven im Bereich von wenigen Prozent ein vielversprechender Ansatz, um effektiv die chemische Zusammensetzung der SEI zu steuern. Idealerweise sollen sich die Additive schon bei Potentialen vor (ca. 0,9-1,2 V) oder parallel (ca. 0,8 V) zu der eigentlichen SEI Bildung aus den Hauptkomponenten des Elektrolyten zersetzen und so effektiv in die Bildungsphase einwirken.^[8] Die Lade-/Entladeraten werden während dieser Formierungsphase moderat gewählt, damit keine kinetischen Effekte die SEI Bildung stören. Damit wird sichergestellt, dass auch geringe Additivmengen während des SEI-Bildungsprozess nahezu vollständig umgesetzt werden. Dieser Additivansatz stellt eine kostengünstige Optimierungslösung dar, ohne die zentralen Prozesse bei der kommerziellen Elektrolytproduktion verändern zu müssen.^[69] Als bedeutende Additive seien für diese Arbeit relevanten Verbindungen Vinylencarbonat (VC) und 1-Fluoroethylencarbonat (FEC) genannt.^[70-72] Beide Additive bilden polymerartige

3. Grundlagen

Verbindungen auf der Elektrodenoberfläche aus und sorgen somit prinzipiell für eine stabilere aber auch mechanisch flexiblere SEI, ohne dabei die anderen SEI-Eigenschaften wie die Leitfähigkeit zu verschlechtern.^[73, 74] Dies führt beispielsweise für Graphit- oder Siliziumanoden zu einer besseren Zyklenfestigkeit. FEC ist zusätzlich in der Lage, Fluor freizusetzen, was zu der Bildung fluorhaltiger Verbindungen wie Lithiumfluorid führt. Dies hat sich in elektrochemischen Untersuchungen ebenfalls als vorteilhaft für die Leistungsfähigkeit einer LIB erwiesen. Insbesondere bei der Verwendung von fluorfreien Leitsalzen oder Leitsalzen, die aufgrund ihrer Stabilität keine fluorhaltigen SEI-Verbindungen bilden können, ist dies von Bedeutung. In der Literatur wurden die Auswirkungen dieser Additive bereits mit verschiedenen elektrochemischen Charakterisierungsmethoden wie der Impedanzspektroskopie an unterschiedlichen Elektrodensystemen wie Silizium oder Graphit untersucht, jedoch ist eine eindeutige Erkenntnis und zusammenhängende Erklärung zu den vorliegenden Zersetzungsprodukten bisher nicht verfügbar und ist daher immer noch Gegenstand aktueller Forschung.

Tabelle 2: Zusammenstellung gewünschter SEI-Eigenschaften und deren direkte Auswirkung auf den Zellbetrieb.

Eigenschaft SEI	Auswirkung auf LIB
Hohe Ionenleitfähigkeit	Schnelle Interkalations-/Deinterkalationskinetik
Geringe Elektronenleitfähigkeit	Keine weitere Elektrolytzersetzung, geringere Selbstentladung
Kompakte, stabile, dichte und festhaftende Schicht	Keine weitere Elektrolytzersetzung und dauerhafte Passivierung des Aktivmaterials
Möglichst dünne SEI-Schicht	Geringer Innenwiderstand
Schnelle Bildungskinetik	Verhindert Cointerkalation von Lösungsmittelmolekülen
Uniforme Morphologie und chemische Zusammensetzung	Garantiert uniforme „Ladungs-/Spannungsverteilung“ auf der Graphitoberfläche

3.2 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden

Zur Präparation der LIB wurden die Zellen für diese Arbeit galvanostatisch geladen und entladen. Das heißt, die Zellen wurden mit einem konstanten Strom bis zum Erreichen einer bestimmten Spannungsgrenze zyklert und wieder zurück zum Ausgangszustand entladen. Für die Oberflächenanalytik wurden die Zellen im geladenen Zustand (Halbzelle vs. Lithium) auseinander gebaut, so dass die Graphitanode im delithiierten Zustand vorlag. Die Spannung wurde über einen

Galvanostat aufgezeichnet. Der aufgeprägte oder entnommene Strom wurde dabei aus der theoretischen Kapazität, Aktivmasse der Elektrode und der gewünschten Lade-/Entladerate berechnet. Eine Laderate von 1C beschreibt dabei den Strom, um die Zelle innerhalb von 1 Stunde vollständig zu laden/entladen. Entsprechend bedeutet eine Lade-/Entladerate von C/20 (kurz C20) dem zwanzigstel Teil des Stromes beziehungsweise entspricht einer Lade-/Entladedauer von 20 h. Die Kapazität einer LIB ergibt sich dann aus dem gesamten Stromfluss über die Zeit, berechnet auf die vorliegende Aktivmasse. In der Literatur wird für den Vergleich von Kapazitäten häufig die C-Rate anstatt der Stromdichte verwendet, wobei die Stromdichte eine etwas spezifischere Angabe ist, da sie den Stromfluss umgerechnet auf die Elektrodenfläche unter Berücksichtigung der Aktivmasse wiedergibt. Ein Zyklus entspricht einem kompletten Lade- und Entladevorgang oder umgekehrt. Um zu überprüfen, bei welchem Potential bestimmte Reaktionen stattfinden, kann die zyklische Voltammetrie angewendet werden. Die zyklische Voltammetrie zählt zu den potentiostatischen Messmethoden, da die Spannung mit einer konstanten Rate bis zum Erreichen einer vordefinierten Umkehrpotentialgrenze und zum Ausgangspotential zurück verändert wird. Die Methode wird aufgrund des Potentialverlaufs auch als Dreieckspannungsmethode bezeichnet, vgl. Abbildung 8, B. Damit können oxidative und reduktive elektrochemische Prozesse bei bestimmten Potentialen verfolgt und anhand des geflossenen Stroms quantifiziert werden, vgl. Abbildung 8, A. Für eine umfassende Erläuterung der elektrochemischen Analysenmethoden sei auf ^[75, 76] verwiesen.

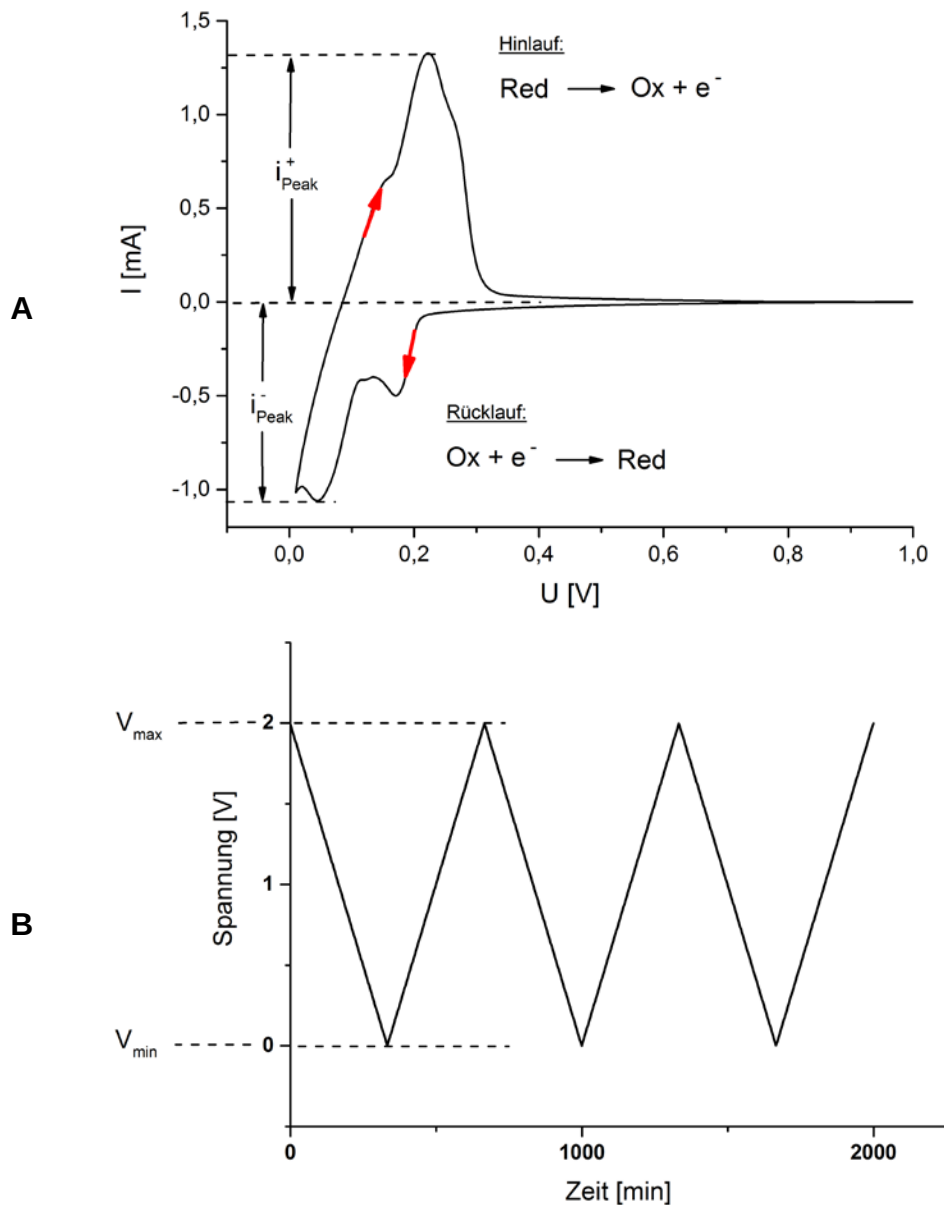


Abbildung 8: Zykelvoltammogramm mit einzelnen Teilreaktionen (A) und Potential-Zeit-Verlauf in der Zykelvoltammetrie (B).

3.3 Charakterisierungsmethoden

Die Charakterisierungsmethoden zur Analyse der Zellvorgänge in einer LIB lassen sich in zwei Kategorien unterteilen. Hierbei kann zwischen in-situ und ex-situ Methoden unterschieden werden. Innerhalb dieser beiden Kategorien lassen sich die verschiedenen Methoden wiederum in Bulk- oder oberflächensensitiven Methoden eingliedern. Mit in-situ Methoden werden die zu beobachtenden Eigenschaften einer LIB nahezu in Echtzeit während des Betriebs untersucht. Geeignet sind hier vor allem die elektrochemischen Messmethoden wie zyklische Voltammetrie, Impedanzspektroskopie oder verschiedene galvanostatischen/ galvanodynamischen beziehungsweise potentiostatischen/potentiodynamischen Methoden. Diese Messmethoden erfassen primär Bulkphänomene der Materialien und können direkt an kommerziellen Zellen mit entsprechenden Messgeräten durchgeführt werden.

Jedoch auch Spektroskopieformen wie die Neutronenbeugung konnten bereits erfolgreich an kommerziellen LIB angewendet werden. Für viele in-situ Untersuchungen ist in den meisten Fällen ein stark veränderter Aufbau der LIB nötig. Als Beispiele seien hier die Röntgendiffraktometrie oder Röntgenabsorptionsspektroskopie genannt. Zumeist werden hierfür Zellen in einem deutlich kleineren Labormaßstab speziell konstruiert, so dass optimierte Messbedingungen für die jeweilige Probe vorliegen. Der Aufbau derartiger LIB weicht jedoch teilweise sehr stark vom Aufbau einer kommerziellen LIB ab. Die zu untersuchenden Einflussparameter können sich beispielsweise durch die Stromdichteverteilung oder Elektrolytbenetzung gegenüber kommerziellen Zellen unterscheiden. Der somit charakterisierte Zustand ist demnach nicht mit dem Zustand einer kommerziellen LIB gleichzusetzen. Die Interpretation der Messergebnisse muss deshalb unter diesem Gesichtspunkt kritisch betrachtet werden. Im Gegensatz zu in-situ Methoden wird bei ex-situ Methoden eine LIB nicht während der Messung charakterisiert, sondern in einem definierten Zustand außerhalb der eigentlichen Zellgeometrie. Dazu wird die LIB an einem bestimmten Zustand (z.B.: Potential, Alterungsdauer) angehalten und anschließend charakterisiert. Hierbei kann dann gezielt eine bestimmte Komponente der LIB untersucht werden, wobei die Öffnung der Zelle zumeist unumgänglich ist. Zur Charakterisierung müssen die Proben für die jeweilige Spektroskopieform speziell präpariert werden. Gerade für oberflächensensitive Methoden müssen die Elektroden mit einem Lösungsmittel gewaschen werden, um die für die Charakterisierung störenden Elektrolytreste zu entfernen. Wie bei vielen in-situ Methoden kann auch der durch ex-situ charakterisierte Zustand von dem einer kommerziellen LIB stark abweichen. Auch hier müssen die Interpretationen der Ergebnisse hinsichtlich dieses Gesichtspunktes kritisch betrachtet werden. Im Folgenden soll eine stichpunktartige Auflistung in tabellarischer Form (siehe Tabelle 3) einen Überblick über verschiedene Methoden und deren Informationsgehalt im Bereich LIB geben:

3. Grundlagen

Tabelle 3: Übersicht über eine Auswahl gängiger Charakterisierungsmethoden und deren Informationsgehalt im Bereich von LIB.

Methode (Akronym)	Information
Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	Chemische Bindungszustände der Elemente der Elektrodenoberflächen, quantitativ, auch tiefenabhängig
Flugzeit-Sekundärionen-Spektrometrie (ToF-SIMS)	Chemische Informationen über Elektrodenoberflächen mit hoher lateraler Auflösung, auch tiefenabh.
Augerelektronenspektroskopie	Elementinventar der Elektrodenoberflächen, hohe laterale Auflösung
Infrarot - und Ramanspektroskopie	Chemische Informationen mit lateraler Verteilung (eher im Bulk-Elektrodenmaterial)
Röntgendiffraktometrie	Strukturinformationen von Elektrodenmaterialien
Röntgenabsorptionsspektroskopien	Oxidations- und Koordinationszustände in Elektrodenmaterialien (Oberfläche und Bulk je nach Methode)
Transmissionselektronenmikroskopie	Strukturinformationen von Elektrodenmaterialien
Rasterelektronenmikroskopie	Morphologie von Elektrodenmaterialien, Materialkontrast
Energiedispersive Röntgenanalyse	Laterale Elementverteilung von Elektrodenmaterialien kombiniert mit Morphologie aus REM
Rasterkraftmikroskopie	Oberflächentopographie (Elektroden)
Atomabsorptionsspektroskopie	Quantitative Elementzusammensetzung von Elektroden und Elektrolyt
Zyklische Voltammetrie	Redoxaktivitäten (Elektroden, Elektrolyt)
Impedanzspektroskopie	(Schicht-)Widerstände von z.B. SEI, Elektrolyt

Diese Arbeit hat sich zum Ziel gesetzt, gezielt die Oberflächenphänomene im Zusammenhang mit der SEI-Bildung auf Elektrodenoberflächen zu charakterisieren. Obwohl diese oberflächennahe Schicht nur wenige nm dick ist, trägt sie entscheidend zur Reaktivität und Leistungsfähigkeit der gesamten Elektrode bei. Für ihre Analyse sind deshalb insbesondere oberflächensensitive Methoden von zentraler Bedeutung. Gerade mit den komplementären Spektroskopieformen XPS und ToF-SIMS ist es möglich detaillierte chemische Informationen der

Oberflächenzusammensetzung zu erlangen. Dies trägt in Kombination mit den in Tabelle 3 genannten Analytikmethoden, auch zur Bulkcharakterisierung, zu einem umfassenderen Verständnis für die zentralen Zellvorgänge in einer LIB bei.

In den folgenden zwei Abschnitten sollen die beiden für diese Arbeit zentralen Charakterisierungsmethoden, XPS und ToF-SIMS, in ihrem Funktionsprinzip und Aufbau vorgestellt und erklärt werden.^[77-79]

3.3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Dieser wurde erstmals im Jahr 1887 von Heinrich Hertz^[80] und Wilhelm Hallwachs^[81] beschrieben. Sie konnten zeigen, dass bei der Bestrahlung von metallischen Materialien mit Licht einer bestimmten Energie die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen abhängig von der Intensität des eingestrahlten Lichtes ist. Im Jahr 1905 gelang es Albert Einstein diesen Effekt aufbauend auf der Strahlungstheorie von Max Planck mathematisch zu erklären.^[82] Er postulierte den Teilchencharakter des Lichts und ordnete elektromagnetischer Strahlung quantisierte Energiebeträge zu. Für diese Arbeiten wurde er 1921 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Die experimentelle und instrumentelle Entwicklung zur Nutzung des photoelektrischen Effekts als Charakterisierungsmethode zur Analyse von chemischen Bindungszuständen in oberflächennahen Schichten wurde maßgeblich von K. Siegbahn Mitte der 60er Jahre voran getrieben. 1981 erhielt er für die Entwicklung der XP-Spektroskopie den Nobelpreis für Physik. In der Abbildung 9 ist der Aufbau und die Anordnung der einzelnen Komponenten des verwendeten K-Alpha XP-Spektrometers dargestellt.

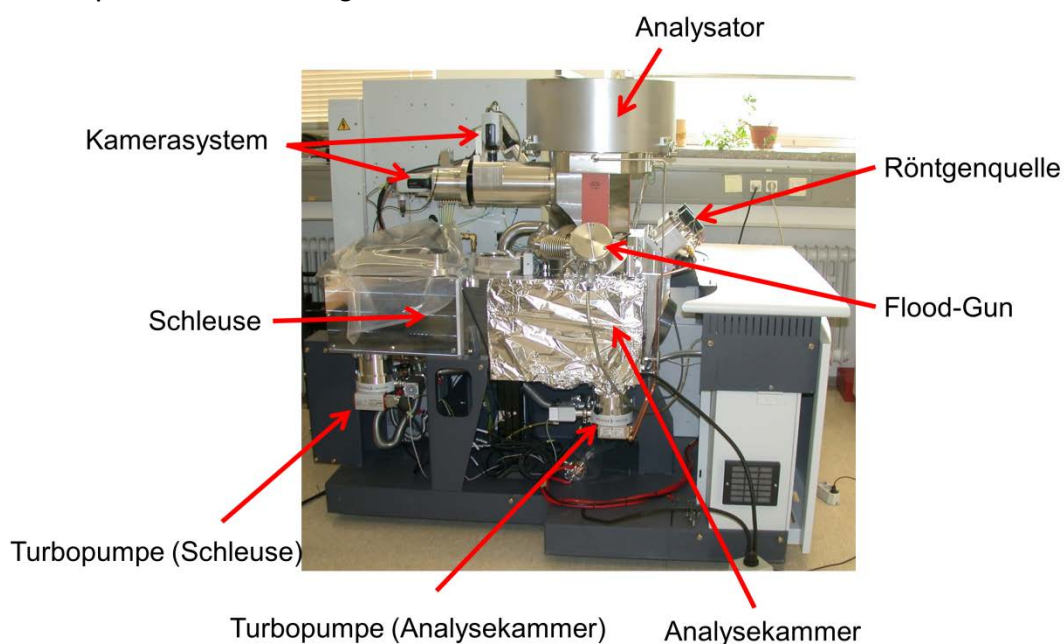


Abbildung 9: Aufbau des verwendeten XP-Spektrometers (ohne Glovebox).

Prinzip

Das Prinzip der XP Spektroskopie beruht auf der Emission von kernnahen Elektronen, angeregt durch charakteristische Röntgenstrahlung (Al K α bzw. Mg K α). Diese Elektronen werden hinsichtlich ihrer kinetischen Energie spektroskopiert, um elementspezifische Informationen zu erhalten. Es ist notwendig diese Spektroskopie unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) durchzuführen, um störende inelastische Streuung mit Gasteilchen zu minimieren. Zusätzlich wird durch das Ultrahochvakuum die Belegung der Probenoberfläche mit unerwünschten Adsorbatschichten minimiert. Die schematische Darstellung des Prozesses exemplarisch für die Emission eines Photoelektrons aus einem 1s Orbital ist in Abbildung 10 gezeigt.

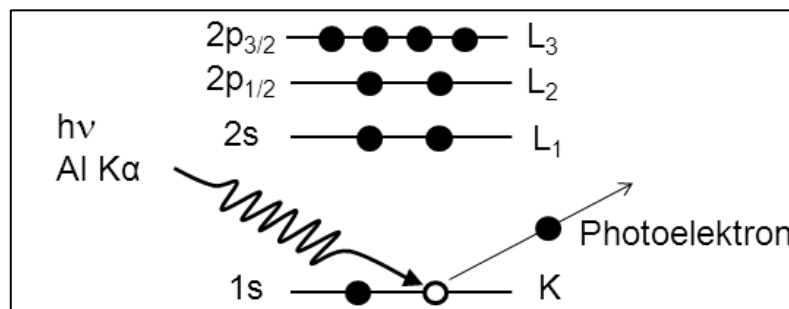


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Anregungs- und Emissionsprozesses eines Photoelektrons aus einem 1s-Orbital.

Die Nomenklatur in der XP Spektroskopie bezieht sich dabei auf die Hauptquantenzahl n ($n=1, 2, 3, \dots$) und die Nebenquantenzahlen (Orbitalbezeichnungen) s, p, d, f zur Benennung des Ursprungs des emittierten Photoelektrons. Die abgebildete Darstellung stellt jedoch nur eine vereinfachte Annahme eines Einteilchenprozesses dar. Für eine quantenmechanische korrekte Beschreibung wird dieser Prozess in drei unabhängige Teilprozesse aufgeteilt. In diesem „Drei-Stufen-Modell“ unterscheiden man zwischen optischer Anregung, Transport des Elektrons zu Oberfläche und die Transmission des Photoelektrons durch die Oberfläche ins Vakuum.^[83] Die emittierten Photoelektronen können nun anhand ihrer kinetischen Energie mithilfe eines Energieanalysators selektiert und identifiziert werden. Diese kinetische Energie der Photoelektronen ist direkt abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts, der Austrittsarbeit der Probe und der Bindungsenergie, die dem Bindungszustand des Elektrons des jeweiligen Elements entspricht. Die Relation der verschiedenen Beiträge ist durch die von Einstein beschriebene Gleichung gegeben (Gl. 1):

$$E_{Kin} = h\nu - E_B - \phi \quad (\text{Gl.1})$$

E_{Kin} = kinetische Energie
 E_B = Bindungsenergie
 ϕ = Austrittsarbeit

3. Grundlagen

Der Beitrag der Austrittsarbeit ϕ ist von der Potentialdifferenz zwischen Probe und Fermi-niveau des Spektrometers abhängig. Die einzelnen Beiträge zur Austrittsarbeit sind in Abbildung 11 graphisch festgehalten.

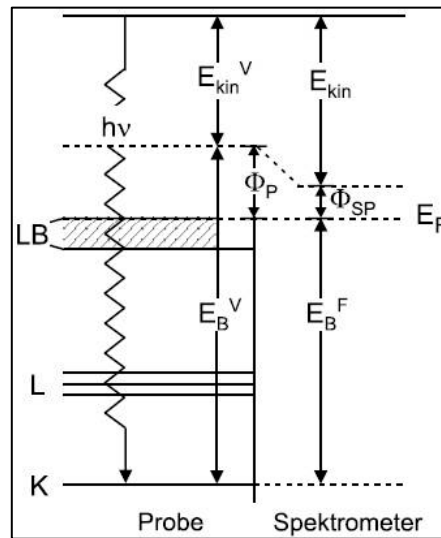


Abbildung 11: Schematisches Potentialdiagramm, unterteilt in die einzelnen Beiträge zur Austrittsarbeit. Index B = Bindungsenergie, Index V = Energiebeitrag beim Verlassen der Probe, Index F = Beiträge bezogen auf das Fermi-Niveau.^[84]

Sofern die Probe im leitfähigen Kontakt zum Spektrometer steht, ist anstatt der probenspezifischen Austrittsarbeit in der Regel die Austrittsarbeit des Spektrometers ϕ_{SP} von Relevanz. Aus den bekannten Variablen, kinetische Energie des emittierten Photoelektrons, Frequenz der Anregungsstrahlung und Austrittsarbeit des Spektrometers kann die elementspezifische Bindungsenergie berechnet werden. Der Betrag der Bindungsenergie setzt sich wiederum additiv aus verschiedenen Beiträgen zusammen:

$$E_B = E_B^{el} + \Delta E_{chem} + \Delta E_r^{int} + \Delta E_r^{ext} (+\Delta E_{Mad}) \quad (Gl.2)$$

E_B^{el} = Bindungsenergie des Elektrons

ΔE_{chem} = chemische Verschiebung

ΔE_r^{int} = interne Relaxationseffekte

ΔE_r^{ext} = externe Relaxationseffekte

Die beiden Hauptbeiträge zur Bindungsenergie E_B sind die Bindungsenergie des Elektrons und die chemische Verschiebung. Die **Bindungsenergie** des Elektrons hängt von der Elektronenkonfiguration des jeweiligen Elements im elementaren Zustand und der sich daraus ergebenden Abschirmung der Kernladung ab. Für Photoelektronen unterschiedlicher Orbitale ergeben sich daraus elementspezifische Werte. Der zweite zentrale Beitrag, die **chemische Verschiebung**, erfasst die effektive Ladungsverteilung des charakterisierten Elements abhängig vom entsprechenden Bindungszustand. Deshalb können nicht nur Oxidationszustände eines Elements bestimmt werden, sondern auch die Bindungszustände des

Elements. Hat das charakterisierte Element einen elektronegativen Bindungspartner wie Fluor, wird die Elektronendichte verringert und damit die Abschirmung der Kernladung. Das entsprechende Photoelektron weist daher eine erhöhte Bindungsenergie auf. Somit kann beispielsweise in einem C 1s Spektrum zwischen einer Bindung von Kohlenstoff mit Fluor oder Sauerstoff unterschieden werden. Die Bindungszuordnung wird auch als **Speziation** bezeichnet. Der Energiebeitrag des Madelungterms E_{Mad} erfasst elektrostatische Effekte, welche jedoch nur bei Ionenkristallen relevant sind. Die beiden Beiträge der internen und externen Relaxationseffekten erfassen die Veränderung des Kernpotentials durch den Photoemissionsprozess. Unter interner Relaxation werden die Relaxationsprozesse des freien Atoms zusammengefasst. Die externe Relaxation beschreibt den Einfluss zur Abschirmung der Vakanz durch Nachbaratome während der Photoemission. In erster Näherung wird der Emissionsprozess des Photoelektrons zeitlich deutlich schneller angenommen, als die sich anschließende Relaxation, so dass der Einfluss der Relaxationseffekte auf die Bindungsenergie vernachlässigt werden kann.

Die Relaxation der entstandenen kernnahen Elektronenvakanz lässt sich quantenmechanisch mit einer Minimierung der Gesamtenergie des Atoms beschreiben. Hier wird zwischen den beiden in Abbildung 12 schematisch dargestellten Relaxationsprozessen unterschieden. Bei dem nach P. Auger bezeichneten Prozess, handelt es sich um einen dreistufigen Vorgang bei dem drei Elektronen beteiligt sind (Abbildung 12A). Nach der Primäremission wird zuerst die Elektronenvakanz durch ein Elektron eines höher liegenden Energieniveaus gefüllt. Die durch den Übergang freiwerdende Energie, kann zur Emission eines Elektrons aus einem höheren Energieniveau führen. Die kinetische Energie des emittierten Sekundärelektrons ist nach dem Koopman's Theorem in erster Näherung nur von dem Energieunterschied der drei beteiligten Energieniveaus abhängig.^[85] Augerpeaks treten zusätzlich im Photoelektronenspektrum auf und können in einigen Fällen, wie z.B. bei der Unterscheidung zwischen Cu I und Cu II zusätzliche Informationen liefern.^[78] In der eigenständigen Auger-Elektronenspektroskopie (AES) wird die primäre Anregung über einen fokussierten hochenergetischen Elektronenstrahl (5-10 keV) erreicht, um hohe laterale Ortsauflösung im 5-10 nm-Bereich zu erzielen. Der Nachteil gegenüber XPS ist die Begrenzung auf elektrisch leitende Proben und die größtenteils auf reine Elementinventar beschränkte Information. Der zweite Relaxationsprozess (Abbildung 12B) erfolgt unter der Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung, auch als Röntgenfluoreszenz bezeichnet. Die durch den Relaxationsübergang eines Elektrons aus einem höher liegenden Energieniveau freiwerdende Energie wird direkt als Röntgenstrahlung emittiert. Auch dieser Prozess wird in Form einer eigenständigen spektroskopischen Methode genutzt: die energiedispersive Röntgenanalyse (Energy-Dispersive X-ray Analysis, EDX). EDX wird zusammen mit einem Rasterelektronenmikroskop genutzt und liefert ebenfalls nur Informationen über das Elementinventar. Die erzielbare Ortsauflösung liegt im Bereich von 1-10 μm . Die beiden beschriebenen Relaxationsprozesse stehen in Konkurrenz zueinander und sind abhängig von der

3. Grundlagen

Ordnungszahl des jeweiligen Elements. Mit steigender Ordnungszahl ist die Röntgenemission bevorzugt.

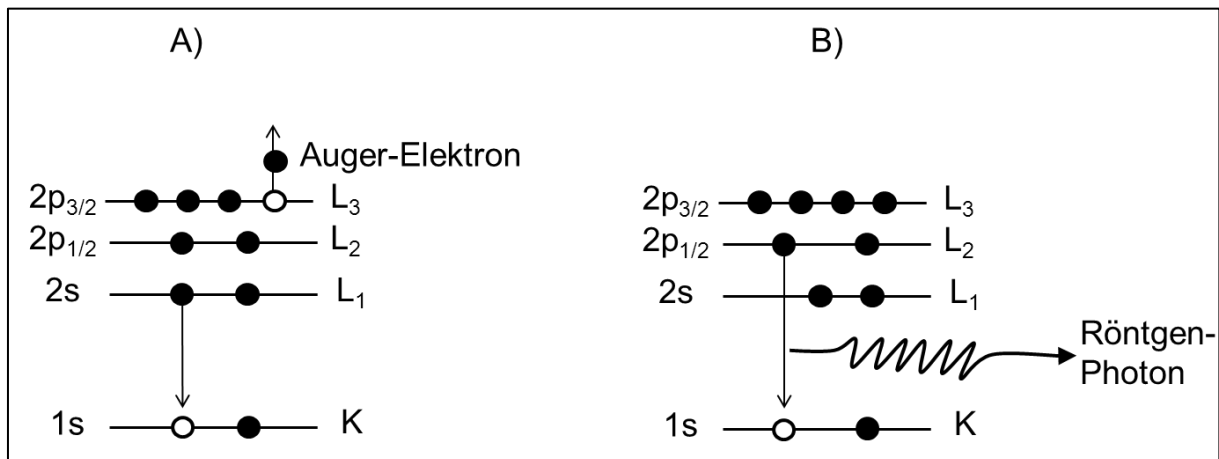


Abbildung 12: Relaxationswege nach erfolgter Photoelektronenemission. A) Auger-Elektronen Emission. B) Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung

Oberflächensensitivität

Die XP Spektroskopie ist eine oberflächensensitive Analysenmethode. Dies wird durch die geringe mittlere freie Weglänge (inelastic mean free path, IMFP) von Elektronen im Festkörper begründet. Die mittlere freie Weglänge beschreibt die durchschnittliche Wegstrecke eines Elektrons zwischen zwei inelastischen Stößen. Photoelektronen können also nur bis zu einer Tiefe von ca. 10 Monolagen (5-8 nm, gilt für Anregungsstrahlung Al K α oder Mg K α) den Festkörper verlassen und detektiert werden, obwohl die anregende Röntgenstrahlung eine Eindringtiefe von mehreren Mikrometern aufweist. Photoelektronen aus tieferen Lagen erfahren einen Energieverlust durch inelastische Stöße und tragen maximal zum Untergrund eines XP Spektrums bei. Die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen zeigt eine Abhängigkeit zu deren kinetischer Energie. Seah und Dench entwickelten, anhand experimentell ermittelten Werten (Anhang A1, Abbildung 93), für diese Abhängigkeit eine empirische Formel zur Berechnung des IMFP^[86]:

$$\lambda_m = \frac{538}{E_{Kin}^2} + 0,41 \sqrt{a \cdot E_{Kin}} \quad (\text{Gl.3})$$

λ_m = IMFP in Monolagen
 E_{Kin} = kinetische Energie
 a = Dicke der Monolage

Photoelektronen mit einer höheren kinetischen Energie können deshalb aus tieferen Schichten austreten als Photoelektronen mit einer geringeren kinetischen Energie. Bei der Quantifizierung (siehe Abschnitt Spektrenanpassung und Quantifizierung) wird deshalb ein homogener Schichtaufbau angenommen, um die energieabhängigen Austrittstiefen der Elektronen über die mittlere freie Weglänge korrigieren zu können.

XP-Spektrum

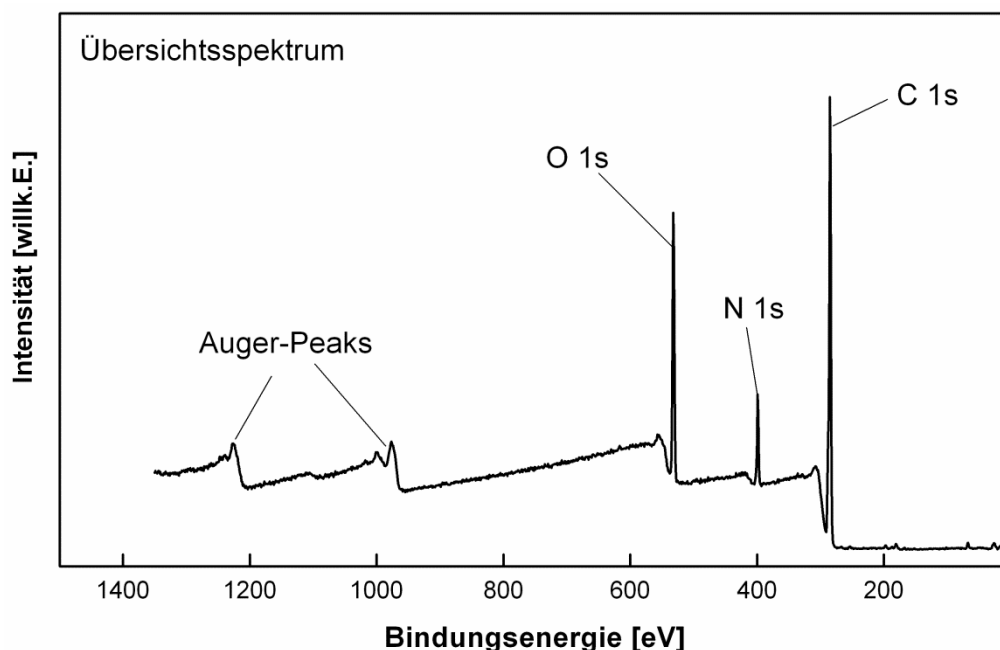


Abbildung 13: XP Übersichtsspektrum einer organischen Probe mit Peakzuordnungen für die Elemente und Kennzeichnung der entsprechenden Augerpeaks.

Die Abbildung 13 zeigt ein typisches XP-Übersichtsspektrum. Die Bindungsenergie ist gegen die Intensität der Photoelektronen aufgetragen. Die Photoelektronen-Peaks sind gegenüber dem spektralen Untergrund als scharfe Signale zu erkennen. Zusätzlich finden sich die im Abschnitt zu Relaxationsprozessen beschriebenen elementspezifischen Auger-Peaks in dem Spektrum wider. Generell zeigen die Photoelektronenlinien von 1s-Orbitalen Singulett-Peaks. Bei Orbitalen mit einem Bahndrehimpuls ungleich Null findet eine Aufspaltung der Photoelektronenlinie in ein Dublett-Peak statt. Die Ursache liegt in der Spin-Bahn Kopplung des Elektronenspins s mit dem Bahndrehimpuls l zum Gesamtbahndrehimpuls j . Dabei gibt es folgende Kopplungsmöglichkeiten:

$$j = l+s, l+s-1, \dots, |l-s|$$

Mit dem Elektronenspinmoment ($s = \pm\frac{1}{2}$) gibt es für den Gesamtbahndrehimpuls j folglich zwei unterschiedliche Zustände:

$$j = l + \frac{1}{2} \text{ und } j = l - \frac{1}{2}$$

Die Intensitätsverteilung zwischen beiden Dublett-Peaks hängt von der energetischen Entartung ($2j+1$) der einzelnen Zustände ab. Für die entsprechenden Orbitale ergeben sich somit die in Tabelle 4 zusammengefassten Intensitätsverhältnisse. Die energetische Aufspaltung der beiden Dublett-Peaks ist abhängig von der Stärke der Spin-Bahn Kopplung. Allgemein steigt mit der Ordnungszahl eines Elementes die Aufspaltung und für die Orbitale eines Elements gilt für die Aufspaltung: $p > d > f$.

3. Grundlagen

Tabelle 4: Gesamtbahndrehimpuls und Intensitätsverhältnisse für die Dublett-Peaks der einzelnen Orbitale.^[87]

Orbital	J	Intensitätsverhältnis
p	3/2, 1/2	2:1
d	5/2, 3/2	3:2
f	7/2, 5/2	4:3

Die Linienbreite (angegeben Breite auf halber Peakhöhe, full width half maximum, FWHM) eines Photoelektronen-Peaks wird durch die natürliche Linienverbreiterung (probenabhängig) und die spektrometerbedingte Verbreiterung bestimmt. Die natürliche Linienverbreiterung ergibt sich direkt aus der Lebensdauer der entsprechenden kernnahen Elektronenvakanzen. Die Lebensdauer kann über die Heisenberg'sche Unschärferelation bestimmt werden^[88]:

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \frac{h}{2\pi} \quad (\text{Gl.4})$$

h = Planck'sches Wirkungsquantum

ΔE = Energieunschärfe

Δt = Zeitunschärfe

Bei einem Element nimmt die Linienbreite in folgender Reihe zu: f < d < p < s und kann über eine Lorentz-Funktion beschrieben werden. Die spektrometerbedingte Verbreiterung ist auf die verwendete Anregungsquelle und das jeweilige Spektrometer zurückzuführen. Dieser Beitrag zur Peakform ist gaußförmig und ist für die letztlich gemessene Photoelektronenlinie von größerer Bedeutung. Weitere sehr probenspezifische Beiträge zur Linienbreite, wie z.B. Fehlstellen/Defekte oder bei Vibrationseffekten des Endzustandes, werden hier nicht näher ausgeführt.

Spektrenanpassung und Quantifizierung

Ein Hauptmerkmal der XP-Spektroskopie ist die Möglichkeit der Zuordnung von chemischen Bindungszuständen. Dies erfolgt über eine mathematische Anpassung (Peak-Fitting) der gemessenen Spektren. Enthält beispielsweise eine Probe ein Element in verschiedenen Verbindungen mit unterschiedlichen Bindungspartnern, so setzt sich das gemessene Spektrum, aufgrund der chemischen Verschiebung für die einzelnen Bindungszustände, aus der Summe der einzelnen Verbindungen beziehungsweise Komponenten zusammen. Die Abbildung 14 zeigt ein F 1s Spektrum einer Probe mit zwei verschiedenen Fluorbindungspartnern (Phosphor und Lithium). Nach Korrektur des Untergrunds über eine entsprechende (Shirley-) Funktion (blau dargestellt), wird über Peak-Fitting das gemessene Spektrum (offene Kreise) mit entsprechend zwei synthetischen Peaks für die einzelnen

Fluorkomponenten angepasst (schwarze Peaks). Die Peakform der gefitteten Peaks wird als Voigt-Funktion, eine Faltung von Lorentz und Gaußfunktion, festgelegt, um die Beiträge von Probe und Spektrometer zu berücksichtigen, vgl. vorheriger Abschnitt XP-Spektrum. Zur Kontrolle des Peakfits dient eine Fehlerfunktion, die Abweichungen zwischen der resultierenden Summenkurve aus den gefitteten Peak-Komponenten (rot) und dem gemessenen Spektrum erfasst. Die Qualität der Fits wird durch das Abbe-Kriterium und Chi-Quadrat beschrieben. Die mathematischen Einzelheiten finden sich in ausgewiesener Literatur.^[89-91] Für eine konsistente Auswertung sollten zudem physikalisch sinnvolle Halbwertsbreiten eingehalten werden und die Anzahl der gefitteten Peak-Komponenten eine chemische Relevanz zeigen. Bei stark überlappenden Peak-Komponenten ist das Fitting über die spektrometerbedingten Auflösungsgrenze (+/- 0,2 eV) limitiert. Die Zuordnung von chemischen Bindungen wird stets mit eigenen Referenzwerten oder Literaturwerten kontrolliert.

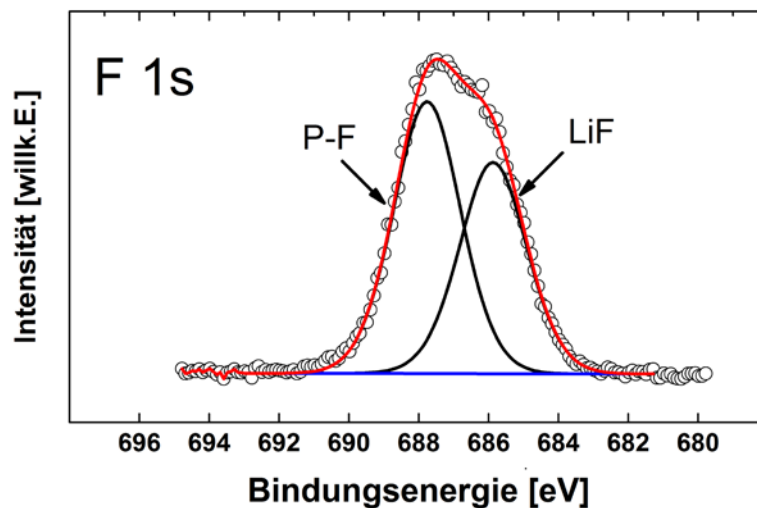


Abbildung 14: Gefittetes F 1s Beispielspektrum einer Graphitanode mit zwei unterschiedlichen Fluorverbindungen. Hierbei sind die Untergrundkorrektur (blau), das gemessene Spektrum (offene Kreise), die gefitteten Peaks (schwarz) und die Summenkurve (rot) dargestellt.

Ein weiteres Merkmal der XP Spektroskopie ist die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen. Eine einfache Integration der Photoelektronen-Peaks ist hierfür jedoch nicht ausreichend, da die Intensität des gemessenen Signals für ein Element der Probe von verschiedenen Parametern abhängig ist. Dies wird anhand des folgenden Integrals deutlich^[92]:

$$I = \sigma D \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} L(\gamma) \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{z=-\infty}^{\infty} J(x,y) T(x,y,\gamma,\phi,E_{kin}) \cdot \int_{z=0}^{\infty} N(x,y,z) \exp\left[-\frac{z}{\lambda_M \cos \theta}\right] dz dy dx d\phi d\gamma$$

σ = Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation^[93]

D = Detektionsempfindlichkeit

γ = Winkel zwischen Analysator und Röntgenquelle

L = orbitalabhängiger Symmetriefaktor der Photoelektronen

3. Grundlagen

ϕ = Azimut auf Probenfläche zwischen Röntgenstrahl und Analysator

J = Photonenfluss der Röntgenquelle

T = Transmissionsfunktion des Analysators

N = ortsbezogene Teilchenzahldichte

θ = Winkel zwischen Probennormale und Emissionsrichtung

λ_M = mittlere freie Weglänge in Monolagen

Ein bedeutender Parameter ist der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation. Er gibt die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photoelektrons an. Damit wird berücksichtigt, dass aufgrund der elementspezifischen Elektronendichteverteilung und Kernladungszahl die Photoelektronenausbeute stark unterschiedlich ist. Experimentell wird in der Quantifizierung diesem Effekt über Sensitivitätsfaktoren, wie beispielsweise den Scofield-/ oder Wagner-Faktoren, Rechnung getragen. Die Werte für σ können über quantenmechanische Rechnungen ermittelt werden.^[93] Bei der Scofield-Skala wird bei einer Anregung mit Al K α für das C 1s Orbital definitionsgemäß der Faktor 1,0 angenommen.^[79, 93] Relativ dazu gesehen wurde für Lithium ein Faktor von 0,061 ermittelt. Daraus ergibt sich, dass die Quantifizierungen für Lithium mit einem großen resultierenden Fehler behaftet sein können.

Eine Veranschaulichung der beiden relevanten Winkel θ und ϕ findet sich in Abbildung 15 (vgl. Abbildung 9).

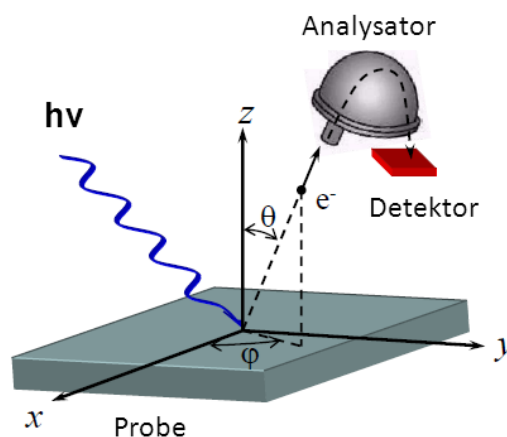


Abbildung 15: Veranschaulichung der Geometrie des XP-Spektrometers mit den Winkeln θ und ϕ .^[79, 94]

Für eine homogene Elementverteilung im Messbereich kann das angegebene Integral geschlossen gelöst werden. Stellt man die Gleichung nach ortsbezogenen Teilchendichte N um und fasst die bekannten Parameter in eine Konstante K zusammen, erhält man:

$$N = I / K$$

Die Quantifizierung erfolgt in einem relativen Ansatz. Dadurch entfallen die unbekannten Parameter wie der nicht messbare Photonenfluss und für das Verhältnis zweier Komponenten a und b in der Probe ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_a/K_a}{I_b/K_b}$$

Für mehrere Elemente einer Probe erfolgt deshalb die Angabe der vorhandenen Konzentration einer Spezies immer relativ zum Gesamtanteil. Die Konzentration wird entsprechend in Atomprozent (At.%) angegeben. Voraussetzung für eine erfolgreiche Quantifizierung ist eine genaue Bestimmung der Peakflächen unter Berücksichtigung des spektralen Untergrunds. Dieser muss mithilfe einer Funktion im Bereich des Photoelektronen-Peaks angepasst werden, um Beiträge von gestreuten Photoelektronen (aufgrund inelastischer Streuung im Festkörper) zur Peakfläche zu separieren. Gängig sind hier die nach Shirley^[95] oder Tougaard^[96] definierten Funktionen. Der Shirley-Untergrund wird iterativ zwischen zwei manuell definierten Punkten angepasst ergibt dabei einen stufenförmigen Verlauf des Untergrunds, der zu geringen Bindungsenergien hin keine Zunahme zeigen kann. Die Anpassung des Tougaard-Untergrunds erfolgt über eine gewichtete Berechnung der gemessenen energieabhängigen Funktion. Dabei wird die Energieabhängigkeit der Photoelektronen bezüglich des inelastischen Streuquerschnitts berücksichtigt. Beispielsweise wird somit für Übergangsmetalle eine deutlich bessere Anpassung erreicht.^[96] Unter Erfüllung der Annahme einer homogenen Probe mit einer ebenen Oberfläche ist mit einem Fehler in der Quantifizierung von ca. +/-10% zu rechnen.

Verlustlinien

Ein XP-Spektrum kann neben den bereits erwähnten Photoelektronenpeaks und Auger-Peaks auch weitere elementspezifische Spektrendetails enthalten. Für bestimmte Elemente oder Verbindungen finden sich Verlustlinien, sogenannte Satellitenpeaks in den Spektren. Beim Emissionsprozess eines Photoelektrons kann es zu einer direkten Energieübertragung an ein gebundenes Elektron kommen. Der Verlust an kinetischer Energie des Photoelektrons führt zu elementspezifischen Verlustpeaks in Richtung von höheren Bindungsenergien. Hier wird zwischen zwei Möglichkeiten unterschieden. Führt der Energieübertrag zur Anregung des gebundenen Elektrons zu einem Übergang in einen höheren unbesetzten Zustand, so wird der Vorgang als „shake-up“ bezeichnet. Führt der Energiebetrag zu einem Übergang in einen ungebundenen Zustand, wird der Vorgang als „shake-off“ bezeichnet. In Cu 2p oder Fe 2p Spektren können diese Satellitenpeaks bei der Identifizierung der Oxidationszustände behilflich sein, da die Bindungsenergielage der Satellitenpeaks direkt davon abhängig ist. Ein weiterer Effekt ist die Plasmonenanregung durch emittierende Photoelektronen. Dabei werden die quantisierten und kollektiven Schwingungen des „freien Elektronengases“ angeregt. In charakteristischen Energieabständen finden sich daher Verlustlinien hin zu höheren Bindungsenergien. Dieser Effekt tritt aber meist nur bei Metallen ausgeprägter auf.^[78] Für eine vollständige Quantifizierung müssen die genannten Verlustpeaks berücksichtigt werden, da sie zur Intensität der Hauptlinien zugerechnet werden müssen, ansonsten ergibt sich ein zusätzlicher Fehler.

Zentrale Komponenten eines XP-Spektrometers

Nachdem bereits das Prinzip und die Grundlagen der XP-Spektroskopie erklärt wurden, sollen in diesem Abschnitt die einzelnen Bauteile des Spektrometers in ihrer Funktionsweise erklärt werden. Als Anregungsquelle in kommerziellen Geräten wird zumeist Al K α -Strahlung mit einer Energie von 1486,6 eV verwendet. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung werden in einer Röntgenröhre aus Kupfer (dient der Wärmeleitfähigkeit) hoch energetische Elektronen im Bereich mehrerer Kiloelektronenvolt auf eine Aluminiumanode (oder Magnesiumanode) beschleunigt, das zu der Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung führt. Um keine Emissionsverluste zu erleiden, wird ein Aufheizen der Anode über Wasserkühlung reduziert. Die Erzeugung der Elektronen erfolgt über ein Wolframfilament, das mit einem Material geringer Austrittsarbeit wie Thoriumoxid beschichtet ist. Die Filamentemission kann als fokussierter Elektronenstrahl auf die Röntgenanode gerichtet werden, so dass eine Mikrofokussierung der Röntgenquelle möglich wird. In modernen Spektrometern wird die somit erzeugte polychromatische Röntgenstrahlung zusätzlich monochromatisiert. Dazu werden die Röntgenquelle, der Monochromatorkristall und die Probe in einem Rowland-circle angeordnet (siehe Abbildung 16). Durch den Netzebenenabstand des Kristalls, kann durch die geometrische Anordnung der Komponenten im Rowland-circle eine genau definierte Wellenlänge (Abbildung 16, $h\nu_2$) erhalten werden, da nur diese die Bragg-Beziehung erfüllt. Andere Wellenlängen besitzen abweichende Fokuspunkte (Abbildung 16, $h\nu_1$). Der Monochromatorkristall besteht häufig aus Quarz und ist im Durchmesser des Rowland-circles gebogen. Neben der Ausblendung des durch die Bremsstrahlung hervorgerufenen kontinuierlichen Untergrunds können durch den Monochromator Röntgensatellitenpeaks von höherenergetischen Röntgenlinien vermieden werden. Das verwendete K-Alpha Spektrometer erreicht dabei eine Energieauflösung von $<0,5$ eV für die Halbwertsbreite der Ag 3d $_{5/2}$ Photoelektronenlinie.

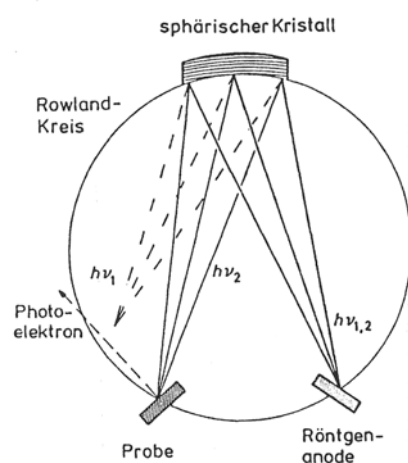


Abbildung 16: Geometrische Anordnung einer polychromatischen Röntgenquelle mit $h\nu_{1,2}$, dem Monochromatorkristall und der Messprobe auf dem Rowland-Kreis. Durch die Bragg-Beziehung ergeben sich für die unterschiedlichen Wellenlängen $h\nu_1$ und $h\nu_2$ verschieden Fokuspunkte. ^[97]

Eine weitere Hauptkomponente eines XP-Spektrometers ist der Energieanalysator. Als Energieanalysator werden hauptsächlich konzentrische hemisphärische

Analysatoren (engl. concentric hemispherical analyser, Abk. CHA) verwendet. Dem Analysator vorgeschaltet ist eine Transferlinse, die Photoelektronen mit einem definierten Akzeptanzwinkel auf den Eintrittsspalt des Analysators fokussiert. Zudem wird dem Analysator eine Retardspannung vorgeschaltet, die die Photoelektronen vor dem Eintritt in den Analysator abbremst. Der Analysator selbst besteht aus zwei Halbkugeln, an denen eine Spannung anliegt, damit ein elektrisches Feld dazwischen entsteht. Die angelegten Potentiale definieren den Energiebereich für die kinetische Energie, die Photoelektronen besitzen müssen, um den Analysator passieren zu können. Photoelektronen mit einer geringeren Energie als dem eingestellten Energiebereich beschreiben eine Kreisbahn mit geringerem Radius als der Radius vom Analysator und stoßen auf die innere Halbkugel. Photoelektronen mit einer zu hohen kinetischen Energie treffen auf die äußere Halbkugel. Die Energieanalyse von Photoelektronen ist also ein scannender Prozess. Über eine schrittweise Veränderung der angelegten Potentiale können somit Photoelektronen eines definierten Energiebereichs nacheinander erfasst werden. Ein wichtiger Parameter ist dabei die Durchlassenergie (pass energy) des Analysators. Sie beschreibt die „Breite“ des durchlassenden Energiebereichs für Photoelektronen, mit welcher der Analysator scannt. Die Energieauflösung des Analysators und die Transmission der Photoelektronen sind damit direkt korreliert. Deshalb werden für hochauflösende Spektren deutlich geringere Durchlassenergien (10-50 eV) gewählt als für Übersichtsspektren (150 eV). In der XP-Spektroskopie wird eine konstante Durchlassenergie gewählt, damit die Energieauflösung über das gesamte Spektrum konstant bleibt.

Zur Detektion der Photoelektronen werden Sekundärelektronenvervielfacher (SEVs) verwendet. Dabei werden entweder Einkanalvervielfacher (Channeltron) oder Mikrokanalplatten (channelplates) verwendet. Das Innere eines Channeltrons oder einer Kapillare der Mikrokanalplatte ist mit einem Material geringer Austrittsarbeit (Alkali- oder Erdalkalimetalle) beschichtet. Zwischen der Öffnung und dem Ende dieser SEVs wird eine elektrische Spannung angelegt. Eintreffende Photoelektronen induzieren dadurch eine Kollision mit der Wandung des SEV. Somit wird innerhalb des SEV eine Elektronenkaskade induziert welche das Eingangssignal um einen Faktor von bis zu 10^8 verstärkt und so elektrisch messbar macht.

Über Ionenätzen (Sputtern) können auch Informationen aus tieferen Schichten erhalten werden. Das K-Alpha Spektrometer verwendet dazu eine Argon-Ionenquelle. Die zugrundeliegenden Prinzipien werden im Kapitel 4.2.1 (ToF-SIMS) beschrieben, da diese spektroskopische Methode Ionenquellen sowohl als auch Mess-Sonden für den Materialabtrag bei Tiefenprofilen benutzt. Mit dem Materialabtrag über Ionenätzen ist zumeist eine Schädigung der Probe (Bindungsbrüche, lokale Erwärmung) verbunden. Moderne Spektrometer versuchen dieses Problem vor allem für organische Proben über das Ionenätzen mit Clusterspezies zu umgehen. Hierbei werden beispielsweise Argoncluster mit bis zu 2000 Atomen als Sputterionenspezies verwendet. Diese Cluster zerplatzen auf der zu sputternden Oberfläche, so dass die Energiedissipation pro einzelnes Atom nur ca. 2-10 eV beträgt. Dadurch ist der Energieeintrag pro Atom viel geringer und die

Energieverteilung auf der Oberfläche homogener als bei monoatomaren Ionenquellen. Dies führt insgesamt zu einem schonenderen Sputterprozess. Damit ist es möglich organische Proben wie Polymere nahezu zerstörungsfrei auch für die darunterliegenden Schichten zu charakterisieren.

3.3.2 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)

Die zweite zentrale oberflächensensitive Charakterisierungsmethode in dieser Arbeit ist die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS). In SIMS werden durch Primärionenbeschuss der Probenoberfläche Sekundärpartikel emittiert. Neben Neutralteilchen und Sekundärelektronen, werden durch den Sputterprozess auch etwa 5% Sekundärionen erzeugt. In ToF-SIMS werden diese Sekundärionen über einen Flugzeitanalysator bezüglich des Massen- zu Ladungsverhältnis (m/z) charakterisiert. Das Massenspektrum setzt sich aus atomaren und molekularen Sekundärionen-Beiträgen zusammen. Dadurch ist es mit ToF-SIMS möglich, detaillierte chemische Informationen und molekularen Struktur der Oberfläche zu erhalten. Durch die gute Fokussierbarkeit der Primärionenquelle können in relativ kurzen Messzeiten Sekundärionenbilder mit einer hohen lateralen Auflösung zur Verteilung einer Spezies erhalten werden. Ähnlich zur XPS ist auch ToF-SIMS aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge von Ionen auf UHV-Bedingungen angewiesen. Der schematische Aufbau und das Messprinzip der ToF-SIMS sind in Abbildung 17 dargestellt.

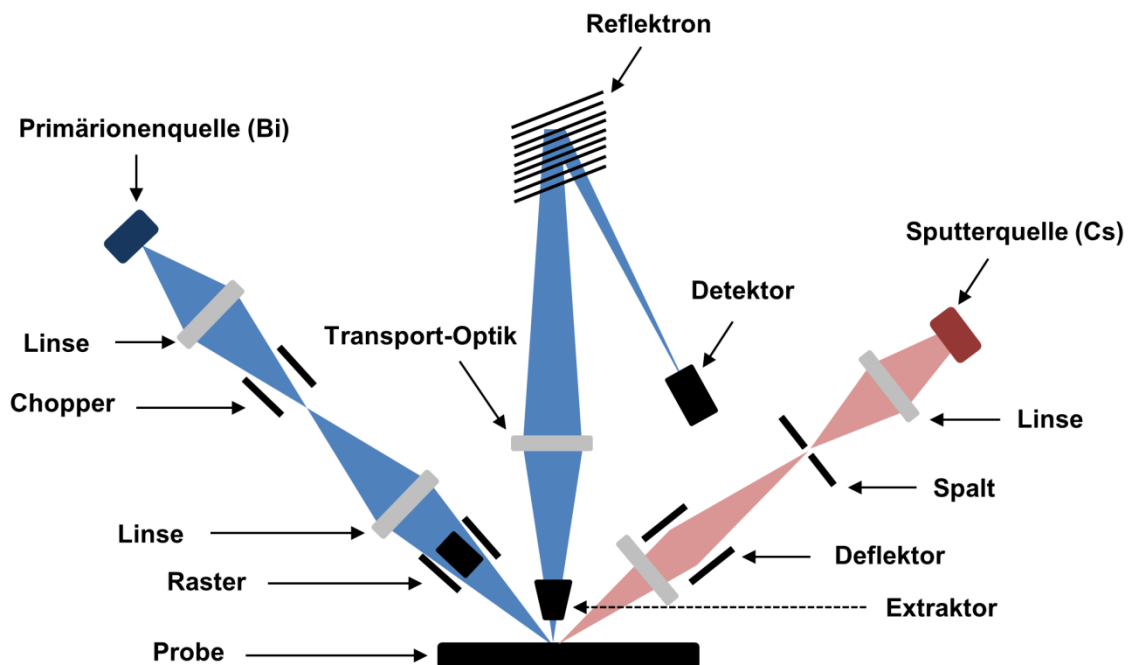


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Aufbaus und Messprinzips von ToF-SIMS (adaptiertes Schema von ION-TOF GmbH Münster).

Prinzip

In der SIMS werden durch Primärionen bei einer Beschleunigungsspannung von 25-30 kV neutrale sowie positive und negative Ionen aus den obersten Atomlagen einer Probe abgetragen (Sputtern). Die ionischen Anteile (etwa 5%) werden massenspektrometrisch charakterisiert. Eine schematische Darstellung des stattfindenden Sputterprozesses am Beispiel einer organischen Probe auf einem Goldsubstrat findet sich in Abbildung 18.

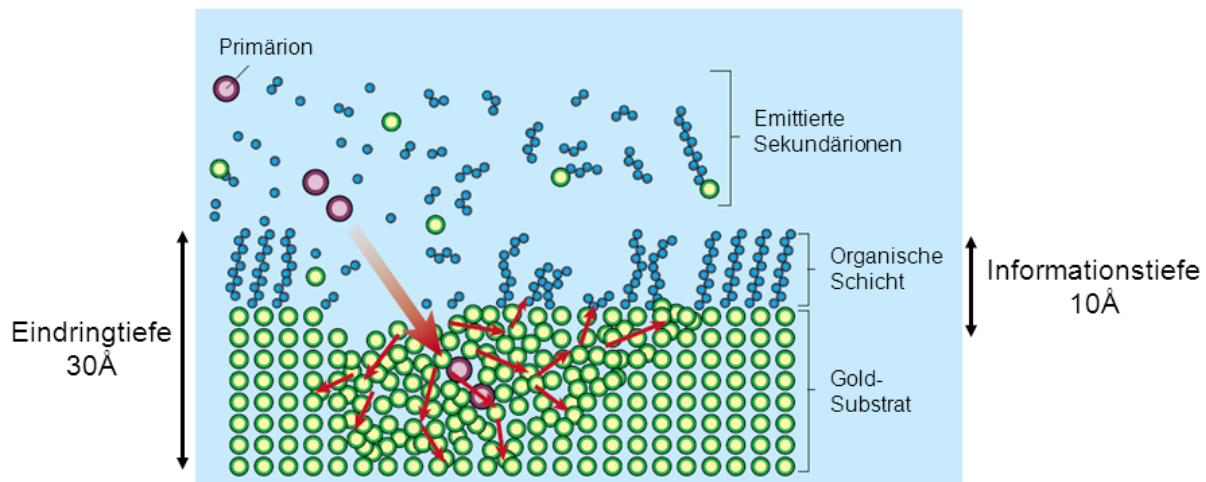


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Sputterprozesses bei SIMS am Beispiel einer organischen Schicht auf einem Goldsubstrat (modifiziert aus ^[98]).

Beim Auftreffen auf die Oberfläche geben die Primärionen ihre kinetische Energie an Probenatome über Stöße ab, bis sie in tieferen Schichten der Probe zum Stillstand kommen. Die Stoßprozesse werden dabei hauptsächlich über die Wechselwirkung der beteiligten Atomkerne bestimmt. Die zuerst getroffenen Oberflächenatome (primary recoils) erfahren einen Impuls in Richtung des Einfallswinkels des Primärions und führen damit auch nicht zur Emission von Sekundärionen.^[99] Die Größe des Energieübertrags ist vom Einfallswinkel und dem Massenverhältnis der beiden im Stoßprozess beteiligten Atome abhängig. Die Anzahl der primary recoils ist relativ gering. Sie besitzen aber einen Großteil der eingetragenen Energie und führen deshalb zur Schädigung der Probe auch in tieferen Schichten. Als Folgeprozess induzieren primary recoils weitere Stoßprozesse im Atom- oder Molekülverband (secondary recoils). Dadurch verteilt sich die eingetragene Energie in einer ungerichteten Kollisions-Kaskade. Zum Teil weist die Rückstoßenergie auch in Richtung der Probenoberfläche. Diejenigen oberflächennahen Atome oder Moleküle, die hierbei genügend hohe Energie übertragen bekommen, können dadurch die Bindungskräfte überwinden und die Probenoberfläche verlassen. Die abgesputterten Partikel stammen hauptsächlich von den obersten Monolagen. Dadurch ergibt sich für SIMS eine Informationstiefe von 1-2 nm. Nur ca. 3-5% der abgesputterten Partikeln ist dabei geladen und für die Analytik verwendbar. Die Sekundärionen-ausbeute beschreibt dabei die Anzahl an emittierten Sekundärionen pro einfallendes

3. Grundlagen

Primärion. Für die Sekundärionenausbeute einer bestimmten Spezies a (Y_a) gilt die folgende Proportionalität^[99]:

$$Y_a \sim Y_{sp} \cdot W_a \cdot c_a$$

Y_a = Sekundärionenausbeute der Spezies a

Y_{sp} = Partielle Sputterausbeute von a

W_a = Ionisationswahrscheinlichkeit für a

c_a = Konzentration von a in der Probe

Vor allem die Ionisationswahrscheinlichkeit (W_a) für eine Spezies ist sehr elementspezifisch und stark von der chemischen Umgebung innerhalb der Probe abhängig. Diese Abhängigkeit wird auch als Matrixeffekt bezeichnet und kann trotz gleicher Einstellungen des Primärionenbeschusses je nach Probe für das gleiche Element einen Unterschied in der Sekundärionenausbeute von mehreren Größenordnungen bewirken. Auch die partielle Sputterausbeute ist ein schwer vorhersagbarer Parameter. Eine Abschätzung oder Berechnung für diese beiden Parameter ist in der Regel nicht möglich, weshalb SIMS keine quantitativen Aussagen liefern kann. Es ist höchstens eine semiquantitative Analyse über den Vergleich der gemessenen Probe mit Referenzproben bekannter Zusammensetzung möglich. Die Bildung der geladenen Sekundärionenpartikel durch den Sputterprozess ist noch nicht abschließend geklärt. Mögliche Prozesse sind beispielsweise Kationisierung, Anionisierung oder Bruch von chemischen Bindungen.^[99] Es kann davon ausgegangen werden, dass die Ionisation des Sekundärionenpartikels durch Wechselwirkungen direkt an der Oberfläche oder in der Nähe der Oberfläche stattfinden. In der Literatur finden sich zum Ablauf der Ionisation verschiedene Modelle.^[99] Das „Nascente-Ionen-Molekül-Modell“ geht von der Dissoziation von gesputterten neutralen Vorläufermolekülen in einer gewissen Entfernung zur Oberfläche aus. Im „Desorptions-Ionisations-Modell“ von Cooks und Busch werden Desorption und Ionisation als getrennte Prozesse beschrieben. Die Ionisation kann bei diesem Modell an der Oberfläche durch eine Ionen/Molekül Reaktion oder Elektronenionisation stattfinden. Im Vakuum schließlich besteht die Möglichkeit einer unimolekularen Dissoziation des gesputterten Partikels.^[77]

Trotz des geringen Anteils von Sekundärionen ist SIMS wegen der guten spezifischen Nachweisbarkeit von Ionen eine sehr empfindliche Charakterisierungsmethode. Selbst kleinste Verunreinigungen bis in den ppb-Bereich sind über SIMS nachweisbar.

Das eigentliche Messprinzip von ToF-SIMS beruht zwar ebenfalls auf einem destruktiven Sputterprozess, jedoch ermöglicht eine statistische Verteilung der Primärionenschüsse bis zu einer Primärionendosis von 10^{12} Ionen/cm² das Messen von unbeschädigten Bereichen. Dieser Fall wird als statische ToF-SIMS bezeichnet. Für Tiefenprofile werden andere Ionenquellen wie Cäsium, Sauerstoff oder auch C60 verwendet. Es findet demnach ein alternierender Prozess zwischen Primärionenbeschuss der Mess-Sonde und Ionenbeschuss durch die Sputterquelle

für den Materialabtrag statt. Dieser Fall wird als dynamische ToF-SIMS bezeichnet. Im Sputterprozess zur Erzeugung von Tiefenvorschub bzw. Materialabtrag treten wie bereits im Kapitel zu XPS diskutierte probenschädigende Prozesse auf. Auch für ToF-SIMS wird deshalb für den Sputterabtrag bei organischen Proben Clusterquellen bevorzugt eingesetzt.^[100]

Primärionenquelle

In modernen ToF-SIMS-Geräten dienen gepulste Flüssigmetall-Primärionenquellen (LMIG, engl. Liquid Metal Ion Gun) als Anregungsquellen. Bei den ersten Spektrometern wurde dazu hauptsächlich Gallium verwendet, da es einen niedrigen Schmelzpunkt besitzt und als Emitter einen konstanten Primärionenstrom liefert. Im Laufe der Entwicklung zeigte sich, dass bei Elementen größerer Masse eine höhere Sekundärionenausbeute (keine lineare Abhängigkeit) erreichbar ist. Deshalb wurden in der Folge auch Quellen mit Gold entwickelt. Jedoch besitzt Gold einen deutlich höheren Schmelzpunkt ($>1000^{\circ}\text{C}$) und kann deshalb als Emitter nur über erhöhten gerätetechnischen Aufwand verwendet werden. In modernen Spektrometern werden heute hauptsächlich Bismutquellen eingesetzt, da sie den entscheidenden Vorteil besitzen auch kleine Bi_x^+ ($x=1-7$ und mehrfach geladene) Cluster verfügbar zu machen, mit denen materialabhängig die Sekundärionenausbeute gesteigert werden kann. So ist bei der Charakterisierung organischer Proben bei der Verwendung von Bi-Clusterionen gegenüber Bi^+ die Ausbeute von höhermolekularen Spezies deutlich größer und die Probenschädigung kann auf oberflächennahe Bereiche minimiert werden. Zudem können mit einer Bismutquelle hohe und konstante Primärionenströme erreicht werden. Die Abbildung 19 zeigt schematisch den Aufbau einer LMIG mit dem Strahlengang im Modus für hohe Massenauflösung sowie die beiden wichtigen Einheiten Emitter und Chopper.

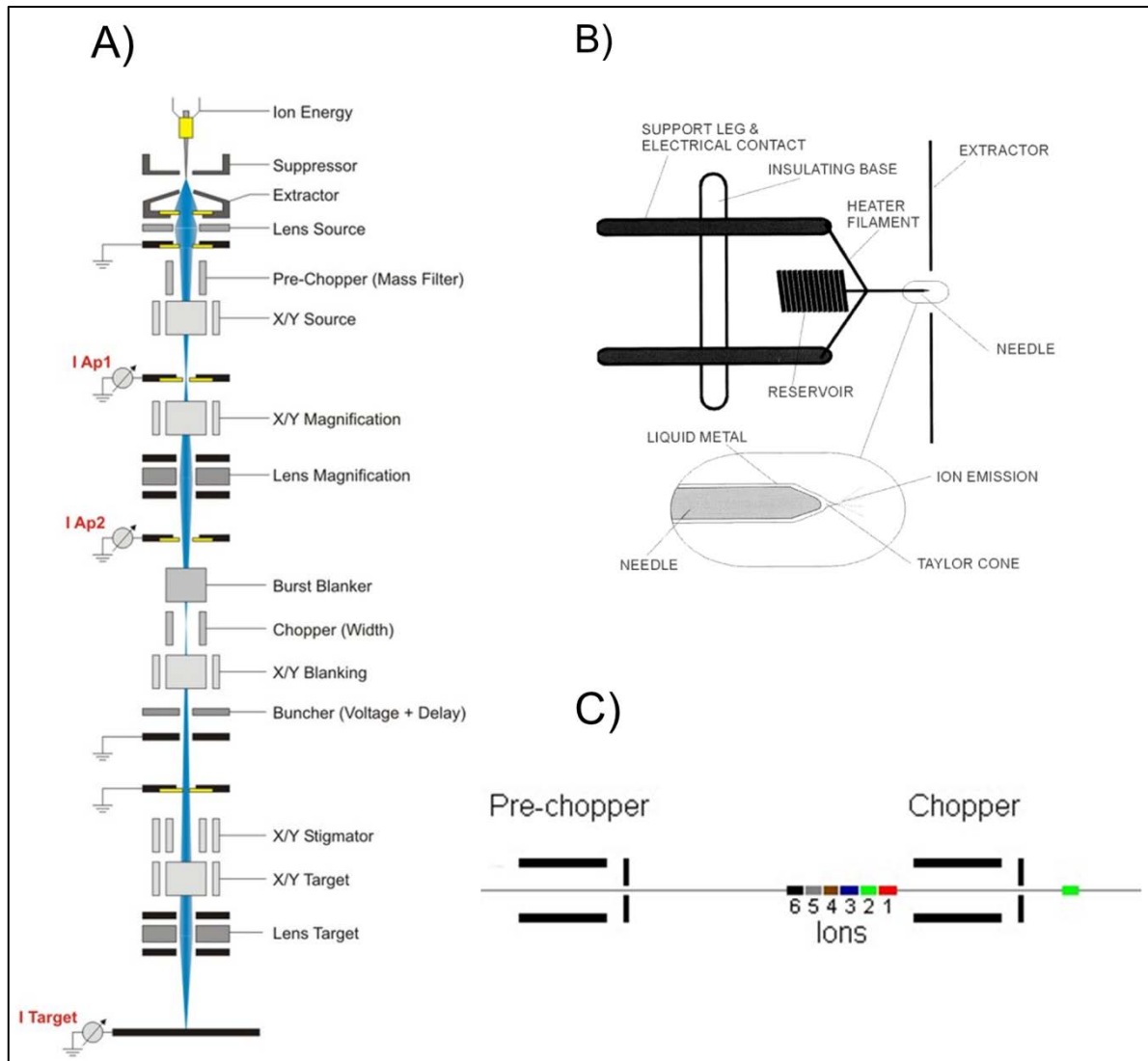


Abbildung 19: Schematische Darstellung der zentralen Komponenten einer Flüssigmetallquelle für ToF-SIMS. A) Aufbau LMIG und Strahlengang im Modus für hohe Massenaufföslung^[101], B) Aufbau Emitters^[77], C) Prinzip des elektrodynamischen Chopper-Einheits.^[101]

Der Emittor besteht aus einer feinen Nadel, die direkt mit dem Metallreservoir verbunden ist. Darum ist ein Heizfilament gewickelt, das über isoliert aufgehängte Metallstifte elektrisch kontaktiert ist. Dadurch wird das Metall verflüssigt und benetzt die Nadel. Wird in der Nähe der Nadelspitze ein starkes Extraktionsfeld mit negativem Potential angelegt, so kommt es zu der Ausbildung eines Taylor-Cones an der Nadelspitze und schließlich zur Emission eines Primärionenstroms. Der Emittor ist damit ein virtueller Punktstrahler mit einem Durchmesser von ca. 10 nm.^[99] Dies ist eine ideale Voraussetzung, um hohe laterale Auflösungen zu erzielen. Im folgenden Strahlengang (siehe Abbildung 19 A)) sind dazu weitere verschiedene Fokussiereinheiten verbaut, so dass mit dem hier verwendeten ToF-SIMS Spektrometer über spezielle Fokuseinheiten im Imaging-Modus eine laterale Auflösung von ca. 100 nm erreicht werden kann. Ein wichtiges Bauteil im Strahlengang ist der elektrodynamische Chopper, bestehend aus einem Pre-chopper und einem Chopper (siehe Abbildung 19 C)). Die Driftstrecke innerhalb der Choppereinheit ist feldfrei und dient der Selektion verschiedener Clusterspezies der

Bismutquelle. Über die Parameter des Pre-choppers und Choppers können somit aus einem Paket mit verschiedenen Ionenspezies eine bestimmte Primärionenspezies ausgewählt werden. Der Chopper dient somit als Massensfilter zur Selektion der Primärionenspezies. In dieser Arbeit wurde ausschließlich der Modus für eine hohe Massenauflösung verwendet. Dazu benötigt es einen zeitlich kurzen gepulsten Primärionenstrahl. Für die Massenanalyse über einen Flugzeitanalysator müssen die erzeugten Ionen zu einem zeitlich möglichst genau definierten Startzeitpunkt erzeugt werden, damit die Ionen mit einer geringen Zeitunschärfe über das Extraktorfeld in den Analysator gelangen können. Je schneller die Pulsrate der Primärionenquelle ist, desto genauer ist der Startzeitpunkt der erzeugten Ionen und desto höher wird dadurch die Massenauflösung. Dies ist über den „high-current bunched Modus (HC-Modus)“ möglich. Der durch Blanker-Einheiten auf ca. 20 ns gepulste Primärionenstrahl im HC-Modus wird zusätzlich über elektrodynamisches bunching auf eine Pulsdauer von ~500 ps reduziert. Der Buncher selbst besteht aus zwei Platten mit zentralen konzentrischen Aperturen. Tritt ein Ionenpaket in den Buncher ein, werden über ein Beschleunigungsfeld an der hinteren Buncherplatte zurückliegende Sekundärionen stärker beschleunigt als Sekundärionen die im Buncher weiter vorne lokalisiert sind. Somit wird das Ionenpaket verdichtet. Damit können sehr hohe Massenauflösungen ($r=m/\Delta m$) im Bereich von ca. 10000 erreicht werden. Zudem können mit den deutlich dichteren Ionenpaketpulsen eine höhere Anzahl an Sekundärionen pro Puls erreicht werden. Hingegen führt der Buncher zu einer Vergrößerung der Energieverteilung eines Primärionenpulses. Dies führt zu einer chromatischen Aberration durch das „target-lens“ System. Die erzielbare laterale Auflösung verschlechtert sich deshalb im HC-Modus auf ca. 4 μm . Für hohe laterale Auflösung (Imaging-Modus) wird daher auf die Buncher-Einheit verzichtet. Die niedrigen Primärionenströme fordern aber für vergleichbare Signal- zu Rauschverhältnisse wie im HC-Modus deutlich längere Messzeiten. Zudem bewirkt die längere Pulsdauer im Imaging-Modus einen Verlust der Massenauflösung, da die zeitliche Unschärfe des Startpunktes der Sekundärionen während der Extraktion des Analysatorfeldes deutlich größer ist. Prinzipiell muss daher für ToF-SIMS Messungen zwischen hoher Massenauflösung bei geringerer lateraler Auflösung oder hoher laterale Auflösung bei geringerer Massenauflösung entschieden werden.

Massenanalysator

Neben doppelt-fokussierenden Sektorfeld-Analysatoren und Quadrupolanalysatoren, werden in SIMS hauptsächlich Flugzeitanalysatoren verwendet. Sektorfeld-Analysatoren bieten zwar eine hohe Massenauflösung, jedoch ist die Transmission meistens schlecht, weshalb starke Extraktionsfelder verwendet werden müssen.^[99] In Quadrupolanalysatoren werden nur geringe Extraktionsfelder benötigt, jedoch ist die erreichbare Massenauflösung gering. Der Flugzeitanalysator vereint beide positiven Aspekte. Es werden bei gleichzeitig hoher Massenauflösung nur moderate Extraktionsfelder für eine hohe Transmission benötigt. Das Prinzip des Flugzeitanalysators beruht auf der Trennung von Massen hinsichtlich ihrer Masse zu

Ladung -Verhältnisses über ihre Flugzeit auf einer feldfreien Driftstrecke. Setzt man die kinetische Energie aus der Beschleunigung der Sekundärionen durch das Extraktionsfeld in Relation zur kinetischen Energie aus der Bewegungsgleichung so ergeben sich folgende Formeln:

$$E_{\text{Kin}} = q \cdot U = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \left(\frac{L}{t} \right)^2 \quad (\text{Gl. 5})$$

$$t = L \sqrt{\left(\frac{m}{2q \cdot U} \right)} \quad (\text{Gl. 6})$$

U = Extraktions-/Beschleunigungsspannung

t = Flugzeit

L = Länge des Analysators

m = Masse (Molekölion)

q = Ladung (Molekölion)

v = Geschwindigkeit (Molekölion)

Die Flugzeit ist also direkt proportional zum Masse zu Ladung -Verhältnis. Bei gleicher Ladung benötigen schwere Sekundärionen für die gleiche Driftstrecke länger als leichte Sekundärionen. Um die Energieunschärfe der Startbedingungen der Ionen beim Eintritt in den Analysator zu minimieren, besitzt der Flugzeitanalysator einen Reflektronaufbau (siehe Abbildung 17). Der Ausgleich erfolgt über die Eindringtiefe in das retardierende Feld des Reflektrons. Sekundärionen mit einer anfänglich höheren kinetischen Energie dringen tiefer in das retardierende Feld ein und werden stärker verlangsamt als Sekundärionen mit einer geringeren kinetischen Energie, die weniger tief in das retardierende Feld eintauchen. Als Detektor wird wie bei XPS auch bei SIMS eine Mikrokanalplatte verwendet.

Ein wesentlicher Nachteil von Flugzeit-Analysatoren ist die starke Abhängigkeit von der topographischen Beschaffenheit der Probe. Der Analysator erlaubt nur einen schmalen Winkelbereich zur Erfassung der Sekundärionen. Probenbereiche die nicht direkt senkrecht zur Oberfläche stehen oder einen größeren Arbeitsabstand zum Analysator aufweisen, erleiden einen deutlichen Intensitätsverlust und beeinflussen damit das Sekundärionenbild. Jedoch lässt sich analog der REM dieser Effekt bei optimierten Messbedingungen nutzen, um 3D-Strukturen nachzuweisen. Dabei können bei ToF-SIMS sogar chemische Informationen gewonnen.

Sputterquellen

Für den Materialabtrag bei Tiefenprofilen wurde eine monoatomare Cäsiumquelle und in Sonderfällen eine monoatomare Sauerstoffquelle verwendet. Beide Quellen sind in derselben Einheit in einem Winkel von 90° zueinander verbaut, weshalb die Sauerstoffquelle eine zusätzliche Einheit im Strahlengang aufweist, um den

Ionenstrahl auf die Probe richten zu können. Die Funktionsweise der Cäsiumquelle beruht auf dem Prinzip der thermischen Ionisation, wohingegen die Sauerstoffquelle die Ionenspezies durch Elektronenstoßionisation erzeugt. Ein Wien-Filter dient bei beiden Sputterquellen als Massenfilter zur Selektion der Sputterionenspezies. Wie die Primärionenimplantation beeinflusst die Implantation von Cäsium oder Sauerstoff die chemische Umgebung der Oberfläche und somit die Sputterausbeute bestimmter Sekundärionenspezies. Cäsium verbessert die Ausbeute an negativen Sekundärionen und Sauerstoff die Ausbeute an positiven Sekundärionen.^[99]

4. Experimentelles

Dieser Teil enthält alle notwendigen Daten der verwendeten Spektrometer, Geräte, Materialien und Chemikalien. Die detaillierte Beschreibung zum Zellbau und der Präparation von Proben ist im Abschnitt Methodenentwicklung zu finden.

4.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wurde mithilfe eines K-Alpha XPS Spektrometers von Thermo Fisher Scientific durchgeführt. Für die Messungen wurde monochromatisierte Al-K α Röntgenstrahlung verwendet. Der Durchmesser (kurze Achse der Ellipse) des Messbereichs betrug 400 μm . Zur Kompensation von lokalen Aufladungen wurde bei Bedarf mittels Floodgun eine Kombination aus niederenergetischen Elektronen (8 eV) und niederenergetischen Argonionen (1-10 eV) auf die Probe gerichtet. Sputtertiefenprofile wurden in einem alternierenden Verfahren über den Abtrag der Oberfläche durch Ionenstrahlätzen und zwischengeschalteter Spektrenaufzeichnung gemessen. Der Argonionenstrahl (Einfallswinkel 30°, Rasterbereich von 2x4 mm²) wurde dabei mit Ionenenergien im Bereich von 500-2000 eV über die Probe gerastert. Zusammen mit dem Probenstrom definiert die gewählte Energie dabei den Tiefenvorschub. Die quantitative Auswertung erfolgt über die Anpassung der Spektren mithilfe von Voigt Funktionen (Faltung aus Gauss- und Lorentz-Funktionen), wobei die Bestimmungsgenauigkeit für die Bindungsenergie bei +/- 0,2 eV liegt. Das Lorentz zu Gauß Verhältnis wurde für die Anpassung auf 70:30 festgelegt (Abweichungen sind im Text erläutert). Die Quantifizierung erfolgte unter der Berücksichtigung der Transmissionsfunktion des Analysators, der Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation nach Scofield^[93] und den effektiven Abschwächungslängen (EAL, englisch: Effective Attenuation Length) für die Photoelektronen. EALs wurden mittels TPP-2M Formalismus^[102] berechnet. Die Korrektur des Untergrunds der Spektren erfolgte durch die Anpassung einer Shirley-Funktion.^[95] Alle Spektren wurden entweder auf 285,0 eV der C 1s Komponente für aliphatischen Kohlenstoff (C-C, C-H Bindungen) oder 284,4 eV der graphitischen C 1s Komponente referenziert, kontrolliert durch die bekannten Bindungsenergielagen der Photoelektronenpeaks von Kupfer, Silber und Gold. Die Datenaufzeichnung und Datenverarbeitung wurde mithilfe der Thermo Advantage Software durchgeführt.^[103] Um Atmosphärenkontakt während der Probenhandhabung auszuschließen erfolgte der Probentransport über doppelte verschweißte Proben in einer polymerbeschichteten Aluminiumverbundfolie (Leckrate 0,006 Ls⁻¹m⁻²) oder mithilfe eines speziell entwickelten Transportgefäßes aus Edelstahl mit Vakuumschieber- und Flanschtechnik. Die Probenmontage erfolgte in einer direkt mit dem Spektrometer verbundenen Handschuhbox (Glove Box Technology, St. Ives, UK, Taupunkt $\leq$ -80 °C).

4.2 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie

Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) wurden an einem TOF-SIMS⁵ (ION-TOF GmbH, Münster, Deutschland), ausgestattet mit einer Bismut-Cluster Flüssigmetallprimärionenquelle und einem nichtlinearen Flugzeitanalysator (Reflektronenaufbau), durchgeführt, vgl. Kapitel 4.2.2. Die Bismutquelle wurde im „bunched“ Modus betrieben und liefert bei einer Beschleunigungsspannung von 25 keV einen 0,7 ns (Bi_1^+) oder 1,0 ns (Bi_3^+) gepulsten Primärionenstrahl. Der Flugzeitanalysator liefert bei einer Zykluszeit von 100 μs ein Massenspektrum im Bereich von 0-800 m/z. Der Primärionenstrahl wurde dabei über ein Gesichtsfeld von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ bei einer Auflösung von 128×128 Pixel gerastert. Die erzielbare laterale Auflösung liegt dabei in einem Bereich von 4 μm . Für Sputtertiefenprofile wurde ein 500 eV Cs^+ Ionenstrahl bei einer Rasterfläche von $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ verwendet. Der Messbereich für Sputtertiefenprofile mit einem Gesichtsfeld von $128 \times 128 \mu\text{m}^2$ wurde dabei in das Zentrum der Rasterfläche platziert. Für Oberflächenspektren wurden die Einstellungen so gewählt, dass die Primärionendosis das statische Limit von 1×10^{-12} Primärionen/ cm^2 nicht überschreitet. Für jede Probe wurden jeweils Spektren in positiver und negativer Polarität an mindestens zwei unterschiedlichen Messpositionen aufgezeichnet. Die Massenskala bei Spektren mit negativer Polarität wurde auf Li^- , C^- , C_2^- , C_3^- , OH^- kalibriert. Spektren mit positiver Polarität wurden anhand $^6\text{Li}^+$, Li_2^+ , C^+ , C_2H_3^+ , Li_3F_2^+ , kalibriert. Bei Sputtertiefenprofilen wurde zusätzlich eine Auswahl an MCs^+ -Clustern (z.B.: Cs_2^+ , Cs_2F^+ , CsLi^+) zur Kalibrierung der Massenskala verwendet. Die Aufladungskompensation wurde nicht verwendet. Der Arbeitsdruck in der Analysenkammer befand sich für alle Messungen im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-9} mbar. Die Probenmontage erfolgte unter Argon-Schutzgasatmosphäre innerhalb der Glovebox. Der Probentransfer in die Schleuse des Spektrometers erfolgt mithilfe eines Spezialtransfergefäßes (Zubehörteil, ION-TOF GmbH, Münster). Die gemessenen Proben standen deshalb zu keiner Zeit im Atmosphärenkontakt.

4.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mithilfe eines Zeiss Merlin (Carl Zeiss SMT AG, Oberkochen) Rasterelektronenmikroskops, ausgestattet mit einer Schottky Feldemissionsquelle (Beschleunigungsspannung 0,02-30 kV) durchgeführt. Für energiedispersive Röntgenmikroanalysen (EDS) wurde ein Bruker Quantax 400 mit einem Silizium-Driftkammerdetektor X-Flash 6/60 verwendet.

4.4 Oberflächenprofilometrie

Zur Bestimmung der Sputterkrater-Tiefen sowohl bei XPS als auch ToF-SIMS Sputtertiefenprofilen wurde ein Dektak XT Profilometer (Fa. Bruker, Berlin) verwendet. Die Messgenauigkeit beträgt 0,5%. Für die Messung wurde eine Spitze mit 12,5 μm Durchmesser verwendet. Der Auflagedruck der Spitze betrug 3 mg.

4.5 Materialien

4.5.1 Graphit

Als Ausgangsmaterial wurde einseitig auf Kupferfolie beschichteter Graphit verwendet (MTI, China/USA). Die Schichten bestehen zu 95% aus Aktivmaterial. Als Bindermaterial ist ein Gemisch aus Carboxymethylcellulose und Styrolbutadienpolymer verwendet worden (~3%). Die restlichen Bestandteile sind Leitruss und vom Hersteller nicht näher spezifizierten Kohlenstoffadditive. Die ursprüngliche Graphit-Schichtdicke betrug ca. 110 µm auf 10 µm dicker Kupferfolie als Stromableiter. Das Ausgangsmaterial wurde für eine verbesserte Handhabung mithilfe eines Kalenders von 120 µm Gesamtschichtdicke auf eine Schichtdicke von ca. 95 µm komprimiert.

4.5.2 SnO₂ Elektroden

Für die Synthese der SnO₂ Elektroden wurde der Karlsruher-Mikrowellen-Plasmaprozess (KMPP) verwendet.^[104-106] Anstatt der konventionellen Pastenverarbeitung für die Herstellung von Elektrodenschichten wird beim KMPP das nanopartikuläre SnO₂ Aktivmaterial direkt auf das als Ableiter verwendete Nickel-Substrat beschichtet. Der Prozess stellt eine Gasphasenreaktion zur Herstellung von Nanopartikeln dar. Als organometallische Präkursorverbindung für SnO₂ Nanopartikel wurde wasserfreies Tetraäthylzinn (ABCR, Karlsruhe, Germany) mit einer Zuführungsrate von 5 ml/h verwendet. Das Reaktionsgas war eine Mischung aus 80 vol% Argon und 20 vol% Sauerstoff mit einer Gasflussrate von 5 ml/min. Die Leistung der Mikrowelle wurde auf 600 W gesetzt. Die Syntheseparameter wurden so gewählt, dass eine ca. 2 µm dicke Aktivmaterialschicht entstand. Die durchschnittliche Masse an Aktivmaterial betrug 1 mg (+/- 0,1 mg) pro Rundelektrodenscheibe mit einem Durchmesser von 12 mm. Mit dieser speziellen Synthesetechnik ist es somit möglich, in-situ mit Kohlenwasserstoffen (C_xH_y) beschichtete SnO₂ Nanopartikel zu synthetisieren. Diese Kohlenwasserstoff-Beschichtung resultiert aus den zersetzten organometallischen Präkursoren, die auf der Nanopartikeloberfläche adsorbiert werden und somit gleichzeitig für die notwendige Leitfähigkeit der Elektrode sorgen. Die nanopartikuläre SnO₂ Aktivmaterialschicht wurde in-situ als poröse Schicht auf 300°C vorgeheizte Nickelsubstrate abgeschieden. Die finalen Elektrodenschichten wurden für 2h bei 140°C im Vakuumofen getrocknet. Die Berechnung der C-Raten erfolgte anhand der ermittelten Aktivmassen bei der Synthese der Elektroden und der theoretischen spezifischen Kapazität von 782 mAh/g für SnO₂. Die Präparations- und Messbedingungen sind jeweils identisch mit den Parametern der charakterisierten Graphitproben. Die SnO₂-Elektroden wurden im „geladenen“ Zustand entnommen.

4.5.3 Chemikalien

Dimethylcarbonat (99%, wasserfrei, Sigma Aldrich), Propylencarbonat (wasserfrei, 99%, Sigma Aldrich), Ethylencarbonat (wasserfrei, 99%, Sigma Aldrich),

Lithiumhexafluorophosphat in EC:DMC (50:50) (battery grade, <15 ppm H₂O, Sigma Aldrich), Lithium-Bis(trifluoromethansulfonyl)imid (LiTFSI, 99,5%, trace metal basis, Sigma Aldrich), Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆, battery grade, 99,99%, Sigma Aldrich), 1-Fluoroethylencarbonat (FEC, 99%, Sigma Aldrich), Vinylencarbonat (99%, battery grade, 80 ppm BHT stabilisiert, Sigma Aldrich, wurde über Al₂O₃ vor der Anwendung aktiviert), Lithiumfolie (Alfa Aesar, 0,75 mm dick), Whatmanfilter-QMA, Celgard-2325 (dreilagige Polymerfolie mit PP-PE-PP).

4.6 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden

Für das galvanostatische Laden/Entladen wurde entweder ein VMP Potentiostat/Galvanostat (Biologic Technologies, Frankreich) oder ein Lithiumionen Batteriezyklierer (Lithium-Cell-Cycler, LiccY, KIT, IPE) verwendet. Zykelvoltammetrie wurde an einem Zahner XPOT Potentiostat (Software: 117 PP Series, Potentiostat XPot Zahner-Elektrik 6.4) oder einem VMP Potentiostat (Biologic Technologies) durchgeführt. Die jeweiligen Zyklierbedingungen und Parameter der Messungen sind direkt bei den entsprechenden Ergebnisteilen aufgeführt.

4.7 Zellaufbau

Zur Identifikation relevanter Prozesse zur Bildung und Zusammensetzung der SEI in verschiedenen Alterungszuständen wurden in der vorliegenden Arbeit im Labormaßstab Swagelok-Zellen verwandt. Der Aufbau dieser Swagelok-Zellen ist in Abbildung 20 gezeigt.

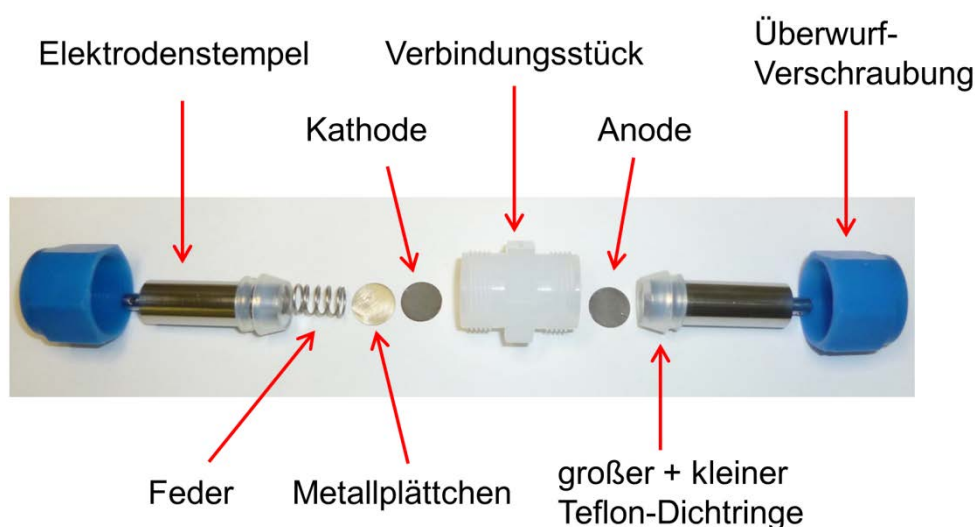


Abbildung 20: Aufbau einer Swagelok-Zelle als Explosionsdarstellung.

Diese Swagelok-Zellen bestehen aus einem zentralen Gehäuse aus gegenüber Chemikalien inertem Teflon. Als Elektroden werden kreisförmige Scheiben mit einem Durchmesser von 12 mm verwendet. Der Stapel aus Kathode, Separator und Anode befindet sich im Inneren der Schraubverbindung. Für die Stromzufuhr werden

4. Experimentelles

Elektrodenstempel aus Edelstahl verwendet. Über Teflon-Dichtringe wird das Gehäuse durch Anpressen mithilfe einer Überwurfmutter gegen Leckagen abgedichtet. Eine Feder zwischen Kathode und Elektrodenstempel sorgt für eine gute Kontaktierung der Komponenten. Die Montage und Demontage der Swagelok-Zellen erfolgt aufgrund der hohen Sensitivität der eingesetzten Materialien gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchte in einer mit Argon gefüllten Glovebox (MBraun, <0,1 ppm H₂O, <0,1 ppm O₂). Die Empfindlichkeit liegt dabei hauptsächlich beim Elektrolyten, der ungeschützt unerwünschte Zersetzungsreaktionen zeigt.

5. Ergebnisse

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse zur Methodenadaption für die Probencharakterisierung mittels XPS und ToF-SIMS vorgestellt. Dabei werden die Parameter Röntgensensitivität und Ionenanregung als potentielle methodeninduzierten Schädigungsursache untersucht sowie die Elektrodenbeschaffenheit und Effekte beim Materialabtrag eingehend auf ihre Auswirkung überprüft. Zudem wird die Entwicklung des notwendigen Reinigungsregimes für die Probencharakterisierung mittels XPS und ToF-SIMS vorgestellt. Darauf aufbauend folgen zunächst die Ergebnisse zur Charakterisierung der SEI-Schicht von Graphitoberflächen bei der Verwendung des Standardelektrolyten LP30 unter Variation verschiedener signifikanter Parameter wie z.B. Zyklenanzahl oder Zykliertemperatur. Im Vergleich zu diesem Elektrolytsystem wird der Einfluss unterschiedlicher Elektrolytzusammensetzungen auf die chemische Zusammensetzung der SEI-Schicht diskutiert. Ergänzend dazu folgen die Ergebnisse zur SEI-Charakterisierung unter Verwendung von nanopartikulärem SnO_2 als geplantem Anodenmaterial.

5.1 Methodenadaption und -Entwicklung

Dieses Kapitel umfasst alle notwendigen Vorbehandlungsschritte für eine erfolgreiche Charakterisierung von Elektrodenmaterialien aus LIB mittels oberflächenanalytischer Methoden. Diese Vorarbeiten wurden exemplarisch an Graphitanoden durchgeführt und die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Elektrodenmaterialien belegt. Die untersuchten Parameter lassen sich dabei in die Kategorien Elektrodenbeschaffenheit, Probenvorbereitung und methodeninduzierte Effekte einteilen. Im Einzelnen sind folgende Parameter untersucht worden: Zyklierbedingungen, Spülregime für zyklisierte Proben, Probentransfer, Messbedingungen für die Oberflächenanalytik und Berücksichtigung methodeninduzierter Schädigung.

Zur Untersuchung der SEI-Bildungs- und Elektrolytzersetzungs Vorgänge in einer LIB wird in dieser Arbeit ein bottom-up Ansatz verfolgt. Dazu werden aus „frischen“ Materialien Swagelok-Zellen aufgebaut und gezielt unter bestimmten elektrochemischen Bedingungen belastet, vgl. Kap. 4.6. Anschließend erfolgt die oberflächenanalytische Charakterisierung des vorliegenden Zustands, der Rückschlüsse auf die abgelaufenen Prozesse innerhalb einer LIB zulässt.

5.1.1 Auswahl und Bearbeitung Material

Wichtige Voraussetzungen für das Elektrodenmaterial ist eine hohe Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Zusammensetzung, Menge an Aktivmaterial pro cm^2 , Schichtdicke und Porosität. Für Graphit wurden deshalb kommerziell erhältliche Aktivmaterialschichten auf Kupferableiterelektroden verwendet. Die Primärpartikelgröße liegt basierend auf REM-Charakterisierungen im Bereich von ca. 10-15 μm (siehe Abbildung 21).

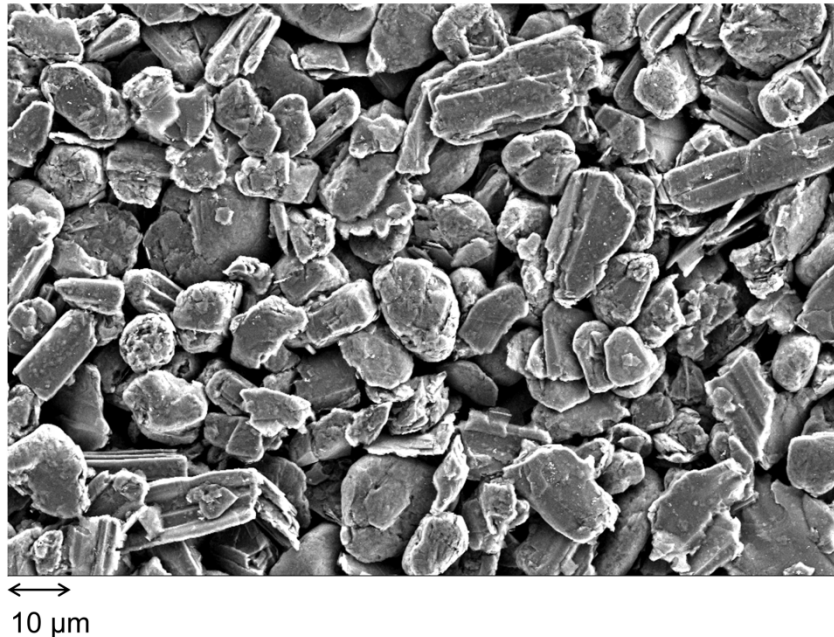


Abbildung 21: REM-Aufnahme einer Standard-Graphitelektrodenoberfläche.

Die verwendeten Graphitschichten enthalten zusätzlich etwa 3% Bindermaterial bestehend aus einer Mischung von Styrolbutadien und Carboxymethylcellulose (CMC). Dieses Bindermaterial wurde gewählt, da das in LIB standardmäßig eingesetzte Polyvinylidenfluorid (PVDF) im XP-Spektrum durch ein deutliches Signal im Bindungsenergiebereich von 290 bis 292 eV Peaks von Carbonatkomponenten überlagern kann. Aufgrund der Hydrophilie von CMC werden die Schichten im Gegensatz zu PVDF gebinderten Graphitschichten vor dem Einsatz bei 80°C für 12h getrocknet. Höhere Temperaturen könne aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes der Bindermaterialien nicht angewandt werden, da dies die Porosität der Elektrode erniedrigen würde. Im Anlieferungszustand ist das von MTI gelieferte Elektrodenmaterial allerdings aufgrund der schlechten Haftung an das Kupfer-Stromableitermaterial nicht direkt einsetzbar. Die Schichten wurden deshalb mit einem Kalandernachbearbeitet.

Als Separatoren werden in der Grundlagenforschung in der Regel Whatmanfilter aus gewebten SiO_2 -Fasern verwendet. Zwar zeigen diese geringfügig schlechtere Eigenschaften für die elektrochemische Zell-Leistungsfähigkeit, weshalb sie industriell nicht relevant sind, jedoch ist die Handhabung für Swagelok-Zellen, insbesondere die schnelle Befüllung der Zelle sowie Benetzung der Elektroden mit

5. Ergebnisse

Elektrolyt, vereinfacht gegenüber der Verwendung von industriell eingesetzten Polymerfolienseparatoren. Allerdings lassen sich Whatman-Separatoren nicht rückstandsfrei entfernen und beeinflussen deshalb die SEI-Charakterisierung. Die Belegung der Oberfläche mit SiO_2 -Separatorfasern lässt sich selbst an gering kontaminierten Oberflächen eindeutig durch REM-Aufnahmen und zusätzlichen EDX-Messungen eindeutig zeigen (Abbildung 22, links).

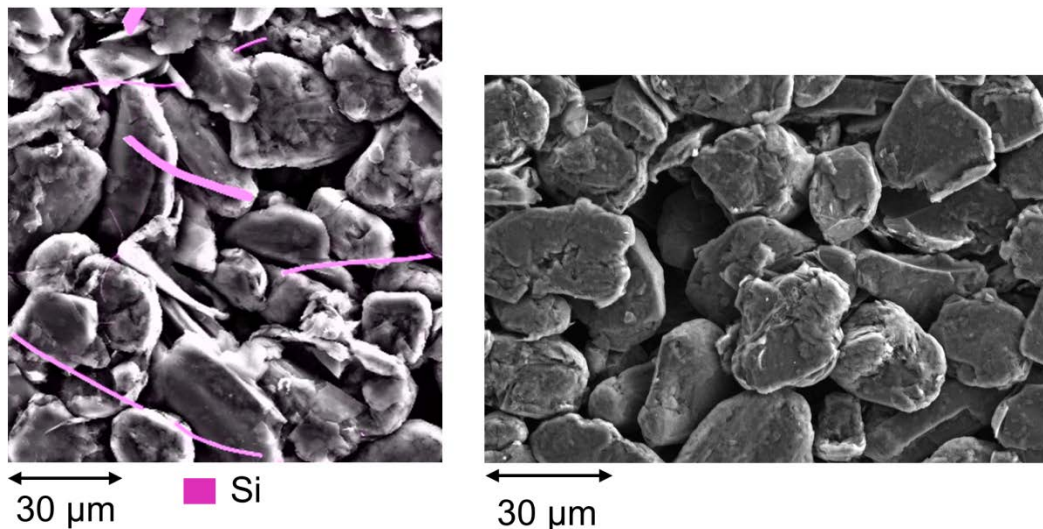


Abbildung 22: Überlagerung von REM-und EDX Analysen einer zyklisierten Graphitprobe bei der Verwendung von QMA-Whatmanfilter als Separator (links) und einer zyklisierten Graphitprobe bei zusätzlicher Verwendung eines Cellgard-Separators auf der Graphitoberfläche (rechts).

Oberflächenanalytische Charakterisierungen werden durch Separatorreste besonders erschwert, da sich hier besonders Leitsalzreste ablagern, die nur schwer zu entfernen sind. Dies wird verstärkt bei den nanopartikulären SnO_2 -Anoden beobachtet, bei denen dadurch eine zuverlässige SEI-Charakterisierung unmöglich ist. Aus diesem Grund wurde ein Separatorsystem gesucht, dass sich zerstörungs- und rückstandsfrei von den Elektrodenoberflächen ablösen lässt (Abbildung 22, rechts). Die Kombination aus Cellgard und Whatman-QMA hat sich als ideales Separatorsystem ergeben, wobei der Cellgard-Separator direkt auf der zu charakterisierenden Oberflächen positioniert wurde. Um die homogene Benetzung seiner Porenstruktur zu gewährleisten, wurde der Cellgard-Separator zuvor für mindestens 24h im jeweiligen Elektrolyten konditioniert. Der über dem Cellgard-Separator angebrachte Whatman-Separator sichert dann die schnelle Befüllung der Zelle sowie der Benetzung der übrigen Zellmaterialien mit dem jeweiligen Elektrolyten. Darüber hinaus dient der Whatman-Separator als Elektrolytreservoir, um ein vorzeitiges Trocknen der Zelle durch Elektrolytzersetzung während des Zyklierens zu verhindern.

5.1.2 Probenpräparation

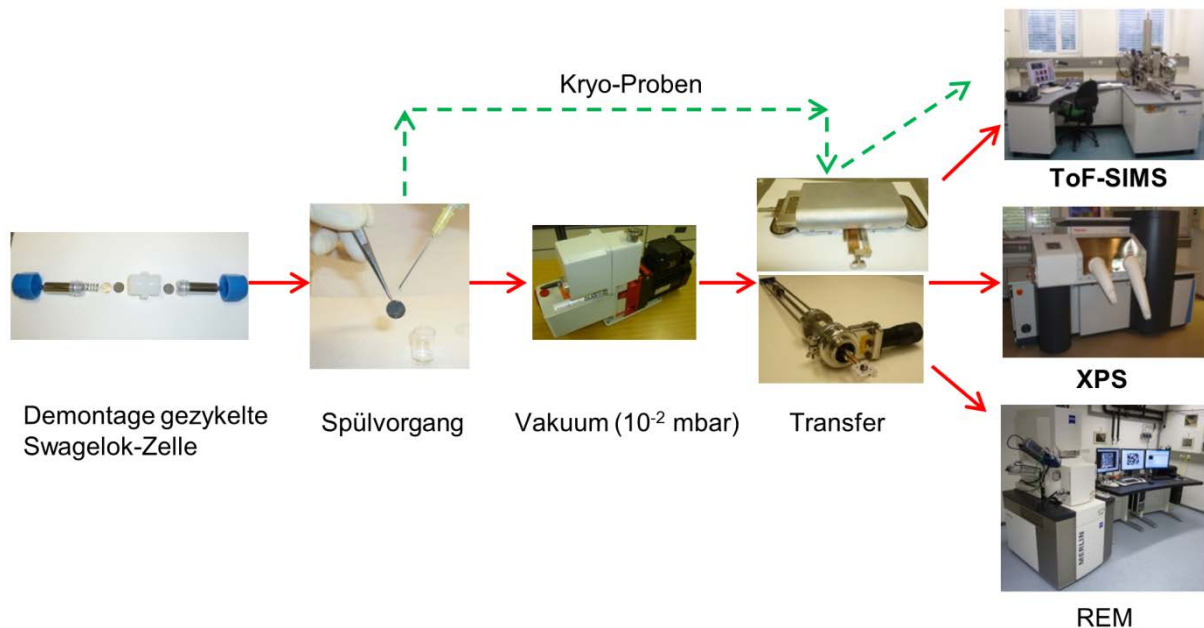


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur reproduzierbaren Probenpräparationskette für oberflächenanalytische Charakterisierungen.

Die Probenpräparation umfasst die komplette Nachbearbeitungskette (Abbildung 23) der aus den Swagelok-Zellen ausgebauten Elektrodenproben bis zum messbereiten Zustand im Spektrometer. Der entscheidende Schritt ist hierbei die Entwicklung eines Reinigungsregimes, um einerseits störende Elektrolytreste zu entfernen, andererseits aber die mechanisch und gegenüber Lösungsmitteln empfindliche SEI nicht im Vorfeld zu beschädigen. In der Literatur finden sich dazu bereits verschiedene Vorgehensweisen mit unterschiedlichsten Lösungsmitteln. Zumeist sind die Methoden nur äußerst unpräzise in ihrer Durchführung beschrieben und weichen bei den eingesetzten Lösungsmitteln stark voneinander ab.^[107-112] Die grundlegenden Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben als entscheidende Parameter die Art des Lösungsmittels und die Dauer des Spülvorgangs ergeben. Polare Lösungsmittel zeigen zwar eine bessere Löslichkeit gegenüber den Leitsalzresten, jedoch besteht die Gefahr auch Bestandteile der SEI abzulösen. Deshalb wurde primär der Fokus auf Dimethylcarbonat (DMC) als Lösungsmittel gelegt, das als Elektrolytbestandteil keine zusätzlichen Komponenten durch den Spülvorgang in das System einbringt. Darüber hinaus ist DMC leicht flüchtig, weshalb nicht die Gefahr von verbleibenden Lösungsmittelresten auf der Oberfläche besteht. In einer Testreihe wurden insgesamt fünf eigene Spülvarianten jeweils an zyklisierten Graphitproben sowie an Blindproben ohne elektrochemische Belastung getestet. Anschließend wurden die Proben mit XPS auf Leitsalzurückstände untersucht. Alle Spülmethode haben das Eintauchen der Probe in ein Lösungsmittel gemeinsam. Folgende Spülmethode wurden untersucht:

1. Unbehandelte Probe ohne Spülvorgang als Referenz
2. Eintauchen der Probe für 5 min in DMC

3. Eintauchen der Probe für 5 min in DMC+PC(10 vol.%)
4. Eintauchen der Probe für 5 min in DMC+PC (10 vol%) + abwaschen mit DMC
5. Eintauchen der Probe für 5 min in PC + abwaschen mit DMC

Die unbehandelte Probe dient als Referenz für die Effektivität der getesteten Spülmethoden. Mit der Spülmethode Nr. 2 wird die Auswirkung auf die Probe des reinen Lösungsmittels getestet. Bei den Methoden Nr. 3 und 4 soll der Einfluss eines leicht polaren Lösungsmittels untersucht werden. In Methode Nr. 4 wird die Probe nach der Eintauchphase mit ca. 1 ml DMC aus einer Spritze zusätzlich abgespült. Hierbei kann der Einfluss von zusätzlicher Konvektion überprüft werden. In der Spülvariante Nr. 5 wurde die Probe in PC als alleinigem Lösungsmittel eingetaucht und anschließend mit DMC abgespült. Dadurch können zusammen mit der Methode Nr. 4, Unterschiede bei einer deutlich gesteigerten Polarität des Lösungsmittels ausgemacht werden. Als Elektrolyt für die Testreihe wurde jeweils eine Mischung (1:1, vol.%) aus Dimethylcarbonat und Ethylencarbonat eingesetzt. Als Leitsalz wurde Lithium-Bis(trifluoromethan-sulfonyl)imid (LiTFSI, (1 mol/L)) verwendet, da dieses Leitsalz charakteristische Schwefelatome besitzt, die mittels XPS leicht identifiziert werden können. Somit gelingt eine direkte Zuordnung von Leitsalzrückständen auf der Oberfläche der Elektrode, da dieses Leitsalz aufgrund der hohen Zersetzungstabilität kein Bestandteil der gebildeten SEI ist. Auf diese Weise kann allein auf der Basis der Leitsalzrückstände die Effizienz der einzelnen Spülmethoden bestimmt werden. Dies ist in Abbildung 24 für Blindproben und zyklisierte Proben gegenübergestellt.

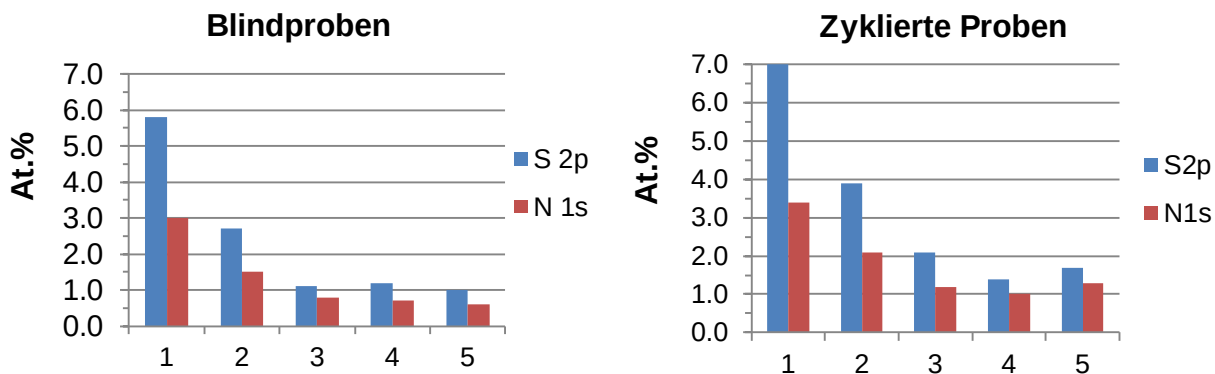


Abbildung 24: Vergleich der Spüleffizienz an Blindproben (links) und für 3xC20 zyklisierten Proben (rechts). Angegeben sind jeweils die Atomkonzentrationen für die relevanten Leitsalz-Heteroatome Schwefel und Stickstoff, basierend auf XPS-Daten.

Wie zu erwarten, zeigt die unbehandelte Probe aus Methode Nr. 1 mit deutlichem Abstand die meisten Leitsalzrückstände auf der Oberfläche des Graphits. Ein Vergleich der Blindproben von Spülmethoden Nr. 2 und 3 zeigt für Methode Nr. 3 nochmals einen deutlich verringerten Leitsalzgehalt auf der Graphitoberfläche. Der gleiche Trend wird auch bei den zyklisierten Proben beobachtet und unterstreicht die Notwendigkeit der effizienten Reinigung für oberflächenanalytische

5. Ergebnisse

Charakterisierungen. Wird wie in Methode Nr. 3 zusätzlich ein polares Lösungsmittel gewählt, so ist durch die hiermit verbesserte Löslichkeit des Leitsalzes ein zusätzlicher Reinigungseffekt zu beobachten, der noch durch zusätzliche Konvektion mittels abspritzen mit DMC (Nr. 4) unterstützt wird. Aufgrund des bereits niedrigen Leitsalzgehaltes bei den Blindproben ist dieser Trend jedoch nur deutlich bei den zyklisierten Proben zu erkennen. Die Lösungsmittelpolarität ist aber ein kritischer Parameter, da aufgrund der Löslichkeit von SEI-Bestandteilen in hochpolaren Lösungsmitteln mit einer Zerstörung der SEI zu rechnen ist. Dies ist für LP30 basierte Elektrolyten an zyklisierten Graphitproben mittels XPS nachgewiesen worden und in Abbildung 25 durch den Vergleich der entsprechenden C 1s und F 1s Spektren für die Spülmethode 4 und 5 gezeigt.

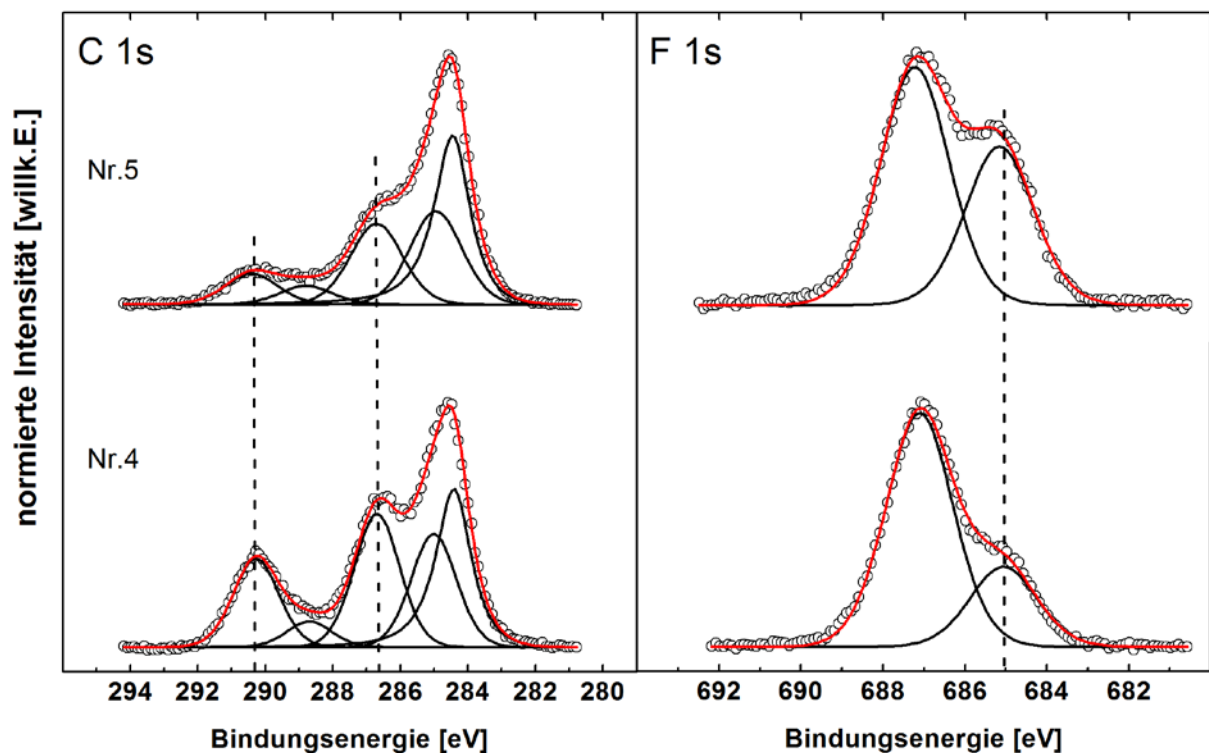


Abbildung 25: Vergleich der C 1s (links) und F 1s (rechts) Spektren gespülter Graphitanoden (LP30 als Elektrolyt verwendet). Spülmethode 5 (oben) und Nr.4 (unten).

Das C 1s Spektrum der Probe aus Methode Nr.5 zeigt die deutlichsten Unterschiede im Bereich von 286,8 eV und 290,2 eV. Auch das Fluorspektrum zeigt ein verändertes Verhältnis zwischen den beiden Komponenten bei 685,1 eV und 687,4 eV an. PC kann demnach in nennenswerten Anteilen vorliegende SEI-Bestandteile ablösen. Bei LiTFSI basierten Elektrolyten ist dieser Effekt möglicherweise durch eine andere Konstitution der SEI weniger ausgeprägt. Bestätigt wird dieser Befund durch zykovoltammetrische Messungen (cyclic voltammetry, CV) jeweils vor und nach dem Spülprozess. In Abbildung 26 sind für die Spülmethode 4 und 5 die CV-Diagramme des ersten Zyklus gezeigt.

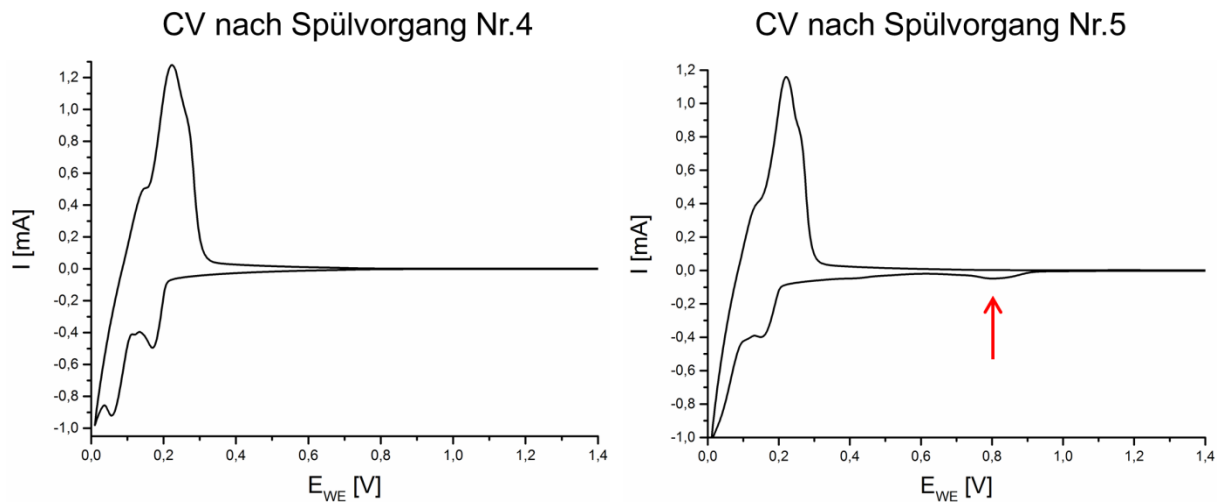


Abbildung 26: CV-Diagramme nach den Spülprozeduren 4 und 5.

Während der Formierung im ersten Zyklus ist aufgrund des Zersetzungspotentials der Lösungsmittel ein Peak bei einer Spannung von ca. 0,8 V zu erwarten^[67], der eindeutig der Bildung der SEI-Schicht zugeordnet werden kann. Bleibt eine bereits gebildete SEI nach dem Spülvorgang intakt, so darf dieser Peak nicht mehr auftreten. Dies ist für Methode Nr. 4 nachgewiesen und in Konsequenz liegt damit ein geeignetes Reinigungsverfahren vor. Im Gegensatz dazu, wird nach der Behandlung mit Verfahren Nr. 5 erneut der Peak bei 0,8 V beobachtet und somit erneut SEI aufgebaut. Offensichtlich werden bei Verfahren Nr. 5 teilweise SEI-Bestandteile durch das Spülen abgelöst und somit frische reaktive Bereiche der Graphitoberfläche freigelegt. Untersuchungen zu unterschiedlichen Expositionsdauern führten zu keiner weiteren Verbesserung, so dass im Ergebnis das derzeitige Verfahren Nr. 4 die beste Variante ist und im Folgenden grundsätzlich angewendet wird.

5.1.3 Optimierung messtechnischer Parameter

Das Ziel einer Messung ist es, möglichst ungestörte Informationen von der Probe zu erhalten. Daher müssen methodeninduzierte Artefakte vermieden oder aber auf ein Minimum reduziert werden. Bei den beiden verwendeten XPS- und ToF-SIMS Spektrometern gibt es dabei unterschiedliche Parameter zu beachten, wie beispielsweise den einzustellenden Messbereich, die Messzeit (definiert durch Aufnahmemodus) oder auch das Verhalten der Materialien bei Ionenbeschuss. Um die Einflüsse dieser einzelnen Parameter zu untersuchen, wurden umfangreiche Testserien durchgeführt, die im Folgenden für die jeweilige Methode diskutiert werden.

Die Abbildung 27 zeigt schematisch den Aufbau einer Graphitanode nach der Formierung der SEI. Die Dimensionen und Verhältnisse der einzelnen Bestandteile der Anode sind zur besseren Visualisierung auf eine zweidimensionale Darstellung reduziert worden und entsprechen deshalb nicht den realen Gegebenheiten. Die Graphit-Primärpartikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von ca. 10 μm sind in einer Matrix aus Binder und verschiedenen Leitfähigkeitsadditiven wie Ruß oder

5. Ergebnisse

Kohle eingebettet. Der Elektrolyt benetzt die komplette Anode und dringt über deren Porenstruktur auch in tiefere Schichten ein. Während des Ladevorgangs in einer Vollzelle (Entladevorgang in einer Halbzelle vs. Lithium) bildet sich eine SEI-Schicht auf der Oberfläche des Graphits aus. In erster Näherung kann dies somit als eine Ansammlung von „Kern/Schale“-Partikeln in einer Bindermatrix angesehen werden.

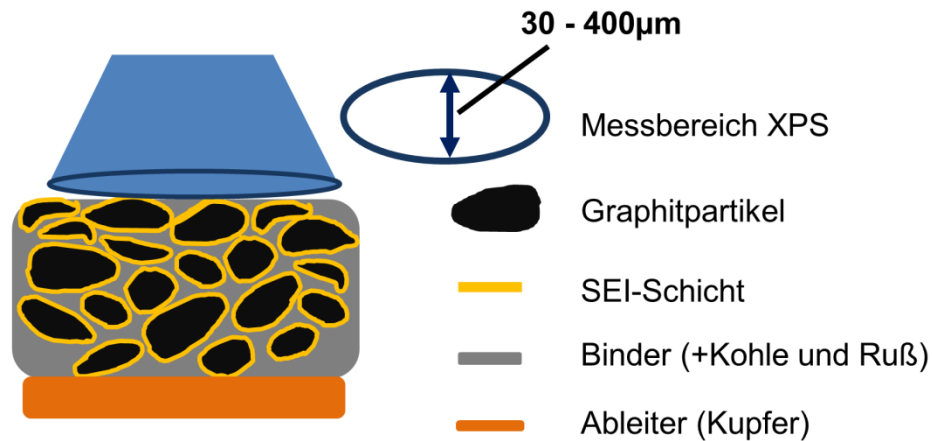


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Graphitanode (übersichtshalber entsprechen die abgebildeten Dimensionen und Verhältnisse der einzelnen Bestandteile nicht den realen Gegebenheiten).

Das verwendete K-Alpha XP-Spektrometer hat eine laterale Ortsauflösung zwischen ca. 30-400 µm. Damit ist es nicht möglich, einzelne Graphitprimärpartikel separat zu analysieren, sondern nur gemittelte Informationen über mehrere Graphitpartikel zu erhalten, so dass aus Intensitätsgründen jeweils mit dem größten Anregungsfleck gemessen wurde. Die geringen Anteile des Bindermaterials oder andere Bestandteile der Elektrode wie Leitruß spielen bei der Charakterisierung nur eine untergeordnete Rolle. Bei der vorliegenden Probengeometrie werden erst dann ungestörte Informationen über die chemische Zusammensetzung der SEI-Schicht erhalten, wenn diese dicker als die durchschnittliche Informationstiefe von XPS (5-8 nm) ist. Sobald Graphitanteile in den Spektren zu beobachten sind, ist von einer SEI-Schicht > 8 nm auszugehen.

Die Homogenität einer Probe ist bezogen auf die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse eine wichtige Fragestellung. Zur Prüfung der Homogenität von Proben innerhalb des Messbereichs, wurden Messungen über einen größeren Bereich durchgeführt. Der erfasste Messbereich ist in Abbildung 28 dargestellt.

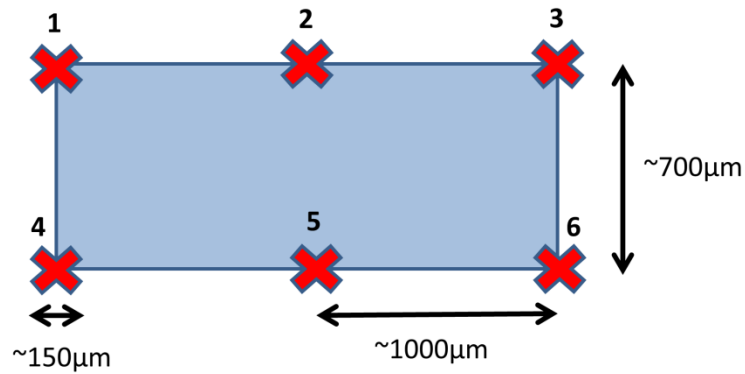


Abbildung 28: Schematische Darstellung des erfassten Probenbereichs zur Überprüfung der Probenhomogenität gegenüber XPS-Messungen.

Mit einem verkleinerten Messbereich von 150 µm wurde dabei die Ortsauflösung im Hinblick auf mögliche Inhomogenitäten vergrößert. Die erhaltenen C 1s Spektren an den verschiedenen Messpunkten sind in Abbildung 29 dargestellt.

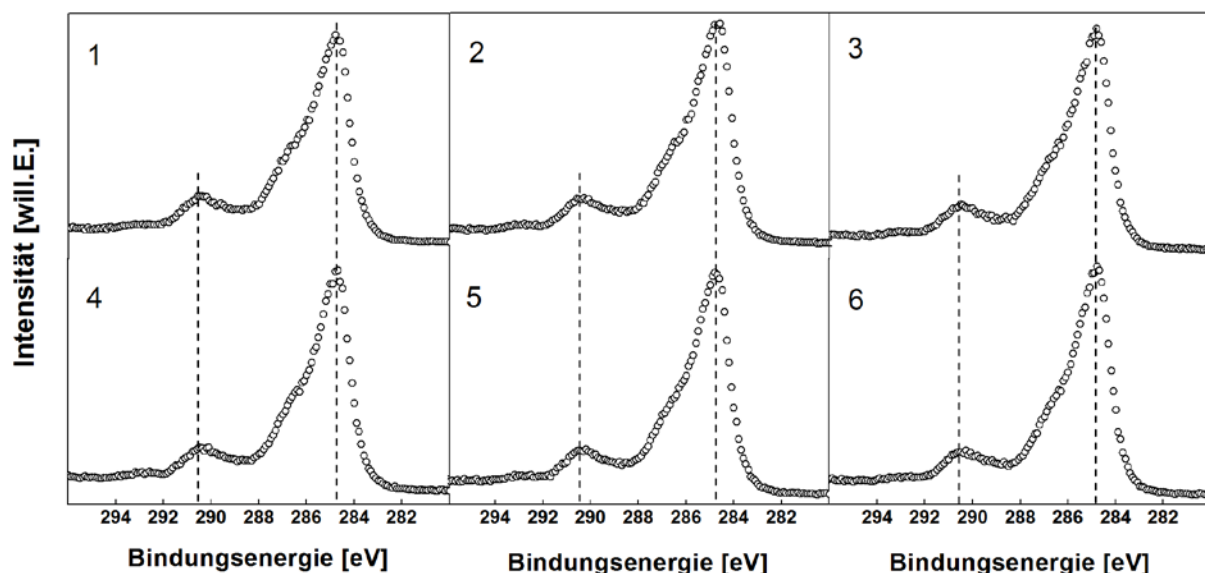


Abbildung 29: C 1s Spektren einer XPS Area-Messung an 6 verschiedenen Positionen einer zyklisierten Graphitprobe.

Um die Probe nicht übermäßig mit Röntgenstrahlung zu belasten wurde die Messzeit gegenüber Standardmessungen verkürzt, so dass die Spektren ein geringfügig schlechteres Signal- zu Rauschverhältnis zeigen. Die Übereinstimmungen der überlagerten C 1s Spektren zeigen, dass zwischen allen sechs Messpunkten keine Unterschiede festzustellen sind. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die entnommenen Swagelok-Proben über den gesamten Probenbereich eine ausreichende Homogenität in der chemischen Zusammensetzung und Probenbeschaffenheit (SEI-Zusammensetzung, Leitfähigkeit, Topographie, etc.) für XPS-Messungen aufweisen. Um eine hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu erreichen, wurden für jedes Probensystem mindestens zwei unterschiedliche Proben unabhängig voneinander gemessen und auf einer Probe mindestens an zwei unterschiedlichen Messpunkten Spektren aufgenommen.

Die ToF-SIMS Messungen wurden über ein quadratisches Gesichtsfeld von 500x500 µm aufgenommen. Dabei erreicht das ToF-SIMS⁵ Spektrometer eine

theoretische Auflösungsgrenze von ca. 100 nm. Zur Identifikation der Sekundärionen der SEI und für Spektren mit einem gutem Signal- zu Rauschverhältnis bei hoher Massenauflösung, wurde im HC-bunched Modus gemessen. Die laterale Auflösung reduziert sich dabei auf ca. 4 μm , was jedoch für die vorliegende Fragestellung völlig ausreichend ist. Der Fokus auf einzelne Primärpartikel ist über die optischen Kamerasysteme und den topographisch beeinflussten Sekundärionenbilder ohnehin nicht möglich.

Zum Erlangen von Informationen aus tieferen Schichten verwenden beide Spektrometer eine separate Ionenquelle, die über Ionenstrahlätzen sukzessiv Material von der Oberfläche abträgt. Der Konzentrationsverlauf einer bestimmten Spezies oder Elements kann dann über ein Tiefenprofil verfolgt werden. Bei der Interpretation von Tiefenprofilen ist es wichtig im Vorfeld die veränderten Gegebenheiten in die Diskussionen miteinzubeziehen. Eine schematische Darstellung nach einem Sputtervorgang durch eine Ionenstrahlätzquelle und ein entsprechendes exemplarisches Tiefenprofil für den vorliegenden partikulären Schichtaufbau ist in Abbildung 30 gezeigt.

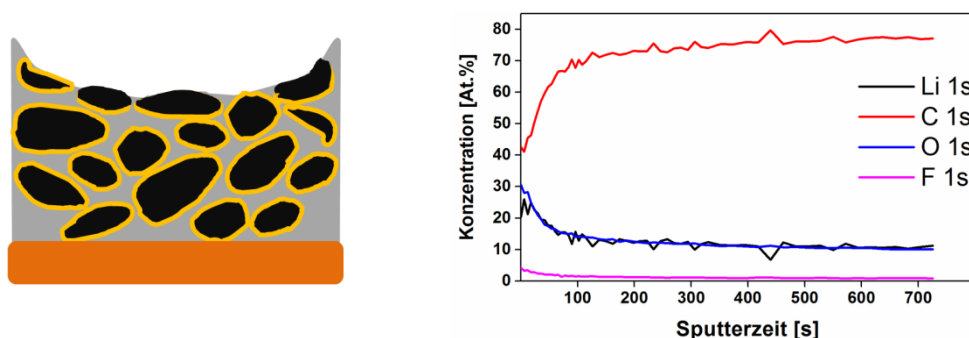


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Messbedingungen nach einem Sputtervorgang mit einer monoatomaren Ionenstrahlätzquelle (links) analog der Abbildung 28 und exemplarisches Tiefenprofil (rechts).

Im Anfangszustand ist in der Regel die gebildete SEI-Schicht ähnlich dick oder dicker als die Informationstiefe von XPS oder ToF-SIMS. Somit werden in der frühen Phase eines Sputterprozesses nur Bestandteile der SEI abgetragen. Dadurch sind zunächst Informationen zum obersten Schichtaufbau der SEI zugänglich. Nach einer längeren Sputterzeit verändert sich der Informationsgehalt der Probenoberfläche. Wie das Tiefenprofil in der Abbildung 30 exemplarisch zeigt, stellt sich ein Zustand für die messbare Probenoberfläche ein, bei dem vermehrt auch Informationen zu den Graphitpartikeln (bulk) erhalten werden. Dies zeigt das ansteigende Profil des Kohlenstoffs. Der Anteil an bulk-Informationen im Verhältnis zu Oberflächeninformationen verschiebt sich weiter mit zunehmender Sputterzeit. Dabei kommt es in tieferen Schichten immer wieder zu Freilegung neuer „unberührter“ SEI-Bereiche bei parallelem Vorliegen von freigesputterten Graphitbereichen. Dies lässt sich anhand des gezeigten Tiefenprofils sehr gut belegen. Die Kohlenstoff-Atomkonzentration erreicht nicht annähernd 100 At.%, wie es für ein reines Bulk-Material zu erwarten wäre. Auch in tieferen Schichten sind weiter SEI-Bestandteile zu identifizieren, da der Lithiumgehalt nur auf ca. 10 At.% abfällt. Es ist daher anzunehmen, dass sich ab

einem gewissen Zeitpunkt ein Gleichgewicht einstellt, wobei die bulk-Anteile gegenüber den SEI-Anteilen deutlich überwiegen.

Als einstellbare Parameter für die monoatomare Ionenquelle sind die Beschleunigungsenergie und das Sputterintervall zu wählen. Um den Aufbau und die Veränderung der SEI Schicht zu Beginn eines Tiefenprofils möglichst genau zu charakterisieren, wurde mit 500 eV als Beschleunigungsenergie bei geringem Strom eine relativ geringe Vorschubrate gewählt. Mit diesen geringen Vorschubraten kann die dünne SEI tiefenabhängig genauer charakterisiert werden und die sputterinduzierten Schädigungen sollten prinzipiell geringer ausfallen als dies bei höhere Beschleunigungsenergien der Fall wäre. Unterstützend dazu wurde in der Anfangsphase eine höhere Intervaldichte zwischen Mess- und Sputterzyklen gewählt, die zu längeren Sputterzeiten hin verringert wurde.

Der messtechnische Ablauf zur Erstellung von Tiefenprofilen mit dem eingesetzten ToF-SIMS Spektrometer ist prinzipiell vom Ablauf mit der XPS-Technik vergleichbar. Im gewählten Sputtermodus erfolgt der sich abwechselnde Sputter- und Messvorgang nur innerhalb einer deutlich kürzeren Zeitskala verglichen zu XPS, da die Messtechnik deutlich schneller ist. In Sonderfällen wurde der abwechselnde Zyklus zwischen Messung und Sputtern mit zwischengelagerten Intervallzeiten zur Ladungskompensation unterbrochen. In der vorhandenen Konfiguration des Spektrometers stehen drei mögliche Sputterquellen zur Verfügung. Der Großteil der Tiefenprofile wurde mit der Cäsiumquelle gesputtert. Dadurch kann über die Auswertung von MCs^+ -Sekundärionencluster (M=beliebiges Element) gleichzeitig eine bessere quantitative Vergleichbarkeit der Tiefenprofilverläufe erfolgen (siehe Grundlagen ToF-SIMS) und im Einzelfall die Ausbeute an bestimmten Sekundärionen erhöht werden. Mit 500 eV Beschleunigungsspannung wurde für die monoatomare Cäsiumquelle wie bei XPS eine niedrige Vorschubgeschwindigkeit gewählt.

In beiden Methoden wird zunächst für Tiefenprofilverläufe die Konzentration einer bestimmten Spezies oder eines Elements auf der Ordinate gegen die Sputterzeit als Abszisse aufgetragen. Um eine Abschätzung für die vorliegende Schichtdicke zu erhalten, wird eine Angabe zum erzeugten Tiefenvorschub der Sputterquellen benötigt. In der Literatur werden dazu häufig die Materialabtrageraten der Sputterquellen über Tiefenprofile an definierten Referenzverbindungen wie SiO_2 oder Ta_2O_5 bestimmt. Die gesputterten Krater werden dann mithilfe eines Profilometers oder Methoden wie der Rasterkraftmikroskopie vermessen und die erhaltene Tiefenangabe mit der gesamten Sputterzeit verrechnet. Die erhaltenen Werte für den Tiefenvorschub in Nanometer pro Sekunde können jedoch nur als eine grobe Näherung für ähnliche oxydische Probensysteme dienen. Die Sputtereigenschaften der vorhandenen Graphit- und nanopartikulären SnO_2 Elektroden-schichten weichen von diesen Materialsystemen teilweise um mehrere Größenordnung ab. Für diese Arbeit wurden deshalb vergleichend definierte Ta_2O_5 Schichten und über einen PVD Prozess hergestellte amorphe Kohlenstoffschichten (ca. 100 nm) mit beiden Spektrometern in verschiedenen Einstellungen gesputtert und über einen Profilometer die erzeugte Sputterkrater vermessen. Eine detaillierte Auflistung zu den

erhaltenen Vorschubraten findet sich im Anhang A2, Tabelle 31. Letztlich ist über diesen erzeugten Datensatz ein besserer Relativvergleich zwischen den Abtrageraten für die eingesetzten Materialien über die Sputterquellen der beiden Spektrometer möglich und eine Abschätzung von Schichtdicken der einzelnen Systemen ist deutlich verbessert sowie anwendungsorientierter gegenüber der bisherigen Vorgehensweisen.

XPS spezifische Einstellungen und Vorgehensweisen

Zur Aufnahme von XPS Spektren wurde der Einschleusvorgang und die Pumpzeiten unter Hochvakuum mit ca. 2 h kurz gehalten, um die Probe nicht durch überlange Pumpzeiten zusätzlich zu belasten. Der Enddruck in der Hauptkammer von ca. 10^{-9} mbar wird durch die vergleichsweise kurzen Abpumpzeiten jedoch nicht relevant beeinflusst. Für verlässliche XPS-Messungen müssen zunächst verschiedene mögliche methodeninduzierte Effekte wie die Röntgensensitivität oder das Verhalten bei der Verwendung der Ladungskompensation speziell für die vorliegenden Materialien untersucht werden. Ob die Proben während einer Messung durch die Röntgenstrahlung eine Schädigung erfahren, lässt sich zumeist über einen Vergleich der C 1s Spektren zu Beginn und am Ende einer Messung feststellen. Eine etwaige Röntgenschädigung kann dadurch zweifelsfrei erkannt werden. Exemplarisch ist dies für die C 1s und F 1s Spektren einer in LP30 zyklerten Graphitanode in Abbildung 31 gezeigt. Die Röntgenbelastung für die Probe zu Beginn von Messung 2 beträgt ca. 15 Minuten, was der durchschnittlichen Messdauer für die Erfassung aller notwendigen Elementspektren entspricht.

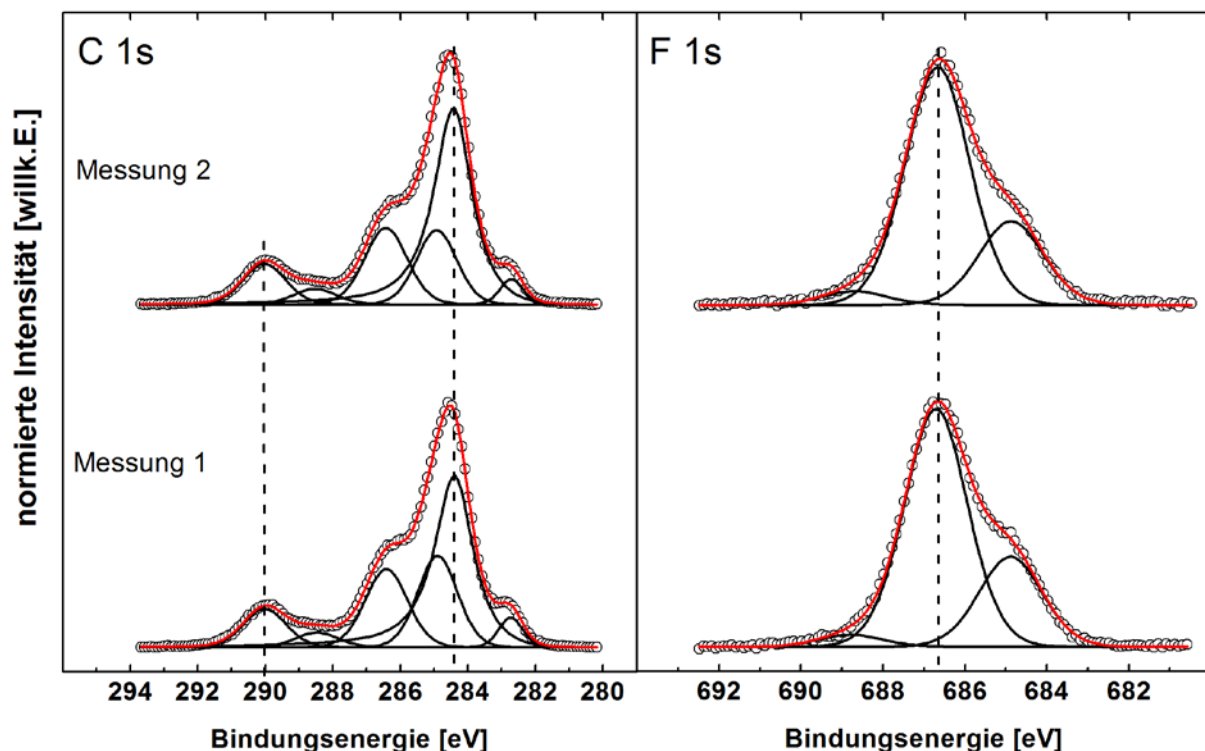


Abbildung 31: C 1s (links) und F 1s Spektren einer XPS-Messung an einer zyklerten Graphitanode. Die Messung 1 (unten) und Messung 2 (oben) wurden direkt nacheinander an derselben Position aufgenommen.

Die Spektren wurden jeweils auf die Bindungsenergie des graphitischen Kohlenstoffs bei 284,4 eV referenziert. Bis auf kleinere auswertungsbedingte Unterschiede im Verhältnis der graphitischen (Substrat-) Komponente zur C-C/C-H (SEI-) Komponente, sind beide Messung identisch zueinander. Somit konnte für das vorliegende Probensystem keine nennenswerte röntgeninduzierte Schädigung innerhalb des relevanten Messzeitintervalls beobachtet werden. In der Literatur ist die Röntgensensitivität hauptsächlich bei organischen Verbindungen bekannt. Je nach eingesetztem Elektrolyt, kann die Zusammensetzung der SEI-Schicht unterschiedlich große Anteile an organischen Verbindungen enthalten. Deshalb wurde als Vorkehrung für die XPS-Messungen über die einstellbaren Messparameter versucht die Messzeit möglichst kurz zu halten, um die Belastung der Probe mit Röntgenstrahlung gering zu halten. Neben der Anzahl der zu messenden Elemente, welche probenspezifisch vorgegeben ist, ist der einstellbare Hauptparameter für die Messdauer die Scananzahl für die einzelnen Elementfelder. Deshalb wurde die Scananzahl für Elemente mit intensiver Signalintensität (z.B.: F 1s, C 1s, O 1s) kleiner gegenüber der Scananzahl der Elemente mit geringerer Intensität gewählt. Insbesondere für Lithium ist die Erhöhung aufgrund des geringen effektiven Wirkungsquerschnittes nötig, aber auch für Elemente in geringer Konzentration in der Probe ist eine erhöhte Scananzahl sinnvoll.

Im Zusammenhang mit Tiefenprofilen ist bei der Interpretation der Ergebnisse im Gegensatz zu den Oberflächenspektren ein weiterer Aspekt zu betrachten. Hier sind zusätzlich die Auswirkungen des Ionenbeschusses auf etwaige SEI-Komponenten zu prüfen. Dies ist von Bedeutung, um sputterinduzierte Effekte von realen Effekten der Probe bei der Interpretation von Tiefenprofilen unterscheiden zu können. Eine besondere Anfälligkeit beim Sputtern der Referenzverbindungen zeigten die Leitsalze. Die XP-Spektren der Abbildung 32 zeigt jeweils die P 2p und F 1s Spektren für LiPF_6 vor und nach dem Sputtern mit 500 eV Ar^+ -Ionen für 100 s.

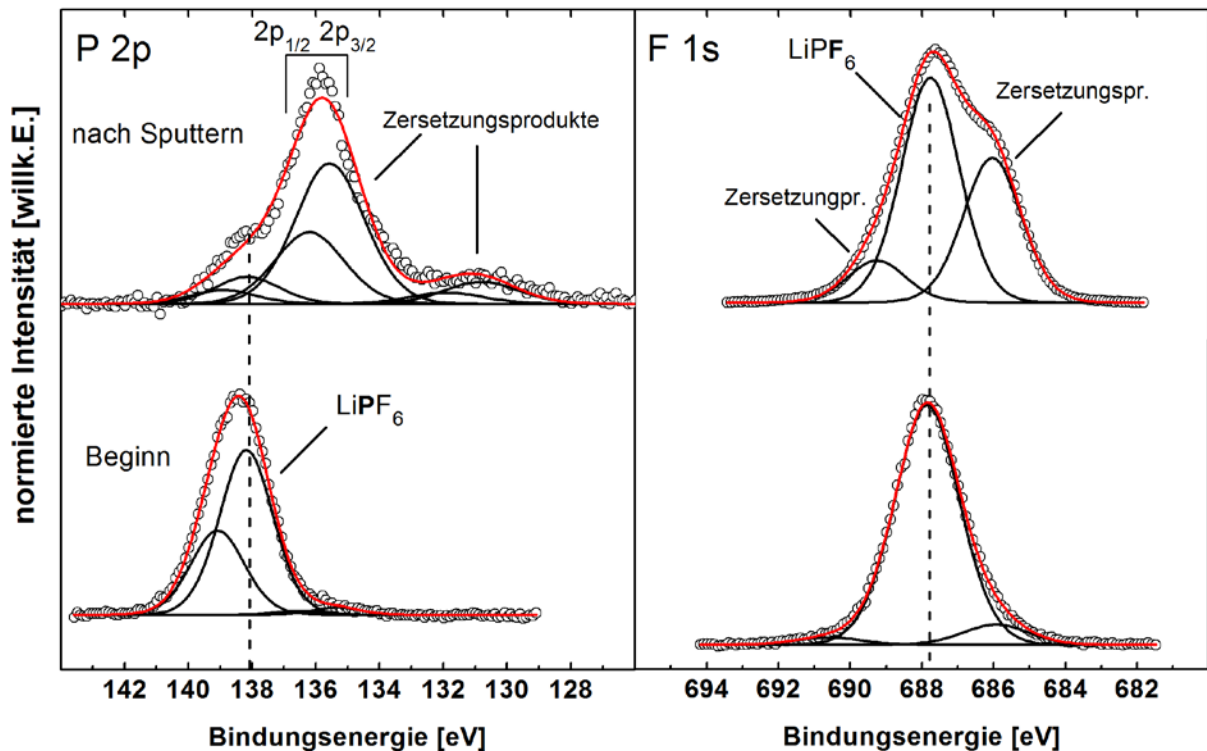


Abbildung 32: Vergleich der Phosphor 2p (links) und Fluor 1s (rechts) Spektren gemessen an LiPF_6 Pulver zu Beginn (unten) und nach 100s Sputtern mit 500 eV Ar^+ -Ionen (oben).

Selbst bei moderaten Sputterionenergien von 500 eV zeigen sich nach einem Sputtervorgang von 100 Sekunden starke Veränderungen in den Peakstrukturen der jeweiligen Spektren. Das Phosphor 2p Spektrum von LiPF_6 (Abbildung 32, links) weist nach dem Sputtern zwei neue Komponenten bei Bindungsenergien von 135,6 eV und 131,0 eV auf. Parallel dazu zeigt das Fluor 1s Spektrum (Abbildung 32, rechts) nach dem Sputtern ebenfalls zwei deutlich ausgeprägte Komponenten bei 689,2 eV und 685,9 eV an. Ein Endprodukt der Zersetzungskaskade bei Ionenbeschuss ist dabei LiF. Zudem ist davon auszugehen, dass SEI-Verbindungen mit ähnlicher Struktur und Stabilität wie LiPF_6 ein ähnliches Zersetzungsverhalten aufweisen. Dazu gehören beispielsweise Verbindungen des Typs $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ oder Li_xPF_y , die häufig als SEI-Bestandteile im Zusammenhang mit dem LP30 Elektrolyten und Graphit genannt werden. Noch anfälliger zeigte sich das Leitsalz LiTFSI unter Ionenbeschuss. Am deutlichsten ist hier der Einfluss am F 1s Spektrum (Abbildung 32, rechts) zu erkennen. Bereits nach nur 10 s Sputtern ist schon sehr deutlich eine weitere Komponente bei 685,0 eV im Spektrum zu erkennen. Dieser Bindungsenergie wird in Übereinstimmung mit der Literatur und den eigenen Referenzmessungen, LiF zugeordnet.^[113-115] Sowohl das Li 1s und S 2p (beide hier nicht abgebildet) zeigen zusätzlich eine deutliche Verbreiterung der Halbwertsbreite von ca. 0,4 eV und eine ansteigende Asymmetrie in Richtung geringerer Bindungsenergie, verglichen zum Ausgangszustand. Obwohl LiTFSI als stabile Verbindung, insbesondere die Kohlenstoff-Fluor Bindung als sehr stabil betrachtet werden kann, scheint LiTFSI bereits bei einer geringen Sputterenergie eine hohe Labilität aufzuweisen.^[113, 116]

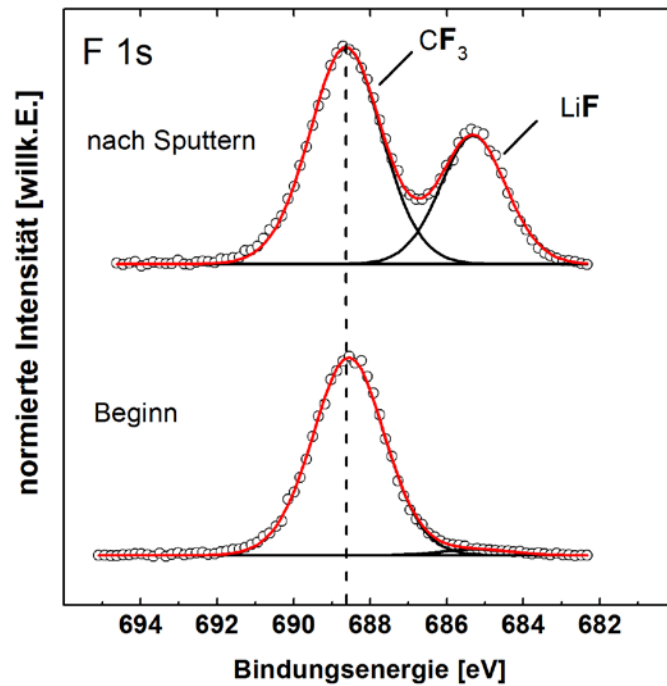


Abbildung 33: F 1s Spektrenvergleich gemessen an LiTFSI vor (unten) und nach 10s Sputtern mit 500 eV Ar^+ -Ionen (oben).

Eine weitere Verbindung, die unter Ionenbeschuss Instabilität zeigt, ist Lithiumcarbonat. Dies ist relevant, da Lithiumcarbonat, insbesondere bei der Verwendung von VC als Additiv, ein Hauptbestandteil in den meisten SEI-Schichten ist. Am deutlichsten können die Veränderungen bei den dazugehörigen O 1s Spektren verfolgt werden, vgl. Abbildung 32.

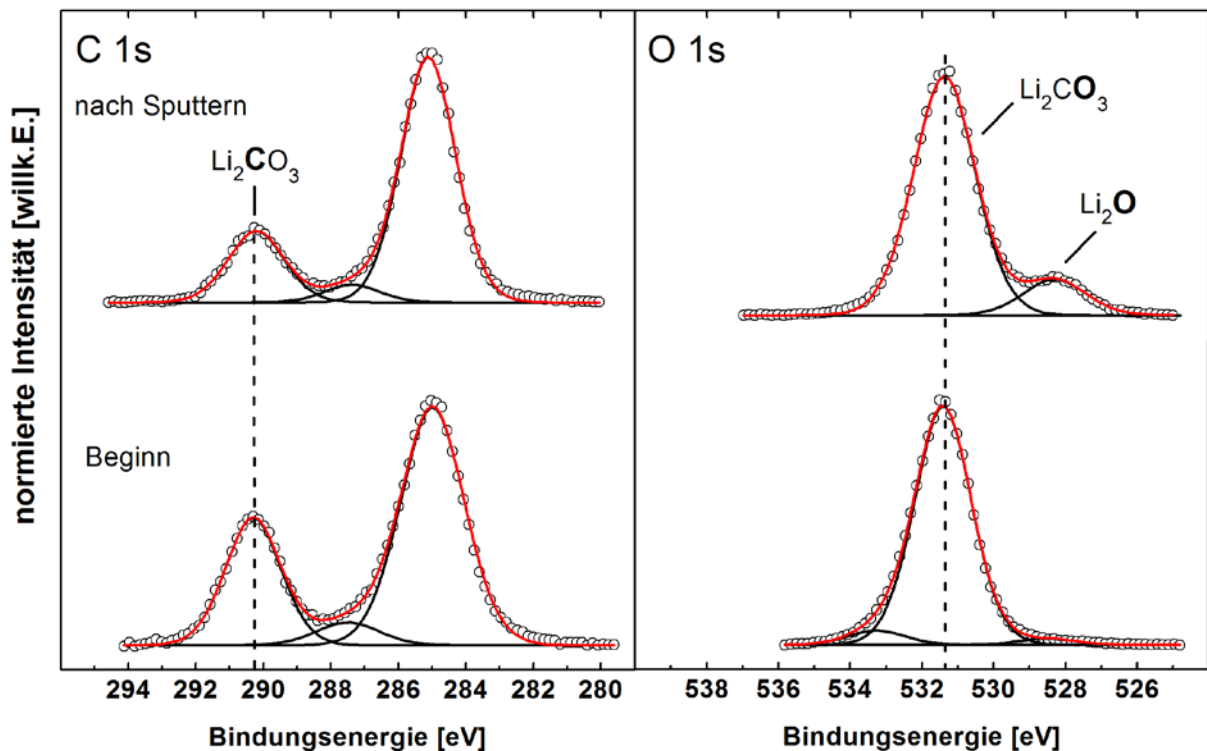


Abbildung 34: C 1s und O 1s Spektrenvergleich von Li_2CO_3 vor (unten) und nach 200s Sputtern mit 500 eV Ar^+ -Ionen (oben).

Die Zersetzung der Verbindung ist nicht so stark wie für die beiden bereits beschriebenen Leitsalze, dennoch kann durch den Ionenbeschuss eine merkliche Veränderung festgestellt werden. Die Schulter im O 1s Spektrum bei 528,2 eV nimmt mit zunehmender Sputterzeit stetig zu. Parallel dazu zeigt das C 1s Spektrum (Abbildung 32, links) eine Abnahme der Carbonat-Komponente bei 290,2 eV. Beide Spektren zeigen somit eindeutig die Zersetzung von Lithiumcarbonat an. Entsprechend nimmt die Asymmetrie des Li 1s Spektrums (hier nicht gezeigt) zu niedrigeren Bindungsenergien hin, zu. Diese genannten Veränderungen der Spektren zeigen die Zersetzung von Lithiumcarbonat durch Sputtern zu Lithiumoxid und sehr wahrscheinlich Kohlendioxid, was auch aus thermodynamischer Sicht als ein realistischer Prozess erscheint.^[10, 113] Ähnliche Effekte sind auch beim Sputtern des eigens aus Vinylcarbonat als Monomer synthetisierten Polymers zu finden. Gerade die Differenzierung von Li_2CO_3 und Li_2O in Sputtertiefenprofilen ist beim Abgleich von Interpretationen aus der Literatur sorgfältig zu prüfen.^[10, 117] Oftmals geben Literaturstellen Li_2O als Bestandteil der SEI in tieferen Schichten nach dem Sputtern an. Nach den hier gefundenen und auch in der Literatur bereits beschriebenen Erkenntnissen zum Sputtern von carbonathaltigen Spezies, sind derartige Interpretationen nicht zweifelsfrei nachzuvollziehen.^[109, 113, 116]

Die einzelnen Sputterversuche an Referenzverbindungen zeigten eine teilweise Zersetzung der Verbindungen bei der Verwendung einer monoatomaren Argon-Sputterquelle an. Bei der Interpretation von Tiefenprofilen ist eine Unterteilung eines Spektrums in einzelne chemische Komponenten über ein Fitting deshalb nur schwer möglich. Zusätzlich sind die gefundenen sputterinduzierten Effekte bei der Interpretation von Tiefenprofilen zu beachten.

Für XPS-Messungen von Pulver oder Isolatoren gibt es an dem verwendeten K-Alpha Spektrometer eine Aufladungskompensation (engl. Flood-gun, FG) zur Neutralisation von nicht abgeleiteten Ladungen über niederenergetische Elektronen und Argon-Ionen. In der Regel gibt es bei Batterieproben selten Aufladungseffekte oder nur im geringen Ausmaß, da die Leitfähigkeit der Proben groß genug ist. Dennoch ist es möglich, dass es insbesondere bei einer dicken SEI-Schicht, die elektrisch isolierend wirkt, zu lokalen Aufladungseffekten kommt. Die Spektren verschieben sich dann auf der Bindungsenergieskala in Richtung größerer Bindungsenergien oder zeigen sehr breite Peakstrukturen, die eine Auswertung der Feinstruktur der Spektren verhindert. Der isolierende Charakter der SEI konnte an den Messungen für den Test auf Röntgensensitivität festgestellt werden. Diese Messungen wurden ohne die Aufladungskompensation durchgeführt. Letztlich war es hierbei notwendig, die Spektren um ca. 1 eV zu niedrigen Bindungsenergien hin auf den graphitischen Kohlenstoff zu referenzieren. Demnach konnten Aufladungseffekte identifiziert werden, jedoch ist der Einfluss auf die Auswertung eher gering, da die Peakstruktur und die Halbwertsbreiten vergleichbar zu Messungen mit Aufladungskompensation sind. Der Einfluss der verwendeten niederenergetischen Spezies auf die Probe scheint auf den ersten Blick gering zu sein, jedoch muss dies trotzdem anhand geeigneter Tests untersucht werden. Dazu wurden auf einer zyklisierten Graphitanode zunächst an zwei unterschiedlichen Messpositionen

5. Ergebnisse

Spektren unter der Verwendung der Aufladungskompensation aufgezeichnet. In Abbildung 35 sind die hierbei erhaltenen C 1s (links) und O 1s (rechts) Spektren abgebildet.

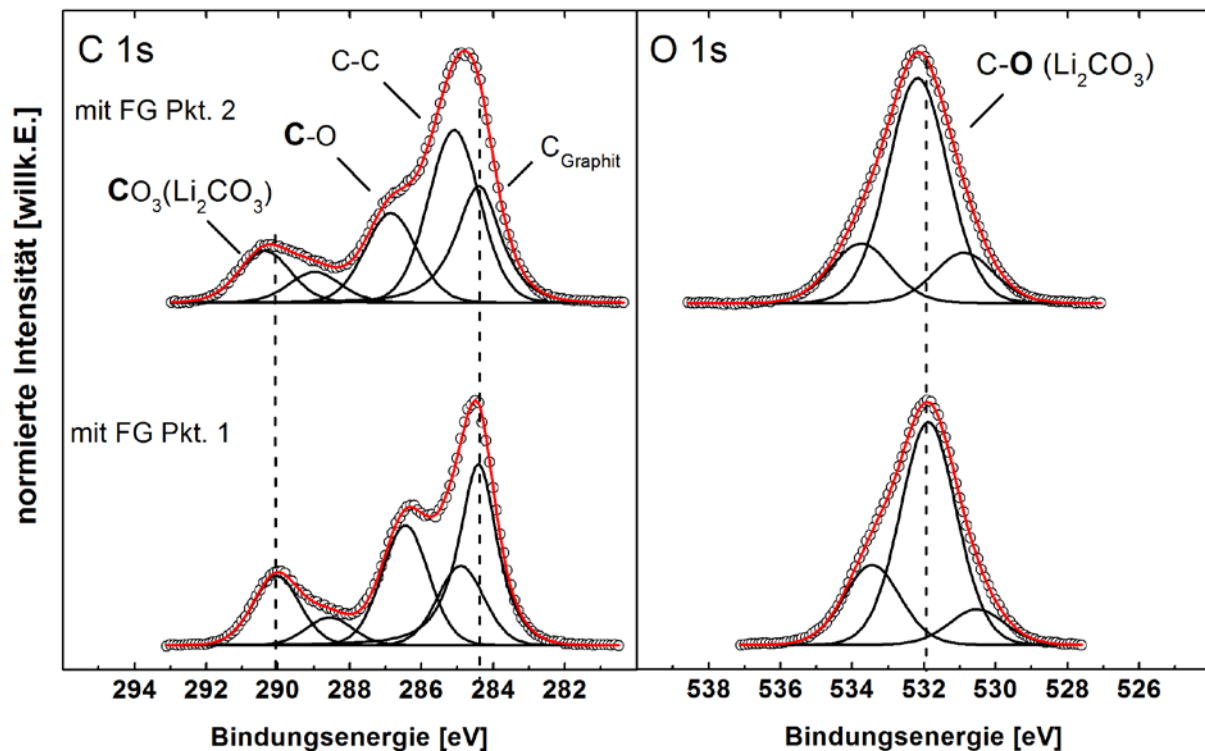


Abbildung 35: C 1s (links) und O 1s Spektren einer zyklisierten Graphitanode in LP30. Die Messungen wurden mit Aufladungskompensation an zwei unterschiedlichen Probenpositionen aufgenommen.

Im C 1s Spektrum kann im Bereich zwischen 284-285 eV eine deutlichere Verbreiterung der Peakstruktur festgestellt werden. Dies liegt in einer Verschiebung zwischen den Intensitäten der graphitischen Kohlenstoff-Komponente bei 284,4 eV und der aliphatische C-C/C-H Gruppe bei 285,0 eV begründet. Des Weiteren verringern sich die Intensitäten der C=O Verbindung bei einer Bindungsenergie von 286,8 eV und der Carbonatgruppe bei 290,0 eV. Einhergehend zeigt sich im O 1s Spektrum eine Veränderung der Intensitäten zwischen den drei vorhandenen Komponenten. Gleichfalls zeigen die P 2p und F 1s Spektren (hier nicht gezeigt) eine erkennbare Veränderung der Intensitäten zwischen den einzelnen Komponenten. In der Abbildung 36 sind zum Vergleich der Charakterisierungen mit und ohne Aufladungskompensation die C 1s (links) und O 1s (rechts) Spektren zusammengestellt.

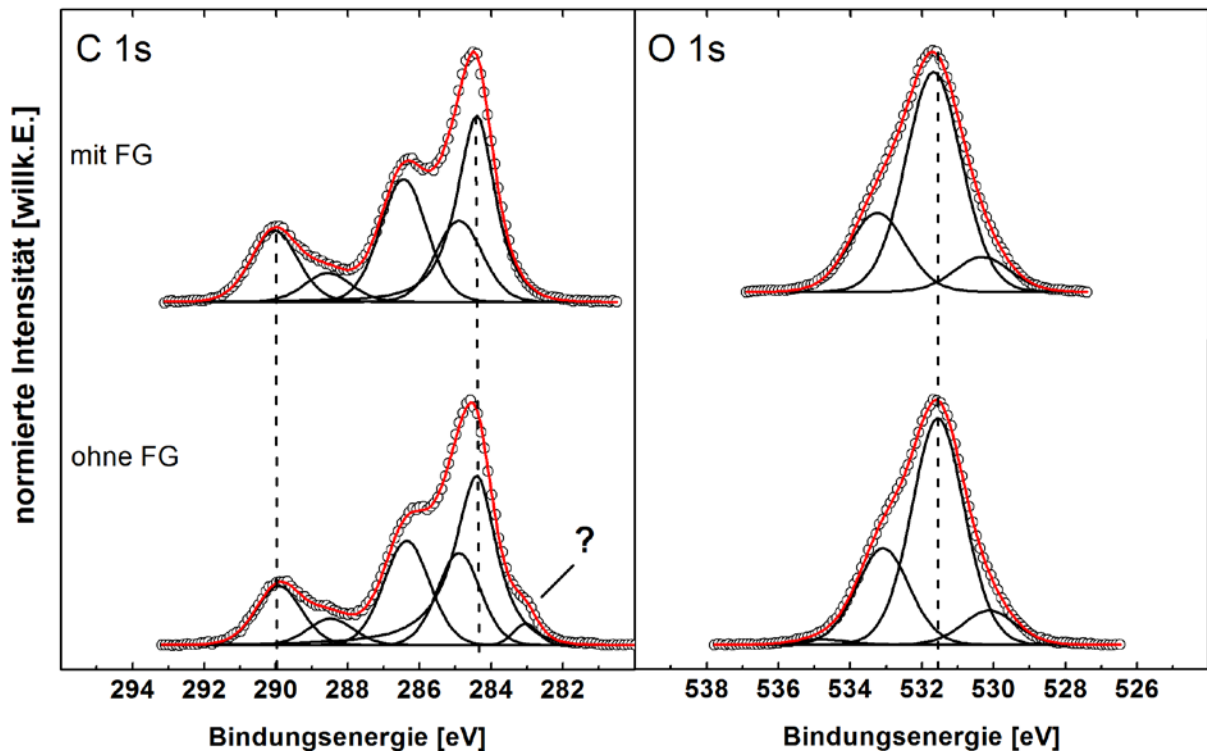


Abbildung 36: C 1s (links) und O 1s (rechts) Spektren einer zyklisierten Graphitanode jeweils ohne (unten) und mit Verwendung der Aufladungskompensation (oben).

Die Spektren wurden jeweils auf die Bindungsenergie des graphitischen Kohlenstoffs referenziert. Sowohl die C 1s, als auch die O 1s Spektren beider Messungen sind nahezu identisch. Der einzige markante Unterschied liegt in der Schulter des C 1s Spektrums bei 283,0 eV für die Messung ohne Aufladungskompensation. Um ein zufriedenstellendes Fitting zu erzielen, muss die Halbwertsbreite für diese Komponente im Bereich von 1,0 eV liegen. Das Auftreten dieser markanten Schulter kann über das Zu- und Abschalten der flood-gun in sukzessiven Messungen reversibel beobachtet werden. Der gefundenen Bindungsenergielage kann carbidisch gebundener Kohlenstoff zugeordnet werden, wozu auch die geringe Halbwertsbreite von derartigen Verbindungen passt. In diese Verbindungsklasse fallen beispielsweise auch lithiierte Kohlenstoffverbindungen des Typs Li_xC_6 . Eine derartige Verbindung wäre im unlithierten Zustand jedoch nur mit Lithium aus der SEI-Schicht denkbar. Möglicherweise liegen hier auch Grenzflächeneffekte zwischen der elektrisch isolierenden SEI-Schicht und der Graphitoberfläche vor. Dies könnte eine Veränderung des elektronischen Zustandes des Kohlenstoffs bei der Verwendung der Aufladungskompensation bewirken. An dieser Stelle kann jedoch nicht eindeutig geklärt werden, welche elektronischen Effekte in diesem Zusammenhang tatsächlich einen derartigen Effekt bewirken. Da die Spektren bis auf die beschriebene carbidische Komponente identisch sind, wurden die Messungen zuerst ohne Aufladungskompensation durchgeführt, um eine Schädigung der Probe auszuschließen.

ToF-SIMS spezifische Einstellungen und Vorgehensweisen

An dieser Stelle soll das erarbeitete Vorgehen für ToF-SIMS Messungen unter Kryobedingungen beschrieben werden. In der Literatur wird hinsichtlich der SEI Charakterisierung häufiger von leicht flüchtigen organischen Verbindungen berichtet.^[12, 13, 118, 119] Beim Blick auf die dort postulierten Zersetzungsmechanismen für die Elektrolytbestandteile und den daraus resultierenden möglichen Zersetzungsprodukten, scheinen die getroffenen Annahmen für derartige Verbindungen durchaus sinnvoll zu sein. Bei dem jetzigen Stand der Literatur konnten mittels XPS und ToF-SIMS derartige Spezies bisher noch nicht charakterisiert werden.^[13, 119-121] Hierfür müssen die Proben mithilfe von flüssigem Stickstoff (LN_2) abgekühlt werden, um die Desorption in das UHV zu verhindern. Das verfügbare ToF-SIMS Spektrometer bietet die Möglichkeit sowohl in der Schleuse als auch in der Messkammer, über einen gesonderten Probenträger (siehe Abbildung 37) die Proben zu kühlen.

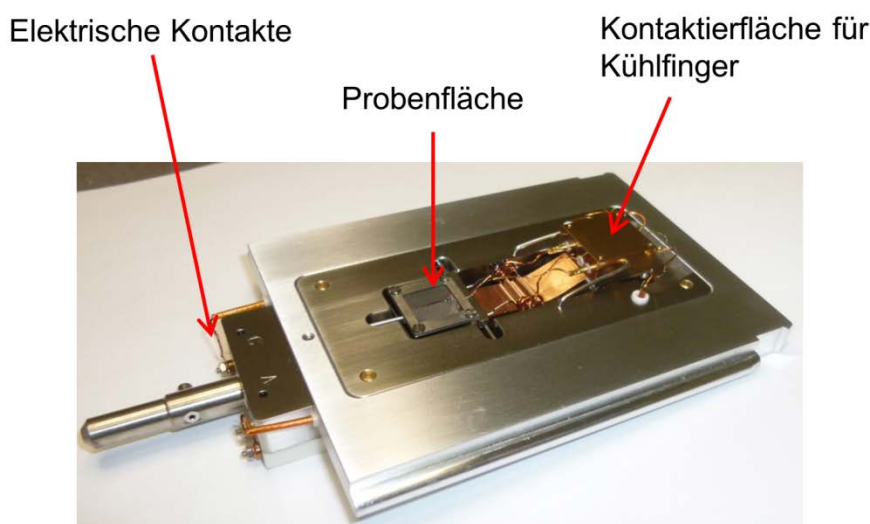


Abbildung 37: Probenträger für Messungen am ToF-SIMS unter Tieftemperaturbedingungen.

Anstatt die Proben nach dem Spülvorgang in der Glovebox-Schleuse abzupumpen, werden die Proben für Kühlversuche, in der Folge als Kryoproben bezeichnet, durch das Aufbewahren unter Glovebox-Bedingungen von überschüssigem DMC durch Abdampfen befreit. Auf dem Kühlprobenträger wurden jeweils zwei Probenhälften unterschiedlicher Probensorten montiert. Der Transfer des Kühlprobenträgers erfolgt ebenfalls über das Transportgefäß des Spektrometerherstellers. Beim Einschleusen des Transportgefäßes wird die geschlossene Schleuse 10 Minuten mit Argon umspült, bei gleichzeitigem Betrieb der anlaufenden Turbopumpe beziehungsweise Scrollpumpe. Nun wird der Kühlfinger in der Schleuse mit flüssigem Stickstoff gekühlt und die Schleuse weitere 5 Minuten mit Argon umspült. Anschließend wird der Probenträger mit dem Kühlfinger kontaktiert. Sobald der Probenträger auf eine Temperatur von ca. -140°C gekühlt wurde, erfolgt das Abpumpen der Schleuse. Eine mögliche Ausfrierung von geringen Resten an Luftfeuchtigkeit findet bevorzugt am Kühlfinger des Spektrometers statt und kann daher weitgehend ausgeschlossen

werden. Nach dem Transfer in die Hauptkammer erfolgt innerhalb weniger Sekunden der Kontakt mit dem Kühlfinger der Hauptkammer, womit das Auftauen der Probe während dieses Transfers ausgeschlossen werden kann. Alle Messungen wurden bei derselben Temperatur durchgeführt, um Unterschiede in der Sekundärionenausbeute zu vermeiden. Für einen Vergleich zwischen gekühlten und ungekühlten Proben werden die Proben langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach 1 Stunde bei Raumtemperatur unter UHV-Bedingungen wurden die Proben erneut gekühlt, um dieselben Messbedingungen wie zuvor für die Kryoproben vorliegen zu haben. Auf diese Weise können Veränderungen in den Spektren bezüglich flüchtiger Verbindungen direkt korreliert werden. Die Abbildung 38 zeigt hierzu die ToF-SIMS Sputtertiefenprofile für das Cs_3CO_3^+ Clusterion einer Graphitanodenoberfläche, zyklisiert für 3xC20 Zyklen in LP30+VC. Dabei wurde jeweils der gekühlte (blau) und ungekühlte (rot) Zustand der Probe charakterisiert. Als Referenz (schwarz) dient eine gespülte Blindprobe.

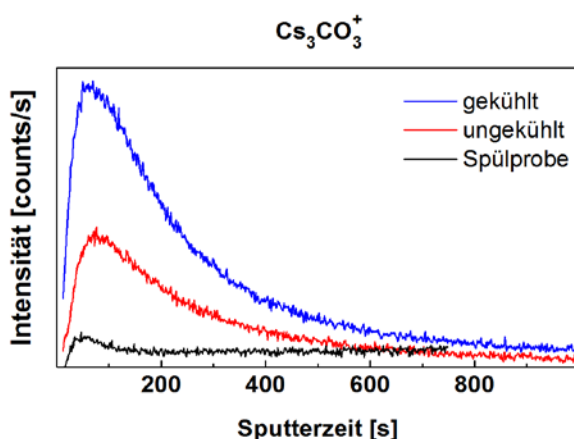


Abbildung 38: ToF-SIMS Sputtertiefenprofile (Cs^+ , 500 eV) für das Cs_3CO_3^+ Clusterion für eine gekühlte (blau), ungekühlte Probe (rot) und gekühlter Blindprobe (schwarz).

Durch die Verwendung von Cäsium-Clusterionen können Matrixeffekte für die Ionisationswahrscheinlichkeit der Oberflächenbestandteile stark reduziert werden.^[122-124] Hiermit ist ein semiquantitativer Vergleich dieser Profilverläufe möglich. Das Cs_3CO_3^+ Clusterion repräsentiert Carbonatverbindungen der SEI und ist deshalb wichtig für die Interpretation der vorliegenden Zersetzungsmechanismen, da diese Spezies Rückschlüsse auf den Zerfall der Carbonat-Lösungsmittel zulässt. Der Vergleich der Cs_3CO_3^+ Profile der gekühlten und ungekühlten Probe zeigt einen doppelt so hohen Unterschied zwischen den beiden Intensitäten. Lösungsmittelreste, eingebracht durch das Spülen, sind durch den Vergleich des Verlaufs der Spülprobe als Referenz auszuschließen. Die Intensitätsdifferenz zwischen der gekühlten und ungekühlten Probe kann direkt mit flüchtigen Carbonatverbindungen der SEI korreliert werden, welche im ungekühlten Zustand der Probe von der Probenoberfläche abdampfen. Somit gelang es erstmals nach Besten Wissen leicht flüchtige Carbonatverbindungen innerhalb der SEI nachzuweisen.

5.2 Referenzverbindungen

Die Zuordnung von chemischen Bindungszuständen in der XP Spektroskopie erfolgt in der Regel anhand bekannter Literaturwerte für die Bindungsenergie oder auf der Basis eigener Referenzmessungen. Speziell im Bereich von LIB-Materialien werden Bindungsenergien für gleiche chemische Bindungszustände kontrovers diskutiert.^[13] Deshalb ist es gerade für die Charakterisierung von SEI-Schichten von großer Bedeutung, die Interpretation nicht nur auf Literaturdaten, sondern auch auf einen geeigneten Referenzdatensatz zu stützen. Als Referenzmaterial wurden die jeweiligen Leitsalze des Elektrolyten und unterschiedliche pulverförmige Verbindungen charakterisiert, die als mögliche SEI-Bestandteile diskutiert werden. Eine Aufstellung relevanter Verbindungen und die hierfür ermittelten Bindungsenergien findet sich in der nachfolgenden Tabelle 5 und in guter Übereinstimmung zu bereits in der Literatur berichteten Ergebnisse.^[13, 70, 113, 119, 125]

Tabelle 5: Relevante Referenzverbindungen und dazugehörige Bindungsenergien (in eV).

Verbindung	Li 1s	C 1s	O 1s	F 1s	P 2p _{3/2}	S 2p _{3/2}	N 1s
Lithium	53,1	-	-	-	-	-	-
Li ₂ O	53,9	-	528,7	-	-	-	-
Li ₂ O ₂	54,9	-	531,6	-	-	-	-
LiF	55,8	-	-	685,1	-	-	-
LiPF ₆	56,8	-	-	688,0 686,4*	138,0 135,7*	-	-
LiTFSI	56,7	293,1	533,5	688,9	-	169,5	399,9
Li ₂ CO ₃	55,4	290,2	532,2	-	-	-	-
Li ₂ C ₂ O ₄	55,6	288,9	532,2	-	-	-	-
VC-Polymer	-	291,4 288,1	535,0 533,1	-	-	-	-

*Diese Bindungsenergien zeigen bereits Zersetzungsprodukte von LP30 durch die Lagerung an.

Zentraler Punkt bei der Charakterisierung von Referenzmaterialien ist die Separation von Kontaminationen bzw. Degradationsprodukten. Dies muss bei der Identifizierung der relevanten Bindungsenergien berücksichtigt werden.

Die präparierte Li₂O Probe enthielt auf der Oberfläche größere Mengen an Verunreinigungen. Der Hauptbestandteil dabei ist Lithiumhydroxid, da Li₂O mit kleinsten Mengen Wasser bereits eine Lithiumhydroxid-Schicht ausbildet. Angaben aus der Literatur zu Li₂O sind deshalb hier kritisch zu betrachten. Die hier

angegebene Bindungsenergie für Li_2O wurde nach Reinigung der Probe mittels Sputterätzen erhalten, wobei sichergestellt wurde, dass keine sputterinduzierten Veränderungen nachweisbar sind. Auch die eindeutige Bestimmung der Bindungsenergie von metallischem Lithium ist problematisch, da selbst unter Verwendung der Aufladungskompensation die Spektren deutliche Aufladungseffekte in Form einer Bindungsenergieverschiebung von bis zu 1,7 eV zeigen. Zudem ist die Lithiumoberfläche sehr reaktiv, so dass größere Mengen an Verunreinigungen (Li_2CO_3 , Li_2O , LiF), bedingt durch Kontaminationen in der Glovebox zu finden sind. Auch eine durch Sputtern gereinigte Probenoberfläche bildet sofort durch Reaktion mit dem Restgas der Analysenkammer eine neue dünne Li_2O -Schicht aus, nachweisbar durch den O 1s Peak bei 528,7 eV für Li_2O . Wie der Tabelle mit den Referenzverbindungen entnommen werden kann, kann die eindeutige Zuordnung von Bindungsenergien durch Überlappen der jeweiligen Li- und O-Komponenten erschwert werden. Über den Abgleich mit den Elementfeldern des Kohlenstoffs und Sauerstoffs sowie eine Quantifizierung der gefundenen Anteile, könne teilweise die verschiedenen Verbindungen des Lithiums näherungsweise ermittelt werden.

Für ToF-SIMS ist es essentiell von Bedeutung, anhand von Referenzverbindungen charakteristische Sekundärionen zu identifizieren. Im Gegensatz zu XPS ist es bei ToF-SIMS deutlich schwieriger eigene Daten mit Literaturwerten zu vergleichen, da eine größere Abhängigkeit in der verwendeten Primärionenquelle und den Spektrometereinstellungen besteht. In einer SEI-Schicht können sich Sekundärionen aufgrund des Matrixeffektes in Art und Intensität von denen reiner Referenzmaterialien stark unterscheiden. Darüber hinaus sind Sekundärionen von anorganischen Salzen wenig charakteristisch. Beobachtete Sekundärionen können deshalb immer nur als Anhaltspunkt für eine Zuordnung zu einer bestimmten Verbindung dienen und müssen mit den XPS-Ergebnissen korreliert werden. In der nachfolgenden Tabelle 6 finden sich relevante Sekundärionen von Referenzverbindungen. Die Verbindungen wurden jeweils mit Bi_3^+ als Primärionenspezies gemessen.

5. Ergebnisse

Tabelle 6: Relevante Sekundärionen von Referenzverbindungen für ToF-SIMS Charakterisierungen. Die Ionen sind jeweils einfach positiv bzw. negativ geladen.

Li ₂ CO ₃		LiPF ₆		LiTFSI	
pos	neg	pos	neg	pos	neg
Li ₂ O	LiCO ₃	Li ₂ PF ₆	PF ₆	Li ₂ F	SO ₂
Li ₂ OH	LiC ₂ O ₂	Li ₂ F	PO ₂ F ₂	LiCF ₃	CF ₃
Li ₃ O	LiC ₂ O ₂ H	Li ₃ F ₂			SO ₂ F
Li ₃ CO ₃	LiC ₂ O ₆	Li ₄ F ₃			SO ₃ F
LiF		Li ₂ O		VC-Polymer*	
pos	neg	pos	neg	pos	neg
Li ₂	LiF	Li ₂ O	LiO	C ₃ H ₃ O ₂	C ₃ H ₃ O ₂
Li ₂ F		Li ₃ O		C ₃ H ₃ O ₃	793,54
Li ₃ F ₂				C ₁₁ H ₁₁ O ₄	595,41
				Differenz ~60 (CO ₃)	Differenz ~198

*Höher molekulare Sekundärionenspezies sind in Tiefenprofilen aufgrund der sputterinduzierten Zersetzung nicht mehr zu detektieren.

5.3 SEI-Bildung basierend auf LP30-Elektrolyt

Der Elektrolyt LP30 gehört zu denen am meisten verwendeten Elektrolyten in der Batterieforschung und hat sich als Standard- beziehungsweise Referenzelektrolyt etabliert. Dementsprechend gibt es bereits zahlreiche Veröffentlichungen mit Untersuchungen zu diesem Elektrolyten bezüglich verschiedenster Eigenschaften einer LIB. Auch im Bereich der Analytik von SEI-Schichten mittels oberflächensensitiven Methoden finden sich diverse Forschungsarbeiten in der aktuellen Literatur.^[114, 120, 126] Mit der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten, wenig verbreiteten Methodenkombination und den erarbeiteten optimierten Messparametern, sollen zunächst grundlegend die SEI-Charakteristika bei der Verwendung von LP30 charakterisiert werden. Die Ergebnisse sollen dann als Basis für die Interpretation der weiteren Untersuchungen bei Variation der Elektrolytzusammensetzung dienen. Die mit Additiven versetzten Elektrolyte werden in den folgenden Kapiteln als LP30+VC und LP30+FEC abgekürzt. Dabei handelt sich jeweils um eine Elektrolytmischung aus dem Basiselektrolyten LP30 und 2,5% (Gewichtsprozent) des jeweiligen Additivs. Die Zyklisierung der Zellen erfolgte

galvanostatisch im Spannungsbereich zwischen 0 bis 2 V (vs. Li/Li⁺), vgl. Abbildung 39.

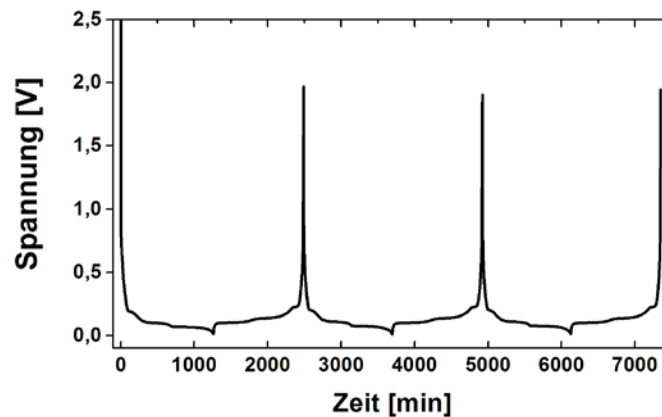


Abbildung 39: Spannungsverlauf der galvanostatischen Zyklierung von Graphit-Halbzellen für die ersten 3 Zyklen einer Formierung mit einer Zyklierrate von C20.

Dabei wird die Zelle von ihrem Ruhepotential aus zunächst Entladen (Halbzelle Graphit vs. Lithium), was der der Interkalation von Lithium in Graphit entspricht. Die Entnahme der Graphitanode erfolgt im geladenen Zustand der Zelle. Die Alterung der Zellen erfolgte durch galvanostatische Zyklierung von Graphit als Anode gegen Lithiumeisenphosphat als Kathode im Spannungsbereich zwischen 2,5 bis 3,7 V. Die Entnahme der Anoden erfolgte dabei ebenfalls im delithiierten Zustand.

5.3.1 Formierung bei C20

Jede industriell gefertigte LIB durchläuft, bevor sie auf den Markt gelangt, eine Formierungsphase. Hierbei wird eine frisch zusammengebaute LIB das erste Mal geladen und entladen. Dieser Vorgang dient hauptsächlich der Ausbildung einer stabilen SEI-Schicht auf der Anodenseite, um den Langzeitbetrieb der LIB gewährleisten zu können. Die herstellerspezifischen Parameter wie Zyklenzahl, Zyklierrate, Startzeitpunkt der Formierung nach dem Zusammenbau und Temperatur für die Formierungsphase der LIB sind in der Regel nicht bekannt. Jedoch ist es allgemein anerkannt, dass für die Bildung einer stabilen SEI-Schicht eine geringe Zyklierrate unabdingbar ist. Dies hängt hauptsächlich mit der Zersetzungskinetik des Elektrolyten und der Geschwindigkeit der Prozesse zur Bildung der SEI-Schicht aus den gebildeten Zersetzungsprodukten zusammen. Mechanistisch betrachtet, fallen die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten sukzessive als im Elektrolyten unlösliche Produkte aus und benötigen anschließend eine bestimmte Zeitspanne, um sich auf der Oberfläche des Graphits anzuordnen. Anhand des erhöhten kapazitiven Stromflusses für die Zersetzung des Elektrolyten kann darauf geschlossen werden, dass der Hauptteil des Bildungsprozesses innerhalb des ersten Zyklus weitgehend abgeschlossen ist. Jedoch finden in den nachfolgenden 2-3 Zyklen vereinzelt weitere Bildungs- oder chemische Umbauprozesse statt. Deshalb wird in dieser Arbeit die Formierung stets über 3 Zyklen mit einer Rate von C20 bei Raumtemperatur durchgeführt. In der Abbildung 40 sind die C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren

5. Ergebnisse

einer Graphitprobe gezeigt, die im LP30-Elektrolyt auf diese Weise formiert wurde. Eine optimale Anpassung des C 1s Multipletts gelingt hier nur, wenn eine graphitische Kohlenstoffkomponente (grau unterlegt) angenommen wird. Hierfür wird eine Peakform verwendet, die durch Messungen an reinem Graphit bestimmt wurde. Da offensichtlich das Anodensubstrat mit erfasst wird, muss die SEI-Schichtdicke entweder kleiner als die Informationstiefe von XPS (5-8 nm) sein oder aber es liegen inhomogene dichte SEI-Schichten vor. Gegenüber der C-C/C-H-Komponente beträgt der Abstand der graphitischen Komponente in der Bindungsenergie nur 0,6 eV. Deshalb wurde für die Anpassung der Spektren der Abstand dieser beiden Komponenten fixiert. Die Notwendigkeit einer graphitischen Komponente für die Anpassung der Spektren ist jedoch nicht immer eindeutig ersichtlich. Daher wurde über die Iteration von mehreren Anpassungsvarianten, auch Fittings ohne eine graphitische Komponente und den Abgleich der Bindungsenergien aller Elementfelder nach jeweiliger Referenzierung der Bindungsenergieskala, entschieden, welche Anpassungsvariante zutreffend sowie aus chemischer- und physikalischer Sicht sinnvoll ist. Der entscheidende Parameter ist dabei die Güte des durchgeführten Fits (siehe Kapitel 4.1).

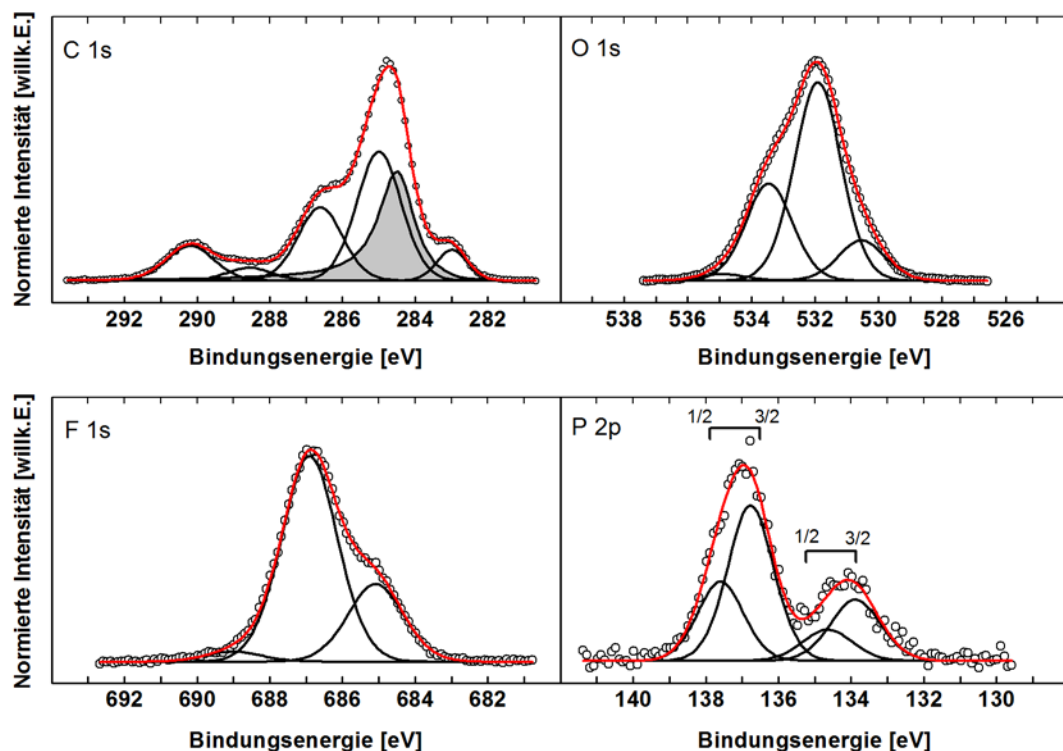


Abbildung 40: C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.

In Tabelle 7 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Für die C 1s Komponente bei 283,0 eV wurde eine carbidische Lithium-Kohlenstoffverbindung angenommen, wobei die Herkunft nicht eindeutig geklärt werden kann, vgl. Kap. 5.1.4. Ebenfalls kann innerhalb des Li 1s Spektrums aufgrund der geringen chemischen Verschiebungen für unterschiedliche Lithium-Verbindungen keine eindeutige

Zuordnung vorgenommen werden. Lediglich größere Anteile von Leitsalzresten können ausgeschlossen werden, da kein Li-Peak bei 56,8 eV gefunden wird. Dieses wird durch das F 1s Spektrum gestützt, da die korrespondierende Komponente bei 689,0 eV nur in geringen Anteilen nachzuweisen ist. Die erarbeitete Spülmethode ist somit nachweislich effektiv für die Entfernungen von Leitsalzresten zyklierter Graphitelektrodenoberflächen.

Innerhalb der ersten Zyklen zeigt die SEI bereits einen beachtlich hohen Anteil an Lithiumverbindungen. Lithium ist direkt an den Zersetzungsmechanismen des Elektrolyten beteiligt und daher in verschiedenen Verbindungen in der SEI zu finden. Beispielweise seien hier Carbonatverbindungen (C 1s = 290,2 eV, O 1s = 531,9 eV, Verhältnis C:O~1:3) genannt. Neben verschiedenen lithiumhaltigen organischen Carbonaten oder Semicarbonaten, ist aber auch Li_2CO_3 als anorganische Verbindung vorhanden. Darüber hinaus finden sich Lithiumalkoxide und/oder Ether-Verbindungen (C 1s = 286,6 eV, O 1s = 533,4 eV). Weitere geringere Anteile der SEI stammen von direkten Abbauprodukten des Leitsalzes. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass dieser Abbau über verschiedene Zwischenstufen verläuft. Als Zwischenprodukte wurden in Übereinstimmung mit Literaturdaten^[13, 113, 127] Verbindungen wie $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ oder Li_xPF_y (F 1s = 686,9 eV, P 2p_{3/2} = 136,8 eV) gefunden. Die Endprodukte der Leitsalz-Zersetzungskette sind LiF (F 1s = 685,1 eV, Li 1s = 55,8 eV) und Phosphate (P 2p_{3/2} = 133,9 eV), welche zumeist initiiert durch Hydrolysereaktionen mit Wasserspuren entstehen.

5. Ergebnisse

Tabelle 7: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für 3xC20 Zyklen bei RT (Abbildung 40).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	Konzentration [At.%]	Zuordnung
Li 1s	55,4	15,6	Li^+
P $2p_{3/2}$	133,9	0,4	P-O
P $2p_{3/2}$	136,8	0,8	$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z/\text{Li}_x\text{PF}_y$
C 1s	283,0	2,6	Li-C
C 1s	284,4	14,2	Graphit
C 1s	285,0	15,9	C-C/C-H
C 1s	286,6	9,1	C-O
C 1s	288,6	1,6	O=C-O
C 1s	290,2	4,6	O-C(=O)-O
O 1s	530,6	3,1	O=C/C-O-Li
O 1s	531,9	15,5	CO_3 (Carbonate)
O 1s	533,4	7,6	O-C
O 1s	534,9	0,5	C-O (Polymer)
F 1s	685,1	2,2	LiF
F 1s	686,9	5,9	$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z/\text{Li}_x\text{PF}_y$
F 1s	689,0	0,3	Leitsalz

Mit ToF-SIMS als komplementäre Charakterisierungsmethode können Informationen zur lateralen Verteilung chemischer Spezies erhalten werden. Die Abbildung 41 zeigt ToF-SIMS Sekundärionenbilder für Cs_2F^+ , Cs_3CO_3^+ Cluster sowie der Gesamtionenintensität für die hier diskutierte Probe.

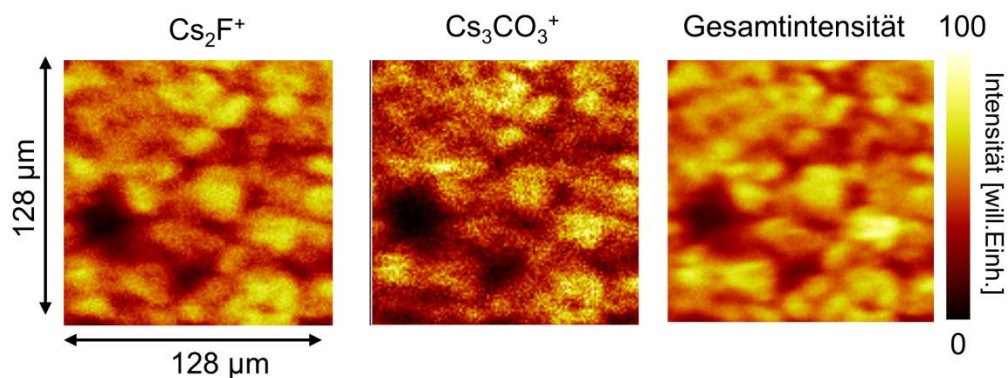


Abbildung 41: ToF-SIMS Sekundärionenbilder der Cs_2F^+ , Cs_3CO_3^+ Clusterionen sowie die Gesamtionenintensität einer Probe, zyklisiert für 3xC20 Zyklen mit LP30 als Elektrolyten.

Die Sekundärionenbilder stammen aus einem Sputtertiefenprofil. Die Bilder sind jeweils aufsummierte Scans der xy-Ebenen von oberflächennahen Schichten (entspricht ca. dem Bereich 20-100 s Sputterzeit ~ 5-8 nm Schichtdicke, vgl. Anhang A2). Bei dieser Summation wurde auf die obersten Schichten (Bereich bis ca. 20 s Sputterzeit ~ 1-2 nm, vgl. Anhang A2) verzichtet, um so den Einfluss der Kontamination wie z.B. durch Leitsalzreste auf der Elektrodenoberfläche, siehe Abbildung 42, auf die Elementverteilung zu vermeiden. Mit den beiden Clusterionen Cs_2F^+ und Cs_3CO_3^+ wurden zwei Spezies gewählt die jeweils Fluor- beziehungsweise Carbonatverbindungen der SEI repräsentieren, welche eine zentrale Rolle bei der Interpretation der SEI-Zusammensetzung einnehmen. Die Notwendigkeit der Analyse von Clusterspezies ergibt sich aus der geringen Intensität von Carbonatspezies bei negativer Polarität. Deshalb wurden zur besseren Vergleichbarkeit diese beiden Clusterspezies gewählt. Die Gesamtionenintensität dient im Vergleich zu den Sekundärionenbildern zum Ausschluss von Topographieeffekten der Probenoberfläche. Dunkle Bereiche stellen dabei tieferliegende Bereiche dar. Im Vergleich mit der Gesamtionenintensität aller gemessenen Sekundärionen ist die laterale Verteilung der beiden Spezies hier als homogen zu betrachten. Die für die SEI relevanten Fluor- und Carbonatverbindungen, sind somit bei der Formierung einheitlich in der vorliegenden Schicht verteilt. Die dunklen Bereiche in den Sekundärionenbildern können Porositäten zugeordnet werden, da diese Bereiche im Extraktionszeitfenster des Analysators nicht mit erfasst werden.

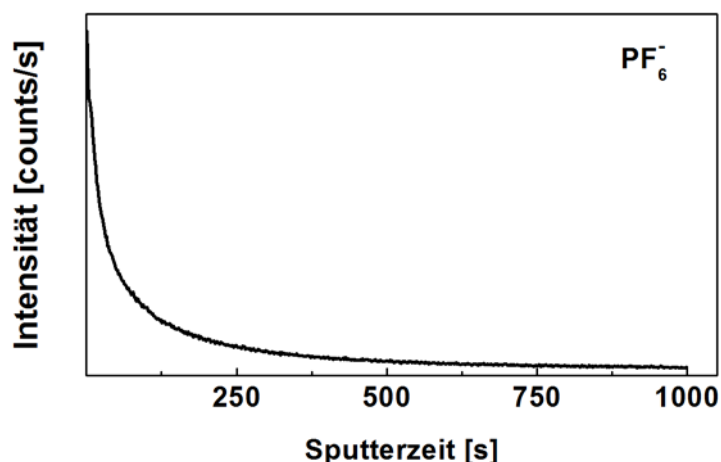


Abbildung 42: ToF-SIMS Sputtertiefenprofil des PF_6^- -Sekundärions einer Graphitelektrodenoberfläche, zyklisiert für 3xC20 Zyklen mit LP30 als Elektrolyten.

5.3.2 Formierung bei 45°C

Die Formierung einer Zelle bei 45°C dient der Untersuchung von möglichen thermisch favorisierten Zersetzungsprozessen. Im Vergleich zur Probe bei Raumtemperatur sollten kinetische Effekte bei einer C-Rate von C20 keine nennenswerte Rolle spielen, zumal der Elektrolyt eine niedrige Viskosität zeigt und auch bei Raumtemperatur eine ausreichende Durchmischung durch Diffusion aufweist. Prinzipiell steigt bei höheren Temperaturen die Leitfähigkeit des Elektrolyten an und verschiedene Widerstände/Überspannungen wie

5. Ergebnisse

Innenwiderstand und Grenzflächenwiderstand sinken, was letztlich zu einer veränderten Reaktivität der beteiligten Substanzen führen kann. Zudem ist bei 45°C der Siedepunkt der niedersiedenden Komponenten des Elektrolyten erreicht, wodurch ebenfalls die SEI-Bildung beeinflusst werden kann. In der Abbildung 43 sind die C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LP30 als Elektrolyt für 3xC20 Zyklen bei 45°C, wiedergegeben.

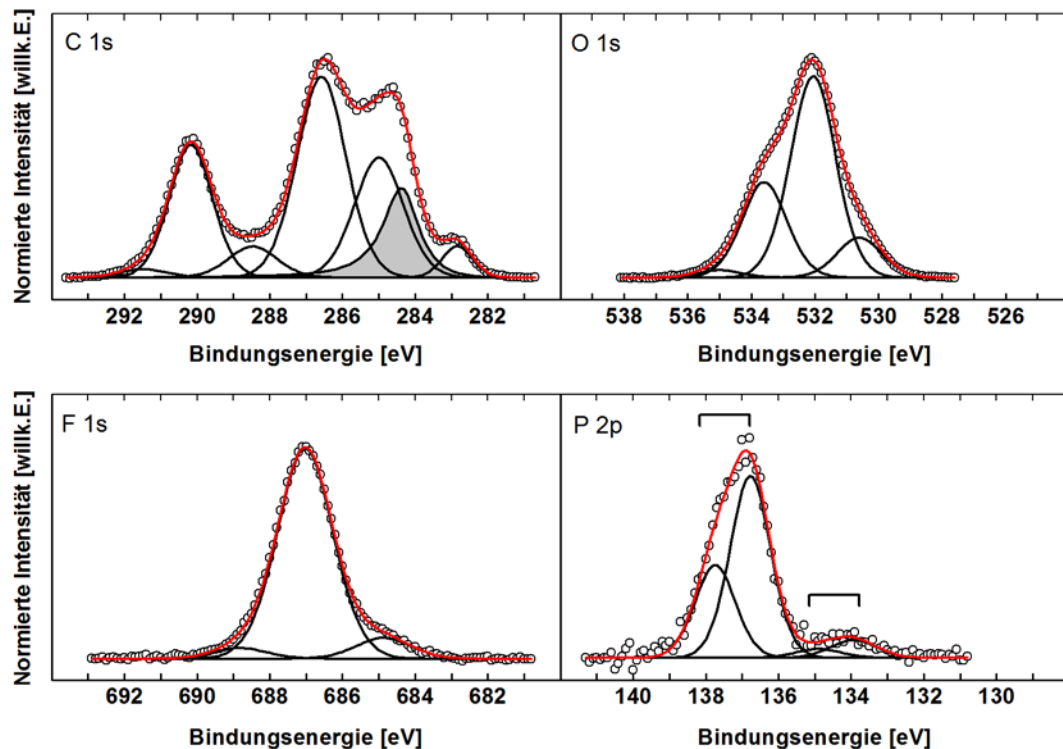


Abbildung 43: C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.

In Tabelle 8 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Der Lithiumgehalt in der SEI ist dabei im Vergleich zur Probe bei Raumtemperatur leicht angestiegen. Darüber hinaus sind auch die oxidierten Kohlenstoffkomponenten deutlich angestiegen (C 1s Peaks bei 286,6 eV = C-O und 290,2 eV = CO₃). Sowohl der Carbonatkohlenstoff als auch die C-O -haltigen Verbindungen haben sich im Verhältnis zur C-C/C-H -Komponente gegenüber der Probe bei Raumtemperatur nahezu verdoppelt. Bei gleichzeitigem Rückgang des Anteils der direkten Leitsalzabbauprodukte lässt sich hier auf einen gegenüber dem Leitsalz bevorzugten Abbau der Lösungsmittelkomponenten schließen. Dies kann auch dadurch gestützt werden, dass sich das Verhältnis der Zwischenprodukte wie Li_xPO_yF_z/Li_xPF_y (P 2p_{3/2} = 136,8 eV, F 1s = 687,0 eV) und Endprodukte wie Phosphate oder LiF (P 2p_{3/2} = 133,9 eV, F 1s = 684,9 eV) beim Abbau des Leitsalzes stärker hin zu erstgenannten Verbindungen verschoben hat.

5. Ergebnisse

Tabelle 8: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C (Abbildung 43).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	Konzentration [At.%]	Zuordnung
Li 1s	55,5	18,7	Li ⁺
P 2p _{3/2}	133,9	0,1	P-O
P 2p _{3/2}	136,8	1,0	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
C 1s	282,8	1,3	Li-C
C 1s	284,4	5,2	Graphit
C 1s	285,0	7,8	C-C/C-H
C 1s	286,6	13,0	C-O
C 1s	288,5	2,0	O=C-O
C 1s	290,2	7,6	O-C(=O)-O
C 1s	291,5	0,6	Polymer
O 1s	530,6	4,1	O=C/C-O-Li
O 1s	532,1	20,5	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,6	9,7	O-C
O 1s	535,0	0,8	C-O (Polymer)
F 1s	684,9	0,7	LiF
F 1s	687,0	6,8	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
F 1s	688,8	0,4	Leitsalz

5.3.3 Formierung bei C5

Für die Formierung einer SEI-Schicht wird in der Regel eine geringe C-Rate benutzt. Die einzelnen Schritte zur Ausbildung der SEI (Zersetzungsreaktion, Diffusion, Ausfallen der Zersetzungsprodukte, Anlagerung an die Oberfläche, etc., vgl. Kap.3.1.5 Grundlagen) sind dadurch näher am thermodynamischen Gleichgewicht. Üblicherweise wird auf diese Weise eine stabilere und homogenere SEI-Schicht gebildet, die sich auf die Langzeitstabilität der LIB positiv auswirkt.^[13, 15, 128] Zur Untersuchung der SEI-Bildungsprozesse wurden dennoch zusätzlich mit der schnelleren C-Rate C5 formiert. Hiermit soll der mögliche Einfluss der Zersetzungs- und Bildungskinetik auf die Zusammensetzung der SEI-Schicht studiert werden. In der Abbildung 44 sind die C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LP30 als Elektrolyt für 3xC5 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

5. Ergebnisse

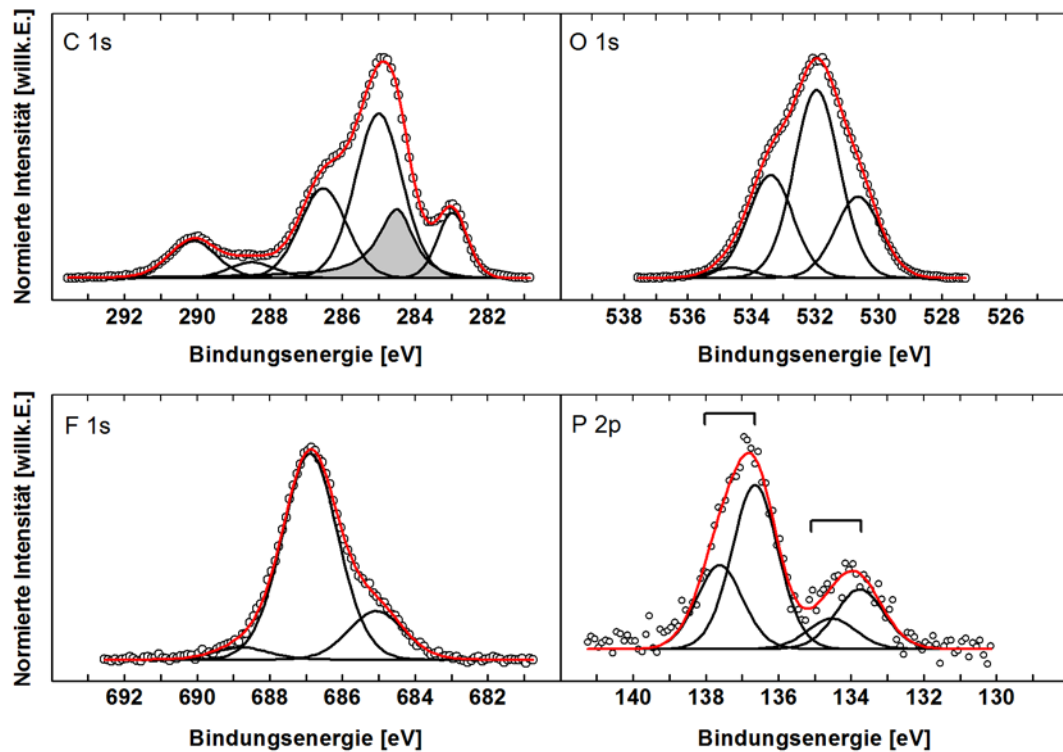


Abbildung 44: C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.

In Tabelle 9 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Von der Verteilung der Komponenten entspricht diese Probe qualitativ der bei Raumtemperatur und mit einer C-Rate von C20 formierten Probe. Das vergrößerte Verhältnis der oxidierten C 1s Komponenten gegenüber der graphitischen Komponente und der höhere Anteil der C-C/C-H -Komponente ist jedoch signifikant unterschiedlich. Dies beweist zunächst das Anwachsen der SEI und deutet auf die Zersetzung der organischen Carbonat- oder Alkoxyverbindungen unter Freisetzung von CO_2 oder CO hin. Hierbei würden Alkane oder teilweise ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, welche den höheren C-C/C-H -Gehalt erklären können.

5. Ergebnisse

Tabelle 9: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT (Abbildung 44).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,3	17,0	Li ⁺
P 2p _{3/2}	133,8	0,2	P-O
P 2p _{3/2}	136,7	0,5	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
C 1s	283,0	4,9	Li-C
C 1s	284,4	8,3	Graphit
C 1s	285,0	19,4	C-C/C-H
C 1s	286,5	10,6	C-O
C 1s	288,5	1,9	O=C-O
C 1s	290,1	4,4	O-C(=O)-O
O 1s	530,7	6,1	O=C/C-O-Li
O 1s	532,0	14,5	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,5	7,4	O-C
F 1s	685,1	0,9	LiF
F 1s	686,9	3,7	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
F 1s	688,8	0,2	Leitsalz

5.3.4 SEI Alterung

In der Regel wird davon ausgegangen, dass die relevanten SEI -bildenden Prozesse mit der Formierung beendet sind. In der Literatur wird jedoch häufig die Meinung vertreten, dass selbst innerhalb von 10-15 Zyklen die Bildung der SEI noch nicht vollständig abgeschlossen ist.^[9, 12, 129] Dazu kommen je nach Material und Zyklierbedingungen eine Neubildung oder Umwandlung der SEI, die während der gesamten Lebensdauer einer LIB auftreten können.^[9, 13, 31] Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit auch Zellen charakterisiert, die eine Zyklenabfolge durchlaufen haben. Hierzu wurden die Zellen nach der Formierung bei langsamen C-Raten mit Zyklen höherer C-Raten belastet und abschließend nochmals bei langsamen C-Raten zyklisiert, vgl. Kap. 4.6. In der Abbildung 45 sind die C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LP30 als Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

5. Ergebnisse

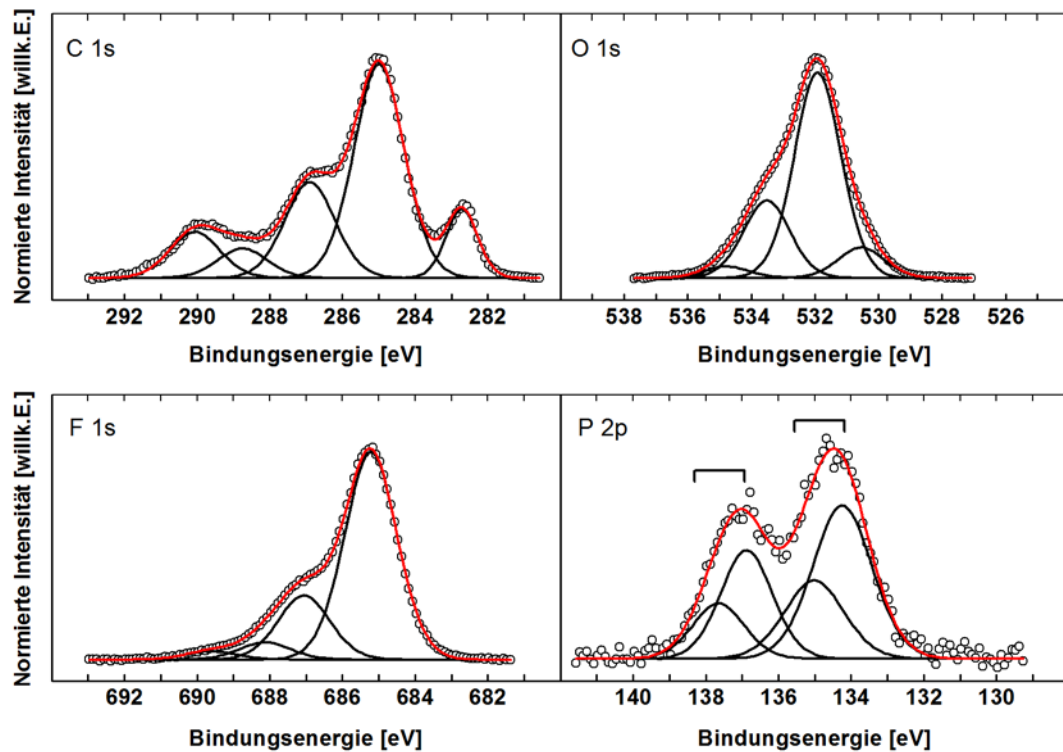


Abbildung 45: C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT.

In Tabelle 10 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Gegenüber den formierten Proben ist der Lithiumgehalt in der SEI signifikant gestiegen. Dies bedeutet einen größeren Verlust an aktiven Lithium für die eigentliche Zellreaktion und somit letztlich den Verlust an Kapazität bezogen auf eine Vollzelle. Mehr als die Hälfte des gesamten Lithiums in der SEI-Schicht (ca. 12,2 At.%) ist als LiF (F 1s = 685,2 eV) in der SEI gebunden. Der Anteil von LiF hat sich dabei gegenüber den anderen Proben bei unterschiedlichen Formierbedingungen dieser Elektrolyt-Serie um das Fünffache vergrößert. Eine zunehmende Alterung der Zelle durch eine höhere Zyklenzahl und einer längeren Kontaktzeit des Elektrolyten mit den Zellkomponenten, bedingt folglich einen stärkeren Abbau des Leitsalzes und durch den Verlust von freien Ionen eine Änderung der ionischen Leitfähigkeit.

5. Ergebnisse

Tabelle 10: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche zyklisiert in LP30 Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 45).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	Konzentration [At.%]	Zuordnung
Li 1s	55,6	22,9	Li ⁺
P 2p _{3/2}	134,2	0,9	P-O
P 2p _{3/2}	136,9	0,5	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
C 1s	282,7	3,4	Li-C
C 1s	285,0	16,9	C-C/C-H
C 1s	286,9	7,3	C-O
C 1s	288,8	2,3	O=C-O
C 1s	290,1	4,0	O-C(=O)-O
O 1s	530,5	2,2	O=C/C-O-Li
O 1s	531,9	15,9	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,5	5,9	O-C
O 1s	534,9	0,8	C-O (Polymer)
F 1s	685,2	12,2	LiF
F 1s	687,2	4,1	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
F 1s	689,2	0,7	Leitsalz

Die Abbildung 46 zeigt ToF-SIMS Sekundärionenbilder für die Cs₂F⁺, Cs₃CO₃⁺ Cluster und die Gesamtionenintensität für die vorliegende Probe.

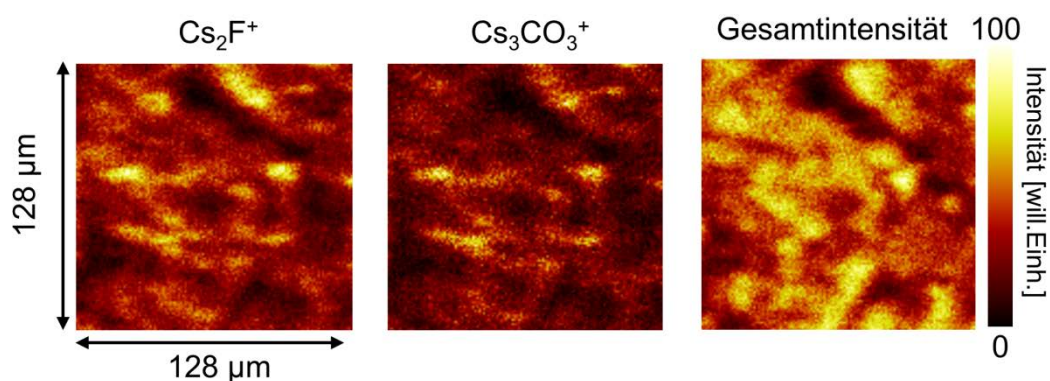


Abbildung 46: ToF-SIMS Sekundärionenbilder der Cs₂F⁺, Cs₃CO₃⁺ Clusterionen sowie die Gesamtionenintensität einer Probe, zyklisiert für 60 Zyklen in LP30 als Elektrolyten.

Wie den Sekundärionenbildern entnommen werden kann, sind sowohl die Fluor- als auch die Carbonatspezies in der SEI inhomogen verteilt. Der Vergleich mit der Gesamtionenintensität zeigt hier vermehrte Stellen mit unterschiedlichen Konzentrationen der vertretenden Clusterspezies.

5.4 LP30 mit VC-Additiv

Im Grundlagenkapitel wurde bereits die Möglichkeit vorgestellt, den bestehenden Basiselektrolyten über die maßgeschneiderte Zugabe von geringen Mengen an Additiven bezüglich zentraler Eigenschaften wie der Langzeitstabilität zu optimieren. Auf diese einfache Weise können darüber hinaus verbesserte Charakteristika (Leitfähigkeit, Reversibilität, etc.) der LIB erreicht werden, ohne eine nennenswerte Steigerung der Produktionskosten für den Elektrolyten zu verursachen. Vinylcarbonat ist als Additiv sehr verbreitet und im Hinblick auf die Verbesserung der SEI-Stabilität und der Langzeitstabilität der LIB ausführlich studiert worden.^[70, 74, 130, 131] Das Hauptmerkmal des VC-Moleküls ist eine polymerisierbare ungesättigte Kohlenstoffbindung zwischen den Kohlenstoffatomen an Position 2 und 3 (siehe Abbildung 47). Es wird davon ausgegangen, dass durch die reduktive Bedingung auf der Anodenoberfläche eine radikalische Polymerisation von VC über die vinyliche Funktionalität initiiert wird.^[74, 130, 131] Dadurch lassen sich idealerweise VC basierte Polymere mit in die SEI-Bildung integrieren, die ihr eine erhöhte Stabilität und mechanische Flexibilität geben. In dieser Arbeit wurden mit ca. 2,5 Gew.% eine gezielt geringe Menge an Additiv im Elektrolyten gewählt, um die Grundeigenschaften des Elektrolyten zu erhalten und die industrielle Relevanz zu überprüfen.

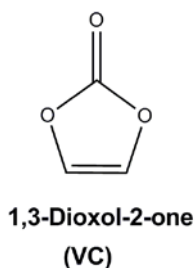


Abbildung 47: Chemische Struktur des VC-Additivs.

5.4.1 Formierung bei C20

Vor allem bei der Verwendung von geringen Mengen an Additiven im Elektrolyten ist es wichtig eine langsame C-Rate während der Formierung vorzugeben. Das Ziel ist es, die gewünschten Additiv-Zersetzungsprodukte möglichst vollständig in die SEI-Schicht zu integrieren. Prinzipiell werden Additive so ausgewählt, dass sie bereits bei geringeren Reduktionspotentialen zerfallen, d.h. bevor die eigentlichen Elektrolytzersetzungsprozesse einsetzen. Aufgrund der im Elektrolyten limitierten Diffusion, bedarf es einer ausreichenden Zeitspanne, um die Additivmoleküle an die reaktive Elektrodenoberfläche heranzuführen und deren Zersetzungsprodukte in die SEI einbauen zu können. Ansonsten wäre die SEI stärker von Zersetzungsprodukten der Hauptkomponenten des Elektrolyten dominiert. In der Abbildung 48 sind die C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LP30+VC als Elektrolyt für 3xC20 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

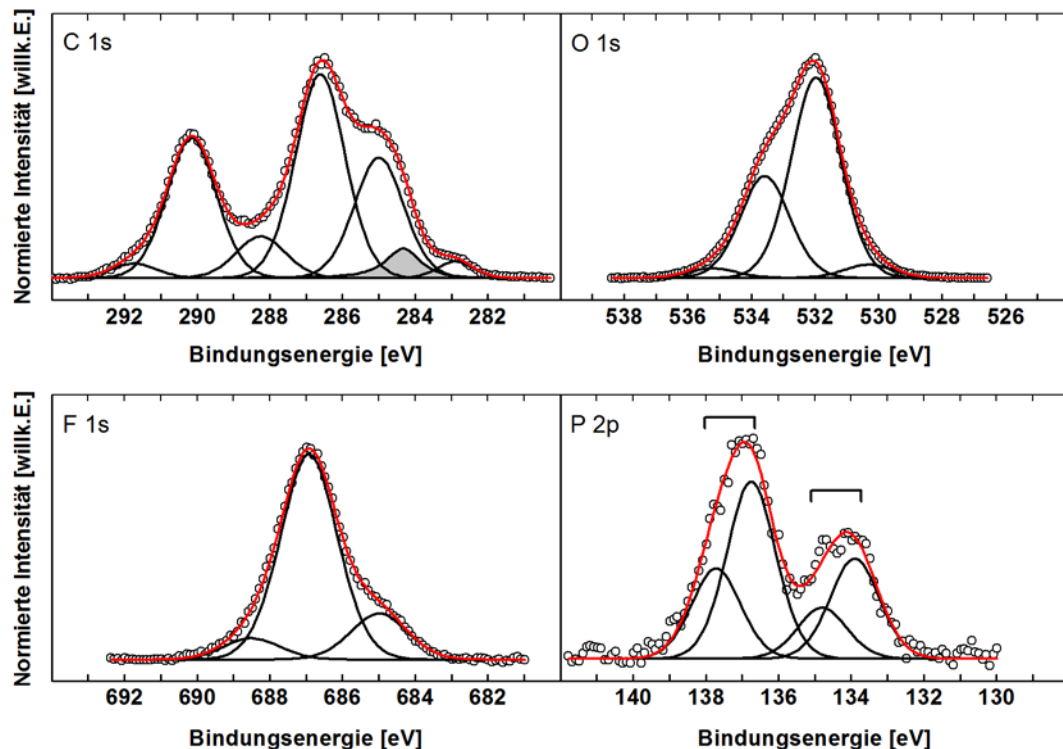


Abbildung 48: C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.

In Tabelle 11 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Die Leitsalz-Abbauprodukte sind dabei vergleichbar mit denen der Probe, die unter gleichen Bedingungen mit dem reinen Basiselektrolyten LP30 zyklisiert wurde. Der Gesamtanteil von oxidierten Kohlenstoffverbindungen der aus der quantitativen Bestimmung der entsprechenden C 1s und O 1s Komponenten ermittelt wurde, ist nun signifikant größer. Insbesondere der Anteil an Carbonatspezies (C 1s = 290,2 eV, O 1s = 532,0 eV) ist deutlich angestiegen. Dies ist direkt auf den Einbau der Zersetzungsprodukte des VC-Additivs zurückzuführen. Dagegen ist der Anteil der C 1s Komponente bei 286,6 eV gegenüber der Carbonatkomponente bei 290,2 eV gefallen. Im O 1s Spektrum ist bei gleichbleibendem Verhältnis der C-O –Komponente bei 533,6 eV zur CO_3 –Komponente bei 532,0 eV der Anteil von Carbonaten gegenüber anderen Spezies die ebenfalls C-O Verbindungen aufweisen, deutlich ausgeprägter. Auch die in der Literatur postulierten VC-basierten Polymere konnten in der SEI in guter Übereinstimmung mit der selbst synthetisierten VC-Polymer Referenz nachgewiesen werden (C 1s = 291,8 eV, O 1s = 535,2 eV). Der Anteil ist jedoch geringer als erwartet. Demnach ist eine polymerbildende Reaktion von VC bei diesen Additivkonzentrationen nicht als Hauptreaktion festzustellen.

5. Ergebnisse

Tabelle 11: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 48).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,6	18,7	Li ⁺
P 2p _{3/2}	133,9	0,5	P-O
P 2p _{3/2}	136,8	0,9	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
C 1s	282,9	0,8	Li-C
C 1s	284,4	1,5	Graphit
C 1s	285,0	7,5	C-C/C-H
C 1s	286,6	12,6	C-O
C 1s	288,3	2,6	O=C-O
C 1s	290,2	8,7	O-C(=O)-O
C 1s	291,8	0,8	Carbonat-Polymer
O 1s	530,3	1,6	O=C/C-O-Li
O 1s	532,0	23,3	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,6	11,8	O-C
O 1s	535,2	1,1	C-O (Polymer)
F 1s	685,0	1,3	LiF
F 1s	686,9	5,7	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
F 1s	688,5	0,6	Leitsalz

Ergänzend zu den Messungen mit XPS wurden Untersuchungen mit ToF-SIMS durchgeführt. Nur bei diesem Spektrometer bestand die Möglichkeit, die Proben bis auf eine Temperatur von ca. -160°C bereits vor dem Abpumpen der Schleuse unter Argonatmosphäre zu kühlen (siehe Kap. 5.1.3). Dadurch ist es möglich den Dampfdruck von flüchtigen organischen Substanzen der SEI so weit zu reduzieren, dass diese Substanzen selbst unter Ultrahochvakuum-Bedingungen auf der Probenoberfläche verbleiben. Diese Messungen unter Kühlbedingungen wurden für alle Proben der verschiedenen Elektrolyt-Systeme durchgeführt. An dieser Stelle werden jedoch exemplarisch nur die Messungen an Proben zyklisiert in LP30+VC gezeigt, da bei diese Proben verstärkte Anteile an leicht flüchtigen organischen Verbindungen zu erwarten sind. Die Abbildung 49 zeigt die ToF-SIMS Tiefenprofile für Cs₃CO₃⁺ und Cs₂F⁺ Cluster einer Elektrode, die während des Schleusvorganges jeweils gekühlt (blau) oder nicht gekühlt wurde (rot). Im Vergleich dazu sind die Profile einer Blindprobe (schwarz) dargestellt.

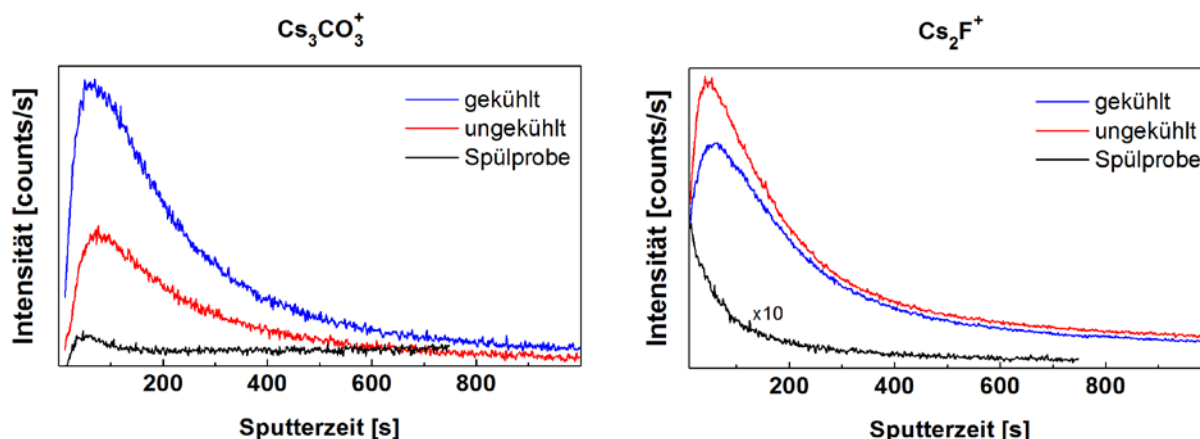


Abbildung 49: ToF-SIMS Sputtertiefenprofile (Cs^+ , 500 eV) für die Cs_3CO_3^+ und Cs_2F^+ Clusterionen für eine gekühlte (blau), ungekühlte Probe (rot) und gekühlter Blindprobe (schwarz).

Durch die Nutzung der Cäsiumcluster können nicht nur, wie bereits geschrieben, bestimmte Sekundärionenspezies mit einer höheren Intensität erhalten werden, sondern es werden auch Matrixeffekte für die Ionisationswahrscheinlichkeit der Oberflächenbestandteile stark reduziert.^[122-124] Deshalb ist hier ein semiquantitativer Vergleich dieser Profilverläufe möglich. Der Vergleich der Cs_3CO_3^+ Profile der gekühlten und ungekühlten Probe zeigt eine doppelt so hohe Intensität, wobei dieser Cluster auf diverse Carbonat-Verbindungen in der SEI zurückzuführen ist. Verbliebene Lösungsmittelreste durch das Spülen sind durch den Vergleich des Verlaufs der Spülprobe als Referenz auszuschließen. Umgekehrt verhält es sich beim Profilverlauf des Cs_2F^+ Clusterions, welches die gesamten Fluorspezies in der SEI-Schicht repräsentiert. Der Anteil an Fluorspezies im ungekühlten Zustand ist wie erwartet größer als für die gekühlte Probe, da sich bei konstantem Fluorgehalt in der SEI, beim Abdampfen von ausschließlich Carbonatspezies im ungekühlten Zustand, der Anteil von Fluorspezies in der danach entstandenen obersten Schicht erhöhen muss. Auf diese Weise gelingt erstmals der direkte Nachweis von flüchtigen Carbonatverbindungen in der SEI. Es ist deshalb davon auszugehen, dass der über XPS charakterisierte Zustand der SEI nicht vollständig dem Zustand der SEI nach dem Auseinanderbauen der Zelle entspricht, denn leicht flüchtige Komponenten können mit dem vorhandenen XPS-Spektrometer mangels Kühlvorrichtung nicht identifiziert werden. Die Abbildung 50 zeigt ToF-SIMS Sekundärionenbilder für Cs_2F^+ und Cs_3CO_3^+ Clusterionen sowie der Gesamtionenintensität für die hier diskutierte Probe.

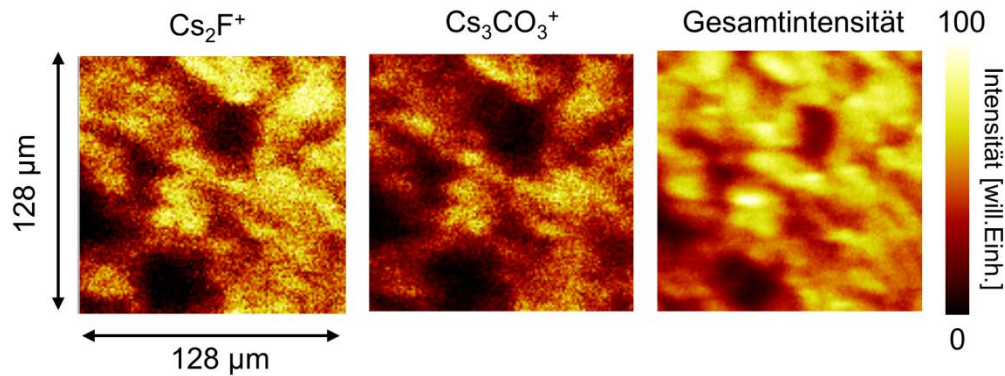


Abbildung 50: ToF-SIMS Sekundärionenbilder der Cs_2F^+ , Cs_3CO_3^+ Clusterionen sowie die Gesamtionenintensität einer Probe, zyklisiert für 3xC20 Zyklen mit LP30+VC als Elektrolyten.

Wie aus den Sekundärionenbildern der beiden Spezies im Vergleich zur Gesamtionenintensität ersichtlich wird, ist die Verteilung der Carbonat- und Fluorverbindungen nach der Formierung homogen. Der Einbau von Additivzersetzungprodukten in die SEI-Schicht erfolgt demnach einheitlich über die gesamte Oberfläche der Elektrode verteilt.

5.4.2 Formierung bei 45°C

Wie bereits bei der Graphitprobe mit LP30 als Elektrolyten soll auch bei der mit LP30+VC zyklisierten Graphitprobe untersucht werden, ob eine Erhöhung der Temperatur thermische Zersetzungsprozesse, insbesondere des Additivs, begünstigt. In der Abbildung 51 sind die C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LP30+VC als Elektrolyt für 3xC20 Zyklen bei 45°C, wiedergegeben.

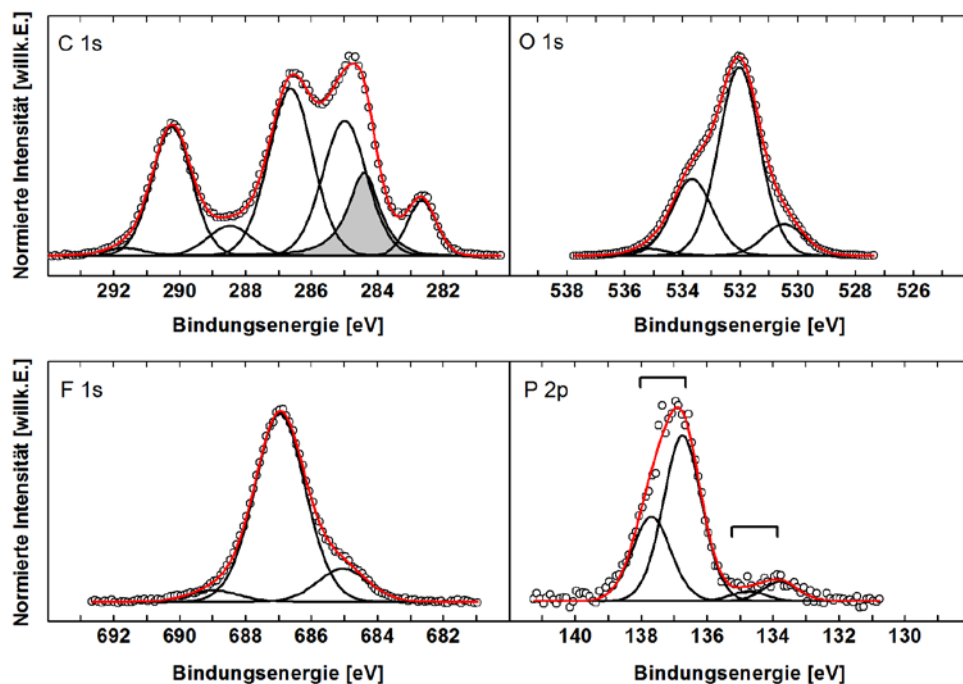


Abbildung 51: C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.

5. Ergebnisse

In Tabelle 12 sind die Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst.

Tabelle 12: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C (Abbildung 51).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,4	18,6	Li ⁺
P 2p _{3/2}	133,8	0,1	P-O
P 2p _{3/2}	136,8	0,8	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
C 1s	282,7	2,5	Li-C
C 1s	284,4	4,8	Graphit
C 1s	285,0	9,2	C-C/C-H
C 1s	286,6	11,4	C-O
C 1s	288,5	2,0	O=C-O
C 1s	290,2	7,9	O-C(=O)-O
C 1s	291,7	0,5	Polymer
O 1s	530,5	3,3	O=C/C-O-Li
O 1s	532,1	23,1	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,8	8,6	O-C
F 1s	685,1	1,0	LiF
F 1s	687,0	5,9	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
F 1s	689,0	0,4	Leitsalz

Im Vergleich zu der Probe die bei Raumtemperatur zyklisiert wurde, können qualitativ keine nennenswerten Unterschiede festgestellt werden. Der Anteil an C-C/C-H und der graphitischen Kohlenstoffkomponente im C 1s Spektrum ist nur leicht angestiegen. Die Verhältnisse zwischen den dominierenden oxidierten Kohlenstoffkomponenten (C 1s = 286,6 eV; 288,5 eV und 290,2 eV) bleiben unverändert. Auch bezüglich der Abbauprodukte des Leitsalzes ergeben sich keine grundlegenden Veränderungen gegenüber der Zusammensetzung für die Probe bei Raumtemperatur.

5.4.3 Formierung bei C5

Für Elektrolyte mit geringen Mengen an Additiven ist eine Formierung der Zelle bei höheren C-Raten wegen des angestrebten Polymereinbaus in die SEI (vgl. Kap. 5.3.1) nicht zielführend. Dennoch soll geklärt werden, ob mögliche

5. Ergebnisse

konkurrierende Zersetzungsprozesse des Additivs Vinylcarbonat, der Carbonatkomponenten des Elektrolyten oder des Leitsalzes identifiziert werden können. In der Abbildung 52 sind die C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LP30+VC als Elektrolyt für 3x C5 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

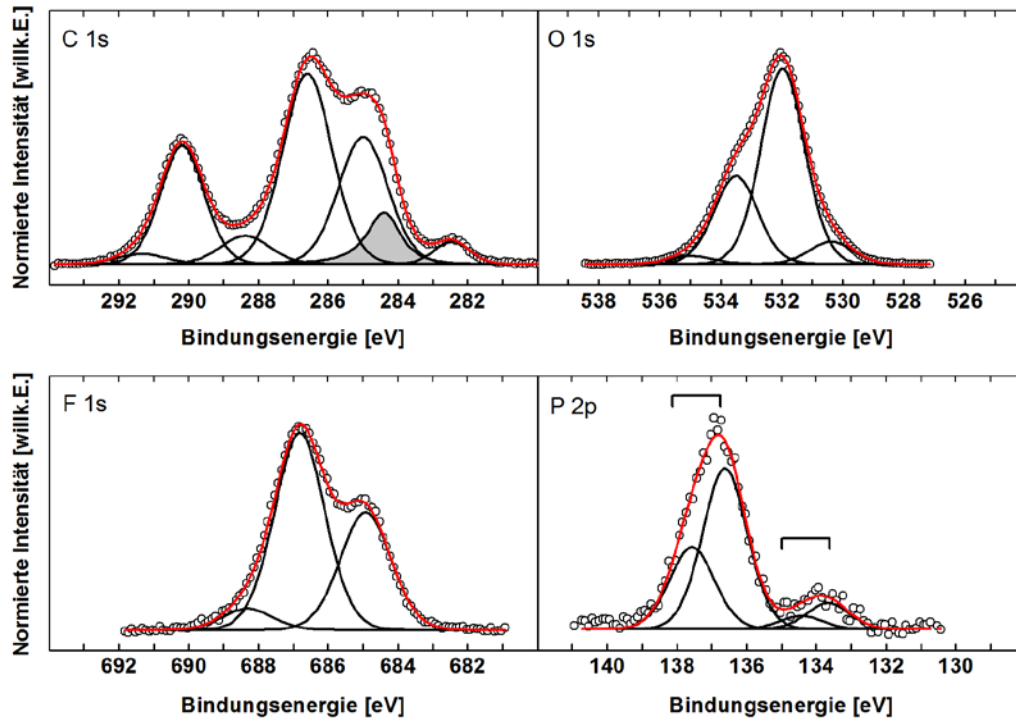


Abbildung 52: C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.

In Tabelle 13 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst.

5. Ergebnisse

Tabelle 13: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT (Abbildung 52).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,5	17,6	Li ⁺
P 2p _{3/2}	133,7	0,1	P-O
P 2p _{3/2}	136,6	0,8	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
C 1s	282,5	1,2	Li-C
C 1s	284,4	3,1	Graphit
C 1s	285,0	9,4	C-C/C-H
C 1s	286,6	14,1	C-O
C 1s	288,4	2,1	O=C-O
C 1s	290,2	7,8	O-C(=O)-O
C 1s	291,4	0,8	Polymer
O 1s	530,3	1,9	O=C/C-O-Li
O 1s	532,0	24,0	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,6	9,3	O-C
F 1s	684,9	2,8	LiF
F 1s	686,8	4,6	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
F 1s	688,3	0,5	Leitsalz

Die bevorzugte Zersetzung von VC gegenüber anderen Elektrolytkomponenten ist auch hier anhand der hohen Anteile an oxidierten Kohlenstoffkomponenten zu erkennen. Ein leicht gestiegenes Verhältnis der C-O –Komponente im C 1s Spektrum bei 286,6 eV gegenüber der CO₃ –Komponente bei 290,2 eV zeigt jedoch, dass die VC-Abbauprozesse zu Carbonatverbindungen im Vergleich zu den anderen Proben dieser Elektrolyt-Serie weniger ausgeprägt sind. Auch für die Abbauprodukte des Leitsalzes sind keine größeren Unterschiede zu den vorherigen Proben dieser Elektrolyt-Serie festzustellen.

5.4.4 SEI Alterung

Die Verwendung von Additiven in Elektrolyten zielt auf den vollständige Einbau von Additivzersetzungprodukten in die SEI bereits im ersten Zyklus, um maßgeschneidert die SEI-Eigenschaften zu modifizieren. Erst damit ist ein maximaler Nutzen der positiven Effekte des Additivs für die SEI beim Betrieb einer LIB zu erwarten. Über den Vergleich der Zusammensetzung der so erzeugten SEI mit derjenigen nach mehreren Alterungszyklen können mögliche Folgen für den

5. Ergebnisse

Langzeitbetrieb einer LIB abgeschätzt werden. In der Abbildung 53 sind die C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LP30+VC als Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

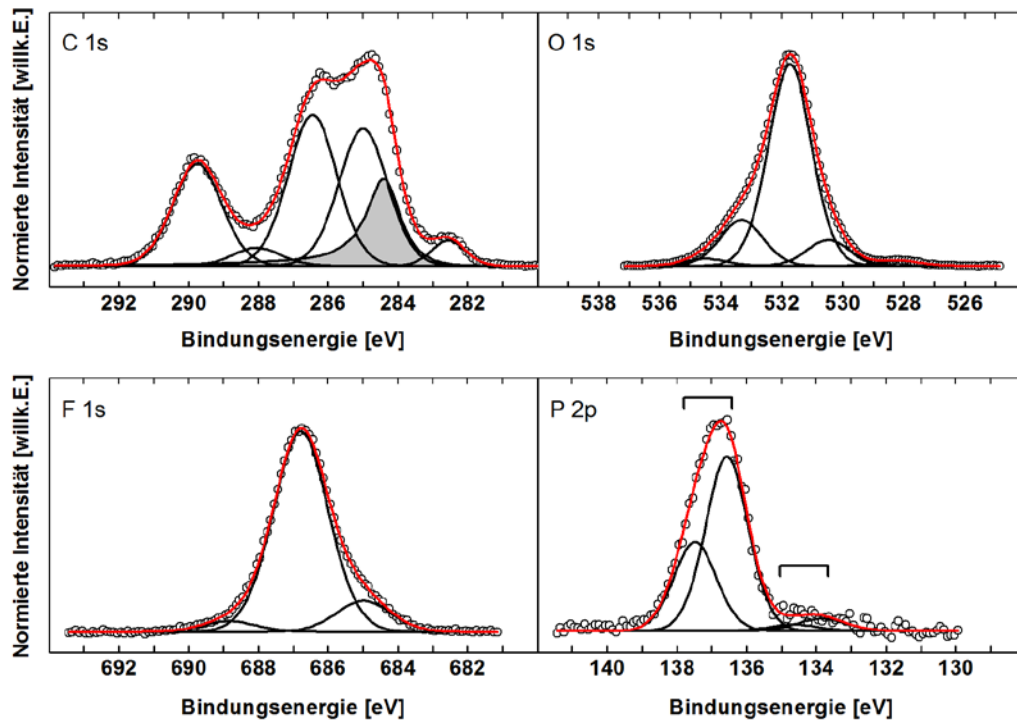


Abbildung 53: C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT.

In Tabelle 14 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst.

5. Ergebnisse

Tabelle 14: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche zyklisiert in LP30+VC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT (Abbildung 45).

Photo- elektronen Linie t	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,4	20,5	Li ⁺
P 2p _{3/2}	133,9	0,1	P-O
P 2p _{3/2}	136,6	1,2	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
C 1s	282,6	1,3	Li-C
C 1s	284,4	6,1	Graphit
C 1s	285,0	10,1	C-C/C-H
C 1s	286,5	11,5	C-O
C 1s	288,0	1,3	O=C-O
C 1s	290,0	8,2	O-C(=O)-O
O 1s	528,3	0,6	Polymer
O 1s	530,4	1,9	O=C/C-O-Li
O 1s	531,7	23,8	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,5	4,6	O-C
F 1s	685,0	1,2	LiF
F 1s	686,8	7,1	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
F 1s	688,9	0,5	Leitsalz

Auch diese Graphitprobe unterscheidet sich nicht grundlegend von den übrigen Proben der LP30+VC Elektrolyt-Serie. Nur ein etwas höherer Anteil an Leitsalzabbauprodukten (Komponente bei P 2p = 136,6 eV, F 1s = 685,0 eV und 686,8 eV) wurde festgestellt. Damit begründet sich auch der geringfügig größere Anteil von Lithium in der SEI. Diese Ergebnisse sind überraschend, da die analog zyklisierte Probe im reinen LP30 Basiselektrolyten einen mehr als doppelt so großen Anteil von Leitsalzabbauprodukten in der SEI-Schicht und somit einen deutlich höheren Verbrauch an aktiven Lithium für die Zellreaktion aufwies. Darüber hinaus ist die über XPS Sputtertiefenprofile bestimmte SEI-Schichtdicke in der gleichen Größenordnung wie für die ausschließlich formierten Proben. Unterstützt wird dies durch die noch deutliche graphitische C 1s Kohlenstoffkomponente bei 284,4 eV. Die ToF-SIMS-Sputtertiefenprofile für den Cs₃CO₃⁺ Cluster in Abbildung 54 zeigen eine Veränderung in der Zusammensetzung bezüglich der vorhandenen Carbonatspezies.

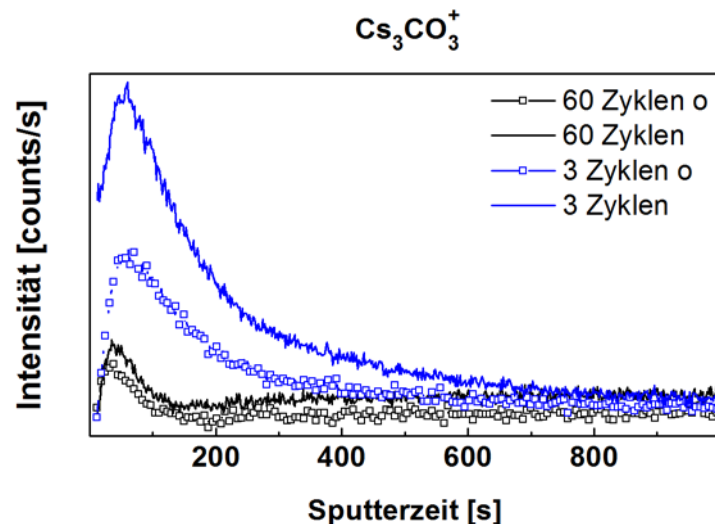


Abbildung 54: ToF-SIMS Sputtertieftiefenprofile des Cs_3CO_3^+ Clusterions für eine zyklisierte Probe mit 60 Zyklen (schwarz) und eine Probe mit 3xC20 Zyklen (blau). Gezeigt ist jeweils der Verlauf der gekühlten Probe (Linie) und der ungekühlten Probe (Symbol).

Für die Probe bei nur 3 Zyklen sind deutliche Unterschiede im Intensitätsverlauf zwischen der gekühlten und ungekühlten Probe zu erkennen. Dagegen sind die Verläufe der Profile von der Probe mit 60 Zyklen zwischen gekühltem und ungekühltem Zustand identisch. Daraus kann geschlossen werden, dass während der Formierungsphase in der SEI noch flüchtige Carbonat-Verbindungen vorhanden sind. Diese werden dann mit zunehmender Belastungsdauer ab- bzw. chemisch umgebaut, so dass es zwischen der gekühlten und ungekühlten Probe keinen nennenswerten Unterschied gibt. Dieser Effekt bestätigt zumindest teilweise die über XPS gefundenen veränderten Verhältnisse nach 60 Zyklen. Im Gegensatz zur formierten Probe sind jeweils die Verhältnisse der CO_3 zu C-O Spezies angestiegen. Wie bereits diskutiert, deutet dies auf eine Verminderung der organischen Carbonat-Verbindungen hin und damit auf einen Umbau der anfänglich gebildeten SEI. Die Abbildung 55 zeigt ToF-SIMS Sekundärionenbilder für Cs_2F^+ und Cs_3CO_3^+ Clusterionen sowie der Gesamtionenintensität für die hier diskutierte Probe.

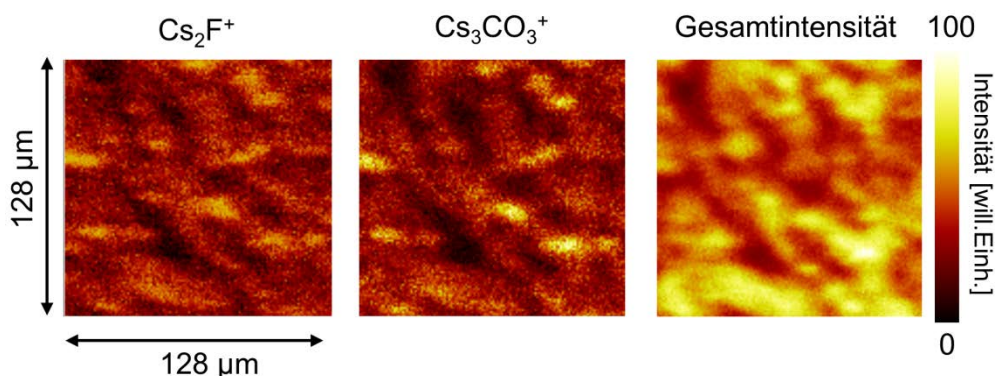


Abbildung 55: ToF-SIMS Sekundärionenbilder der C_2F^+ , Cs_3CO_3^+ Clusterionen sowie die Gesamtionenintensität einer Probe, zyklisiert für 60 Zyklen mit LP30+VC als Elektrolyten.

Im Gegensatz zur formierten Probe ist nach 60 Zyklen im Vergleich mit der Gesamtionenintensität eine deutlich inhomogenere Verteilung der beiden relevanten

Cs-Cluster in den obersten Schichten der Probe festzustellen. Die ungefähr 15 μm großen hellen Bereiche weisen eine verstärkte Akkumulation der jeweiligen Clusterionen auf. Dabei fällt auf, dass jeweils an den gleichen Stellen eine Akkumulation für beide Spezies stattfindet. Möglicherweise liegt in diesen Bereichen eine erhöhte Reaktivität der Elektrodenoberfläche gegenüber dem Elektrolyten vor. Im Vergleich zum anfänglichen Zustand kann eine veränderte Zusammensetzung und Verteilung der einzelnen Spezies festgestellt werden.

5.5 LP30 mit FEC-Additiv

Ein weiteres vielversprechendes Additiv für die Verbesserung von LIB-Elektrolyten ist 1-Fluoroethylencarbonat (FEC). Es konnte bereits mithilfe verschiedener elektrochemischer Methoden gezeigt werden, dass FEC als Additiv einen positiven Effekt auf das Zyklierverhalten bewirkt.^[130, 132-134], allerdings sind grundlegende Studien bezüglich einer detaillierten oberflächenanalytischen Charakterisierung bisher noch nicht verfügbar. Wie VC und EC gehört auch FEC in die Klasse der zyklischen Carbonate. Durch die Zersetzung von FEC während der Formierung können vermehrt Fluorspezies in die SEI eingebaut werden, um damit einen positiven Effekt durch Verringerung der SEI-Impedanz zu bewirken.^[134] Allerdings ist bis heute nicht eindeutig geklärt, auf welche Weise FEC zerfällt und welche Verbindungen in der ausgebildeten SEI-Schicht unmittelbar auf dieses Additiv zurückzuführen sind. Um einen Beitrag dazu leisten zu können, wurde das Verhalten von FEC im Zusammenhang mit der SEI-Bildung mit den im Rahmen dieser Arbeit erarbeiteten Standard-Bedingungen untersucht.

5.5.1 Formierung bei C20

Wie bereits für den Elektrolyten mit dem VC-Additiv gültig, ist es auch bei der Verwendung von FEC vorteilhaft, während der Formierung langsame C-Raten zu verwenden, vgl. Kap.5.3.1. Damit wird eine ausreichende Diffusion im Elektrolyten gewährleistet, um den vollständigen Einbau der Additiv-Abbauprodukte in die SEI während der anfänglichen Formierungsphase zu ermöglichen. In der Abbildung 56 sind die C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LP30+FEC als Elektrolyt für 3xC20 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

5. Ergebnisse

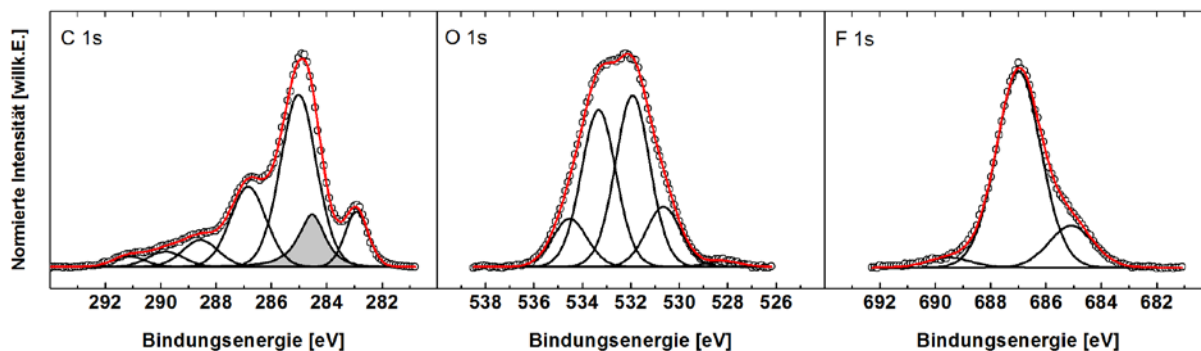


Abbildung 56: C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.

In Tabelle 15 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Die Verbindungsklassen der gefundenen SEI-Spezies sind im Rahmen der experimentellen Unsicherheit identisch zu denen der in Kap. 5.3 und 5.4 diskutierten Proben. Die Bindungsenergien bei 291,1 eV im C 1s Spektrum sowie die korrespondierende O 1s Linie bei 534,7 eV werden einer zum VC-Polymer analogen Spezies zugeordnet, die gegenüber der VC-Proben in größeren Anteilen in der SEI beobachtet werden. Auffällig ist weiterhin die dominierende C-C/C-H -Komponente im C 1s Spektrum. Dies deutet auf eine weitere Polymerspezies hin, die verstärkt Alkyl-Anteile aufweist. Vergleicht man weiterhin die relativen Anteile der oxidierten Kohlenstoffkomponenten (C 1s = 286,8 eV, 288,6 eV, 289,8 eV und 291,1 eV) zueinander, kann ein zurückgegangener Carbonatanteil festgestellt werden. Der erwartete Trend von einem vermehrten Einbau von Fluorhaltigen Spezies durch FEC ist weder anhand des C 1s Spektrums, noch am F 1s Spektrum eindeutig nachzuweisen. Die eindeutige Trennung von Abbauprodukten des Leitsalzes ist schwierig und erst bei gegenüber Zersetzung stabileren Leitsalzen (siehe Kap. 5.6) möglich, da ansonsten parallel stattfindende Prozesse nebeneinander vorliegen.

5. Ergebnisse

Tabelle 15: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 56).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,4	14,1	Li ⁺
P 2p _{3/2}	134,0	0,4	P-O
P 2p _{3/2}	136,8	0,9	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
C 1s	282,9	4,6	Li-C
C 1s	284,4	5,9	Graphit
C 1s	285,0	22,2	C-C/C-H
C 1s	286,8	10,3	C-O
C 1s	288,6	3,5	O=C-O
C 1s	289,8	2,0	O-C(=O)-O
C 1s	291,1	2,1	Polymer
O 1s	530,6	2,6	O=C/C-O-Li
O 1s	531,9	9,9	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,4	8,9	O-C
O 1s	534,7	2,6	C-O (Polymer)
F 1s	685,1	1,9	LiF
F 1s	687,0	7,5	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
F 1s	689,6	0,5	Leitsalz

Gerade bei der Verwendung von FEC und den damit verbundenen Zersetzungsmechanismen ist die laterale Verteilung von Fluorspezies auf der Oberfläche von Bedeutung. Hiermit kann geprüft werden, ob sich das Additiv möglicherweise hinsichtlich Bildung und Verteilung auf die gebildeten Fluorspezies auswirkt. Die Abbildung 57 zeigt ToF-SIMS Sekundärionenbilder für Cs₂F⁺ und Cs₃CO₃⁺ Clusterionen sowie der Gesamtionenintensität für die hier diskutierte Probe.

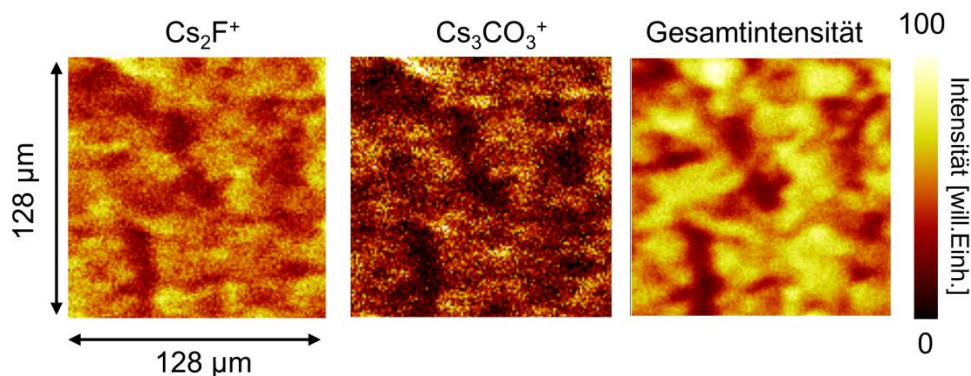


Abbildung 57: ToF-SIMS Sekundärionenbilder der C_2F^+ , Cs_3CO_3^+ Clusterionen sowie die Gesamtionenintensität einer Graphitprobe, zyklisiert für 3xC20 Zyklen mit LP30+FEC als Elektrolyten.

Aufgrund der geringen Intensität beziehungsweise Konzentration des Cs_3CO_3^+ Clusters wurde zur besseren Darstellung eine logarithmische Farbenskala gewählt. Anhand der Sekundärionenbilder kann festgestellt werden, dass sowohl die Fluorspezies als auch die Carbonat-Spezies für die vorgelegten Zyklierbedingungen homogen verteilt sind. Einen Einfluss des Additivs auf die laterale Verteilung der Spezies im Vergleich zum Basiselektrolyten kann während der Formierungsphase hiermit nicht festgestellt werden.

5.5.2 Formierung bei 45°C

Die Formierung bei höheren Temperaturen soll zeigen, ob das Additiv im Vergleich zum Basiselektrolyten LP30 andere oder bevorzugte Zersetzungsmechanismen zeigt. Darüber hinaus sollen auch Unterschiede zum VC-Additiv untersucht werden. In der Abbildung 58 sind die C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LP30+FEC als Elektrolyt für 3xC20 Zyklen bei 45°C, wiedergegeben.

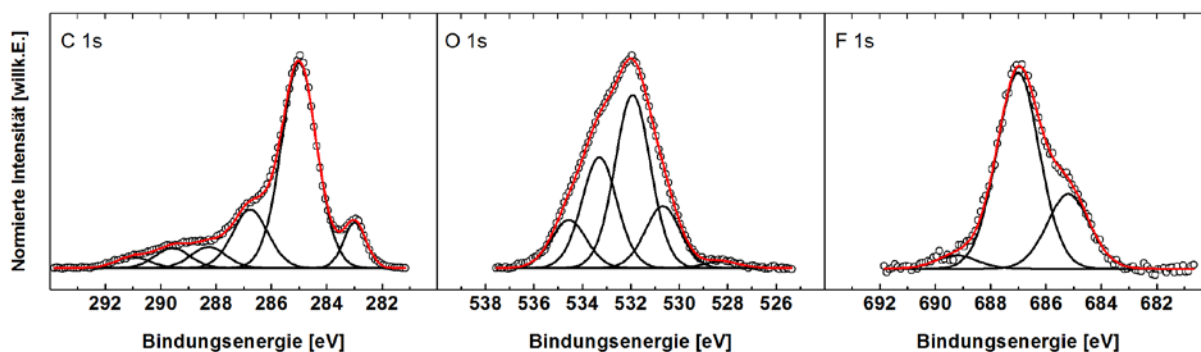


Abbildung 58: C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.

In Tabelle 16 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Im Vergleich zur Probe, die bei Raumtemperatur zyklisiert wurde, ist der graphitische Kohlenstoff nicht mehr vorhanden. Dieses ist gleichbedeutend mit einer dickeren SEI-Schicht und weist auf verstärkte Zersetzungsprozesse im Elektrolyten hin. Damit einhergehend ist der Anteil der C-C/C-H -Komponente (C 1s = 285,0 eV) weiter angestiegen, wobei die C-

5. Ergebnisse

O -Komponente (C 1s = 286,8 eV) im Gegenzug zurückgegangen ist. Der Verlauf des F 1s Spektrums und die gefitteten Komponenten sind identisch zur Probe bei Raumtemperatur. Quantitativ ist der Anteil an Fluorspezies jedoch zurückgegangen.

Tabelle 16: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C (Abbildung 58).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,2	15,5	Li ⁺
P 2p _{3/2}	133,7	0,2	P-O
P 2p _{3/2}	136,8	0,3	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
C 1s	283,0	4,5	Li-C
C 1s	285,0	31,9	C-C/C-H
C 1s	286,8	9,1	C-O
C 1s	288,3	3,3	O=C-O
C 1s	289,6	3,1	O-C(=O)-O
C 1s	291,0	1,7	Polymer
O 1s	528,3	0,5	Li ₂ O
O 1s	530,7	4,0	O=C/C-O-Li
O 1s	531,9	11,0	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,3	7,1	O-C
O 1s	534,6	3,1	C-O (Polymer)
F 1s	685,2	1,1	LiF
F 1s	687,0	3,4	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
F 1s	689,2	0,2	Leitsalz

5.5.3 Formierung bei C5

Als äquivalentes Experiment zur Elektrolyt-Serie mit dem VC-Additiv, soll auch bei dem FEC-enthaltenen Elektrolyten das Verhalten und die Zusammensetzung der SEI bei höheren C-Raten untersucht werden. Damit können dann mögliche kinetisch favorisierte Prozesse identifiziert werden. In der Abbildung 59 sind die C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LP30+FEC als Elektrolyt für 3xC5 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

5. Ergebnisse

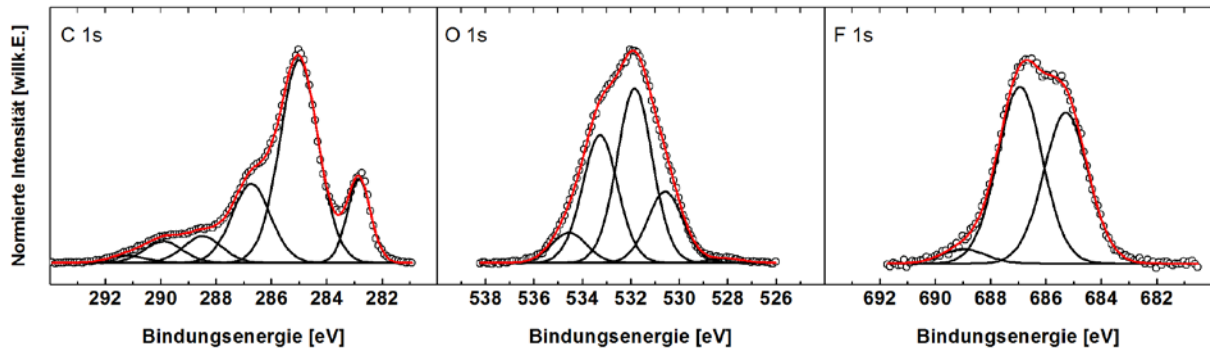


Abbildung 59: C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.

In Tabelle 17 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst.

Tabelle 17: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT (Abbildung 59).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,2	16,0	Li ⁺
P 2p _{3/2}	133,5	0,2	P-O
P 2p _{3/2}	136,7	0,3	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
C 1s	282,8	6,9	Li-C
C 1s	285,0	27,2	C-C/C-H
C 1s	286,7	10,6	C-O
C 1s	288,5	3,6	O=C-O
C 1s	289,9	2,9	O-C(=O)-O
C 1s	291,2	1,0	Polymer
O 1s	528,1	0,3	Li ₂ O
O 1s	530,6	4,5	O=C/C-O-Li
O 1s	531,8	11,0	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,3	8,1	O-C
O 1s	534,6	1,9	C-O (Polymer)
F 1s	685,3	2,5	LiF
F 1s	686,9	2,9	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
F 1s	689,0	0,2	Leitsalz

Die Kohlenstoff- und Sauerstoffkomponenten entsprechen auch hier den bereits gefundenen Verhältnissen. Bei den Kohlenstoffkomponenten ist auch hier weiterhin die C-C/C-H Komponente (C 1s = 285,0 eV) die dominierende Spezies.

Die Gesamtmenge an Abbauprodukten des Leitsalzes und Fluorspezies aus dem Zerfall des FEC-Additivs hat hier zwar nicht zugenommen, jedoch hat sich das Verhältnis der gebildeten Komponenten im F 1s zugunsten von LiF verschoben. Während bei langsameren C-Raten noch deutlich erkennbar die Zwischenprodukte des Leitsalzabbaus $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ und Li_xPF_y (F 1s = 686,9 eV) dominierend vorlagen, so hat sich das Verhältnis bei der höheren C-Raten vermehrt bezüglich Lithiumfluorid (F 1s = 685,3 eV) verschoben. Auch bei dieser Formierung ist die gebildete SEI-Schicht dicker als die Informationstiefe von XPS (~5-8 nm), da graphitischer Kohlenstoff des Elektrodensubstrats nicht mehr nachzuweisen ist. Da im Vergleich zu C20 bei RT keine signifikanten Unterschiede festzustellen sind, kann beim FEC-Additiv von einer schnellen Zerfallsrate ausgegangen werden. Im Vergleich zu den Proben die in LP30+VC zyklisiert wurden, zeigen die Zellen mit LP30+FEC als Elektrolyt nicht nur bei den C20 Proben, sondern auch bei der höheren C-Rate deutlich bessere Kapazitäten mit weniger initialen Kapazitätsverlusten.

5.5.4 SEI-Alterung

Analog zu den anderen Elektrolyt-Serien wurde auch für den LP30+FEC Elektrolyten eine Graphitprobe für insgesamt 60 Zyklen zyklisiert, um mögliche Alterungseffekte zu untersuchen. In der Abbildung 60 sind die C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LP30+FEC als Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

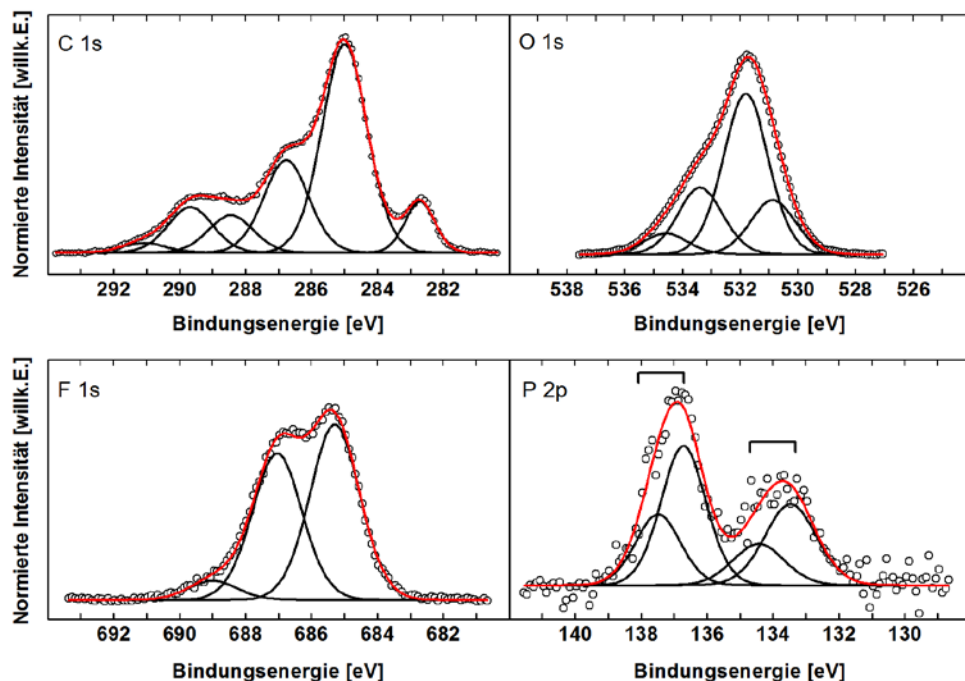


Abbildung 60: C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT.

5. Ergebnisse

In Tabelle 18 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst.

Tabelle 18: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphit-anodenoberfläche zyklisiert in LP30+FEC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT (Abbildung 60).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,3	21,3	Li ⁺
P 2p _{3/2}	133,5	0,3	P-O
P 2p _{3/2}	136,7	0,4	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
C 1s	282,7	3,3	Li-C
C 1s	285,0	20,0	C-C/C-H
C 1s	286,8	8,9	C-O
C 1s	288,4	3,6	O=C-O
C 1s	289,7	4,4	O-C(=O)-O
C 1s	291,1	0,9	Polymer
O 1s	530,8	4,1	O=C/C-O-Li
O 1s	531,8	16,6	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,4	6,4	O-C
O 1s	534,5	2,0	C-O (Polymer)
F 1s	685,3	4,0	LiF
F 1s	687,0	3,4	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
F 1s	689,0	0,4	Leitsalz

Der Lithiumanteil in der SEI ist im Vergleich zu den anderen Proben der LP30+FEC Elektrolyt-Serie von durchschnittlich 14,5 At.% auf 21,3 At.% angestiegen und liegt damit im Bereich der Proben aus den beiden anderen Elektrolyt-Serien mit 60 Zyklen. Damit ist prinzipiell mit größerer Zyklenanzahl ein erhöhter Verbrauch von aktivem Lithium aufgrund des Anwachsens der SEI-Schicht festzustellen. Das C 1s Spektrum zeigt einen Rückgang der C-C/C-H -Spezies, verbunden mit dem Anstieg der oxidierten Kohlenstoffspezies. Insbesondere die Carbonatspezies (C 1s = 289,7 eV, O 1s = 531,8 eV) ist im Verhältnis zu den anderen Komponenten stärker angestiegen. Einhergehend zeigt das O 1s Spektrum eine deutliche Verschiebung des Verhältnisses der beiden Hauptkomponenten zueinander an. Im Vergleich zu den vorherigen Spektren zeigt sich nun die Carbonatspezies bei 531,8 eV gegenüber der C-O -Komponente bei 533,4 eV als dominierende Spezies. Im Vergleich zur formierten Probe finden demnach Folgeprozesse hinsichtlich der SEI-Bildung oder chemischen Umstrukturierung statt. Die Produkte der bereits identifizierten Polymerspezies (C 1s = 291,1 eV und O 1s = 534,5 eV) sind nur in

geringen Mengen zu vorhanden. Der Anteil von Leitsalz-Abbauprodukten in der SEI hat sich im Vergleich zum Basiselektrolyten deutlich reduziert. Das F 1s Spektrum zeigt ein deutlich gestiegenes Verhältnis für Lithiumfluorid (F 1s = 685,3 eV) gegenüber den übrigen Fluorkomponenten im Vergleich zu den Proben, die nur 3 Zyklen zyklisiert wurden. Dieses wurde bereits für den Basiselektrolyten festgestellt, jedoch deutlich ausgeprägter.

Die Abbildung 61 zeigt ToF-SIMS Sekundärionenbilder für die Cs_2F^+ und Cs_3CO_3^+ Clusterionen sowie der Gesamtionenintensität. Im Vergleich zur Gesamtionenintensität kann die Verteilung der Fluorspezies in der SEI als homogen angenommen werden. Die Abbauprozesse des Leitsalzes und des Additivs finden deshalb einheitlich verteilt auf der Oberfläche statt. Dagegen ergeben sich für die Verteilung der Carbonatspezies deutlich inhomogenere Bereiche. Die wird in Übereinstimmung mit der Literatur auf neue reaktive Zentren auf der Oberfläche des Graphits zurückgeführt, die sich während der Belastung der Elektrode durch Risse im Material gebildet haben.^[31, 68, 129] Hier kann dann eine bevorzugte Zersetzung der Carbonatlösungsmittel des Elektrolyten stattfinden.

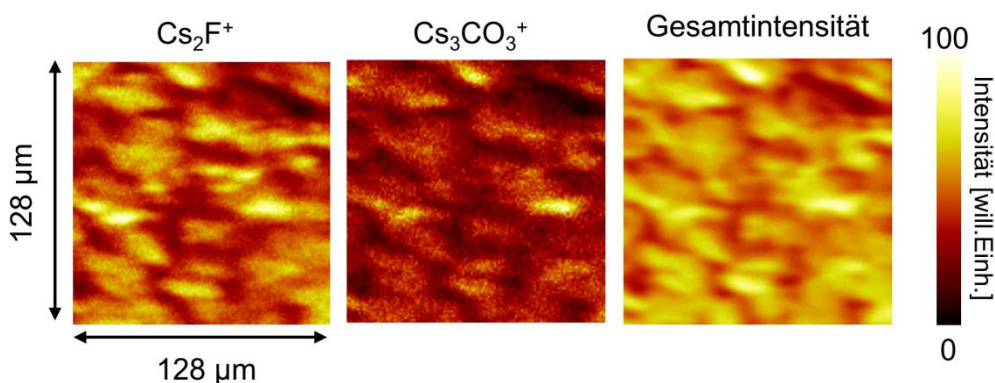


Abbildung 61: ToF-SIMS Sekundärionenbilder der C_2F^+ , Cs_3CO_3^+ Clusterionen sowie die Gesamtionenintensität einer Probe, zyklisiert für 60 Zyklen mit LP30+FEC als Elektrolyten.

5.6 SEI Bildung bei Verwendung von LiTFSI als Leitsalz

Ein Ansatz zur Verbesserung des Elektrolyten ist neben der Auswahl des funktionellen Lösungsmittel/-gemischs, der Einsatz eines maßgeschneiderten Leitsalzes. Im LP30 Elektrolyten wird Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) als Leitsalz verwendet. Dieses hat im Hinblick auf Löslichkeit, Leitfähigkeit, SEI-Bildung und Stabilität in Summe die beste Leistungsfähigkeit über alle derzeit verfügbaren Leitsalzverbindungen gesehen. Gerade die Löslichkeit in Carbonat-Lösungsmitteln und die Fähigkeit zur Ausbildung einer stabilen SEI-Schicht sind hier die herausragenden Eigenschaften. Allerdings sind LiPF_6 -haltige Elektrolyte extrem empfindlich gegenüber geringsten Spuren von Wasser. Darüber hinaus zeigt LiPF_6 eine hohe thermische Instabilität, so dass bei erhöhter Betriebstemperatur die Zellen schneller altern. Die Langzeitstabilität von LIB mit LP30 als Elektrolyt ist deshalb

stark von den Zellfertigungsbedingungen und den späteren Anwendungsbedingungen abhängig. Hier setzen weltweit die aktuellen Entwicklungsarbeiten mit verschiedenen Ansätzen an. Eine Alternative zu LiPF_6 ist das Leitsalz LiTFSI . Im Gegensatz zu LiPF_6 ist dieses Leitsalz thermisch deutlich stabiler, unempfindlicher gegenüber Hydrolyse bei gleichzeitig höherer Löslichkeit in organischen Carbonat-Lösungsmitteln und besitzt eine gleichwertige Ionenleitfähigkeit. Diese Eigenschaften bieten somit diverse Vorteile bei der Verarbeitung des Elektrolyten während der Zellfertigung sowie im eigentlichen Betrieb der LIB. Insbesondere die Langzeitstabilität einer LIB könnte durch dieses Leitsalz deutlich erhöht werden. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Elektrolyt besteht aus einer 1:1-Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat mit LiTFSI (1 mol/L) als Leitsalz. Als Abkürzung wird dieser Elektrolyt im Folgenden allein mit LiTFSI bezeichnet. Die Additive enthaltenen Elektrolyte sind als $\text{LiTFSI}+\text{VC}$ und $\text{LiTFSI}+\text{FEC}$ jeweils entsprechend der verwendeten Additive bezeichnet. Der Additivgehalt wurde wie bei den LP30 basierten Elektrolyten auf 2,5 % (Gewichtsprozent) festgelegt. Aufgrund der zu erwartenden geringen Unterschiede gegenüber den Proben der LP30 Elektrolyt-Serie, werden in diesem Abschnitt nur die Charakterisierungen der Proben nach anfänglicher Formierung mit C20 (RT) und der gealterten Proben gezeigt. Die Charakterisierungen der Proben, formiert bei 45°C oder bei einer höheren C-Rate (C5) sind im Anhang A4 zu finden.

5.6.1 Formierung bei C20

Das Leitsalz LiTFSI ist nach weltweit grundlegenden Untersuchungen gegenüber LiPF_6 hinsichtlich reduktiver Zersetzung oder oxidativen Prozessen deutlich stabiler.^[135, 136] Entsprechend sollte sich die Zusammensetzung der SEI bezüglich eingebauter Fluorspezies grundsätzlich von der LiPF_6 basierten SEI unterscheiden. Für die Zusammensetzung an Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindungen, die nur von den Carbonatlösungsmittel abhängig sind, sollten sich nur geringfügige Unterschiede ergeben, sofern die stattfindenden Prozesse unabhängig vom verwendeten Leitsalz im Elektrolyten sind. In der Abbildung 62 sind die C 1s, O 1s, F 1s und S 2p XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LiTFSI als Elektrolyt für 3xC20 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

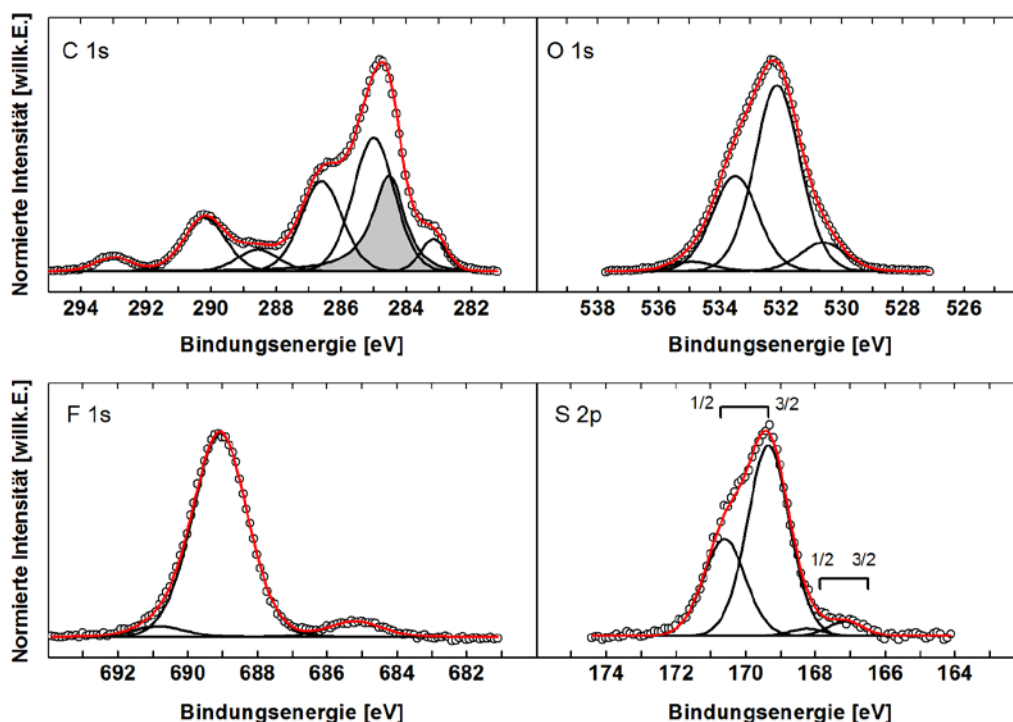


Abbildung 62: C 1s, O 1s, F 1s und S 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.

In Tabelle 19 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Auffällig sind die nahezu identischen C 1s und O 1s Spektrenverläufe im Vergleich zur äquivalenten Probe der LP30-Probenserie, vgl. Kap. 5.2.1. Bei der quantitativen Bestimmung gibt es teilweise Unterschiede zwischen den beiden Proben der unterschiedlichen Elektrolyte. Dies liegt unter anderem daran, dass die LiTFSI-Probe eine größere Anzahl an Leitsalzresten auf der Oberfläche des Graphits aufweist. Möglicherweise ist die unterschiedliche molekulare Struktur oder Polarität des Leitsalanions im Vergleich zu LiPF_6 für diesen Effekt verantwortlich. Dadurch können sich andere Wechselwirkungen zur Oberfläche einstellen, was schließlich zur Adhäsion von Restmengen an Leitsalz auf der Graphitoberfläche trotz Waschvorgang führen würde. Trotzdem sind die Konzentrationsverhältnisse der Komponenten in den C 1s und O 1s Spektren bei beiden Elektrolytsystemen nahezu gleich. Einzig bei den Verhältnissen zur O 1s-Komponente bei 533,5 eV kann es zu kleineren Abweichungen kommen, da hier die S-O –Verbindung (O 1s = 533,1 eV, S 2p_{3/2} = 169,1 eV und 167,5 eV)^[135, 137, 138] der Leitsalzreste als überlappende Komponente vorliegt. Auch ein leicht größerer Lithiumgehalt kann mit den verbleibenden Leitsalzresten auf der Oberfläche einhergehen. Letztlich sind die grundlegenden Elektrolytzersetzungsprozesse beziehungsweise SEI-Bildungsmechanismen bei langsameren C-Raten im Verlauf der Formierung relativ unabhängig von der Art des Leitsalzes. Wie zu erwarten war, ist das Leitsalz LiTFSI während der Formierung stabil gegenüber einer reduktiven Zersetzung. Dadurch lassen sich nur geringste Mengen Lithiumfluorid oder ähnliche Abbauprodukte des Leitsalzes in der SEI finden. Die gezeigten F 1s

5. Ergebnisse

und S 2p Spektren enthalten hauptsächlich die Leitsalzkomponenten der ursprünglichen Verbindung als verbliebener Rest auf der Oberfläche.

Tabelle 19: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 62).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,5	15,4	Li ⁺
S 2p _{3/2}	167,1	0,1	Leitsalz
S 2p _{3/2}	169,4	1,7	Leitsalz
C 1s	283,2	2,0	Li-C
C 1s	284,4	9,2	Graphit
C 1s	285,0	13,4	C-C/C-H
C 1s	286,6	9,1	C-O
C 1s	288,6	2,2	O=C-O
C 1s	290,2	5,5	O-C(=O)-O
C 1s	293,0	1,3	Leitsalz
N 1s	399,8	1,1	Leitsalz
O 1s	530,6	2,9	O=C/C-O-Li
O 1s	532,1	18,7	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,5	9,6	O-C
O 1s	534,9	0,9	Polymer
F 1s	685,2	0,5	LiF
F 1s	689,1	6,2	Leitsalz
F 1s	690,9	0,3	Leitsalz

5.6.2 SEI-Zusammensetzung nach Alterung

Auch für den LiTFSI basierten Elektrolyten ist es bedeutend, gerade im Hinblick auf die Stabilität des Leitsalzes, die Zusammensetzung der SEI nach einer Alterung zu charakterisieren. In der Abbildung 63 sind die C 1s, O 1s, F 1s und S 2p XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LiTFSI als Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

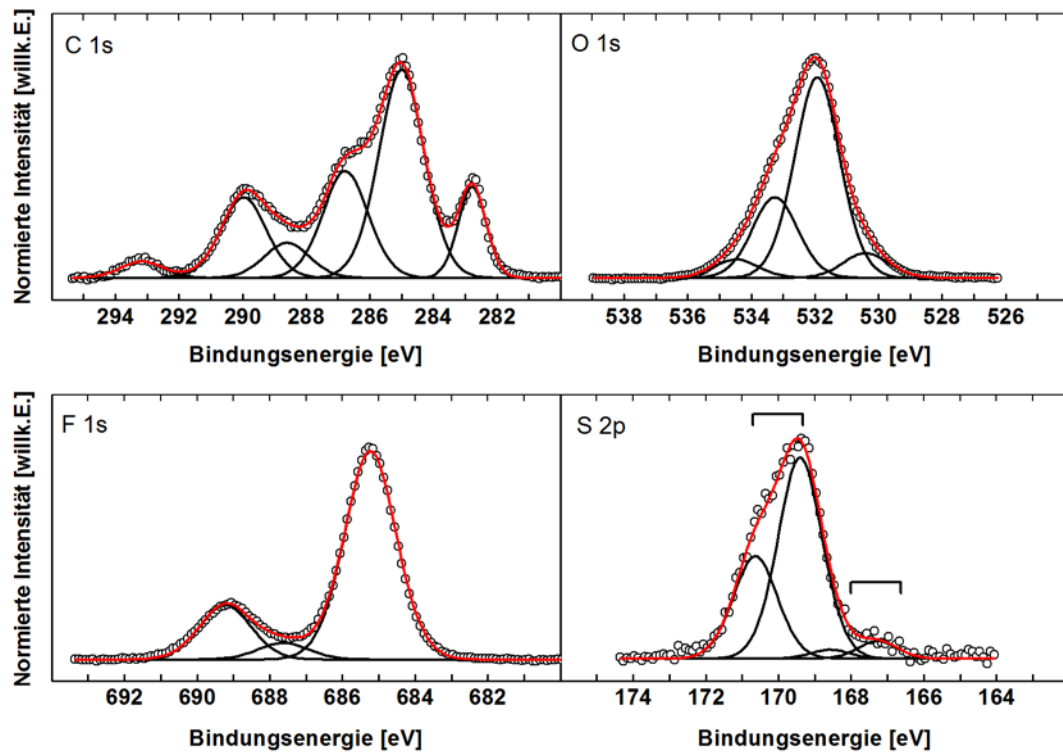


Abbildung 63: C 1s, O 1s, F 1s und S 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT.

In Tabelle 20 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Überraschend enthält die SEI-Schicht mit 7,2 Atomprozent nun größere Anteile an Lithiumfluorid. Dieser Anteil muss aus der unmittelbaren Zersetzung des Leitsalzes stammen, da sonst keine andere fluorhaltige Komponente im Elektrolyten vorhanden ist. Eine vollständige Stabilität gegenüber Zersetzung bei längerer Belastung ist somit auch nicht für das Leitsalz LiTFSI gegeben. Jedoch ist der gefundene Anteil um mehr als die Hälfte geringer als für die LP30 analoge Probe. Die gefundenen Kohlenstoff- und Sauerstoffbindungen entsprechen den bereits für die anderen Proben gefundenen Verbindungen. Deutlich ausgeprägter als bei der LP30-Probe nach 60 Zyklen ist der Anteil an Carbonatspezies im C 1s-Spektrum bei 290,0 eV gegenüber der C-O – Komponente bei 286,8 eV. Parallel dazu steigt im O 1s Spektrum das Verhältnis der CO₃ –Komponente bei 531,9 eV gegenüber der C-O –Komponente bei 533,3 eV an. Dabei passen die jeweiligen Verhältnisse aus den C 1s und O 1s Spektren im Rahmen der Bestimmungsunsicherheit sehr gut zusammen. Dies Verhältnisse belegen die Tendenz zu einem vergrößerten Li₂CO₃ -Anteil in der SEI bei zunehmender Alterung. Dies ist für den LiTFSI-Elektrolyten noch deutlicher zu erkennen als bei der Probenserie mit dem LP30 -Elektrolyten.

5. Ergebnisse

Tabelle 20: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche zyklisiert in LiTFSI Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT (Abbildung 63).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,6	24.0	Li ⁺
S 2p _{3/2}	167,3	1.1	Leitsalz
S 2p _{3/2}	169,4	2.1	Leitsalz
C 1s	282,8	4.2	Li-C
C 1s	285,0	13.1	C-C/C-H
C 1s	286,8	7.2	C-O
C 1s	288,6	3.1	O=C-O
C 1s	290,0	5.7	O-C(=O)-O
C 1s	293,2	0.9	Leitsalz
N 1s	400,0	0.8	Leitsalz
O 1s	530,4	2.0	O=C/C-O-Li
O 1s	531,9	15.8	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,3	7.4	O-C
O 1s	534,5	1.5	Polymer
F 1s	685,2	7.2	LiF
F 1s	687,6	1.1	Li _x PO _y F _z /Li _x PF _y
F 1s	689,2	2.7	Leitsalz

5.7 LiTFSI-Elektrolyt mit VC-Additiv

Für den Basiselektrolyten konnten keine nennenswerten Einflüsse der verwendeten Leitsalze auf die Zersetzungsprozesse der Carbonat-haltigen Lösungsmittel des Elektrolyten festgestellt werden. Die Zusammensetzung der SEI bezüglich Kohlenstoff- und Sauerstoffbindungstypen waren dabei unabhängig von der Art des eingesetzten Leitsalzes. Diese Untersuchungen werden im Folgenden analog zu Kap. 5.3 für LiTFSI mit VC-Additiv vorgestellt.

5.7.1 Formierung bei C20

Auch für den LiTFSI+VC Elektrolyten wurde zunächst die Formierung bei einer C-Rate von C20 durchgeführt. In der Abbildung 64 sind die C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LiTFSI+VC als Elektrolyt für 3xC20 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

5. Ergebnisse

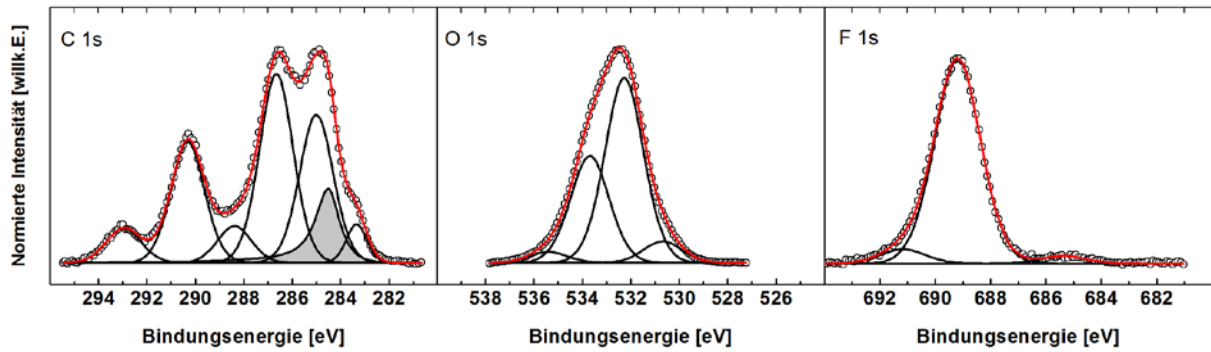


Abbildung 64: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.

In Tabelle 21 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst.

Tabelle 21: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 64).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,6	15,2	Li ⁺
S 2p _{3/2}	167,3	0,2	Leitsalz
S 2p _{3/2}	169,5	2,2	Leitsalz
C 1s	283,2	1,4	Li-C
C 1s	284,4	4,1	Graphit
C 1s	285,0	8,6	C-C/C-H
C 1s	286,6	11,0	C-O
C 1s	288,3	2,2	O=C-O
C 1s	290,2	7,1	O-C(=O)-O
C 1s	292,9	2,1	Leitsalz
N 1s	399,9	1,4	Leitsalz
O 1s	530,7	2,4	O=C/C-O-Li
O 1s	532,3	20,4	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,7	11,8	O-C
O 1s	535,4	1,2	Polymer
F 1s	685,2	0,3	LiF
F 1s	689,1	8,1	Leitsalz
F 1s	691,1	0,6	Leitsalz

Bereits die Spektren der Basiselektrolyte mit den beiden unterschiedlichen Leitsalzen weichen nicht maßgeblich bezüglich der Kohlenstoff- und Sauerstoffbindungstypen voneinander ab. Auch für den LiTFSI+VC Elektrolyten besteht eine hohe Übereinstimmung zur analogen Probe des LP30+VC Elektrolyten. Anhand des deutlich gestiegenen Anteils der Komponenten bei 286,6 eV (C-O) und 290,2 eV (CO₃) im C 1s-Spektrum sowie den korrespondierenden Komponenten im O 1s Spektrum bei 532,3 eV (Carbonat) und 533,7 eV (O-C), ist der Einbau des Additivs beziehungsweise dessen Zersetzungsprodukte in die SEI eindeutig ersichtlich. Somit ist die Zusammensetzung der SEI bei Verwendung des VC-Additivs bei der Formierung unter Raumtemperatur ebenfalls unabhängig vom eingesetzten Leitsalz.

5.7.2 SEI-Zusammensetzung nach Alterung

In der Abbildung 65 sind die C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LiTFSI+VC als Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

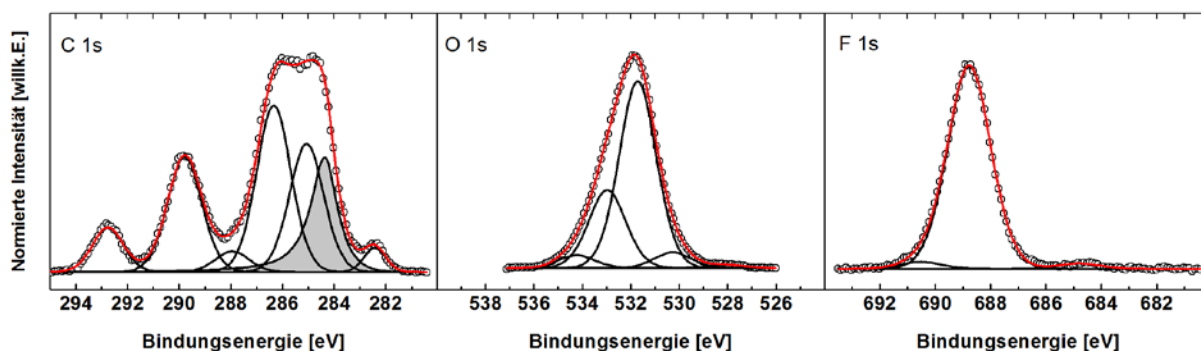


Abbildung 65: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT.

In Tabelle 22 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Die gefundenen Kohlenstoff- und Sauerstoffbindungstypen sind nahezu identisch mit der analogen Probe der LP30+VC Elektrolyt-Serie. Der Anstieg der Carbonatkomponente (C 1s = 289,8 eV, O 1s = 531,7 eV) gegenüber der C-O –Komponente (C 1s = 286,3 eV, O 1s = 533,0 eV) zeigt einen ähnlichen Trend wie zuvor der LiTFSI-Basiselektrolyt und die äquivalente Graphitprobe des LP30-Elektrolyten. Auch hier kann bezüglich der veränderten Verhältnisse ein erhöhter Anteil von Li₂CO₃, anstatt von organischen Carbonaten in der SEI festgestellt werden, wobei die Probe des LP30+VC Elektrolyten diesen Effekt viel ausgeprägter zeigt. Bemerkenswert ist der geringe Anteil an Leitsalzabbauprodukten wie LiF, Li_xPF_yO_z und Li_xPF_y. Analog zu den getroffenen Schlussfolgerungen für die Probe des LP30+VC Elektrolyten, kann mit VC als Additiv im Elektrolyten eine bessere passivierende SEI-Schicht auf der Oberfläche des Graphits gegen den Abbau des Leitsalzes ausgebildet werden.

5. Ergebnisse

Tabelle 22: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche zyklisiert in LiTFSI+VC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT (Abbildung 65).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,4	15,4	Li ⁺
S 2p _{3/2}	167,1	0,1	Leitsalz
S 2p _{3/2}	169,0	2,6	Leitsalz
C 1s	282,4	0,9	Li-C
C 1s	284,4	6,4	Graphit
C 1s	285,0	7,4	C-C/C-H
C 1s	286,3	9,6	C-O
C 1s	287,9	1,2	O=C-O
C 1s	289,8	6,7	O-C(=O)-O
C 1s	292,8	2,3	Leitsalz
N 1s	399,8	3,2	Leitsalz
N 1s	402,5	0,3	Leitsalz (ox.)
O 1s	528,1	0,4	Li ₂ O
O 1s	530,3	1,8	O=C/C-O-Li
O 1s	531,7	21,1	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,0	8,8	O-C
O 1s	534,2	1,5	Polymer
F 1s	684,8	0,3	LiF
F 1s	688,8	9,7	Leitsalz
F 1s	690,6	0,3	Leitsalz

Da der graphitische Kohlenstoff im C 1s-Spektrum bei 284,4 eV noch deutlich zu erkennen ist, ist die ausgebildete SEI-Schichtdicke vergleichbar zur Schichtdicke direkt nach der Formierung. Eine fortwährende Zersetzung der Carbonat-Lösungsmittel des Elektrolyten im Rahmen der Zyklierbedingungen kann somit weitgehend ausgeschlossen werden. Einzig ein geringer chemischer Umbauprozess oder Folgereaktionen von Komponenten innerhalb der SEI können durch die gefundenen Verhältnisse bestätigt werden, was sich jedoch nicht auf die Schichtdicke der SEI auswirkt.

5.8 LiTFSI-Elektrolyt mit FEC-Additiv

Bei der Verwendung des Leitsalzes LiTFSI zeigt der kommerziell eingesetzte Aluminium-Ableiter auf der Kathodenseite ein korrosives Verhalten. Hofmann et al. konnten zeigen, dass insbesondere eine fluorhaltige Schutzschicht auf den Aluminium-Stromableitern vor schädigender Korrosion schützt.^[139] Aufgrund der Stabilität von LiTFSI ist im Gegensatz zu LiPF₆ eine Freisetzung von größeren Fluor-Mengen und damit die Bildung einer schützenden und passivierenden Fluorschicht auf der Oberfläche des Aluminium-Ableiters nicht zu erwarten. Dies hat bisher die kommerzielle Anwendung des LiTFSI-Leitsalzes verhindert. FEC als Additiv in LiTFSI basierten Elektrolyten kann die Anzahl an Fluorverbindungen in der SEI-Schicht erhöhen und damit die gewünschte Passivierung der Aluminium-Ableiter ermöglichen.

5.8.1 Formierung bei C20

Zunächst soll die SEI-Zusammensetzung nach der Formierung bei einer C-Rate von C20 untersucht werden. In der Abbildung 66 sind die C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LiTFSI+FEC als Elektrolyt für 3xC20 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

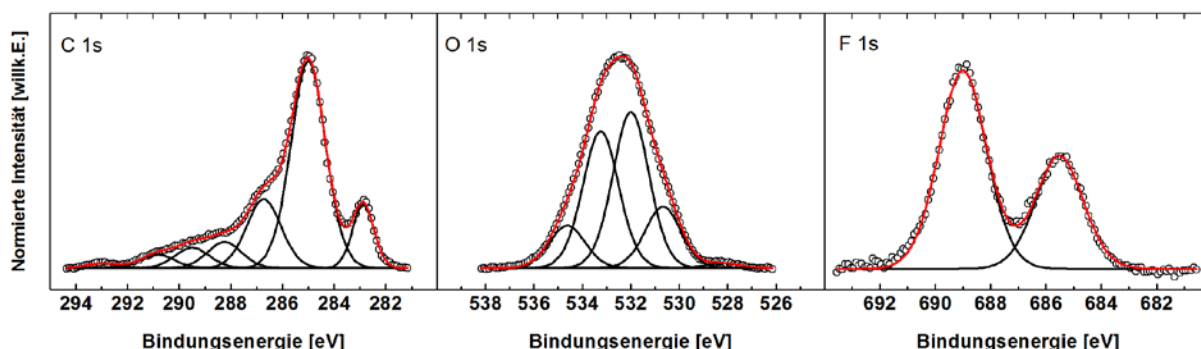


Abbildung 66: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.

In Tabelle 23 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Die C 1s und O 1s XP-Spektren der Probe stimmen weitgehend mit den Spektren der analogen Probe des LP30+FEC Elektrolyten überein. Die gefundenen Kohlenstoff- und Sauerstoffbindungstypen sind damit bei beiden Elektrolyten identisch und nicht von der Art des Leitsalzes beeinflusst. Auch hier ist ein deutlicher Rückgang aller oxidierten Kohlenstoffspezies (C 1s/O 1s = 286,7 eV/533,2 eV, 288,3 eV/530,7 eV und 289,5 eV/532,0 eV) zu beobachten, was direkt auf einen direkten Einfluss des Additivs zurückschließen lässt. Im C 1s Spektrum bei 290,8 eV und insbesondere im O 1s Spektrum bei 534,6 eV ist im Vergleich zu den bisherigen Proben der LiTFSI-Elektrolyt-Serie wiederum eine Polymerspezies ausgeprägt zu erkennen. Die C-C/C-H –Komponente ist wie bereits bei den Proben des LP30+FEC Elektrolyten die dominierende Spezies

5. Ergebnisse

in der SEI-Zusammensetzung. Sowohl die ausgeprägte Polymerspezies als auch die angestiegene C-C/C-H –Komponente sind beide auf den Einbau von Zersetzungsprodukten des Additivs zurückzuführen. Während für die LiTFSI und LiTFSI+VC Proben nur minimale Spuren von Lithiumfluorid gefunden wurden, konnte der Anteil in der vorliegenden SEI durch den Einbau von Abbauprodukten des Additivs FEC auf 2,4 Atomprozent gesteigert werden. Damit stellen die Fluorspezies zwar weiterhin nur einen geringen Anteil der SEI-Zusammensetzung, jedoch konnte in der Literatur gezeigt werden, dass bereits kleinste Mengen von 1-2 Gew.% dieser Spezies einen positiven Effekt auf das Zyklierverhalten einer LIB und dem Passivierungsverhalten von Aluminium-Stromableitern bewirken können.^[132, 139, 140] Zudem lässt sich die Menge an freigesetztem Fluor beziehungsweise der Gehalt von Lithiumfluorid über die Erhöhung der Konzentration des Additivs im Elektrolyten weiter steigern.

Tabelle 23: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphit-anodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 66).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,4	16,4	Li ⁺
S 2p _{3/2}	169,2	1,0	Leitsalz
C 1s	282,9	5,1	Li-C
C 1s	285,0	27,0	C-C/C-H
C 1s	286,7	9,0	C-O
C 1s	288,3	3,4	O=C-O
C 1s	289,5	2,7	O-C(=O)-O
C 1s	290,8	1,8	Polymer
C 1s	293,0	0,6	Leitsalz
N 1s	399,9	0,7	Leitsalz
O 1s	528,2	0,3	Li ₂ O
O 1s	530,7	4,1	O=C/C-O-Li
O 1s	532,0	10,3	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,2	9,0	O-C
O 1s	534,6	2,8	Polymer
F 1s	685,5	2,4	LiF
F 1s	689,0	3,3	Leitsalz

5.8.2 SEI-Zusammensetzung nach Alterung

Die Charakterisierung der Zusammensetzung einer SEI-Schicht nach insgesamt 60 Zyklen mit LP30+FEC als Elektrolyten, soll zeigen ob sich bezüglich des anfänglichen Zustandes Veränderungen eingestellt haben. In der Abbildung 67 sind die C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren einer Graphitprobe, zyklisiert mit LiTFSI+FEC als Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

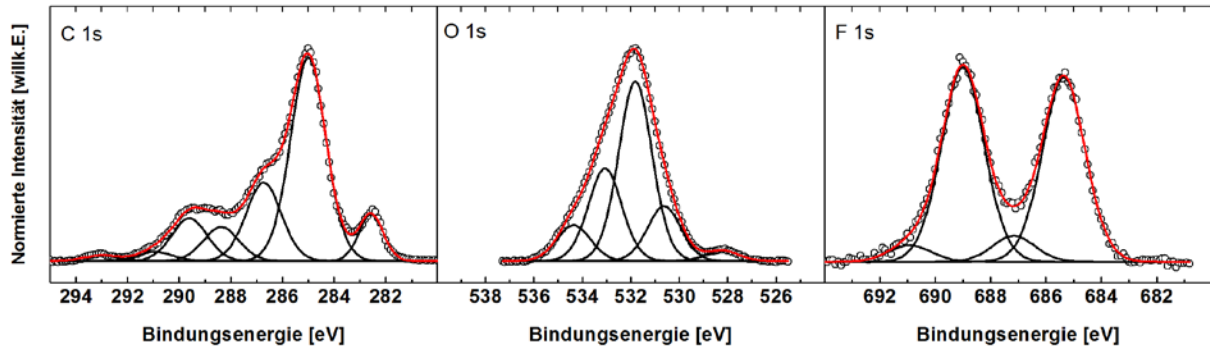


Abbildung 67: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT.

In Tabelle 24 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst.

5. Ergebnisse

Tabelle 24: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphit-anodenoberfläche zyklisiert in LiTFSI Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT (Abbildung 67).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,2	19,6	Li ⁺
S 2p _{3/2}	169,2	0,9	Leitsalz
C 1s	282,6	3,4	Li-C
C 1s	285,0	21,1	C-C/C-H
C 1s	286,7	8,2	C-O
C 1s	288,4	3,6	O=C-O
C 1s	289,6	4,5	O-C(=O)-O
C 1s	290,9	1,0	Polymer
C 1s	293,0	0,6	Leitsalz
N 1s	400,0	0,9	Leitsalz
O 1s	528,2	0,8	Li ₂ O
O 1s	530,6	4,3	O=C/C-O-Li
O 1s	531,8	14,0	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,1	7,2	O-C
O 1s	534,4	2,8	Polymer
F 1s	685,4	3,1	LiF
F 1s	687,2	0,4	Leitsalzabbau
F 1s	689,0	3,3	Leitsalz
F 1s	690,9	0,3	Leitsalz

Die gefunden Kohlenstoff- und Sauerstoffbindungstypen unterscheiden sich qualitativ nicht von den vorherigen Proben dieser Elektrolyt-Serie. Wie bereits für die äquivalente Probe der LP30+FEC Elektrolyt-Serie, können auch hier Unterschiede bezüglich des Zustandes bei der Formierung festgestellt werden. Besonders die Carbonatspezies (C 1s = 289,6 eV, O 1s = 531,8 eV) sind jeweils in den C 1s und O 1s Spektren im Vergleich zu den anderen Proben erkennbar angestiegen. Die SEI-Schicht hat sich damit gegenüber der anfänglichen Zusammensetzung verändert. Dabei kann auf weitere Zersetzungs- oder Umbauprozesse bezüglich der SEI innerhalb der Belastungsdauer geschlossen werden. Des Weiteren zeigt die vorliegende Probe am deutlichsten eine erkennbare Schulter bei 528,2 eV im O 1s Spektrum. Bei den bisherigen Proben der FEC enthaltenen Elektrolyte und der anderen Elektrolyt-Serien war diese Schulter weniger ausgeprägt und nicht zweifelsfrei anzupassen. Dieser Komponente kann unter Abgleich der gemessenen Referenzsubstanzen eindeutig Li₂O zugeordnet werden. Eine mögliche Ursache

wäre der Zerfall von Li_2O , jedoch sind die Li_2O bildenden Prozesse nicht eindeutig nachzuvollziehen. Mit 3,1 Atomprozent bleibt der LiF Gehalt der Probe vergleichbar mit den anderen Proben der FEC enthaltenen Elektrolyte und deutlich unterhalb der gefundenen Anteile bei der Probe mit dem Basiselektrolyten. Bei einem zusätzlichen Leitsalzabbau wäre eine größere Menge LiF zu erwarten. Die gefundenen Fluorverbindungen sind somit auf den Zerfall des Additivs zurückzuführen. Die gebildete SEI-Schicht zeigt sehr gute Passivierungseigenschaften und verhindert den Abbau des Leitsalzes. Eine weitere Zersetzung der Carbonatkomponenten des Elektrolyten kann jedoch nicht vollständig verhindert werden.

5.9 SnO_2 -Anoden

Als Anodenmaterial ist zurzeit hauptsächlich Graphit als Standardmaterial in kommerziell erhältlichen Zellen zu finden. Die größten Vorteile hat Graphit aufgrund der kostengünstigen Herstellung geeigneter Elektrodenformen sowie der äußerst hohen Zyklenstabilität in einer LIB. Im Zuge der Entwicklung neuer Elektrodenmaterialien und LIB mit gesteigerten Kapazitäten ist jedoch seine limitierte spezifische Kapazität von 372 mAh/g ein häufiger in den Vordergrund tretender Nachteil. Im Rahmen der Arbeiten zu neuartigen Anodenmaterialien mit höheren spezifischen Kapazitäten sind Elemente wie Silizium oder Zinn wieder in den Fokus des Interesses gerückt. Diese Materialien zählen nicht zu der Klasse der Interkalationsmaterialien, sondern speichern Lithium reversibel durch Legierungsbildung. Dabei können deutlich mehr Lithiumatome pro Formeleinheit gespeichert werden, als dies mit Graphit möglich ist. Die erreichbaren spezifischen Kapazitäten sind deshalb deutlich größer. Ein zentraler Nachteil dieser Materialien ist die starke Volumenexpansion des Wirtsmaterials während des Zellbetriebs. Diese Volumenveränderung während der Lade- und Entladephasen führt zu großen Stabilitätsproblemen des Anodenmaterials und entsprechend zu einer verschlechterten Zyklenstabilität einer LIB. Über eine optimierte SEI können jedoch derartige Effekte aufgefangen werden, so dass eine verbesserte Zyklenstabilität erreicht werden kann.^[130, 141-144]

Analog zu den Graphitanoden soll auch SnO_2 als geplantes Anodenmaterial im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich der SEI-Bildung untersucht und im direkten Vergleich mit Graphit bewertet werden. Anstatt der LP30 basierten Elektrolyte wurden dabei die äquivalenten LiTFSI basierten Elektrolyten eingesetzt, wie bei der Graphit-Experimentserie zuvor. Damit ist es möglich Produkte des FEC-Additivs in der SEI besser zu identifizieren und mechanistische Details aufzuklären, da das LiTFSI-Leitsalz aufgrund seiner Stabilität keinen nennenswerten Einfluss auf die stattfindenden Prozesse hat. Dafür wurden nanopartikuläre SnO_2 -Schichten in Halbzellen mit Lithium als Gegenelektrode zyklisiert. Hierbei ist SnO_2 die positive Elektrode und Lithium die negative Elektrode. Abweichend zu den Graphitstudien werden zur Bildung der SEI 3xC20 Zyklen (Formierung) oder 30xC20 Zyklen (Alterung) durchgeführt. Aufgrund der geringen Unterschiede der Charakterisierungsergebnisse sind jeweils nur die Ergebnisse der Proben nach

3xC20 Zyklen hier aufgeführt. Die Charakterisierungsdaten für die gealterten Proben finden sich im Anhang A5.

5.9.1 SnO₂ – Anoden in LiTFSI Elektrolyt

In eigenen vorangegangenen Studien wurden bereits erste Charakterisierungen zur Bestimmung der SEI-Zusammensetzung an nanopartikulären SnO₂ Elektroden durchgeführt, die bei verschiedenen Potentialen des ersten Entladezyklus entnommen wurden.^[145] Im Folgenden wird darauf aufbauend eine grundlegende Charakterisierung der SEI-Zusammensetzung in Abhängigkeit vom eingesetzten LiTFSI-Elektrolyten bei nanopartikulären SnO₂ -Elektrodenoberflächen durchgeführt. In der Abbildung 68 sind die C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren einer SnO₂ -Elektrodenoberfläche, zyklisiert mit LiTFSI als Elektrolyt für 3xC20 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

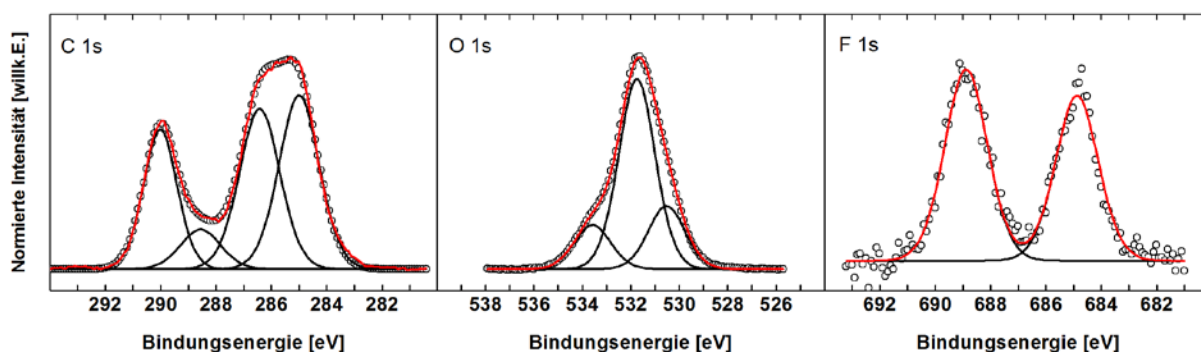


Abbildung 68: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer nanopartikulären SnO₂ -Elektrodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.

In Tabelle 25 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Auffällig ist der hohe Lithiumanteil in der SEI bereits nach nur 3 Zyklen. Weder im O 1s Spektrum wurden größere Anteile an Li₂O, noch im Sn 3d Spektrum nennenswerte Anteile von Li_xSn identifiziert. Damit sind die gefundenen Lithiumspezies hauptsächlich auf SEI-Bestandteile zurückzuführen. Der höhere Lithium-Anteil im Vergleich zu den Graphitproben lässt auf eine deutlich reaktivere Oberfläche schließen. Anhand der C 1s und O 1s Spektren wird deutlich, dass Carbonate (C 1s = 290,0 eV, O 1s = 531,7 eV) die dominierenden Komponenten in der SEI darstellen. Diese liegen dabei zum größten Teil als Li₂CO₃ vor, da im O 1s Spektrum die CO₃ –Komponente die C-O –Komponente im Verhältnis deutlich übersteigt. Darüber hinaus werden verschiedene weitere organische Kohlenstoff- und Sauerstoff- haltige Verbindungen gefunden. Neben Carbonylverbindungen (C 1s = 288,6 eV, O 1s = 530,5 eV), Ester oder auch Alkoxide (C 1s = 286,4 eV, O 1s = 530,5 eV) sind auch organische Carbonate (C 1s = 290,0 eV, O 1s = 531,7 eV) Bestandteile in der vorliegenden SEI. Die C-C/C-H Komponente (C 1s = 285,0 eV) stammt neben der üblichen Kohlenstoffkontamination auch aus Präkursor-Rückständen der Nanopartikelsynthese, vgl. Kap. 4.5.2. Die nur in Spuren als Leitsalz-Abbauprodukte gefundenen Fluorspezies (F 1s = 684,9 eV, LiF) bestätigt die Zersetzungstabilität von LiTFSI.

5. Ergebnisse

Tabelle 25: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer SnO_2 - Elektrodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 68).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,2	27,7	Li^+
C 1s	285,0	10,8	C-C/C-H
C 1s	286,4	9,9	C-O
C 1s	288,6	2,5	O=C-O
C 1s	290,0	7,2	O-C(=O)-O
Sn $3d_{5/2}$	483,7	0,3	Li_xSn
Sn $3d_{5/2}$	486,0	0,4	SnO_x
O 1s	530,5	8,4	O=C/C-O-Li
O 1s	531,7	25,4	CO_3 (Carbonate)
O 1s	533,6	5,9	O-C
F 1s	684,9	0,7	LiF
F 1s	688,9	0,8	Leitsalz

In Vorarbeiten wurde bereits gezeigt, dass nach dem ersten Zyklus eine nahezu geschlossene SEI-Schicht vorhanden ist.^[145] REM-Aufnahmen an aktuellen nanopartikulären SnO_2 -Schichten zeigen bereits nach 3 Zyklen aufgrund der Volumenexpansion eine deutliche Rissbildung (vgl. Abbildung 69). Als Folge sind deshalb auch in minimalen Anteilen an Zinnspezies in der SEI zu finden, die als SnO_x und Li_xSn identifiziert werden. Metallisches Zinn kann auf der Basis von XPS Messungen aber nicht ausgeschlossen werden, da der Sauerstoffgehalt des Restgases im XPS-Spektrometer (Arbeitsdruck 5×10^{-9} mbar) ausreicht, um $\text{Sn}(0)$ umgehend zu oxidieren. Li_xSn -Komponenten sollten im delithiierten Zustand nicht nachweisbar sein. Möglicherweise stammt der gefundene Anteil aus elektrisch isolierten Bereichen bedingt durch den Kontaktverlust zum Stromableiter, was die Rissbildung zusätzlich unterstützt. Weiterhin ist eine Reaktion des lithiierten Zinns mit Elektrolytbestandteilen während der Lithiierungsphase denkbar, was ebenfalls durch die gezeigte Rissstruktur unterstützt würde.

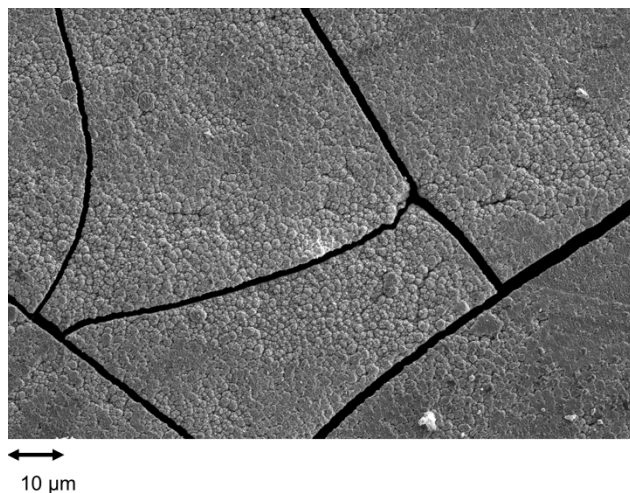


Abbildung 69: REM-Aufnahme einer SnO_2 -Anode zyklisiert für 3xC20 Zyklen mit LiTFSI als Elektrolyt.

Nachdem die Zusammensetzung der SEI einer SnO_2 -Anode nach 3xC20 Zyklen untersucht wurde, soll nun die Charakterisierung nach mehreren Zyklen erfolgen. Dafür wurde die C-Rate mit C20 gleich gehalten, da bereits in Vorarbeiten eine sehr starke Degradation des Anodenmaterials bei der Verwendung von höheren C-Raten festgestellt wurde.^[145] In der Abbildung 102 (Anhang A5) sind die C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren einer SnO_2 -Elektrodenoberfläche, zyklisiert mit LiTFSI als Elektrolyt für 30xC20 Zyklen bei RT, wiedergegeben. In Tabelle 38 (Anhang A5) sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Im Vergleich zur Probe mit nur drei Zyklen ist der Lithiumanteil nahezu unverändert geblieben. Die Zusammensetzung der C 1s und O 1s Verbindungstypen ist sowohl qualitativ als auch quantitativ gleichwertig mit der vorherigen Probe bei nur drei Zyklen.

5.9.2 Zyklisierte SnO_2 - Anoden mit LiTFSI+VC als Elektrolyt

Bei Vorarbeiten wurde die SEI Formierung unter Verwendung eines LP30+VC Elektrolyten lediglich im ersten Reduktionszyklus bei drei verschiedenen Potentialen untersucht.^[141] Die erhaltenen Ergebnisse zeigten die Zusammensetzung der SEI in der anfänglichen Bildungsphase und lieferten Erkenntnisse über die Potentialabhängigkeit der SEI-Bildung unter Verwendung von VC als Additiv im Elektrolyten. In den jetzt vorliegenden Charakterisierungen wurden die komplette Formierung sowie die Alterung der nanopartikulären SnO_2 -Elektrodenschichten untersucht. Der Additivgehalt im LiTFSI-basierten Elektrolyten wurde im Gegensatz zu den Vorarbeiten von 10 % auf 2,5 % reduziert, um eine bessere Vergleichbarkeit zu den Untersuchungen an Graphit zu gewährleisten. In der Abbildung 70 sind die C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren einer nanopartikulären SnO_2 -Elektrodenoberfläche, zyklisiert mit LiTFSI+VC als Elektrolyt für 3xC20 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

5. Ergebnisse

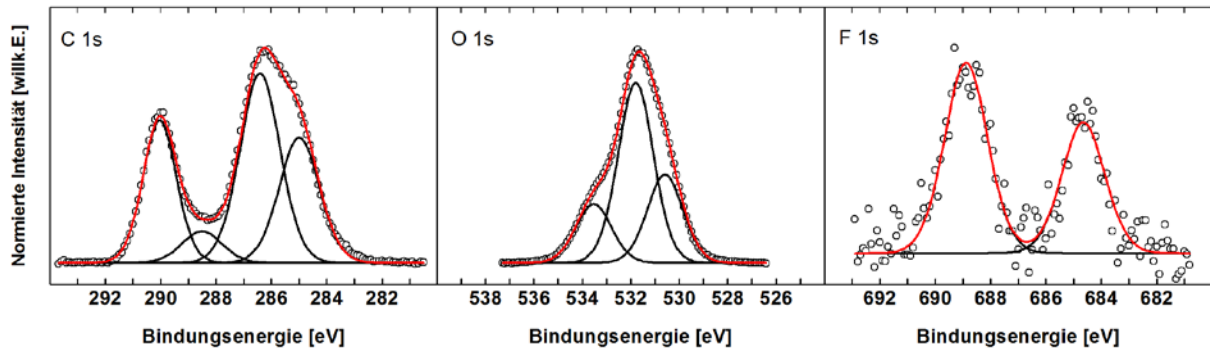


Abbildung 70: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer nanopartikulären SnO_2 -Elektroden-schicht nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.

In Tabelle 26 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Die identifizierten Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindungstypen entsprechen qualitativ den Spezies, die bereits für die LiTFSI-Probe gefunden wurden. Das O 1s Spektrum zeigt dabei ein gestiegenes Verhältnis der $\text{O}=\text{C}/\text{C}-\text{O}-\text{Li}$ –Komponenten bei 530,6 eV und $\text{C}-\text{O}$ –Komponente bei 533,5 eV gegenüber der CO_3 –Komponente. Während für die LiTFSI-Probe noch Li_2CO_3 als einer der Hauptbestandteile der SEI identifiziert wurde, kann bei der Verwendung von VC als Additiv eine vermehrte Bildung von organischen Carbonaten und anderen Carbonylverbindungen nachgewiesen werden. Wie bereits bei der Verwendung des LiTFSI Elektrolyten bekannt, werden auch hier nur Spuren von Fluorspezies durch Abbaureaktionen des Leitsalzes in der SEI gefunden.

Tabelle 26: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer SnO_2 -Elektrodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 70).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,0	27,9	Li^+
C 1s	285,0	8,2	C-C/C-H
C 1s	286,4	12,4	C-O
C 1s	288,5	2,1	$\text{O}=\text{C}-\text{O}$
C 1s	290,0	7,8	$\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$
Sn $3d_{5/2}$	483,4	0,2	Li_xSn
Sn $3d_{5/2}$	486,0	0,1	SnO_x
O 1s	530,6	11,0	$\text{O}=\text{C}/\text{C}-\text{O}-\text{Li}$
O 1s	531,8	22,4	CO_3 (Carbonate)
O 1s	533,5	7,3	O-C
F 1s	684,8	0,3	LiF
F 1s	688,9	0,4	Leitsalz

5. Ergebnisse

Zur weiteren Charakterisierung der vorliegenden SEI-Schicht wurde die Verteilung von Carbonat- und Fluorspezies mittels ToF-SIMS untersucht. Die Abbildung 71 zeigt ToF-SIMS Sekundärionenbilder für die Clusterionen Cs_3CO_3^+ , Cs_2F^+ und Cs_3CO_3^+ als Schnitt entlang der x-z –Ebene sowie der Gesamtionenintensität einer SnO_2 Probe, zyklisiert für 3xC20 Zyklen mit LiTFSI+VC als Elektrolyten. Wie bereits zuvor auf der REM-Aufnahme aus Abbildung 69 ersichtlich wurde, ist auch anhand der Sekundärionenbilder eine deutliche Rissstruktur im Bereich von mehreren Mikrometern auf der SnO_2 –Anode nach bereits drei vollständigen Zyklen festzustellen. Die dunklen Bereiche im Sekundärionenbild auf der Oberfläche sind topographisch tiefer liegende Bereich auf der Probenoberfläche und zeigen die Rissstruktur deutlich auf. Für die gebildeten Fluorspezies kann anhand des Cs_2F^+ Clusters eine homogene laterale Verteilung belegt werden. Ebenso sind die gebildeten Carbonatspezies, nachgewiesen durch den Cs_3CO_3^+ Cluster, auf der Elektrodenoberfläche homogen verteilt. Das korrespondierende Sekundärionenbild der x-z-Ebene zeigt jedoch, dass dies nur für die obersten Schichten der Elektrode zutrifft. Nach einer Sputterzeit von ca. 300 s (Cs^+ , 500eV) nimmt die Intensität der Sekundärionenspezies deutlich ab. Die durch das Sekundärion Cs_3CO_3^+ repräsentierten Carbonatverbindungen entstehen somit bevorzugt in oberflächennahen Schichten der Elektrode, da die reaktive Oberfläche der kolumnar aufgebauten SnO_2 –Elektrodenstruktur gegenüber den Elektrolytkomponenten in diesen Bereichen zu Beginn deutlich größer ist.

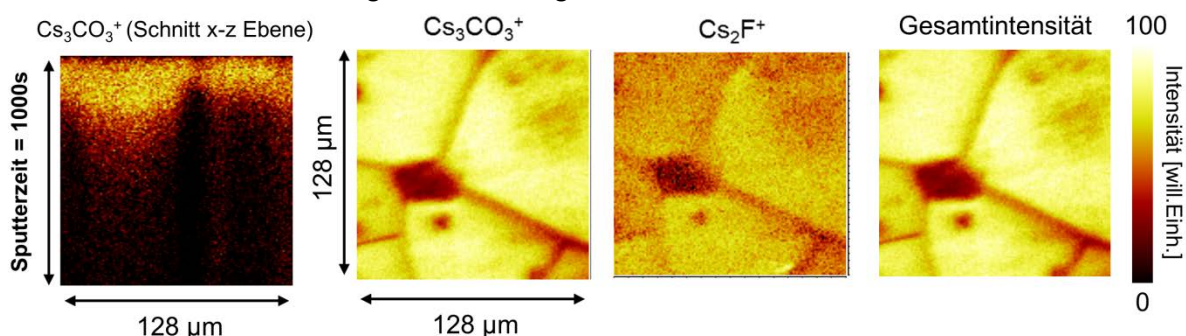


Abbildung 71: ToF-SIMS Sekundärionenbilder der Clusterionen Cs_3CO_3^+ , Cs_3CO_3^+ als Schnitt der x-z –Ebene, Cs_2F^+ sowie die Gesamtionenintensität einer nanopartikulären SnO_2 Probe, zyklisiert für 3xC20 Zyklen mit LiTFSI+VC als Elektrolyt.

Anschließend zu der Charakterisierung der SEI-Zusammensetzung nach 3xC20 Zyklen unter Verwendung des LiTFSI+VC Elektrolyten, soll nun die SEI nach 30xC20 im Vergleich dazu charakterisiert werden. In der Abbildung 103 (Anhang A5) sind die C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren einer SnO_2 -Elektrodenoberfläche, zyklisiert mit LiTFSI+VC als Elektrolyt für 30xC20 Zyklen bei RT, wiedergegeben. In Tabelle 39 (Anhang A5) sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Wie bereits für den LiTFSI – Elektrolyten beobachtet wurde, sind auch bei der Verwendung von LiTFSI+VC als Elektrolyt qualitativ und quantitativ keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Proben mit 3 Zyklen und 30 Zyklen auszumachen. Die Abbildung 72 zeigt ToF-SIMS Sekundärionenbilder für die Clusterionen Cs_3CO_3^+ , Cs_2F^+ und Cs_3CO_3^+ als Schnitt

5. Ergebnisse

entlang der x-z –Ebene sowie des Li_2^+ Sekundärions für die hier diskutierte Probe nach 30 Zyklen.

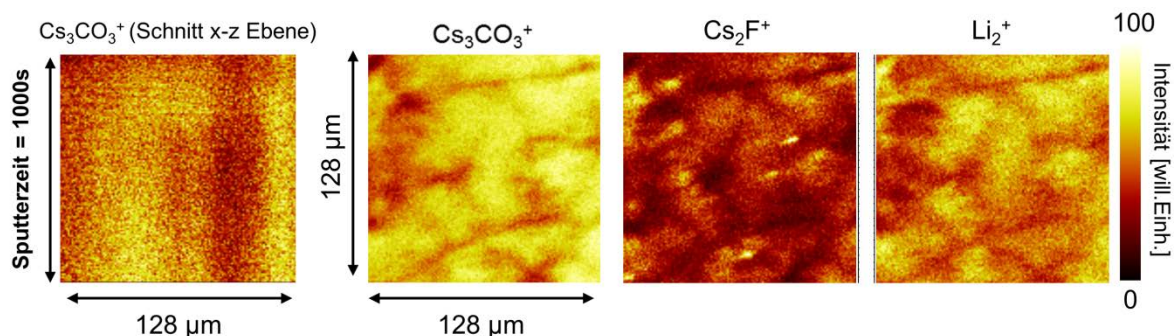


Abbildung 72: ToF-SIMS Sekundärionenbilder der Cs_3CO_3^+ , Cs_3CO_3^+ als Schnitt der x-z -Ebene, Cs_2F^+ und Li_2^+ Clusterionen einer SnO_2 Probe, zyklisiert für 30x20 Zyklen mit LiTFSI+VC als Elektrolyt.

Sowohl die Lithium- als auch Carbonatspezies sind homogen in den obersten Schichten verteilt. Wie bereits bei der Probe mit nur 3 Zyklen, können somit keine Bereiche mit unterschiedlicher Reaktivität in oberflächennahen Schichten festgestellt werden. Dazu zeigt das Schnittbild der Cs_3CO_3^+ Spezies eine homogene Verteilung der Carbonatspezies bis in tiefere Schichten an. Im Gegensatz zur Probe mit 3 Zyklen, hat sich somit nach 60 Zyklen die Zersetzung der Lösungsmittelkomponenten beziehungsweise von VC bis in tiefere Schichten hinein ausgeweitet.

5.9.3 Zyklisierte SnO_2 - Anoden mit LiTFSI+FEC als Elektrolyt

Auch für nanopartikuläre SnO_2 –Proben soll ebenfalls der FEC-enhaltenen Elektrolyt verwendet werden, um Unterschiede bezüglich der SEI-Zusammensetzung gegenüber dem Basiselektrolyten zu identifizieren und eventuelle Änderungen gegenüber Graphitanoden auszumachen. In der Abbildung 73 sind die C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren einer SnO_2 -Elektrodenoberfläche, zyklisiert mit LiTFSI+FEC als Elektrolyt für 3x20 Zyklen bei RT, wiedergegeben.

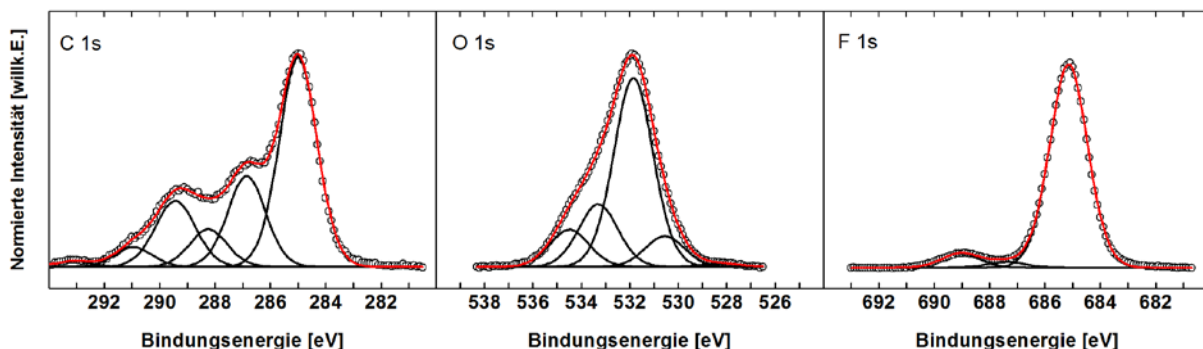


Abbildung 73: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer nanopartikulären SnO_2 -Elektrodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.

In Tabelle 27 sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Bereits die Ergebnisse für die SEI-

Schicht einer Graphitanode bei der Verwendung des LiTFSI+FEC Elektrolyten zeigten einen dominierenden C-C/C-H Anteil innerhalb der C 1s-Spektren. Gleiches lässt sich auch für die vorliegenden SnO₂ –Probe nachweisen. Auch hier ist diese Kohlenstoffkomponente stärker gegenüber den oxidierten Kohlenstoffspezies bei 286,9 eV (C-O), 288,2 eV (O-C=O), 289,4 eV (Carbonat) und 290,9 eV (Polymer) ausgeprägt. Im Gegensatz zur SnO₂ –Probe, zyklisiert mit LiTFSI+VC als Elektrolyten, konnte mit FEC als Additiv im Elektrolyten eine Polymerspezies in der SEI-Schicht identifiziert werden. Dies zeigen die Komponenten im C 1s Spektrum bei 290,9 eV und im O 1s Spektrum bei 534,5 eV eindeutig. Eine weitere Besonderheit der vorliegenden SEI-Schicht ist der hohe Anteil an Lithiumfluorid. Im Abgleich mit den bereits vorliegenden Ergebnisse, ist eine verstärkte Zersetzung des Leitsalzes ausgeschlossen, so dass der gefundene Anteil an Lithiumfluorid direkt mit der Zersetzung von FEC in Verbindung gebracht werden kann.

5. Ergebnisse

Tabelle 27: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer SnO_2 - Elektrodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 73).

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	53,9	3,4	Li_2O
Li 1s	55,7	27,9	Li^+
S 2p3	169,1	0,5	Leitsalz
C 1s	285,0	11,8	C-C/C-H
C 1s	286,9	5,2	C-O
C 1s	288,2	2,1	O=C-O
C 1s	289,4	4,0	O-C(=O)-O
C 1s	290,9	1,1	Polymer
C 1s	293,1	0,3	Leitsalz
N 1s	399,9	0,5	Leitsalz
Sn 3d _{5/2}	483,4	0,1	Li_xSn
Sn 3d _{5/2}	486,9	0,2	SnO_2
O 1s	528,2	0,2	Li_2O
O 1s	530,6	2,1	O=C/C-O-Li
O 1s	531,9	12,7	CO_3 (Carbonate)
O 1s	533,3	4,2	O-C
O 1s	534,5	2,5	Polymer
F 1s	685,2	19,2	LiF
F 1s	687,4	0,6	Leitsalz?
F 1s	689,0	1,4	Leitsalz

Die bisherigen Zinnanoden zeigten keine Unterschiede in der SEI-Zusammensetzung zwischen den Proben bei 3 und 30 Zyklen. Dies soll nun auch unter der Verwendung des LiTFSI+FEC Elektrolyten untersucht werden. In der Abbildung 104 (Anhang A5) sind die C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren einer SnO_2 -Elektrodenoberfläche, zyklisiert mit LiTFSI+FEC als Elektrolyt für 30xC20 Zyklen bei RT, wiedergegeben. In Tabelle 40 (Anhang A5) sind Zuordnungen und dazugehörige Atomkonzentrationen für die identifizierten Komponenten zusammengefasst. Auch hier ist die grundsätzliche Zusammensetzung der SEI-Schicht vergleichbar mit der Probe bei 3 Zyklen. Weiterhin ist die C-C/C-H Spezies im C 1s Spektrum, bei der Verwendung von FEC als Additiv, die dominierende Komponente gegenüber der oxidierten Kohlenstoffspezies. Einzig die Verhältnisse der Kohlenstoff- und Sauerstoffbindungstypen zueinander haben sich weiter verändert. Im Gegensatz zum C 1s Spektrum ist

dies anhand des O 1s Spektrums noch deutlicher zu erkennen. Der Anteil von C-O – Spezies bei 531,8 eV (C 1s = 286,8 eV) ist gegenüber der Carbonatkomponente bei 531,8 eV (C 1s = 289,4 eV) angestiegen. Einhergehend steigt auch der Anteil der Polymerspezies bei 534,5 eV (C 1s = 290,9 eV) weiter an. Als Besonderheit ist im O 1s Spektrum zusätzlich die Li₂O Spezies bei 528,1 eV auszumachen. Li₂O verursacht im Li 1s Spektrum eine Asymmetrie der Peakform in Richtung geringerer Bindungsenergien, so dass eine weitere Komponente für die Anpassung offensichtlich benötigt wird. Sowohl Graphitanoden als auch SnO₂ –Anoden zeigten mit FEC als Additiv im Elektrolyt bereits ansatzweise eine Asymmetrie der Li 1s Spektren und eine Schulter im entsprechenden Bindungsenergiebereich der O 1s Spektren. Jedoch erst für die vorliegende Probe können trotz des geringen Gehalts von Li₂O, die entsprechenden Peaks in den jeweiligen Spektren gut angepasst werden. Dabei ist eine röntgeninduzierte Bildung von Li₂O aus Li₂CO₃, während einer Messung nicht möglich, vgl. Kap. 5.1.3. Der Ursprung von Li₂O ist nicht eindeutig nachzuvollziehen. Zurückgegangen ist der Anteil an Lithiumfluorid als gebildete Fluorspezies aus FEC. Der Anteil ist aber, wie bereits bei der Probe mit 3 Zyklen vorgefunden, beachtlich groß für den geringen Additivgehalt im Elektrolyten. Auch hier sind die gefundenen Anteile vollständig auf die Prozesse zusammenhängend mit FEC und nicht auf die Zersetzung des Leitsalzes zurückzuführen.

6. Diskussion

Dieses Kapitel umfasst eine übergreifende Diskussion der Charakterisierungsergebnissen aus den Kapitel 5.3 bis 5.11. Dabei wird die Diskussion in die Abschnitte zur Charakterisierung von Graphitanodenoberflächen jeweils in LP30 und LiTFSI basierten Elektrolyten sowie der Charakterisierung von nanopartikulären SnO₂-Elektrodenschichten unterteilt.

6.1 SEI-Bildung in LP30 basierten Elektrolyten

Über die Charakterisierung zur SEI-Bildung unter verschiedenen Zyklierbedingungen und nach einer Alterung, konnte gezeigt werden, dass die SEI prinzipiell aus einer komplizierten Mischung verschiedener Verbindungsklassen besteht, die sich hinsichtlich ihrer Anteile in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyten und den Zyklierbedingungen stark unterscheiden kann. In Übereinstimmung mit der Literatur werden Alkoxid-, Carbonyl-, Ester- und Carbonatverbindungen als relevante Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindungen gefunden, vgl. Abbildung 76.^[13] Derartige Verbindungen entstehen einerseits aus der direkten Reaktion der Carbonatlösungsmittel mit Lithium unter der reduktiven Bedingung auf der Anodenoberfläche oder aber über Reaktionen mit Spuren von Verunreinigungen wie Wasser oder HF.^[31, 125, 146] Eine Zusammenfassung in der Literatur diskutierten Reaktionsmechanismen zur Elektrolytzersetzung findet sich in der Abbildung 74.

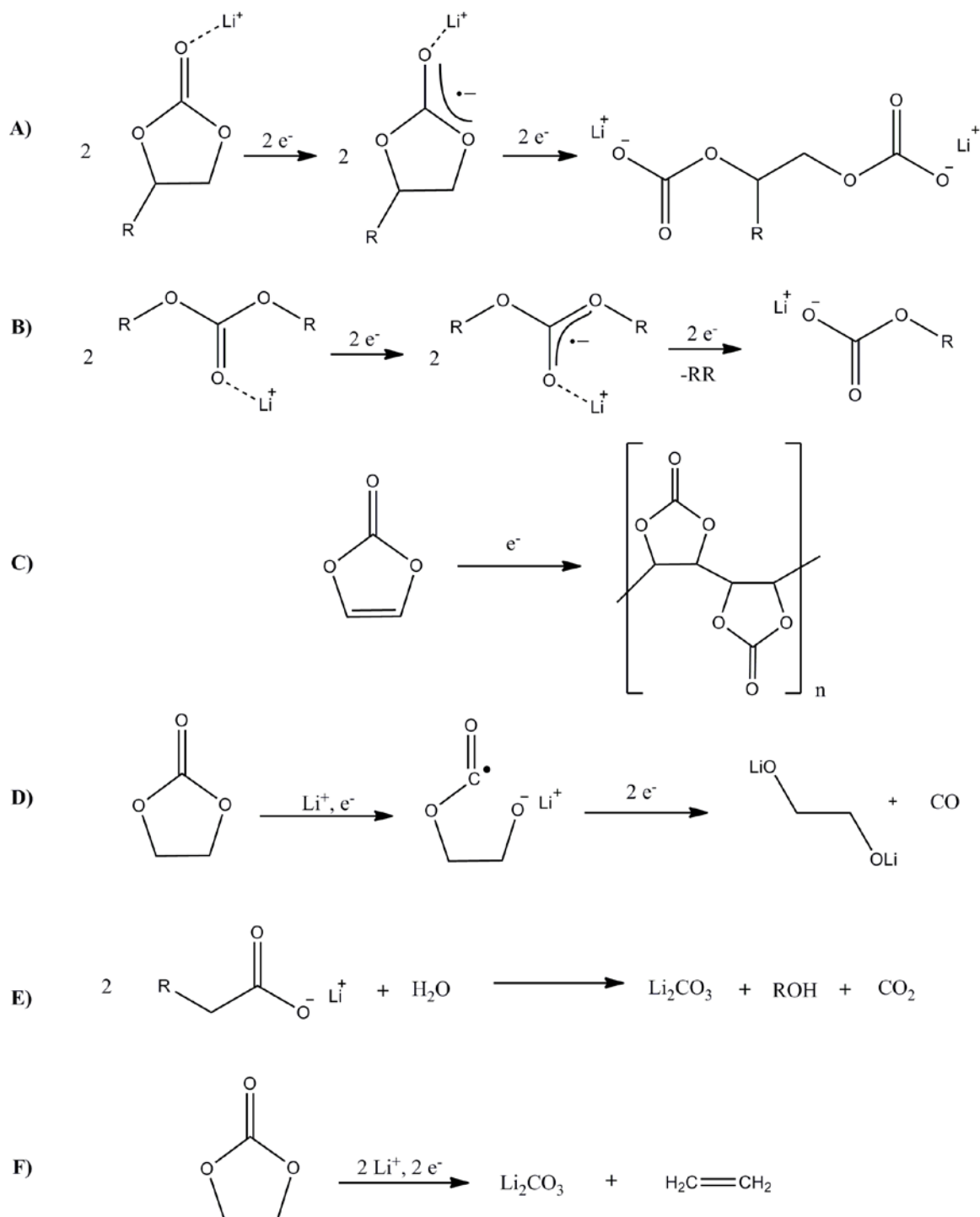


Abbildung 74: Mögliche Zersetzungsreaktionen von gängigen Carbonat-Lösungsmitteln auf der Anodenoberfläche.^[8, 10, 11, 68, 107]

Die entstanden Produkte konnten dabei über unterschiedliche Analysemethoden größtenteils direkt nachgewiesen werden, dennoch handelt es sich bei den Mechanismus-Vorschlägen um postulierter Reaktionen, bei denen einzelne Zwischenschritte nicht vollständig aufgeklärt sind. Ebenso sind die Abhängigkeiten von der Elektrolytzusammensetzung, den Zyklierbedingungen und verwendeten Anodenmaterialien noch nicht abschließend aufgeklärt. Die vorliegende Arbeit soll hier einen wesentlichen Beitrag leisten. Die in der SEI enthaltenen Abbauprodukte

des Leitsalzes hängen individuell stark von dem verwendeten Leitsalz ab. Als spezifische Abbauprodukte für das Leitsalz LiPF_6 wurden beispielsweise LiF , Phosphate und verschiedene Verbindungen nachgewiesen, die mit einer stöchiometrischen Varianz in der Regel als Li_xPF_y oder $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ angegeben werden. Die letztgenannten Produkte lassen sich beispielsweise über Zwischenreaktionen während des Leitsalzabbaus beschreiben, wie dies in der Literatur ^[113, 146] vorgeschlagen wird. Die möglichen Zersetzungsreaktionen im Zusammenhang mit LiPF_6 als Leitsalz sind in der Abbildung 75 zusammengefasst. Dabei wird LiPF_6 hauptsächlich thermisch initiiert (Reaktion A) oder durch Reaktionen mit Kontaminationen wie Wasser (Reaktion B) zersetzt. Danach folgen verschieden weitere Abbaureaktionen der entstandenen Zwischenprodukte.

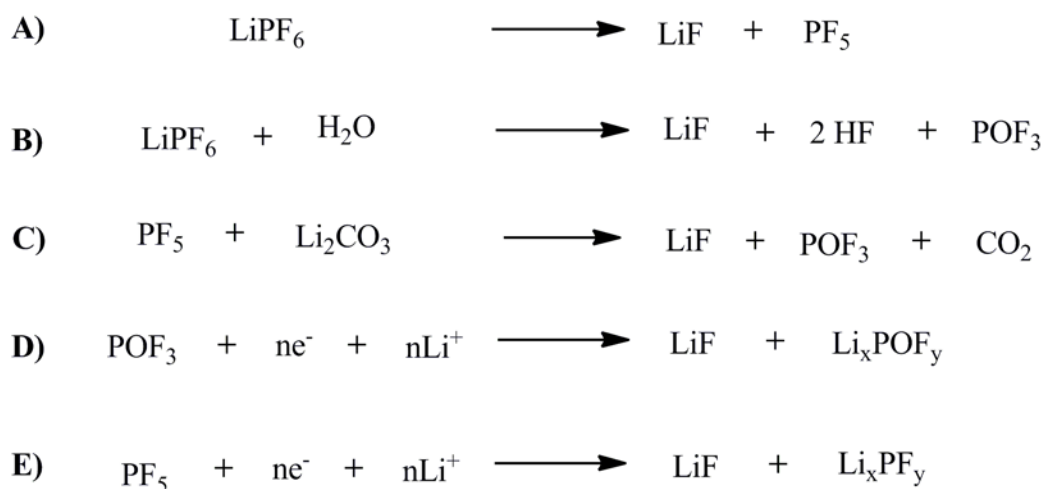


Abbildung 75: Mögliche Zersetzungsreaktionen des LiPF_6 Leitsalzes auf der Anodenoberfläche. ^[10, 66, 107, 135]

Für die im LP30 Elektrolyten zyklerten Proben ergeben sich bereits bei einer Erhöhung der Temperatur von RT auf 45°C signifikante Unterschiede in der Zusammensetzung der Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindungen. Im direkten Vergleich der entsprechenden C 1s Spektren, vgl. Abbildung 76, wird ersichtlich, dass der Anteil an Carbonaten hierbei deutlich ansteigt, was auf eine bevorzugte Zersetzung der Carbonat-Lösungsmittel hindeutet. Auf Basis der dazugehörigen Fluorspektren ist dieser Prozess demnach gegenüber dem Abbau des Leitsalzes zu LiF bevorzugt. Jedoch ist die SEI in beiden Fällen dünner als die XPS-Informationstiefe (5-8 nm), da die graphitische Komponente des Elektrodensubstrats deutlich nachzuweisen ist.

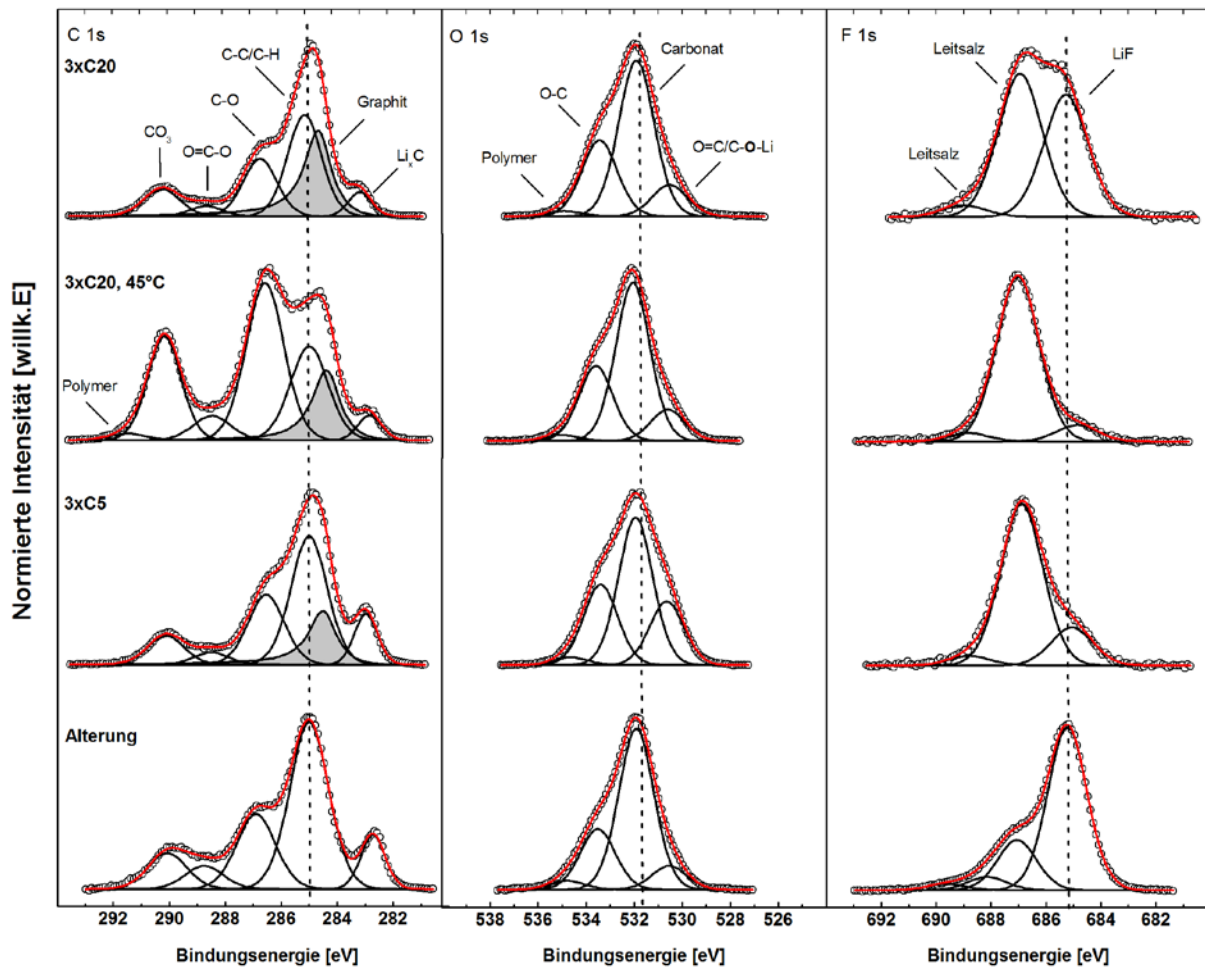


Abbildung 76: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von Graphitanodenoberflächen nach Formierung bei RT, Formierung bei 45°C, 3xC5 Zyklen und Alterung im LP30 Elektrolyten.

Im Gegensatz dazu zeigt die in LP30 Elektrolyten gealterte Graphitanode ein deutliches SEI-Schichtwachstum. In Abbildung 77 sind dazu die XPS-Sputter-tiefenprofile einer mit 3xC20 formierten (links) und einer gealterten Graphitelektrode (rechts) gegenübergestellt. Aufgrund der bereits im Methodenentwicklungsteil beschriebenen sputterinduzierten Effekte (vgl. Kap. 5.1.3), wurde für die Auswertung der Tiefenprofile jeweils nur die integrale Fläche des jeweiligen Elementfelds für die Quantifizierung verwendet. Im individuellen Profilverlauf für die einzelnen Elemente unterscheiden sich qualitativ betrachtet die beiden Proben nicht. Jedoch erreicht die Kohlenstoffkonzentration bei der Probe mit 3xC20 Zyklen den Schwellwert von 60 At.% nach einer Sputterzeit von 200 s (~ 5-10 nm, vgl. Anhang A2), während dies bei der Probe mit 60 Zyklen erst nach fast 400 s (~ 15-20 nm, vgl. Anhang A2) erreicht wird. Dies ist ein direkter Nachweis für das Anwachsen der SEI während der Alterung. Der Schwellwert von 60 At.% wurde aus auswertetechnischen Gründen gewählt und entspricht 80% des Plateauwertes für Kohlenstoff, siehe Abbildung 77. Die Abschätzung der SEI Schichtdicke durch die Intensität der graphitischen Komponenten in den C 1s Oberflächenspektren kann somit semiquantitativ für die vorliegende Problemstellung verwendet werden.

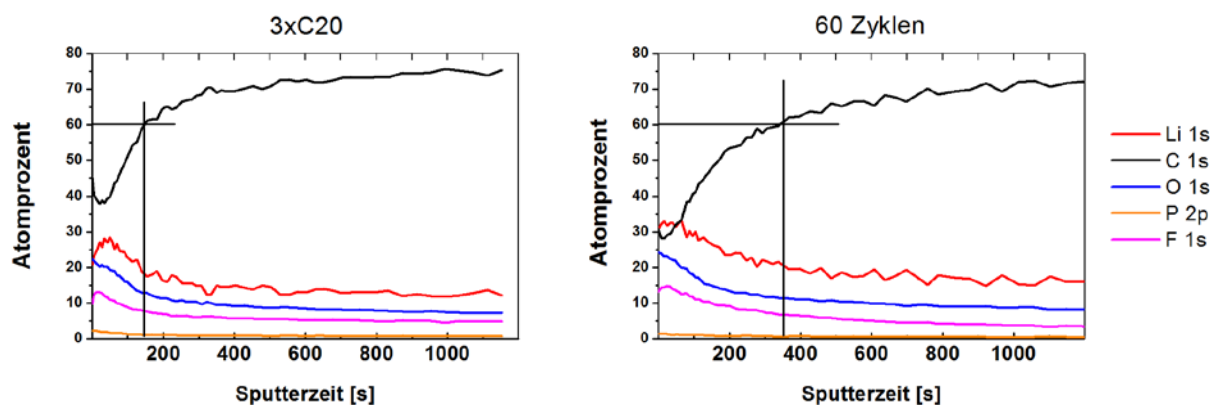


Abbildung 77: XPS-Sputtertiefenprofile (Ar^+ , 500 eV) von der Graphitprobenoberfläche zyklisiert in LP30 für 3xC20 und 60 Zyklen. Als Anhaltspunkt zur Abschätzung der SEI-Schichtdicke dient der Kreuzungspunkt von C 1s bei 60 At.% (entspricht 80% des Plateauwertes).

Für die im LP30 Elektrolyten gealterte Probe entsprechen die identifizierten Kohlenstoff- und Sauerstoffbindungstypen qualitativ den bereits bei den anderen Proben dieser Elektrolytserie gefundenen Spezies. Jedoch ist der Anteil der Carbonatspezies bei 531,9 eV im O 1s Spektrum gegenüber der O-C-Komponente bei 533,5 eV deutlich angestiegen, vgl. Abbildung 76 und Tabelle 28. Obwohl im C 1s Spektrum überlagernde Effekte von verschiedenen ähnlichen Verbindungsklassen wie Ester und Carbonylen vorliegen, steigt auch hier die Carbonatspezies bei 290,1 eV gegenüber der C-O-Komponente bei 286,9 eV leicht an. Diese veränderten Verhältnisse der beiden Komponenten zueinander beweisen einen verstärkten Anteil von Li_2CO_3 gegenüber organischen Carbonaten in der SEI-Schicht, da Li_2CO_3 keine Komponenten bei der Bindungsenergie für C-O-Komponenten aufweist (siehe Referenzdaten Kap. 5.2). Mögliche Reaktionswege für die Zersetzung der offenkettigen oder zyklischen Carbonat-Lösungsmittel, die zur Bildung von Li_2CO_3 führen, sind in der Abbildung 74 unter E) und F) aufgeführt. Zusätzlich ist auch ein fortgeführter Zersetzungsprozess der unter A) und B) entstandenen Semicarbonate ein möglicher Ursprung für Li_2CO_3 . Da aber die SEI-Schicht dicker geworden ist und dies mit einer vermehrten Zersetzung der Carbonat-Lösungsmittel verbunden ist, finden bevorzugt die erstgenannten Reaktionswege statt.

Mittels ToF-SIMS Messungen wurde die laterale Elementverteilung auf der Graphitoberfläche überprüft. Während für die Probe nach der Formierung eine einheitliche Verteilung der Fluor- und Carbonatspezies festgestellt werden kann (vgl. Abbildung 41), findet man nach der Alterung in unterschiedlichen Bereichen eine verstärkte Akkumulation der jeweiligen Fluor- und Carbonatspezies (vgl. Abbildung 46). Dementsprechend weisen diese Bereiche im Verlauf der längeren Zellbelastung eine erhöhte Reaktivität der Elektrodenoberfläche gegenüber den Elektrolytkomponenten auf. Somit stützen die ToF-SIMS Resultate die XPS-Ergebnisse, dass sich die SEI während der Lebensdauer einer Zelle stetig verändert und der Aufbau nicht nach der Formierungsphase beendet ist.

Für die in LP30+VC Elektrolyten zyklisierten Graphitanoden ergeben sich bereits nach der Formierung deutliche Unterschiede gegenüber den Proben des reinen Basiselektrolyten LP30. Es werden die gleichen Kohlenstoff-Sauerstoff Komponenten gefunden, jedoch ist der Anteil der oxidierten Komponenten im C 1s Spektrum ($\text{C-O} = 286,6 \text{ eV}$ und $\text{CO}_3 = 290,1 \text{ eV}$) deutlich größer, vgl. Abbildung 79 und Tabelle 28. Entsprechend verhält es sich bei den dazugehörigen Komponenten im O 1s ($\text{C-O} = 533,6 \text{ eV}$ und $\text{CO}_3 = 532,1 \text{ eV}$). Dies ist ein direkter Nachweis für den erfolgreichen Einbau von Zersetzungsprodukten des VC-Additivs in die SEI. Bestätigt wird dies darüber hinaus durch die hohen Entladekapazitäten ($>372 \text{ mAh/g}$) aufgrund des erhöhten reduktiven Stromflusses in den ersten Zyklen, vgl. Abbildung 83. Im Vergleich zum Basiselektrolyten kann damit eine verstärkte Zersetzung des Elektrolyten und insbesondere des Additivs festgestellt werden. In Zyklovoltammogrammen ist ebenfalls dieser reduktive Stromfluss aufgrund der Zersetzung von VC insbesondere im ersten Entladezyklus bei ca. $0,9 \text{ V}$ deutlich zu erkennen, vgl. Abbildung 78 (links).

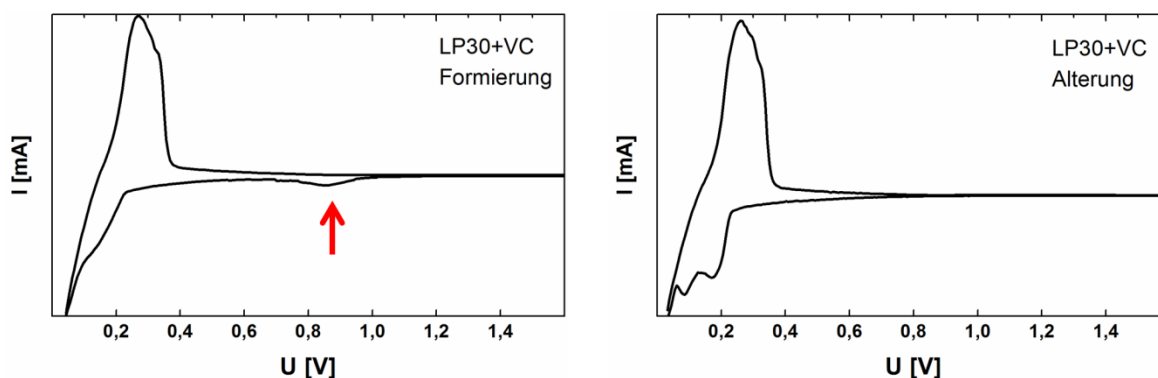


Abbildung 78: Zyklovoltammogramm des ersten Zyklus (links) und nach Alterung einer Graphitanode (rechts) zyklisiert mit LP30+VC als Elektrolyt.

Allerdings kann bei allen Proben der LP30+VC Elektrolytserie stets die graphitische Komponente im C 1s Spektrum bei $284,4 \text{ eV}$ nachgewiesen werden, vgl. Abbildung 79. Die SEI-Schicht wächst also während der Alterung aufgrund einer weiteren Elektrolytzersetzung nicht weiter an. Zudem wird der Abbau des Leitsalzes (siehe Abbildung 75) weitgehend unterbunden, da der LiF -Anteil selbst bei der gealterten Probe mit ca. $4 \text{ At.}\%$ (siehe Tabelle 28) weiterhin sehr gering bleibt. Im Vergleich zum Basiselektrolyten zeigt die SEI bei Alterung somit deutlich verbesserte Passivierungseigenschaften gegenüber einer fortschreitenden Elektrolytzersetzung. Dieses Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen der elektrochemischen Messungen. Nach den anfänglich hohen initialen Entladekapazitäten beziehungsweise Kapazitätsverlusten aufgrund der Zersetzung von VC, bleiben die Werte für die Kapazität in den nachfolgenden Zyklen auf einem vergleichbaren Niveau bei einer Coulombeffizienz von ca. 99% (siehe Abbildung 83). Gestützt wird dies auch durch zyklovoltametrische Messungen. Der repräsentative Peak für die SEI-Bildung bei einem Potential von ca. $0,9 \text{ V}$ ist im Zyklovoltammogramm der Graphitprobe nach der Alterung über 60 Zyklen nicht mehr zu identifizieren, vgl. Abbildung 78 (rechts). Das Additiv VC besitzt demzufolge eine gute Passivierungseigenschaft für die

Graphitanode und verhindert eine übermäßige Zersetzung des Leitsalzes sowie der Lösungsmittelkomponenten des Elektrolyten. Die gebildete SEI-Schicht bleibt auch bei größerer Zyklenbelastung als dünner Film bestehen.

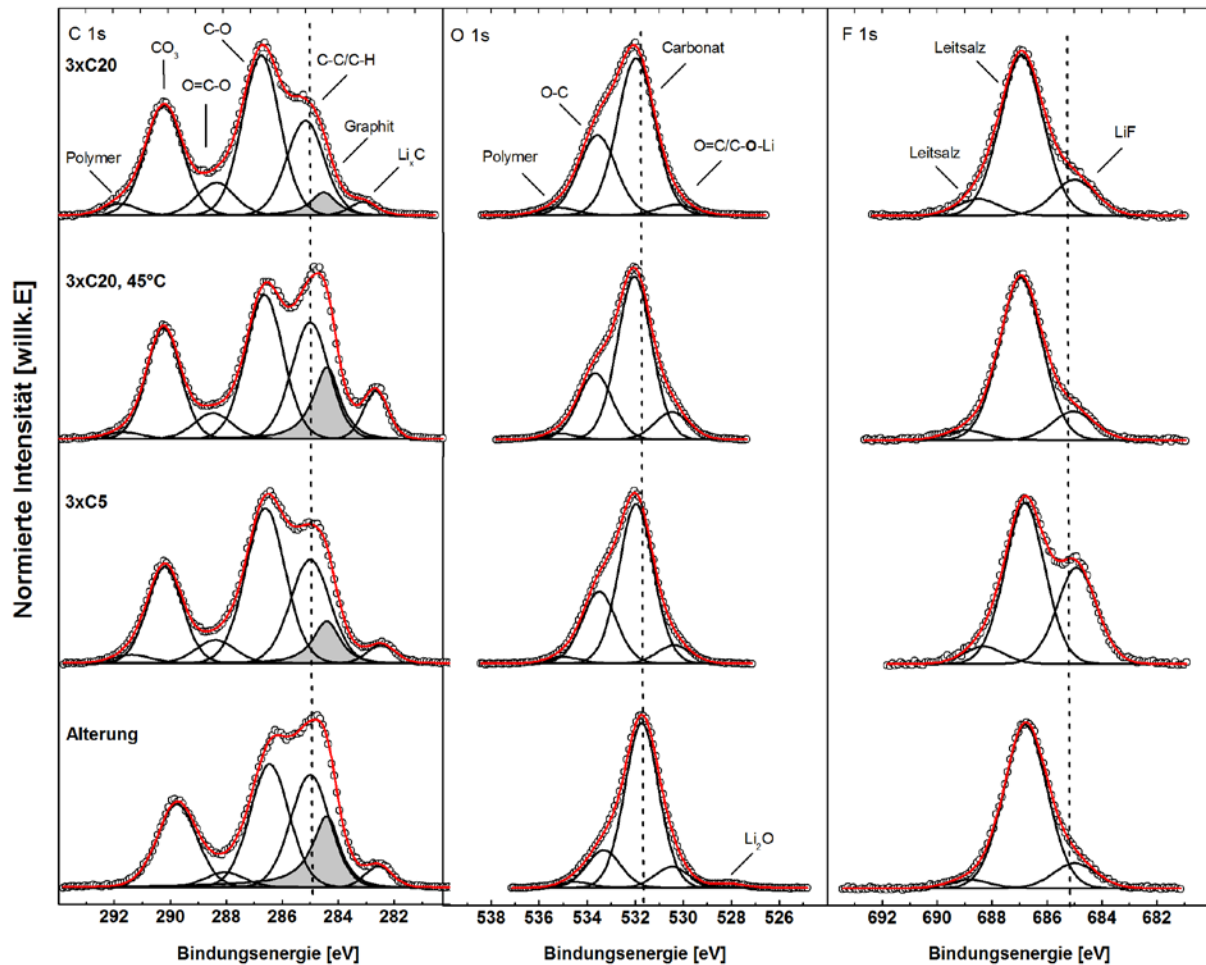


Abbildung 79: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von Graphitanodenoberflächen nach Formierung bei RT, Formierung bei 45°C, 3xC5 Zyklen und Alterung im LP30+VC Elektrolyten.

Der erwartete Einbau einer Polymerspezies in die SEI bei Verwendung von VC kann dagegen nicht als dominierender Hauptprozess bestätigt werden. Der Vergleich mit dem frisch aus VC synthetisierten VC-Referenzpolymer zeigt, dass die in der SEI gefundenen Carbonatspezies (C 1s = 291,5 eV, O 1s = 535,0 eV) nicht maßgeblich auf derartige Polymere zurückzuführen sind. Daher ist davon auszugehen, dass die in Abbildung 80 wiedergegebenen Zersetzungsreaktionen des Additivs dominieren und die VC-Polymerisation offensichtlich nicht allein der zentrale Grund für die verbesserten Passivierungseigenschaften der SEI ist.

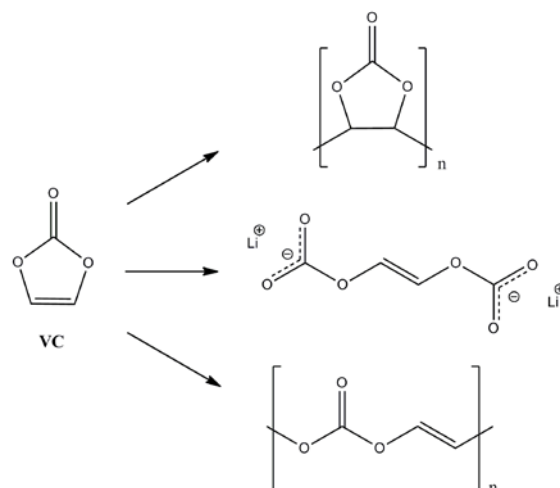


Abbildung 80: Mögliche Zersetzungsreaktionen für das Additiv VC auf der Anodenoberfläche.^[70, 74, 130]

Über ToF-SIMS Messungen konnte ergänzend gezeigt werden, dass die Zersetzungsprozesse des Additivs keine Einflüsse auf die laterale Verteilung der Carbonat- bzw. Fluorspezies während der Formierung haben, vgl. Abbildung 50. Jedoch kann für die gealterte analog zur LP30 Probe eine Zunahme der Inhomogenität in der lateralen Verteilung der entsprechenden Spezies festgestellt werden, vgl. Abbildung 55. Deshalb sind auch hier Bereiche mit einer erhöhten Reaktivität gegenüber der Zersetzung des Elektrolyten zu identifizieren. Die ToF-SIMS Messungen gekühlter Proben (fl. N₂) zeigen gegenüber ungekühlten Proben eine doppelt so hohe Intensität des Cs₃CO₃⁺ Clusterions im Verlauf eines Tiefenprofils (siehe Abbildung 54). Da diese Intensitätsverläufe direkt quantitativ vergleichbar sind, muss die Graphitprobe im Anfangszustand nach der Formierung leicht flüchtige organische Carbonatverbindungen enthalten. Dagegen konnten bei der gealterten Zelle keine derartigen Unterschiede festgestellt werden. In Konsequenz unterliegt die SEI während der Alterung einem internen chemischen Umbau- und Umstrukturierungsprozess, so dass keine flüchtigen Carbonate nach der Alterung nachgewiesen werden können.

Auch in der SEI der in LP30+FEC Elektrolyten zyklerten Graphitproben sind die gleichen Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindungen enthalten wie bei den bisher diskutierten Elektrolyt-Systemen. Bei den gefundenen Abbauprodukten des Leitsalzes handelt es sich grundsätzlich um dieselben Verbindungen. Die Zusammensetzung der SEI bzw. das Verhältnis der einzelnen Bestandteile weicht im Vergleich zu den beiden anderen Elektrolyt-Systemen jedoch deutlich voneinander ab. Die SEI ist hier verstärkt von einem alkyischen Anteil (C 1s = 285,0 eV) geprägt, vgl. Abbildung 81. Dabei muss es sich um eine Polymerspezies handeln, da dieser Anteil direkt mit dem Additiv korreliert ist und gemäß Abbildung 82 der Einbau von niedermolekularen Kohlenstoffspezies unwahrscheinlich ist. Zwar wird in der Literatur nach einer primären Eliminierung von HF aus FEC über ein prinzipiell ähnliches Verhalten wie bei der Polymerisation von VC kontrovers diskutiert, jedoch können die hierfür notwendigen Komponenten (C 1s = 291,5 eV, O 1s = 535,0 eV) nicht als Hauptbestandteile identifiziert werden. Mechanistisch müssen demnach zusätzliche

Prozesse ablaufen, vgl. Abbildung 82. Denkbar ist beispielsweise die Bildung einer Polyenspezies wie sie exemplarisch von Nakai et al.^[140] vorgeschlagen wird. Deutlich dominierend liegt diese Alkylkomponente für die bei 45°C zyklisierten Probe vor. Die Zersetzungs- bzw. polymerbildenden Prozesse des FEC-Additivs sind daher thermisch bevorzugt. Das Verhältnis der Carbonatkomponente (O 1s = 531,9 eV) zur C-O Komponenten (O 1s = 533,4 eV) ist nach der Formierung bei RT ausgeglichen. Daraus lässt sich schließen, dass die vorhandenen Carbonatverbindungen verstärkt als organische Carbonate und nicht als Li_2CO_3 vorliegen (siehe Abbildung 74). Bei der gealterten Probe haben sich diese Verhältnisse aber zugunsten der Carbonatkomponente (O 1s = 532,0 eV, C 1s = 290,1 eV) verschoben. Die SEI der gealterten Probe enthält damit nachweislich einen höheren Li_2CO_3 -Anteil.

Vergleichbar mit den Ergebnissen der LP30+VC Probenserie, können auch bei der in LP30+FEC zyklisierten Probe keine stark unterschiedlichen Zusammensetzungen bezüglich der C 1s und O 1s Komponenten zwischen den beiden angewandten C-Raten für die Formierung gefunden werden. Deshalb kann beim FEC-Additiv von einer schnellen Zerfallsrate ausgegangen werden.

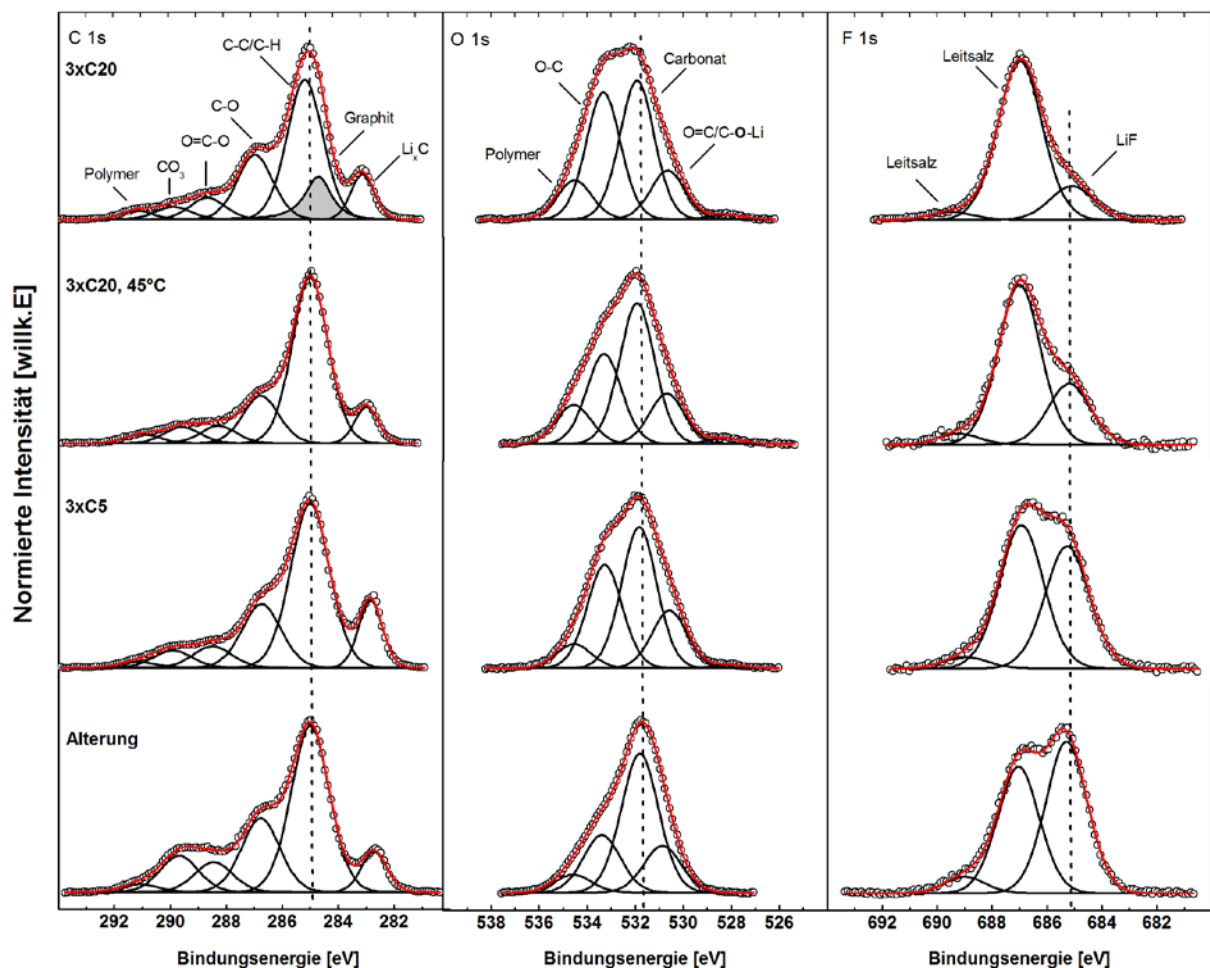


Abbildung 81: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von Graphitanodenoberflächen nach Formierung bei RT, Formierung bei 45°C, 3xC5 Zyklen und Alterung im LP30+FEC Elektrolyten.

Wie beim VC-haltigen Elektrolyten, wird bei der Verwendung von FEC als Additiv der destruktive Abbau des Leitsalzes bei einer länger andauernden Zellbelastung

weitgehend unterdrückt. Zwar liegt bei der gealterten Graphitprobe im Vergleich zu den formierten Proben ein deutlich größerer Anteil von Lithiumfluorid im Verhältnis zu den übrigen Fluorkomponenten vor, was aber teilweise auch auf die Fluoridfreisetzung aus FEC zurückgeführt werden kann (siehe Abbildung 82), jedoch ist die Summe der Fluorspezies aller Leitsalz-Abbauprodukte mit ca. 7 At.% konstant für alle Proben dieser Elektrolytserie, vgl. Tabelle 28. Prinzipiell bietet das Additiv FEC gegenüber VC den entscheidenden Vorteil des geringen Verbrauchs von aktivem Lithium bei der Formierung. Dies kann ebenfalls durch die deutlich geringeren initialen Kapazitätsverluste aufgrund der SEI-Bildung beim FEC gegenüber VC, vgl. Abbildung 83, bestätigt werden, wobei FEC gegenüber dem VC Additiv offensichtlich effektiver ist.

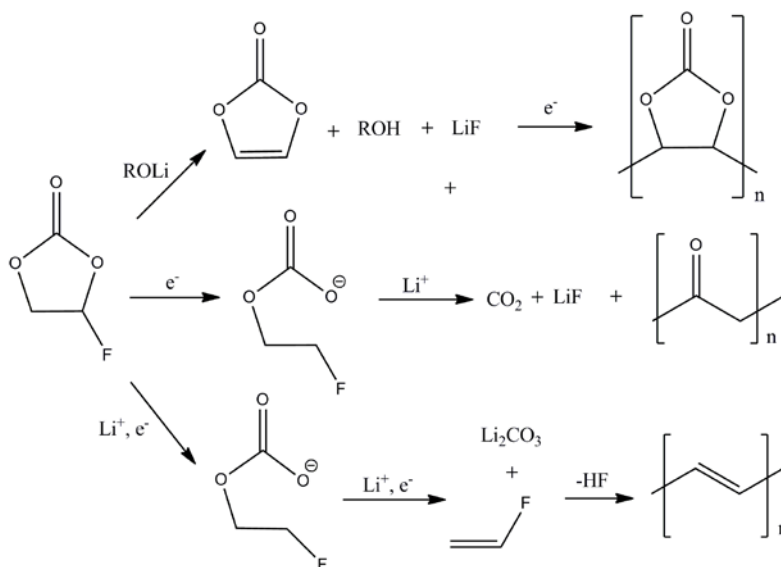


Abbildung 82: Mögliche Zersetzungsreaktionen für das Additiv FEC auf der Anodenoberfläche.^[114, 134, 147, 148]

Für die im LP30+FEC Elektrolyten zyklisierten Proben ist der Ursprung der in der SEI vorhandenen Fluorspezies an dieser Stelle nicht vollständig zu klären, da parallel zum möglichen Abbau des Leitsalzes eine Freisetzung von Fluorid beziehungsweise die Bildung von fluorhaltigen Verbindungen aus dem FEC-Additiv initiiert wird, vgl. Abbildung 82. Ein möglicher Reaktionsweg für die Additivzersetzung ist die direkte Freisetzung von Fluor, das anschließend mit freiem Lithium zu Lithiumfluorid reagiert.^[134] Ein weiterer Reaktionsweg führt über Eliminierungsreaktionen zu intermediären HF aus dem in einer nachfolgenden Reaktion Lithiumfluorid entsteht. Analog zu den Ergebnissen der LP30+VC Probenserie werden auch bei der in LP30+FEC zyklisierten Probe keine unterschiedlichen Zusammensetzungen der C 1s und O 1s Komponenten zwischen den beiden Formierungs- C-Raten gefunden. Deshalb wird auch beim FEC-Additiv von einer schnellen Zerfallsrate ausgegangen.

Hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften weisen die Entladekapazitäten für die Graphitproben in dem (LP30+FEC)-Elektrolyt insgesamt deutlich geringere Kapazitätsverluste direkt nach der Formierung auf (siehe Abbildung 83, links). Auch bei den darauffolgenden Zyklen mit der höheren C5-Rate während der Alterung,

konnten durchweg höhere Kapazitäten als bei den vergleichbaren Proben mit LP30+VC als Elektrolyt erzielt werden (siehe Abbildung 83, rechts). In Übereinstimmung mit der Literatur werden bei Verwendung von FEC im Elektrolyten durch eine veränderte SEI-Zusammensetzung gegenüber dem Basiselektrolyten LP30 verbesserte Zykliereigenschaften erzielt.^[132, 133]

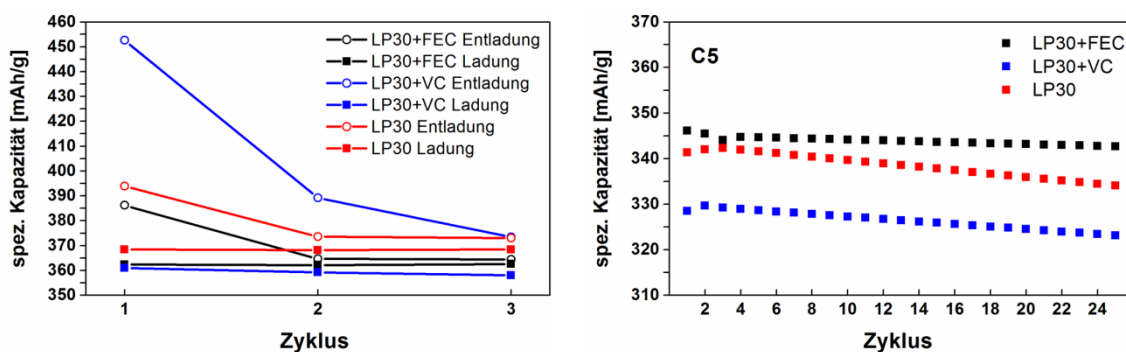


Abbildung 83: Initiale Kapazitäten bei der Ladung und Entladung von Halbzellen mit Graphitanoden und Entladekapazitäten der letzten 25 Zyklen der Alterung von Vollzellen bei Verwendung der LP30 basierten Elektrolyten.

Generell lässt sich für alle LP30 basierten Elektrolyt-Systeme festhalten, dass innerhalb einer Elektrolyt-Serie bei verschiedenen Zyklierbedingungen signifikante Unterschiede im Verhältnis der Carbonat- (CO_3) und (C-O) –Komponenten bestehen. Die Abbildung 84 fasst hierzu die XPS-Quantifizierungsergebnisse für die Proben aller LP30 basierten Elektrolyt-Systeme als Balkendiagramm zusammen. Die Berechnung erfolgte jeweils auf Basis der Quantifizierung der entsprechenden C 1s –Komponenten. Dieser Trend wird durch die jeweils korrespondierende O 1s –Komponente bestätigt.

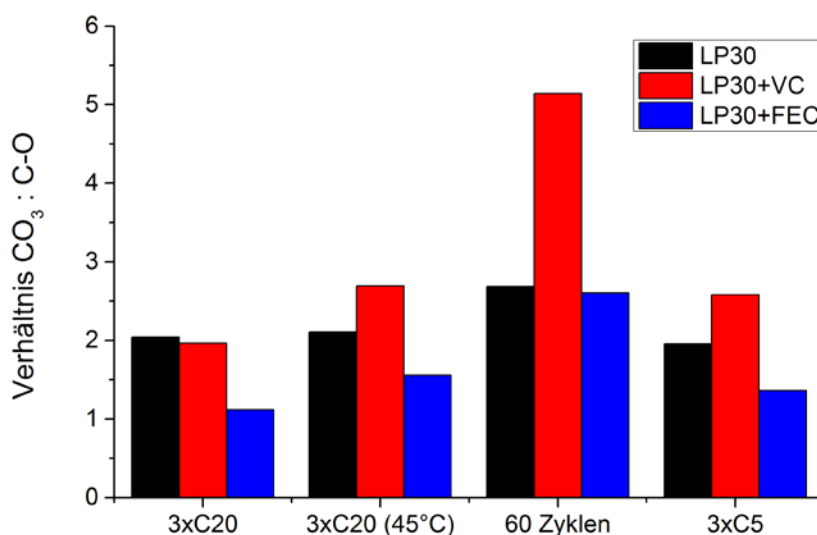


Abbildung 84: XPS C 1s Carbonatkonzentration normiert auf die C-O Komponente gemessen an Elektrodenoberflächen zyklisiert in LP30-Elektrolyten mit unterschiedlichen Additivzusätzen und bei unterschiedlichen Zyklierbedingungen.

Die größten Carbonat-Anteile liegen jeweils für die Probe mit 60 Zyklen vor. Somit enthält die SEI mit zunehmender Belastung der Zelle vermehrt oxidierte

Kohlenstoffspezies. Bestätigt wird dies ebenfalls durch komplementäre ToF-SIMS Messungen. Die Abbildung 85 zeigt die Sputtertiefenprofile für die positiven Cs_3CO_3^+ und Cs_2F^+ Cluster einer während der Messung gekühlten Probe, zyklisiert für 3x C20 Zyklen in den getesteten Elektrolyten. Aufgrund identischer Messbedingungen, vgl. Kap 4.2, sind die Profile direkt miteinander vergleichbar. Der Cs_3CO_3^+ Cluster repräsentiert die Carbonat-Verbindungen in der SEI. In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der XPS-Messungen enthält die Probe, zyklisiert in LP30+VC als Elektrolyt, die meisten Carbonat-Verbindungen. Dies ist direkt auf den Einbau des Additivs in die SEI zurückzuführen. Danach folgt die Probe, zyklisiert in LP30 als Elektrolyt. Am wenigsten Carbonat-Verbindungen sind bei der Probe, zyklisiert in LP30+FEC als Elektrolyt, zu finden. Wie bereits zuvor durch weitere Kühlexperimente festgestellt werden konnte, muss ein Teil dieser Carbonat-Verbindungen leicht flüchtig und organischen Ursprungs sein. Es gelingt hiermit zum ersten Mal eine Differenzierung zwischen leichter flüchtigen und permanenten SEI Anteilen. Da bei XPS Messungen mangels Kühlmöglichkeiten der geringe Teil an flüchtigen Carbonaten nicht erfasst werden kann, muss davon ausgegangen werden, dass der durch XPS charakterisierte Zustand nicht exakt mit den Ergebnissen der hier gezeigten ToF-SIMS Messungen übereinstimmt. Daher fallen die quantitativen Verhältnisse bezüglich der Fluorspezies in der SEI, repräsentiert durch das Cs_2F^+ Clusterion, leicht unterschiedlich wie bei den XPS Messungen aus, jedoch sind die qualitativen Trends identisch zueinander. Die ToF-SIMS Messungen ohne Kühlung entsprechen hingegen den aus der XPS Analyse gefundenen Verhältnissen.

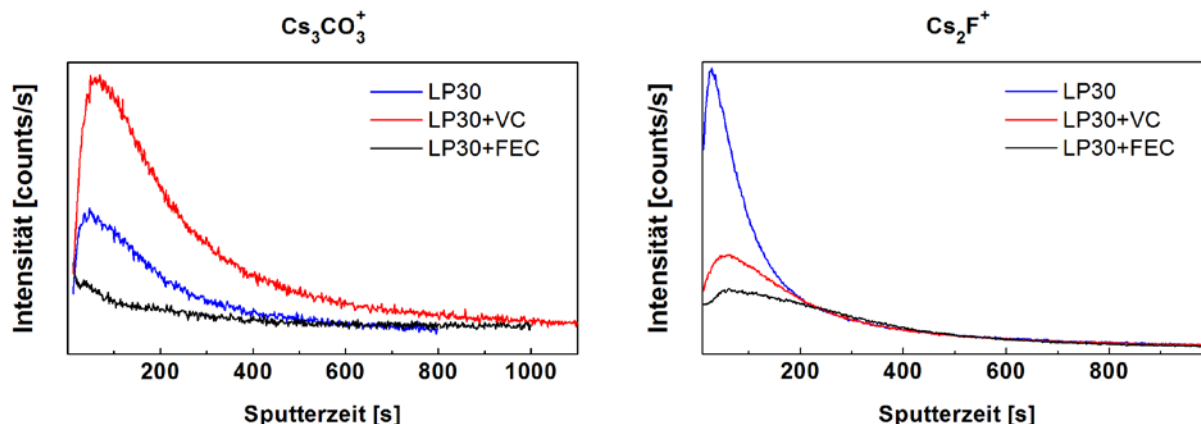


Abbildung 85: ToF-SIMS Sputtertiefenprofile der Cs_3CO_3^+ und Cs_2F^+ Cluster, gemessen an LN_2 gekühlten Graphitanodenoberflächen, zyklisiert für 3 Zyklen in LP30, LP30+VC, LP30+FEC.

Zusammenfassend ergibt sich demnach folgendes Bild:

Die Zersetzung des Elektrolyten kann nach der Formierung nicht vollständig unterdrückt werden. Das bestätigen auch die jeweiligen Lithiumgehalte die nach der Alterung von 60 Zyklen innerhalb einer Elektrolyt-Serie jeweils am höchsten sind. Zusammen mit den korrespondierenden O 1s Spektren ergibt sich letztlich als direkte Folge der erhöhten Zellbelastung eine Verschiebung von organischen Carbonatkomponenten zu Li_2CO_3 . Diese Verschiebung lässt sich als semiquantitatives Bewertungskriterium für den Alterungszustand einer Zelle verwenden. Auch bei höheren Temperaturen (45°C) wird dieser Anstieg beobachtet

und ist direkt mit der verstärkten Additivzersetzung korreliert. In Konsequenz sollte bei kleineren Additiv-Mengen die Formierung aufgrund der verbesserten Reaktionskinetik entsprechend bei höherer Temperatur durchgeführt werden. Für den Basiselektrolyten dagegen ergibt sich keine erhöhte Zersetzung der Elektrolytkomponenten bei einer Temperatur von 45°C, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist.^[68, 127]

Über ToF-SIMS Messungen konnte jeweils eindeutig gezeigt werden, dass die gebildeten Carbonat- und Fluorspezies nach der Formierungsphase lateral einheitlich verteilt auf der Elektrodenoberfläche vorliegen. Nach Alterung über 60 Zyklen weisen diese SEI Spezies deutlich inhomogenere Verteilung auf und sind in verschiedenen Bereichen in einer Größe von ca. 15-20 µm im Durchmesser stärker akkumuliert. Sowohl bei der Formierung als auch bei der Probe mit 60 Zyklen haben die Additive im Elektrolyten keinen Einfluss auf diese Prozesse. Offensichtlich findet nach der Formierungsphase ein andauernder Umbauprozess beziehungsweise die Umstrukturierung der SEI statt. Der Zustand nach der anfänglichen Formierungsphase ist damit nicht als statisch anzusehen. Möglicherweise verlagern sich die Zersetzungs- und Umbauprozesse im Verlauf der Alterung auf vereinzelte reaktivere Zentren auf der Elektrodenoberfläche.

6. Diskussion

Tabelle 28: Bindungsenergien mit Zuordnung sowie Atomkonzentrationen der Komponenten aller Graphitproben, zyklisiert in LP30 basierten Elektrolyten.

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	LP30					LP30+VC					LP30+FEC					Zuordnung
		3xC20	45°C	C5	Alterung	3xC20	45°C	C5	Alterung	3xC20	45°C	C5	Alterung				
		Atomkonzentration [%]															
Li 1s	55,5	15,6	18,7	17,0	22,9	18,7	18,6	17,6	20,5	14,1	15,5	16,0	21,3	Li ⁺			
P 2p _{3/2}	133,9	0,4	0,1	0,2	0,9	0,5	0,1	0,1	0,1	0,4	0,2	0,2	0,3	P-O			
P 2p _{3/2}	136,8	0,8	1,0	0,5	0,5	0,9	0,8	0,8	1,2	0,9	0,3	0,3	0,4	Li _x PO ₃ F _z /Li _x PF _y			
C 1s	282,8	2,6	1,3	4,9	3,4	0,8	2,5	1,2	1,3	4,6	4,5	6,9	3,3	Li-C			
C 1s	284,4	14,2	5,2	8,3	-	1,5	4,8	3,1	6,1	5,9	31,9	-	-	Graphit			
C 1s	285,0	15,9	7,8	19,4	16,9	7,5	9,2	9,4	10,1	22,2	9,1	27,2	20,0	C-C/C-H			
C 1s	286,6	9,1	13,0	10,6	7,3	12,6	11,4	14,1	11,5	10,3	3,3	10,6	8,9	C-O			
C 1s	288,5	1,6	2,0	1,9	2,3	2,6	2,0	2,1	1,3	3,5	3,1	3,6	3,6	O=C-O			
C 1s	290,2	4,6	7,6	4,4	4,0	8,7	7,9	7,8	8,2	2,0	1,7	2,9	4,4	O-C(=O)-O			
C 1s	291,5	-	0,6	-	-	0,8	0,5	0,8	0,6	2,1	0,5	1,0	0,9	Polymer			
O 1s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-	Li ₂ O			
O 1s	530,6	3,1	4,1	6,1	2,2	1,6	3,3	1,9	1,9	2,6	4,0	4,5	4,1	O=C/C-O-Li			
O 1s	532,1	15,5	20,5	14,5	15,9	23,3	23,1	24,0	23,8	9,9	11,0	11,0	16,6	CO ₃ (Carbonate)			
O 1s	533,6	7,6	9,7	7,4	5,9	11,8	8,6	9,3	4,6	8,9	7,1	8,1	6,4	O-C			
O 1s	535,0	0,5	0,8	-	0,8	1,1	-	-	-	2,6	3,1	1,9	2,0	C-O (Polymer)			
F 1s	684,9	2,2	0,7	0,9	12,2	1,3	1,0	2,8	1,2	1,9	1,1	2,5	4,0	LiF			
F 1s	687,0	5,9	6,8	3,7	4,1	5,7	5,9	4,6	7,1	7,5	3,4	2,9	3,4	Li _x PO ₃ F _z /Li _x PF _y			
F 1s	688,8	0,3	0,4	0,2	0,7	0,6	0,4	0,5	0,5	0,5	0,2	0,2	0,4	Leitsalz			

6.2 SEI-Bildung in LiTFSI basierten Elektrolyten

In diesem Kapitel sollen die wichtigsten Ergebnisse zur Zusammensetzung der SEI auf Graphitanoden bei der Verwendung von LiTFSI basierten Elektrolyten diskutiert werden. Der Vergleich der Ergebnisse zwischen den Proben der LP30-Elektrolyt-Serie und der LiTFSI-Elektrolyt-Serie bei jeweils gleichen Zyklierbedingungen zeigte kaum nennenswerte Unterschiede. Da sich die ausgebildete SEI Schicht sich bezüglich der Zusammensetzung der vorhandenen Kohlenstoff-/Sauerstoffverbindungen nicht wesentlich unterscheidet, sind die relevanten Zersetzungsmechanismen der Lösungsmittelkomponenten zur Bildung der Hauptbestandteile der SEI demnach weitgehend unabhängig vom Leitsalz. Die getroffenen Schlussfolgerungen für die LP30-Elektrolyt-Serie haben somit auch für die LiTFSI-Elektrolyt-Serie ihre Gültigkeit.

Im Gegensatz zu Proben aus LP30 Elektrolyten findet man im F 1s Spektrum von LiTFSI-Proben nach der Formierungsphase keine Abbauprodukte des Leitsalzes wie z.B. LiF bei F 1s = 685,0 eV, was eine erhöhte Stabilität gegenüber LiPF₆ belegt. Unerwartet zeigen die Oberflächen nach Belastung mit 60 Zyklen einen Anstieg der Fluorverbindungen von ca. 0,8 At.% auf ca. 7,0 At.% (siehe Tabelle 29), der auf eine Zersetzung des Leitsalzes hindeutet. Allerdings ist der Anteil wesentlich geringer als bei der Verwendung von LP30 als Elektrolyt. Die Stabilität des LiTFSI-Leitsalzes gegenüber LiPF₆ ist deshalb deutlich höher und wirkt sich positiv auf die Langzeitstabilität und Leistungsfähigkeit einer LIB aus.

Für die Graphitproben, zyklisiert im LiTFSI+VC Elektrolyten, wurden dieselben Effekte wie für den LP30+VC Elektrolyten beobachtet. Damit lassen sich mit VC im Vergleich zum Basiselektrolyten ebenfalls verbesserte Passivierungseigenschaft der SEI gegenüber dem Leitsalzabbau einstellen, belegt durch den erheblich reduzierten Anteil der Fluorkomponente bei 685,0 eV (LiF) von ca. 2,0 At.% für die gealterte Graphitprobe (siehe Tabelle 29). Der Einbau, die Zersetzungsprozesse und die Auswirkungen des VC-Additivs sind somit von der Art des Leitsalzes unabhängig.

Im Kapitel 5.7 wurde bereits bezogen auf LiTFSI-Elektrolyten der vorteilhafte Effekt von fluorhaltigen Verbindungen für die SEI erläutert. Allerdings kann aufgrund der erhöhten Stabilität des Leitsalzes die Ausbildung von fluorhaltigen Verbindungen jedoch nicht ausreichend gewährleistet werden (siehe Tabelle 29). Erst unter Verwendung des Additivs FEC lässt sich dieser Nachteil kompensieren. Zusätzlich gelingt mit diesem Resultat der Nachweis, dass FEC tatsächlich eine Fluorfreisetzung und den Einbau von Fluorspezies in die SEI bewirkt, da Abbauprodukte des Leitsalzes ausgeschlossen werden können (siehe Tabelle 29). Da dies sich mit Zusatz kleinster Additivmengen zeigen lässt, ist damit eine kostengünstige Modifikation des Basiselektrolyten realisierbar.

In Abbildung 86 ist das Verhältnis der Carbonatkomponente (CO₃) zur (C-O)-Komponente für die jeweiligen LiTFSI-Elektrolyten bei den unterschiedlichen Zyklierbedingungen in einem Balkendiagramm zusammengefasst.

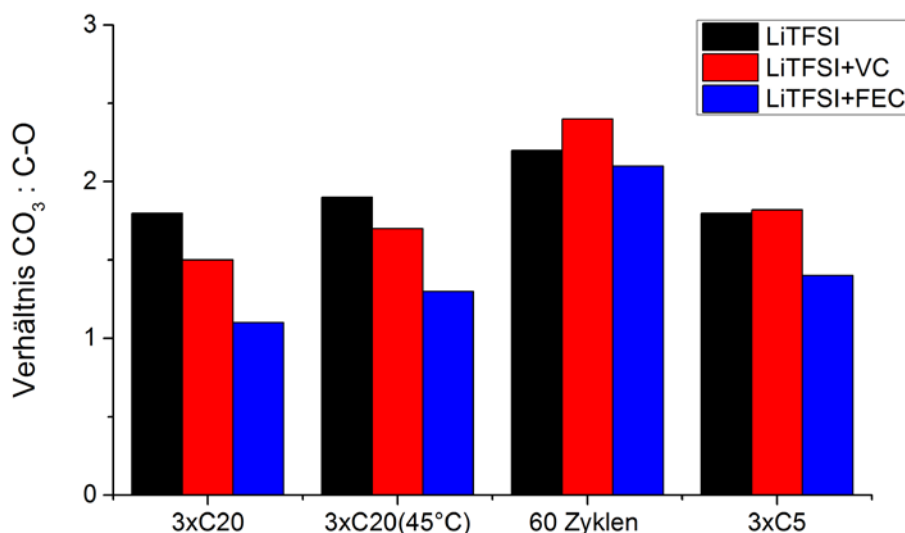


Abbildung 86: XPS C 1s Carbonatkonzentrationen normiert auf die C-O Komponente gemessen an Elektrodenoberflächen zyklisiert in LP30-Elektrolyten mit unterschiedlichen Additivzusätzen und bei unterschiedlichen Zyklierbedingungen.

Wie bereits für die Proben der LP30-Elektrolyt-Serie nachgewiesen, steigt die Carbonatkomponente auch in dieser Untersuchungsserie bei der gealterten gegenüber der formierten Probe für alle Elektrolytsysteme an. In Konsequenz wird auch hier die Bildung von Li₂CO₃ gegenüber organischen Carbonaten bevorzugt. Bestätigt wird dies durch das analoge Verhalten der korrespondierenden O 1s Komponente (CO₃ bei 532,1 eV und C-O bei 533,5 eV), Tabelle 29. Bei organischen Carbonaten wäre diese Komponenten gleich groß, da die entsprechenden Carbonylgruppen verestert sind (siehe Abbildung 74, Reaktionsprodukt aus A).

Für den FEC-Elektrolyten ist dieser Prozess bei den jeweiligen Zyklierbedingungen am geringsten. Generell zeigen die Proben des FEC-Elektrolyten im Gegensatz zum VC-Elektrolyten die höchsten Kapazitäten und die geringsten Kapazitätsverluste (siehe Abbildung 83). Die Bildung der SEI-Schicht mit FEC im Elektrolyten verbraucht geringere Anteile von aktivem Lithium und verläuft daher in der Gesamtbilanz an geflossenem Strom ökonomischer.

Zur Abschätzung der SEI-Schichtdicke sind in der Abbildung 87 die XPS Sputtertiefenprofile für die in den jeweiligen Basiselektrolyten LiTFSI und LP30 zyklisierten Graphitproben nach der Formierung (3xC20) wiedergegeben.

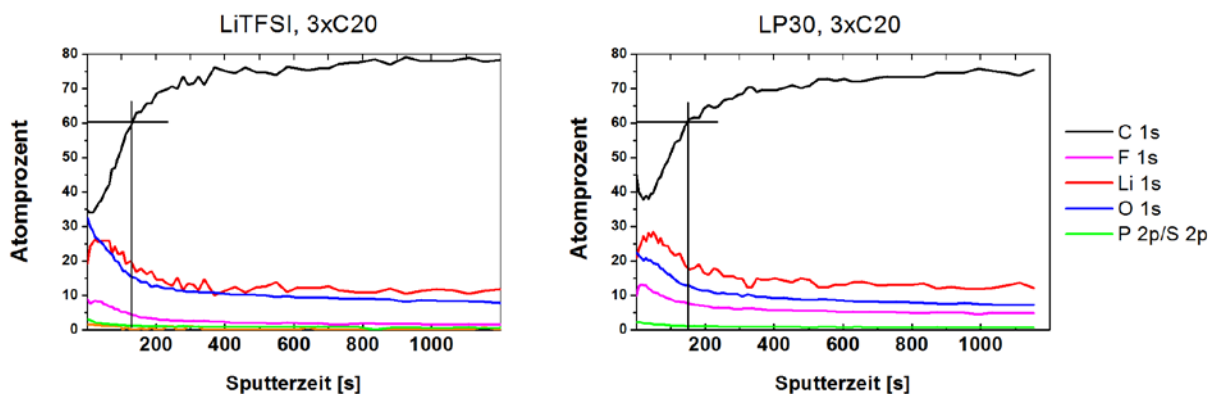


Abbildung 87: XPS-Sputtertiefenprofile von Graphitproben, zyklisiert in LP30 und LiTFSI für 3 Zyklen mit C20. Als Vergleichswert für beide Proben dient der Kreuzungspunkt des C 1s-Profiles bei 60 At. % (entspricht 80% des Plateauwertes).

Anhand des ähnlichen Verlaufs der Tiefenprofile der beiden unterschiedlichen Elektrolyt-Serien bestätigen sich die Befunde aus den Oberflächenspektren, die bereits vergleichbare Effekte und Verhältnisse der identifizierten Spezies zueinander zeigen. Unter Berücksichtigung der Partikelkonstitution der vorliegenden Schicht, ist zu erkennen, dass bei der LiTFSI-Probe der Fluorverlauf mit zunehmender Sputterzeit gegen null Atomprozent abfällt. Dies bestätigt, dass die gefundenen Fluorspezies überwiegend nur den Resten des Leitsalzes auf der Oberfläche zuzuordnen sind. Im Vergleich dazu zeigt die LP30-Probe einen Abfall der Konzentration der Fluorspezies auf etwa 5 Atomprozent. Die gefundenen Abbauprodukte, wie z.B. LiF, sind damit homogen und konstant über den gesamten SEI-Schichtaufbau verteilt, was ebenfalls den Profilverläufen der Elemente Lithium und Sauerstoff zu entnehmen ist. Während bei der LiTFSI-Probe die Konzentrationsverläufe dieser Elemente nahezu identisch sind, ist bei der LP30-Probe ein Unterschied von etwa 5 Atomprozent zu beobachten. Dies entspricht genau dem Anteil an Leitsalzabbauprodukten, die ausschließlich bei der LP30-Probe eingebaut werden und die vornehmlich auf die Verbindungsklassen Li_xPF_y oder $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ zurückzuführen sind. Zusätzlich kann daraus geschlossen werden, dass die gebildeten oxidierten Kohlenstoffspezies homogen verteilt sind und somit keine akkumulierten Bereiche in unterschiedlichen Tiefen der SEI ausgebildet werden. Die Dicke der SEI-Schichten beider Proben ist vergleichbar. Der Kreuzungspunkt von 60 Atomprozent (entspricht 80% des Plateauwertes) wird nach ca. 160 s Sputterzeit (~4-8 nm, vgl. Anhang A2) erreicht, siehe Abbildung 87. Dieser Kreuzungspunkt wird bei den LiTFSI-Proben jeweils früher erreicht. Die Schicht ist deshalb durchschnittlich um ca. 2 nm dünner.

Der Vergleich der XPS-Sputtertiefenprofile von den gealterten Graphitproben der beiden Elektrolyt-Serien mit unterschiedlichen Leitsalzen bestätigt die Ergebnisse von den formierten Proben, vgl. Abbildung 88.

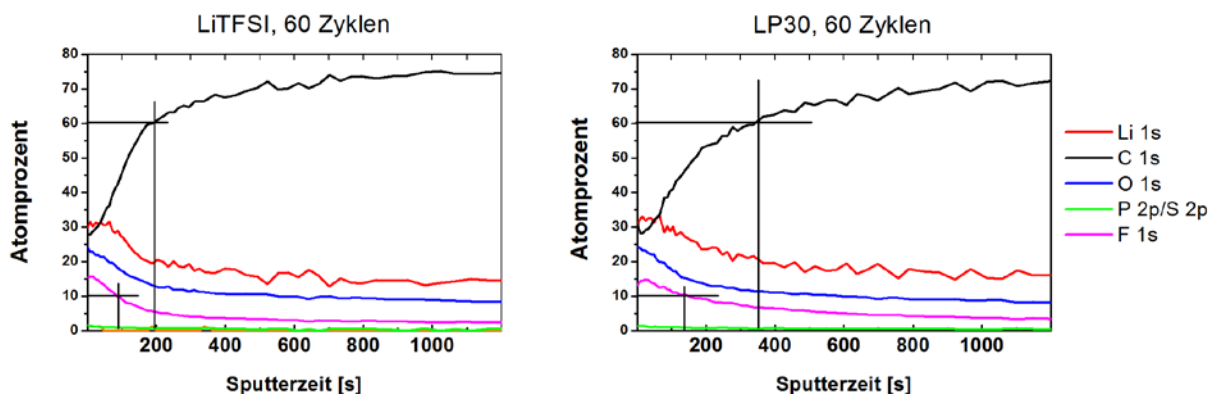


Abbildung 88: XPS-Sputtertiefenprofile von Graphitproben, zyklisiert für 60 Zyklen mit LP30 und LiTFSI als Elektrolyt. Zur Abschätzung der SEI-Schichtdicke dient der Kreuzungspunkt von C 1s bei 60 At.% (entspricht 80% des Plateauwertes).

Der Vergleich der XPS-Tiefenprofile der gealterten LP30- und LiTFSI-Graphitproben mit jeweils 60 Zyklen zeigt für die Elementprofile einen ähnlichen Verlauf. Für die LP30 Probe wird zur Dickenbestimmung der definierte Kreuzungspunkt von 60 At.% nach ca. 400 s (~20-24 nm, vgl. Anhang A2) und für die LiTFSI Probe nach ca. 200 s Sputterzeit (~8-12 nm, vgl. Anhang A2) erreicht. Hieraus wird deutlich, dass die gebildete SEI-Schicht in LP30 nahezu doppelt so dick ist wie die der Probe, die in LiTFSI zyklisiert wurde. In Konsequenz hat die SEI-Schicht der LiTFSI-Probe eine bessere passivierende Wirkung gegenüber einer weiteren Elektrolytzersetzung, während die dickere SEI-Schicht bei der LP30-Probe einen erhöhten Innenwiderstand der Zelle zufolge hat. Der Vergleich der Fluorprofile ergibt darüber hinaus, dass die LP30-Probe einen deutlich größeren Anteil an Fluorspezies verteilt über die gesamte SEI-Schicht aufweist. Dagegen sind die Fluorspezies in der SEI der LiTFSI-Probe an der Oberfläche lokalisiert, die primär auf Leitsalzreste zurückzuführen sind. Über die gesamte SEI ergibt sich deshalb eine deutlich geringere Fluor-Konzentration. Aufgrund der Tatsache, dass eine eindeutige Trennung von Leitsalzresten und SEI-Fluorspezies im F 1s XP-Spektrum nicht möglich ist, vgl. Kap. 5.2, ist eine Quantifizierung der beiden Komponenten an dieser Stelle nicht möglich.

6. Diskussion

Tabelle 29: Bindungsenergien mit Zuordnung sowie Atomkonzentrationen der Komponenten aller Graphitproben, zyklisiert in den jeweiligen LiTFSI basierten Elektrolyten.

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	LiTFSI			LiTFSI+VC			LiTFSI+FEC			Zuordnung			
		3xC20	45°C	C5	Alterung	3xC20	45°C	C5	Alterung	3xC20		45°C	C5	Alterung
		Atomkonzentration [%]												
Li 1s	55,5	15,4	18,3	15,7	24,0	15,2	16,8	16,5	15,4	16,4	14,6	15,8	19,6	Li ⁺
S 2p _{3/2}	167,1	0,1	0,1	0,1	1,1	0,2	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	Leitsalz
S 2p _{3/2}	169,4	1,7	1,7	1,4	2,1	2,2	1,5	0,9	2,6	1,0	0,9	0,7	0,9	Leitsalz
C 1s	283,2	2,0	0,8	4,3	4,2	1,4	0,2	3,3	0,9	5,1	4,5	7,8	3,4	Li-C
C 1s	284,4	9,2	2,1	4,3	-	4,1	0,1	2,5	6,4	-	-	-	-	Graphit
C 1s	285,0	13,4	6,6	13,7	13,1	8,6	3,6	13,2	7,4	27,0	27,4	26,6	21,1	C-C/C-H
C 1s	286,6	9,1	12,6	11,3	7,2	11,0	13,3	12,7	9,6	9,0	9,0	9,3	8,2	C-O
C 1s	288,6	2,2	2,1	1,6	3,1	2,2	3,7	1,8	1,2	3,4	3,9	3,3	3,6	O=C-O
C 1s	290,2	5,5	8,3	6,2	5,7	7,1	9,7	7,6	6,7	2,7	3,4	3,6	4,5	O-C(=O)-O
C 1s	290,8	-	-	-	-	-	-	-	-	1,8	2,1	-	1,0	Polymer
C 1s	293,0	1,3	1,5	1,0	0,9	2,1	2,2	0,7	2,3	0,6	0,5	0,5	0,6	Leitsalz
N 1s	399,8	1,1	1,0	0,9	0,8	1,4	1,1	0,8	3,2	0,7	0,5	0,6	0,9	Leitsalz
O 1s	528,2	-	-	-	-	-	-	-	0,4	-	-	-	0,8	Li ₂ O
O 1s	530,6	2,9	2,8	5,5	2,0	2,4	1,8	4,8	1,8	4,1	4,0	4,9	4,3	O=C/C- O -Li
O 1s	532,1	18,7	22,5	17,9	15,8	20,4	23,6	19,9	21,1	10,3	11,3	12,1	14,0	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,5	9,6	12,0	9,8	7,4	11,8	14,8	10,7	8,8	9,0	8,7	8,6	7,2	O-C
O 1s	534,9	0,9	1,0	0,8	1,5	1,2	1,9	0,9	1,5	2,8	3,7	1,8	2,8	Polymer
F 1s	685,2	0,5	0,2	0,3	7,2	0,3	0,2	0,2	0,3	2,4	2,4	2,1	3,1	LiF
F 1s	689,1	6,5	6,4	5,2	3,8	8,7	5,5	3,5	10,0	3,3	3,1	2,5	3,6	Leitsalz

6.3 SEI-Bildung bei nanopartikulären SnO_2 - Elektrodenschichten

Die Charakterisierung der mittels KMPP synthetisierten SnO_2 -Anoden ist im Vergleich zu Graphitanoden mit weiteren Herausforderungen verbunden. Die nanopartikuläre Struktur sowie die hochporöse und extrem große Oberfläche dieser Elektroden, vgl. REM-Aufnahme in Abbildung 89, erfordert einen erheblich größeren Aufwand hinsichtlich der Präparation und Charakterisierung der Proben. So ist die Haftung der Leitsalzreste an der Elektrodenoberfläche beim Spülvorgang für die Oberflächenreinigung deutlich größer als bei Graphitanoden. Auch durch intensiveres Spülen verbleiben größere Leitsalzanteile haften, die mittels XPS nachgewiesen werden können, siehe Tabelle 30. Dennoch ist die angestrebte Charakterisierung möglich, da aufgrund der Arbeiten zu den Graphitelektroden eindeutig gezeigt werden konnte, dass bei LiTFSI-Einsatz etwaige Leitsalzreste von SEI-Bestandteilen zweifelsfrei unterschieden werden können.

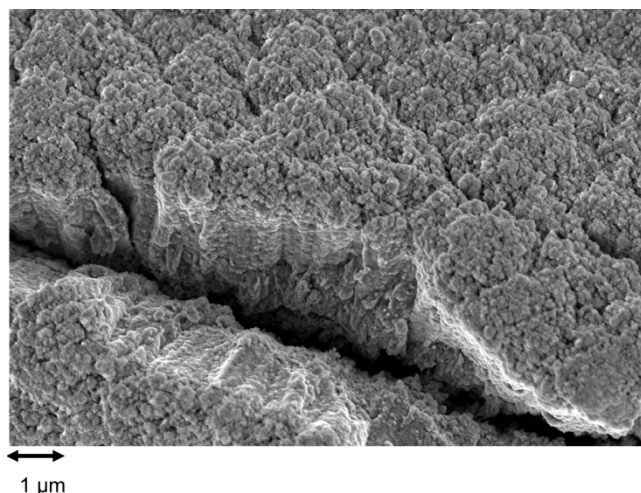


Abbildung 89: REM-Aufnahme einer Bruchstelle einer nanopartikulären SnO_2 -Schicht.

Bei großen Zyklenzahlen tritt im Vergleich zu Graphitanoden bei SnO_2 eine verstärkte Rissbildung und sogar ein stellenweiser Kontaktverlust zum Stromableitermaterial auf, siehe Abbildung 69. Dies führt bei der Demontage der Zellen zum Anhaften des Aktivmaterials an den Separator, was eine grundlegende Charakterisierung zusätzlich erschwert. Dennoch konnten im Ergebnis reproduzierbare Datensätze erarbeitet werden.

Generell wurden bei allen Proben äußerst geringe Zinn/Zinndioxid-Anteile der Elektrode gefunden. Daher sind die gebildeten SEI-Schichten mindestens so dick wie die XPS-Informationstiefe (5-8 nm), da die geringen Mengen an Zinn/Zinndioxid im Wesentlichen nur auf die Freilegung neuer Oberflächen durch Rissbildung zurückzuführen sind. Lithiumhaltige Verbindungen können aufgrund der Ergebnisse zu Graphitelektroden eindeutig bekannten SEI-Bestandteilen zugeordnet werden, da im Entladezustand nach der Bildung von Li_xSn -Legierungsverbindungen Zinn wieder im metallischen Zustand vorliegt, siehe Reaktionsgleichungen Kap. 3.1.1.

Für die in LiTFSI zyklerten Proben konnte nach der Formierung in den C 1s Spektren ein stark ausgeprägter Carbonatanteil bei 290,0 eV festgestellt werden, vgl. Abbildung 91. In den O 1s Spektren findet sich entsprechend die korrespondierende Komponente bei 531,8 eV als Hauptbestandteil. Im Vergleich zu den Graphitanoden sind die übrigen C 1s Kohlenstoffkomponenten sehr gering. In diesem Fall zersetzen sich stetig die organischen Carbonatgruppen aus Semicarbonaten unter Freisetzung von gasförmigen CO_2 und bilden entweder Li_2CO_3 oder es entsteht Li_2O als Endprodukt der Zersetzungsreaktionskette, vgl. Abbildung 74. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu den Graphitelektroden ist der hohe Gehalt an anorganischen SEI-Bestandteilen. Beide zentralen Effekte werden auf eine deutlich erhöhte Reaktivität der SnO_2 –Elektrodenoberfläche zurückgeführt.

Dieser Befund wird durch gealterte Proben bestätigt, denn bei 30xC20 zyklerten Proben wurden keine nennenswerten Unterschiede in der SEI-Zusammensetzung nachgewiesen (siehe Tabelle 30). Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektrochemischen Charakterisierung.^[145] Hierbei konnte nur im ersten Zyklus eine hohe Ladungsdifferenz von ca. 450 mAh/g zwischen Entlade- und Ladekapazität beobachtet werden, vgl. Abbildung 90, die hauptsächlich auf die SEI-Bildungsprozesse zurückgeführt wird. Alle nachfolgenden Zyklen haben eine hohe Coulombeffizienz von etwa 99%. Bestätigt wird dies zusätzlich durch CV-Messungen, bei denen kein für die SEI-Bildung im Reduktionszyklus relevanter Peak nach dem ersten Zyklus mehr gefunden wurde. Als Konsequenz sind also keine grundsätzlichen Veränderungen in der SEI-Zusammensetzung nach der Formierung mehr zu erwarten. Letztlich werden nur geringe Spuren von Abbauprodukten des Leitsalzes beobachtet, so dass sich unter den gewählten Bedingungen das Leitsalz auch während längerer Belastung als hinreichend stabil erweist.

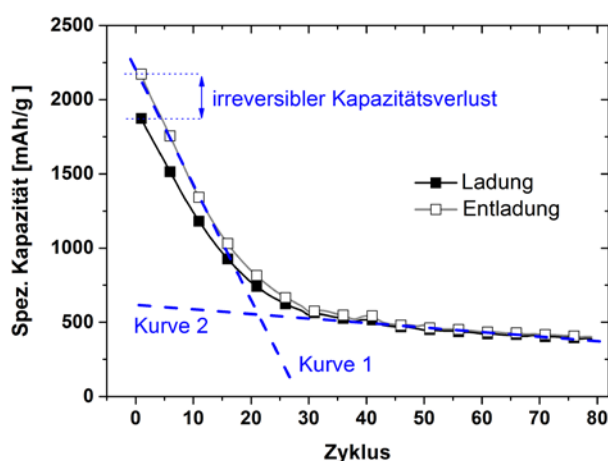


Abbildung 90: Spezifische Kapazitäten bei der Ladung/Entladung von nanopartikulären SnO_2 – Elektrodenschichten in Halbzellen mit Lithium als Gegenelektrode.^[145]

Auf das VC-Additiv bezogen sind kaum Veränderungen in der SEI-Zusammensetzung zu beobachten (siehe Abbildung 91). Mögliche Polymerspezies mittels einer Polymerisation von VC analog zu Graphitanoden, vgl. Kap. 5.4 und Kap. 5.8, können für nanopartikuläre SnO_2 –Elektrodenschichten nicht nachgewiesen werden. Dies ist ein weiterer Beweis für die erhöhte Reaktivität nanopartikulärer

SnO₂-Elektrodenoberflächen gegenüber reinen Graphitoberflächen. Bei geringen Additivanteilen im Elektrolyten können allerdings durch den primär hohen Anteil der Carbonatverbindungen mögliche Effekte des Additivs überlagert werden.

Für die Fluorspezies kann anhand des Cs₂F⁺ Sekundärions jedoch eine leichte Inhomogenität in der lateralen Verteilung festgestellt werden. Dennoch können für die beiden Probensorten, zyklisiert für je 3 und 30 Zyklen mit LiTFSI+VC als Elektrolyt, vergleichbare Ergebnisse bei Verwendung des LiTFSI -Elektrolyten in der Zusammensetzung der SEI beobachtet werden. Der Einfluss von VC auf die Zusammensetzung der SEI ist bei einer erhöhten Reaktivität der nanopartikulären SnO₂ -Elektrodenoberfläche somit begrenzt. Andere Zersetzungsprozesse des Elektrolyten (siehe Abbildung 74) überlagern die Reaktionen bezüglich des VC-Additivs.

Prinzipiell werden durch die erhöhte Reaktivität der SnO₂ -Elektrodenoberfläche verstärkt die Zersetzungsprodukte der Elektrolyt-Hauptkomponenten als Carbonate in die SEI eingebaut. Nach der Alterung ist die SEI Zusammensetzung vergleichbar mit dem Zustand direkt nach der Formierung. ToF-SIMS Schnittbilder auf der Basis von Sputtertiefenprofilen zeigen eine Verteilung der Carbonatkomponenten bis in tiefer liegende Schichten, siehe Abbildung 72. Dies ist mit der fortschreitenden Zersetzung bestehender SEI-Bestandteile an den reaktiven Oberflächenbereichen der kolumnar aufgebauten Elektrodenschicht bis zum Lithiumcarbonat als Endprodukt zu erklären, vgl. Abbildung 89. Mit zunehmender Alterung dehnen sich diese Zersetzungsreaktionen auf tieferliegende Bereiche aus. Die dunklen Bereiche der ToF-SIMS Elementverteilungsbilder spiegeln die Rissstruktur des Aktivmaterials der Elektrode in z-Richtung wider.

Für die SEI-Fluorspezies wird mittels des Cs₂F⁺ Sekundärions eine geringe Inhomogenität in der lateralen Verteilung festgestellt, dennoch ergeben LiTFSI+VC und reines LiTFSI hinsichtlich der Zusammensetzung der SEI vergleichbare Resultate. Im Ergebnis ist also der Einfluss von VC auf die Zusammensetzung der SEI durch die erhöhte Reaktivität der nanopartikulären SnO₂ -Elektrodenoberfläche begrenzt. Andere Prozesse wie beispielsweise die Zersetzung der Carbonatlösungsmittel als Hauptkomponenten, siehe Abbildung 74, scheinen diese Reaktionen bezüglich des VC-Additivs zu überlagern.

Im Gegensatz zu VC bewirkt das Additiv FEC bei nanopartikulären SnO₂ -Elektrodenschichten SEI-Zusammensetzungen, die zu denen der Graphitanoden vergleichbar sind. So wird ebenfalls ein dominierender Anteil alkyliischer Verbindungen gebildet. Darüber hinaus wird auch erfolgreich die Freisetzung von Fluor aus FEC bewirkt. Allerdings liegt für die nanopartikuläre SnO₂ -Elektrode eine veränderte Reaktivität vor, die zu dem hohen Anteil von Fluorspezies bei nur 2,5 % Additivgehalt im Elektrolyten führen. Andere Zersetzungsmechanismen des Elektrolyten wie beispielsweise die Zersetzung der Carbonatlösungsmittel, siehe Abbildung 74, werden zugunsten der Bildung von Lithiumfluorid zurückgedrängt, das dann in die SEI in wesentlichen Anteilen eingebaut wird. Darüber hinaus liegen

gegenüber Graphitanoden auch Carbonatverbindungen in deutlich größeren Anteilen vor. Letztlich ist bei FEC davon auszugehen, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Additivs und die Bildung entsprechender Zersetzungsprodukte deutlich schneller sind als für VC. Dies wird für FEC auch durch die Ergebnisse der Formierung von Graphitanoden bei höheren C-Raten bestätigt (siehe Abbildung 83).

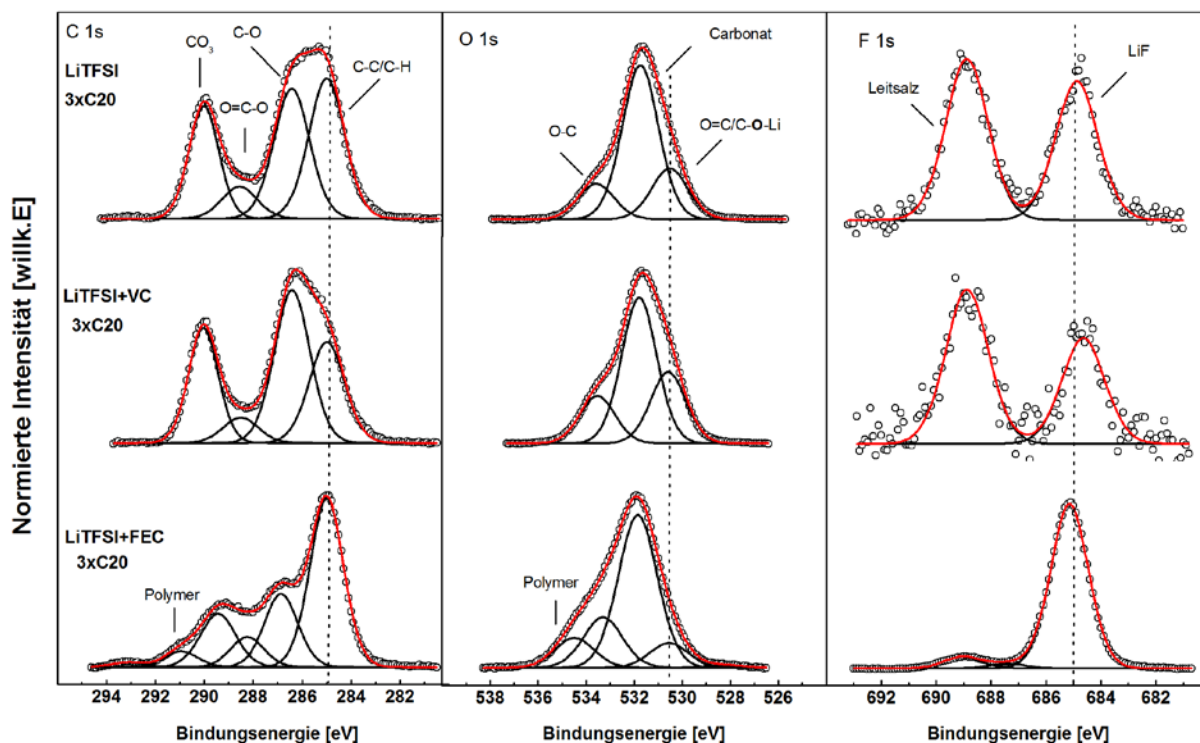


Abbildung 91: Zusammenfassung der C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von nanopartikulären SnO_2 -Elektroden nach Formierung unter Verwendung der entsprechenden LiTFSI-basierten Elektrolyten bei RT.

Um die Homogenität der SEI-Schicht und Elementverteilung in tieferen Schichten nach der Formierung beurteilen zu können, ist in der Abbildung 92 das XPS-Sputtertiefenprofil für die in LiTFSI+FEC für 3 Zyklen zyklisierte Probe wiedergegeben.

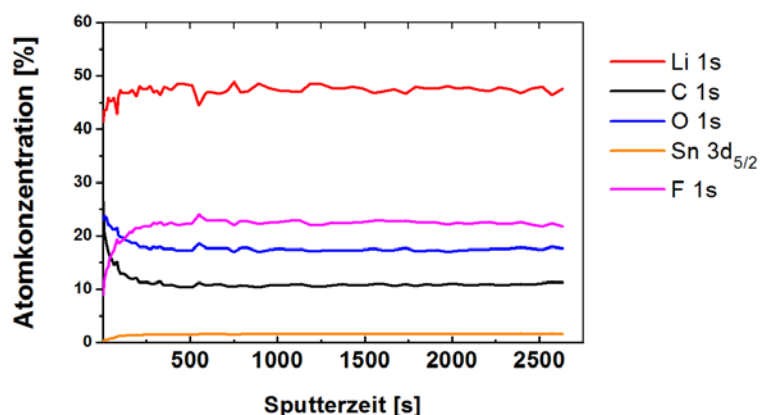


Abbildung 92: XPS-Sputtertiefenprofil (Ar^+ , 500 eV) für eine nanopartikuläre SnO_2 -Elektrode, die mit LiTFSI+FEC als Elektrolyt für 3 C20 Zyklen zyklisiert wurde.

Für nanopartikuläre Schichten muss bei der Interpretation von Sputtertiefenprofile ebenfalls das Kern/Schale Problem, vgl. Kap. 5.1.3, berücksichtigt werden. Durch den Materialabtrag mittels Sputtern wird ein stationärer Zustand zwischen abgesputterten Oberflächen und neu freigelegten Bereichen der Probe mit unbeeinflusster Oberfläche erreicht (siehe Abbildung 30, Grundlagenkapitel). Dies erklärt unter anderem, dass der nachgewiesene Zinngehalt selbst für längere Abtragszeiten nicht stärker ansteigt, da sich ein Gleichgewicht zwischen SEI-Matrix und SnO_2/Sn –Aktivmaterial innerhalb des XPS-Informationsvolumens einstellt. Dennoch ist der qualitative Verlauf der Elementverteilungen eindeutig zu interpretieren. Die Elementverteilung ist demnach innerhalb der SEI-Schicht homogen. Dies kann auch für die LiTFSI und LiTFSI+VC Probenserien bestätigt werden, wobei hier allerdings der Fluorgehalt deutlich kleiner ist als bei FEC. Der hohe Lithiumgehalt resultiert aus der Bestimmungsunsicherheit bei der Quantifizierung der Tiefenprofile und ist nur anhand seines qualitativen Verlaufs repräsentativ.

Insgesamt zeigten die SnO_2 -Anoden eine deutlich höhere Reaktivität gegenüber dem Elektrolyten als Graphitproben. Zwar zeigte diese Anodensorte ähnliche SEI-Bestandteile, jedoch ist die SEI-Zusammensetzung deutlich unterschiedlich. Daher können die für Graphitanoden bewährten Elektrolytsysteme nicht 1:1 auf SnO_2 -Anoden übertragen werden. Die enorme Volumenausdehnung bei SnO_2 stellen für den Elektrolyten grundsätzlich andere Herausforderungen dar als für Graphitproben. Dennoch gelang es mit geringen Mengen an FEC eine verbesserte und leistungssteigernde SEI zu bilden. Für VC müssen wie bereits in der Veröffentlichung aus Vorarbeiten höhere Additivkonzentrationen angewendet werden, um verbesserte Effekte der SEI hinsichtlich Stabilität und Passivierungseigenschaften zu erreichen.^[141]

6. Diskussion

Tabelle 30: Bindungsenergien mit Zuordnung sowie Atomkonzentrationen der Komponenten von nanopartikulären SnO₂–Elektrodenschichten, zyklisiert in LiTFSI basierten Elektrolyten.

		LiTFSI		LiTFSI+VC		LiTFSI+FEC		
		3xC20	30xC20	3xC20	30xC20	3xC20	30xC20	
Photo- elektronen Linie	BE [eV]	Atomkonzentration [%]						Zuordnung
Li 1s	53,9	-	-	-	-	3,4	4,5	Li ₂ O
Li 1s	55,7	27,7	26,5	27,9	28,3	27,9	24,5	Li ⁺
S 2p3	169,1	-	-	-	-	0,5	0,4	Leitsalz
C 1s	285,0	10,8	9,0	8,2	10,8	11,8	13,3	C-C/C-H
C 1s	286,9	9,9	12,8	12,4	11,3	5,2	6,2	C-O
C 1s	288,2	2,5	3,0	2,1	1,9	2,1	2,6	O=C-O
C 1s	289,4	7,2	7,6	7,8	7,6	4,0	4,2	O-C(=O)-O
C 1s	290,9	-	-	-	-	1,1	1,5	Polymer
C 1s	293,1	-	-	-	-	0,3	0,2	Leitsalz
N 1s	399,9	-	-	-	-	0,5	0,3	Leitsalz
Sn 3d _{5/2}	483,4	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	Li _x Sn
Sn 3d _{5/2}	486,9	0,4	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	SnO ₂
O 1s	528,2	-	-	-	0,6	0,2	0,7	Li ₂ O
O 1s	530,6	8,4	6,5	11,0	9,7	2,1	1,9	O=C/C- O -Li
O 1s	531,9	25,4	25,8	22,4	21,6	12,7	10,9	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,3	5,9	7,5	7,3	7,2	4,2	5,8	O-C
O 1s	534,5	-	-	-	-	2,5	3,4	Polymer
F 1s	685,2	0,7	0,3	0,3	0,4	19,2	16,9	LiF
F 1s	687,4	-	-	-	-	0,6	1,1	Leitsalzabbau
F 1s	689,0	0,8	0,7	0,4	0,5	1,4	1,4	Leitsalz

7. Zusammenfassung und Fazit

Ziel der vorliegenden Arbeit war eine umfassende oberflächenanalytische Studie zur Charakterisierung von SEI-Schichten, die während des Betriebs von Lithium-Ionen-Batterien auf den Anoden gebildet werden und entscheidend die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Batterien beeinflussen. Für diesen Anspruch stand eine Kombination von State-of-the-Art XPS- und ToF-SIMS-Spektrometern zur Verfügung, die darüber hinaus Probentransport und Handhabung unter Inertgasbedingungen erlaubt und in dieser Ausstattung weltweit nur in wenigen Gruppen verfügbar ist. Zentrales Anliegen hierbei war zunächst die Entwicklung einer Probenvorbehandlungs- und Charakterisierungsstrategie, die handhabungs- und methodeninduzierte Probenschädigung weitgehend vermeiden lässt. Mit diesem Vorbehandlungsregime ist es erstmals gelungen, SEI-Zusammensetzungen weitgehend ohne methodeninduzierte Schädigungen systematisch zu untersuchen. Hierfür wurden mit Graphit (kommerziell eingesetzt) und nanopartikuläres SnO_2 (Gegenstand derzeitiger Entwicklungen) gezielt zwei unterschiedliche Anodenmaterialien gewählt, um die Leistungsfähigkeit der Vorgehensweise zu dokumentieren. Zusammen mit der Variation der Elektrolytzusammensetzung über die Art des eingesetzten Leitsalzes und den Zusatz von leistungssteigernden Additiven wurden auf diese Weise grundlegende Erkenntnisse zu Aufbau und Zusammensetzung der gebildeten SEI-Schichten erarbeitet.

Im Detail wurden dabei die primär kritischen Parameter Proben-Spülregime und Transport sowie Aufladungskompensation, Tiefkühlung der Proben im UHV und Messzeit systematisch auf ihre Auswirkung auf die unterschiedlich behandelten Elektrodenmaterialien studiert. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden für die eigentliche grundlegende SEI-Charakterisierung die Variation der essentiellen Zellparameter wie Zyklierbedingungen, Zelltemperatur und Elektrolytzusammensetzung festgelegt. Darüber hinaus wurde ein Basiselektrolyt-System ausgewählt, das dem derzeitigen Standardelektrolyten der meisten kommerziell erhältlichen LIB entspricht. Als Anodenmaterial wurde mit Graphit ebenfalls das derzeit kommerziell bedeutendste Material eingesetzt. Alle Parameter wurden systematisch variiert und deren Einfluss auf die SEI-Bildung eingehend studiert, um im Ergebnis eine umfassende Vorstellung zu den Zersetzungsmechanismen (Elektrolyt, Leitsalz, Additive) und SEI-Bildungsreaktionen zu erarbeiten. Hierbei gelingt es auch zum ersten Mal mittels ToF-SIMS Tieftemperaturcharakterisierungen (fl. N_2) auch zwischen (UHV-)flüchtigen und permanenten Carbonatbestandteilen der SEI zu differenzieren. Diese Messungen liefern erste wichtige Erkenntnisse zur Identifikation von chemischen Umbau- und Umstrukturierungsprozessen innerhalb der SEI während der Alterung.

Daraus abgeleitet konnte zum ersten Mal der Umbau von organischen SEI-Bestandteilen in anorganische Bestandteile wie Lithiumcarbonat nachgewiesen und ein Kriterium definiert werden, dass zur Identifikation des Alterungszustandes einer Zelle verwendet werden kann.

Mit nur geringen Additivkonzentrationen im Elektrolyt konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Zusammensetzung der SEI maßgeblich beeinflusst werden kann. Die Abbauprozesse des Leitsalzes konnten dabei nachhaltig unterdrückt werden. Dieser Additivansatz stellt somit eine kostengünstige sowie leistungsfähige Möglichkeit zur Modifizierung aktueller Elektrolytsystem dar.

Als vielversprechende Alternative zum Standardelektrolyten mit LiPF_6 als Leitsalz wurde ein System mit dem modifizierten Leitsalz LiTFSI untersucht. Die Ergebnisse der oberflächenanalytischen Charakterisierungen zeigen eine gesteigerte Resistenz gegenüber Zersetzung im Vergleich zu dem Standard-Leitsalz LiPF_6 . Durch Einsatz des Additivs FEC konnte erfolgreich ein möglicher Lösungsansatz vorgeschlagen werden, der die bisherigen Nachteile von LiTFSI , primär ein zu geringer Fluoranteil in der SEI, kompensieren kann. Somit konnte auch das Problem der Korrosion des Stromableiters behoben werden, das bisher bei LiTFSI -Elektrolyten als größter Nachteil galt.

Die vergleichende Untersuchung an Graphitanoden und nanopartikulären SnO_2 – Anoden der nächsten LIB-Generation ergab eine deutlich erhöhte Reaktivität der SnO_2 –Anodenoberflächen im Hinblick auf die Elektrolytzersetzung mit dem Ergebnis, dass für diese Elektrodengattung andere Gesichtspunkte und Mechanismen bei der Zersetzung des Elektrolyten gelten. Dennoch konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von Additiven wie FEC oder VC im Elektrolyten auch bei SnO_2 -Anoden einen positiven Effekt bewirkt und somit nachweislich konstant höhere Kapazitäten erreicht werden können als dies für Graphitanoden der Fall ist.

Insgesamt dienen die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse als wichtige Grundlage für weitergehende oberflächenanalytische Untersuchungen sowohl im Bereich der Entwicklung neuartiger Materialien als auch für die Verbesserung der Lebensdauer für Lithiumionenbatterien.

Die erreichten Ziele im Überblick:

- Identifikation und Optimierung notwendiger Vorbehandlungsschritte sowie Minimierung methodeninduzierter Einflüsse für oberflächensensitive Charakterisierungsmethoden
- Umfassende und systematische oberflächenanalytische Charakterisierung der SEI zur Erfassung relevanter Zersetzungsmechanismen und Ermittlung des Alterungszustandes der LIB
- Korrelierte Analyse von Graphit und nanopartikuläre SnO_2 als konträre Anodenmaterialien zur Aufklärung elektrodenabhängiger SEI-Bildungsmechanismen und Reaktionsverhalten von Additiven
- Erfolgreiche Anwendung von FEC zur effektiven Prävention der Al-Korrosion bei Verwendung von LiTFSI als Leitsalz
- Erstmaliger Nachweis von leicht flüchtigen SEI-Bestandteilen über ToF-SIMS Tieftemperatur-Charakterisierungen

8. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde demonstriert, dass im Rahmen der LIB Entwicklung die Kombination der komplementären oberflächenanalytischen Verfahren XPS und ToF-SIMS für die Charakterisierung von Oberflächen- und Zwischenschichten essentiell ist. Nur unter stringenter Einhaltung definierter Vorbehandlungs- und Charakterisierungsparameter gelingt es, die empfindlichen oberflächennahen Schichten zerstörungsfrei zu charakterisieren. Insbesondere Informationen über tieferliegende Schichten sind aber auch mit der verfügbaren Methodik nicht ohne Verlust der chemischen Information zugänglich. Zur schädigungsfreien Charakterisierung von tieferliegenden organischen Schichten ist die Verwendung von neuartigen Argoncluster-Quellen für den Materialabtrag unabdingbar, die aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch nicht verfügbar waren. Im Gegensatz zum bekannten generellen Verlust der chemischen Information bei der Verwendung von monoatomaren Ionenstrahlquellen für den Materialabtrag bei Sputtertiefenprofilen bleibt die chemische Information bei Clusterionenquellen weitgehend erhalten. Erst durch den Einsatz derartiger Quellen können dann methodeninduzierten Artefakte vermieden und damit bisher nicht erreichte chemische Informationen über den Schichtaufbau der SEI verfügbar werden. Zusammen mit der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Vorgehensweise zur oberflächenanalytischen Charakterisierung im Rahmen der LIB Entwicklung steht dann ein leistungsfähiges Werkzeug zu Verfügung, um auch weiterführende Fragestellungen umfassend und nachhaltig bearbeiten zu können.

Da der zentrale Anspruch dieser Arbeit die Entwicklung bzw. Anpassung oberflächenanalytischer Analysemethoden für die umfassende und schädigungsfreie Charakterisierung von LIB-Elektroden war, wurde die notwendige ergänzende elektrochemische Charakterisierung nur für die gezielte Herstellung relevanter Belastungszustände für die untersuchten Zellen genutzt. So bietet es sich an, zusätzlich zu den für die Definition der exakter Batteriezustände durchgeführten Ermittlungen von spezifischen Kapazitäten und zu der Messung von Zyklovoltamogrammen, für weiterführende Untersuchungen etablierte elektrochemische Methoden wie die Impedanzspektroskopie sowie spezielle potentiostatische und galvanostatische Verfahren einzusetzen, unter anderem für gezielte Alterungs- und Lagerungstests. In Kombination mit der verwendeten Oberflächenanalytik, könnte somit eine weiter verbesserte Korrelation der Ergebnisse untereinander hergestellt werden. Dies führt letztlich zu einer besseren Aufklärung zugrundeliegender Mechanismen in einer Zelle. Wünschenswert wäre dabei die in-situ Kombination elektrochemischer und oberflächenanalytischer Methoden. Allerdings sind hierfür die notwendigen Verfahren noch im Entwicklungszustand, so dass nur für wenige Spezialfälle erste Ergebnisse, z.B. von Maibach et al., vorliegen.^[120]

9. Publikationen und Konferenzbeiträge

- (1) G. Kilibarda, D. V. Szabó, S. Schlabach, V. Winkler, M. Bruns, T. Hanemann, Investigation of the degradation of SnO₂ electrodes for use in Li-ion cells, *Journal of Power Sources* **2013**, 233, 139-147.
- (2) M. Schroeder, S. Glatthaar, H. Geßwein, V. Winkler, M. Bruns, T. Scherer, V. Chakravadhanula, J. Binder, Post-doping via spray-drying: a novel sol–gel process for the batch synthesis of doped LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel material, *J. Mater. Sci.* **2013**, 48, 3404-3414.
- (3) A. Hofmann, M. Schulz, V. Winkler, T. Hanemann, Anodic Aluminum Dissolution in Conducting Salt Containing Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *Journal of the Electrochemical Society* **2014**, 161, A431-A438.
- (4) G. Lieser, M. Schroeder, H. Geßwein, V. Winkler, S. Glatthaar, M. Yavuz, J. Binder, Sol–gel processing and electrochemical characterization of monoclinic Li₃FeF₆, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, 71, 50-59.
- (5) G. Kilibarda, S. Schlabach, V. Winkler, M. Bruns, T. Hanemann, D. V. Szabó, Electrochemical performance of tin-based nano-composite electrodes using a vinylene carbonate-containing electrolyte for Li-ion cells, *Journal of Power Sources* **2014**, 263, 145-153.
- (6) G. Lieser, L. de Biasi, M. Scheuermann, V. Winkler, S. Eisenhardt, S. Glatthaar, S. Indris, H. Geßwein, M. J. Hoffmann, H. Ehrenberg, J. R. Binder, Sol-Gel Processing and Electrochemical Conversion of Inverse Spinel-Type Li₂NiF₄, *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, 162, A679-A686.
- (7) G. Lieser, V. Winkler, H. Geßwein, L. de Biasi, S. Glatthaar, M. J. Hoffmann, H. Ehrenberg, J. R. Binder, Electrochemical characterization of monoclinic and orthorhombic Li₃CrF₆ as positive electrodes in lithium-ion batteries synthesized by a sol–gel process with environmentally benign chemicals, *Journal of Power Sources* **2016**, 294, 444-451.
- (8) V. Winkler, T. Hanemann, H. Ehrenberg, M. Bruns, Comparative surface study regarding SEI features of graphite depending on the electrolyte composition, *Journal of Power Sources* **2016**, to be submitted.
- (9) V. Winkler, G. Kilibarda, S. Schlabach, T. Hanemann, H. Ehrenberg, M. Bruns, Surface analysis study of SEI features of nanoparticulate SnO₂ anode materials depending on the electrolyte composition, *Surface and interface analysis* **2015**, to be submitted.
- (10) V. Winkler, M. Bruns, T. Hanemann, Oberflächenanalytik in der Batterieforschung, *IMTEK-Postersession*, Freiburg **2012**, Poster.
- (11) V. Winkler, T. Hanemann, M. Schulz, M. Bruns, AP 1.3 Oberflächenanalytik (Li₃FeF₆), *Helmholtz-Initiative*, Karlsruhe, **2013**, Poster.

- (12) V. Winkler, M. Bruns, T. Hanemann, XPS characterization of graphite electrode interphases in lithium ion batteries, *IMTEK-Postersession*, Freiburg **2013**, Poster.
- (13) V. Winkler, T. Hanemann, M. Bruns, XPS Characterization of graphite electrode interphases in lithium ion batteries, *Ecasia*, Calgiari, **2013**, Poster.
- (14) V. Winkler, T. Hanemann, M. Schulz, M. Bruns, XPS Charakterisierung von Elektrodengrenzschichten, *Helmholtz-Initiative*, Karlsruhe, **2013**, Poster.
- (15) V. Winkler, T. Hanemann, M. Bruns, XPS Charakterisierung von Elektrodenoberflächen in Lithium-Ionen-Batterien, *AOFA*, Kaiserslautern, **2014**, Poster.
- (16) V. Winkler, T. Hanemann, M. Schulz, M. Bruns, , AP 1.3 Elektrolysysteme: Oberflächenanalytik von Graphitanoden, *Helmholtz-Initiative*, Karlsruhe, **2014**, Poster.
- (17) V. Winkler, T. Hanemann, M. Bruns, XPS Charakterisierung von Elektrodenoberflächen in Lithium-Ionen-Batterien, *FKA*, Wien, **2015**, Vortrag.

10. Literatur

- [1] N. A. Owen, O. R. Inderwildi, D. A. King, *Energy Policy* **2010**, *38*, 4743-4749.
- [2] S. Shafiee, E. Topal, *Energy Policy* **2009**, *37*, 181-189.
- [3] M. Broussely, G. Archdale, *Journal of Power Sources* **2004**, *136*, 386-394.
- [4] B. Scrosati, J. Garche, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 2419-2430.
- [5] P. Van den Bossche, F. Vergels, J. Van Mierlo, J. Matheys, W. Van Autenboer, *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 913-919.
- [6] K. M. Abraham, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 830-844.
- [7] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, *Journal of Power Sources* **1995**, *54*, 228-231.
- [8] K. Xu, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4303-4418.
- [9] M. Winter, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2009**, *223*, 1395-1406.
- [10] K. Edström, M. Herstedt, D. P. Abraham, *Journal of Power Sources* **2006**, *153*, 380-384.
- [11] Y. Ein *Electrochemical and Solid-State Letters* **1999**, *2*, 212-214.
- [12] S. S. Zhang, M. S. Ding, K. Xu, J. Allen, T. R. Jow, *Electrochemical and Solid State Letters* **2001**, *4*, A206-A208.
- [13] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 6332-6341.
- [14] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652-657.
- [15] G. P. G.-A. Nazri, *Lithium-Ion Batteries*, Springer, New York, **2009**.
- [16] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [17] N. Akhtar, W. Akhtar, *International Journal of Energy Research* **2015**, *39*, 303-316.
- [18] X. Fang, H. Peng, *Small* **2015**, *11*, 1488-1511.
- [19] C. A. Vincent, *Solid State Ionics* **2000**, *134*, 159-167.
- [20] M. Broussely, P. Biensan, B. Simon, *Electrochimica Acta* **1999**, *45*, 3-22.
- [21] M. S. Whittingham, *Science* **1976**, *192*, 1126-1127.
- [22] M. S. Whittingham, *Journal of The Electrochemical Society* **1976**, *123*, 315-320.

- [23] J. O. Besenhard, *Carbon* **1976**, *14*, 111-115.
- [24] E. Peled, *Journal of The Electrochemical Society* **1979**, *126*, 2047-2051.
- [25] M. Lazzari, B. Scrosati, *Journal of The Electrochemical Society* **1980**, *127*, 773-774.
- [26] D. W. Murphy, F. J. Di Salvo, J. N. Carides, J. V. Waszczak, *Materials Research Bulletin* **1978**, *13*, 1395-1402.
- [27] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* **1980**, *15*, 783-789.
- [28] T. T. Nagaura, K. , *Prog.Batt. Solar Cells* **1990**, *9*.
- [29] J. Steiger, D. Kramer, R. Mönig, *Journal of Power Sources* **2014**, *261*, 112-119.
- [30] L. E. Downie, L. J. Krause, J. C. Burns, L. D. Jensen, V. L. Chevrier, J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* **2013**, *160*, A588-A594.
- [31] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *Journal of Power Sources* **2005**, *147*, 269-281.
- [32] E. Frackowiak, F. Beguin, *Carbon* **2002**, *40*, 1775-1787.
- [33] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon* **2000**, *38*, 183-197.
- [34] X. Huang, X. Y. Qi, F. Boey, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 666-686.
- [35] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 6156-6214.
- [36] P. Verma, T. Sasaki, P. Novák, *Electrochimica Acta* **2012**, *82*, 233-242.
- [37] T. Nakajima, T. Achiha, Y. Ohzawa, A. M. Panich, A. I. Shames, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2008**, *69*, 1292-1295.
- [38] T. F. Yi, L. J. Jiang, J. Shu, C. B. Yue, R. S. Zhu, H. B. Qiao, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2010**, *71*, 1236-1242.
- [39] G. N. Zhu, H. J. Liu, J. H. Zhuang, C. X. Wang, Y. G. Wang, Y. Y. Xia, *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 4016-4022.
- [40] M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochimica Acta* **1999**, *45*, 31-50.
- [41] W. J. Zhang, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 13-24.
- [42] U. Kasavajjula, C. S. Wang, A. J. Appleby, *Journal of Power Sources* **2007**, *163*, 1003-1039.

- [43] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edstroem, J. C. Jumas, J. M. Tarascon, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 3759-3772.
- [44] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochemical and Solid State Letters* **2003**, *6*, A194-A197.
- [45] Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. A. Liu, L. B. Hu, W. D. Nix, Y. Cui, *Nano Letters* **2011**, *11*, 2949-2954.
- [46] M. S. Whittingham, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4271-4301.
- [47] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 691-714.
- [48] K. M. Shaju, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, *Electrochimica Acta* **2002**, *48*, 145-151.
- [49] J. W. Fergus, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 939-954.
- [50] M. M. Thackeray, *Progress in Solid State Chemistry* **1997**, *25*, 1-71.
- [51] Y. Y. Xia, M. Yoshio, *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*, 825-833.
- [52] M. S. Whittingham, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4271-4302.
- [53] M. Wohlfahrt-Mehrens, **2012**.
- [54] J. Nunes-Pereira, C. M. Costa, S. Lanceros-Méndez, *Journal of Power Sources* **2015**, *281*, 378-398.
- [55] P. Arora, Z. Zhang, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4419-4462.
- [56] X. H. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, F. X. Hart, *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 524-532.
- [57] S. D. Jones, J. R. Akridge, F. K. Shokoohi, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 357-368.
- [58] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature Materials* **2011**, *10*, 682-686.
- [59] R. Kanno, M. Maruyama, *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148*, A742-A746.
- [60] J. W. Fergus, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 4554-4569.
- [61] J. Y. Song, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *Journal of Power Sources* **1999**, *77*, 183-197.
- [62] K. X. R.T. Jow, O. Borodin, M. Ue, *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, Springer, New York, **2014**.

- [63] W. H. Meyer, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 439-+.
- [64] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 5567-5580.
- [65] B. Garcia, S. Lavallee, G. Perron, C. Michot, M. Armand, *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 4583-4588.
- [66] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.-K. Liu, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 14326-14346.
- [67] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 587-603.
- [68] L. Bodenes, R. Dedryvère, H. Martinez, F. Fischer, C. Tessier, J.-P. Pérès, *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159*, A1739-A1746.
- [69] S. S. Zhang, *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 1379-1394.
- [70] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1423-1439.
- [71] N. S. Choi, K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim, S. S. Kim, *Journal of Power Sources* **2006**, *161*, 1254-1259.
- [72] S. Komaba, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, A. Ito, Y. Ohsawa, *Acs Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 4165-4168.
- [73] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir* **2011**, *28*, 965-976.
- [74] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratçabal, D. Gonbeau, *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, A103-A113.
- [75] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH-Verlag, **1998**.
- [76] W. Buchberger, *Elektrochemische Analyseverfahren: Grundlagen, Instrumentation, Anwendungen*, Spektrum, Akad. Verlag, **1998**.
- [77] J. C. Vickerman, D. Briggs, *ToF-SIMS: surface analysis by mass spectrometry*, IM, **2001**.
- [78] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Vol. 40, Perkin Elmer Eden Prairie, MN, **1992**.
- [79] D. Briggs, J. T. Grant, *Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*, IMPublications, Chichester, **2003**.
- [80] H. Hertz, *Annalen der Physik* **1887**, *267*, 983-1000.
- [81] W. Hallwachs, *Annalen der Physik* **1888**, *269*, 301-312.
- [82] A. Einstein, *Annalen der Physik und Chemie* **1905**, *17*, 132-148.

- [83] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy*, Springer, Berlin, **1995**.
- [84] S. Sprenger, Phd thesis, Universität Bochum **2001**.
- [85] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104-113.
- [86] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf Interface Anal* **1979**, *1*, 2-11.
- [87] J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2005**.
- [88] W. Heisenberg, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1927**, *43*, 172-198.
- [89] R. Hesse, Phd thesis, Universität Leipzig **2006**.
- [90] H. W. H. Gränicher, *Messung beendet - was nun?*, 2. ed., B.G. Teubner, Stuttgart, **1996**.
- [91] P. R. Bovington, D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science*, 2. ed., McGraw-Hill, New York, **1992**.
- [92] M. P. Seah, *Surf Interface Anal* **1980**, *2*, 222-239.
- [93] J. H. Scofield, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1976**, *8*, 129-137.
- [94] A. Meeder, *Dissertation* **2004**, FU Berlin.
- [95] D. A. Shirley, *Phys Rev B* **1972**, *5*, 4709-4714.
- [96] S. Tougaard, C. Jansson, *Surface and Interface Analysis* **1993**, *20*, 1013-1046.
- [97] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, **1994**.
- [98] D. G. Castner, *Nature* **2003**, *422*, 129-130.
- [99] P. Van Der Heide, *Secondary Ion Mass Spectrometry: An Introduction to Principles and Practices*, **2014**.
- [100] C. M. Mahoney, *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications*, **2013**.
- [101] I.-T. G. Münster, **2014**.
- [102] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis* **1994**, *21*, 165-176.
- [103] K. L. Parry, A. G. Shard, R. D. Short, R. G. White, J. D. Whittle, A. Wright, *Surface and Interface Analysis* **2006**, *38*, 1497-1504.

- [104] B. Schumacher, R. Ochs, H. Tröbe, S. Schlabach, M. Bruns, D. V. Szabó, J. Haußelt, *Plasma Processes and Polymers* **2007**, *4*, S865-S870.
- [105] D. Szabó, G. Kilibarda, S. Schlabach, V. Trouillet, M. Bruns, *J Mater Sci* **2012**, *47*, 4383-4391.
- [106] D. Vollath, D. V. Szabó, *J Nanopart Res* **2006**, *8*, 417-428.
- [107] A. M. Andersson, M. Herstedt, A. G. Bishop, K. Edström, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1885-1898.
- [108] A. M. Andersson, A. Henningson, H. Siegbahn, U. Jansson, K. Edström, *Journal of Power Sources* **2003**, *119– 121*, 522-527.
- [109] V. Eshkenazi, E. Peled, L. Burstein, D. Golodnitsky, *Solid State Ionics* **2004**, *170*, 83-91.
- [110] S. H. Kang, D. P. Abraham, A. Xiao, B. L. Lucht, *Journal of Power Sources* **2008**, *175*, 526-532.
- [111] J. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, P.-Y. Sizaret, D. Lemordant, *Fluid Phase Equilibria* **2011**, *305*, 121-126.
- [112] K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S. J. Harris, *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, A1019-A1027.
- [113] P. Niehoff, S. Passerini, M. Winter, *Langmuir* **2013**, *29*, 5806-5816.
- [114] M. Nie, D. Chalasani, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, B. L. Lucht, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 1257-1267.
- [115] J. T. Lee, N. Nitta, J. Benson, A. Magasinski, T. F. Fuller, G. Yushin, *Carbon* **2013**, *52*, 388-397.
- [116] M. Hoffmann, M. Zier, S. Oswald, J. Eckert, *Journal of Power Sources* **2015**, *288*, 434-440.
- [117] E. Peled, D. Bar Tow, A. Merson, A. Gladkikh, L. Burstein, D. Golodnitsky, *Journal of Power Sources* **2001**, *97– 98*, 52-57.
- [118] K. Xu, U. Lee, S. Zhang, J. L. Allen, T. R. Jow, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2004**, *7*, A273-A277.
- [119] S. Malmgren, K. Ciosek, R. Lindblad, S. Plogmaker, J. Kühn, H. Rensmo, K. Edström, M. Hahlin, *Electrochimica Acta* **2013**, *105*, 83-91.
- [120] J. Maibach, C. Xu, S. K. Eriksson, J. Åhlund, T. Gustafsson, H. Siegbahn, H. Rensmo, K. Edström, M. Hahlin, *Review of Scientific Instruments* **2015**, *86*, 044101.

- [121] P. P. R. M. L. Harks, F. M. Mulder, P. H. L. Notten, *Journal of Power Sources* **2015**, *288*, 92-105.
- [122] H. Gnaser, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1994**, *12*, 452-456.
- [123] C. W. Magee, W. L. Harrington, E. M. Botnick, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1990**, *103*, 45-56.
- [124] N. Mine, B. Douhard, L. Houssiau, *Applied Surface Science* **2008**, *255*, 973-976.
- [125] S. Leroy, F. Blanchard, R. Dedryvère, H. Martinez, B. Carré, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Surface and Interface Analysis* **2005**, *37*, 773-781.
- [126] K. Ciosek Högström, S. Malmgren, M. Hahlin, M. Gorgoi, L. Nyholm, H. Rensmo, K. Edström, *Electrochimica Acta* **2014**, *138*, 430-436.
- [127] L. Bodenes, R. Naturel, H. Martinez, R. Dedryvère, M. Menetrier, L. Croguennec, J.-P. Pérés, C. Tessier, F. Fischer, *Journal of Power Sources* **2013**, *236*, 265-275.
- [128] K. Xu, A. von Cresce, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 9849-9864.
- [129] M. B. Pinson, M. Z. Bazant, *Journal of The Electrochemical Society* **2013**, *160*, A243-A250.
- [130] J. M. Martinez de la Hoz, P. B. Balbuena, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 17091-17098.
- [131] W. Li, A. Xiao, B. L. Lucht, M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, *155*, A648-A657.
- [132] N. N. Sinha, J. C. Burns, J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* **2013**, *160*, A709-A714.
- [133] L. Liao, P. Zuo, Y. Ma, Y. An, G. Yin, Y. Gao, *Electrochimica Acta* **2012**, *74*, 260-266.
- [134] C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors, K. Edström, T. Gustafsson, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 2591-2599.
- [135] S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvère, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Applied Surface Science* **2007**, *253*, 4895-4905.
- [136] H.-B. Han, S.-S. Zhou, D.-J. Zhang, S.-W. Feng, L.-F. Li, K. Liu, W.-F. Feng, J. Nie, H. Li, X.-J. Huang, M. Armand, Z.-B. Zhou, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 3623-3632.

- [137] C. Xu, B. Sun, T. Gustafsson, K. Edstrom, D. Brandell, M. Hahlin, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 7256-7264.
- [138] R. Dedryvère, S. Leroy, H. Martinez, F. Blanchard, D. Lemordant, D. Gonbeau, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 12986-12992.
- [139] A. Hofmann, M. Schulz, V. Winkler, T. Hanemann, *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161*, A431-A438.
- [140] H. Nakai, T. Kubota, A. Kita, A. Kawashima, *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, A798-A801.
- [141] G. Kilibarda, S. Schlabach, V. Winkler, M. Bruns, T. Hanemann, D. V. Szabó, *Journal of Power Sources* **2014**, *263*, 145-153.
- [142] J. Read, D. Foster, J. Wolfenstine, W. Behl, *Journal of Power Sources* **2001**, *96*, 277-281.
- [143] J. Li, H. Li, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, *Journal of Power Sources* **1999**, *81-82*, 346-351.
- [144] J. Li, H. Li, Z. Wang, L. Chen, X. Huang, *Journal of Power Sources* **2002**, *107*, 1-4.
- [145] G. Kilibarda, D. V. Szabó, S. Schlabach, V. Winkler, M. Bruns, T. Hanemann, *Journal of Power Sources* **2013**, *233*, 139-147.
- [146] D. Aurbach, *Journal of Power Sources* **2000**, *89*, 206-218.
- [147] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir* **2012**, *28*, 965-976.
- [148] Y. Li, F. Lian, L. Ma, C. Liu, L. Yang, X. Sun, K. Chou, *Electrochimica Acta* **2015**, *168*, 261-270.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift

Danksagung

Es ist oft sehr schwierig seine Dankbarkeit in Worte zu fassen und diese in Kürze zusammenzufassen. An dieser Stelle will ich mich herzlich bei den Personen (ich hoffe in der Eile niemanden vergessen zu haben) bedanken, die entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Im einzelnen Danke ich.....

Herr Prof. Dr. Thomas Hanemann und Dr. Michael Bruns, die als direkte Initiatoren und Betreuer dieser Arbeit mir das Vertrauen schenkten und so diese Arbeit erst möglich gemacht haben.

Frau Prof. Dr. Margit Zacharias für die freundliche Übernahme des Co-Referats.

Dr. Michael Bruns und Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für die Weiterfinanzierung.

Vanessa Trouillet, Michael Bruns und Thomas Hanemann für die wertvolle Unterstützung durch intensive Diskussionen und Korrekturarbeit.

der gesamten Oberflächenanalytik-Gruppe des IAM-ESS (Rahele Azmi, Michael Bruns, Udo Geckle, Vanessa Oberst und Vanessa Trouillet) für die Unterstützung in vielen verschiedenen Angelegenheiten wie REM-Aufnahmen, Bestellungen oder sonstige organisatorische Angelegenheiten.

dem Arbeitskreis des IAM-ESS, insbesondere Karin Kleiner und Michael Lang für Hilfestellungen bei der Elektrochemie.

der ehemaligen Gruppe „Nano“ am IAM-WPT, insbesondere Dr. Goran Kilibarda, Dr. Sabine Schlabach und Dr. Vinga Szabo für die Hilfestellung und Zusammenarbeit bezüglich der nanopartikulären SnO₂ Elektrodenschichten.

dem „Elektrolytteam“ des Arbeitskreises des IAM-WPT bzw. IAM-WK, insbesondere Andreas Hofmann.

meinen Jungs vom Tennis und Fußball und all den Anderen für die spaßige und abwechslungsreiche Freizeitgestaltung.

meiner super tollen Familie für die großartige Unterstützung auch in schwierigen Zeiten.

natürlich meinem Bruder Matthias, sozusagen das zweite schlagende Herz in mir. Unglaublich welche Wege wir zusammen beschritten haben. Wir können mit Stolz zurückschauen auf das was wir geschafft haben. „Leider geil!“

Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1:</i> Ragone-Diagramm über die Kenndaten von verschiedenen Batterietypen. ^[5]	3
<i>Abbildung 2:</i> Schematische Darstellung des Entladevorgangs einer LIB mit einer Graphitanode und einer Lithiumübergangsmetalloxid-Kathode.	7
<i>Abbildung 3:</i> Vereinfachte Notation der Zellreaktionen auf der Kathoden- und Anodenseite einer LIB.	7
<i>Abbildung 4:</i> Mögliche Degradationsreaktion auf der Graphitoberfläche. ^[28]	10
<i>Abbildung 5:</i> Teilreaktionen an der Anodenseite einer LIB bei der Verwendung von SnO ₂ als Aktivmaterial.	11
<i>Abbildung 6:</i> Klassen von Kathodenstrukturen: a) Schichtmaterialien, b) Spinnelle und c) Offene Strukturen wie röhrenförmige Olivine. ^[50]	13
<i>Abbildung 7:</i> Überblick zu den in dieser Arbeit verwendeten Elektrolytbestandteilen.	17
<i>Abbildung 8:</i> Zykl voltammogramm mit einzelnen Teilreaktionen (A) und Potential-Zeit-Verlauf in der Zykl voltammetrie (B).	22
<i>Abbildung 9:</i> Aufbau des verwendeten XP-Spektrometers (ohne Glovebox).	25
<i>Abbildung 10:</i> Schematische Darstellung des Anregungs- und Emissionsprozesses eines Photoelektrons aus einem 1s-Orbital.	26
<i>Abbildung 11:</i> Schematisches Potentialdiagramm, unterteilt in die einzelnen Beiträge zur Austrittsarbeit. Index B = Bindungsenergie, Index V = Energiebeitrag beim Verlassen der Probe, Index F = Beiträge bezogen auf das Fermi-Niveau. ^[79]	27
<i>Abbildung 12:</i> Relaxationswege nach erfolgter Photoelektronenemission. A) Auger-Elektronen Emission. B) Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung	29
<i>Abbildung 13:</i> XP Übersichtsspektrum einer organischen Probe mit Peakzuordnungen für die Elemente und Kennzeichnung der entsprechenden Augerpeaks.	30
<i>Abbildung 14:</i> Gefittetes F 1s Beispielspektrum einer Graphitanode mit zwei unterschiedlichen Fluorverbindungen. Hierbei sind die Untergrundkorrektur (blau), das gemessene Spektrum (offene Kreise), die gefitteten Peaks (schwarz) und die Summenkurve (rot) dargestellt.	32
<i>Abbildung 15:</i> Veranschaulichung der Geometrie des XP-Spektrometers mit den Winkeln θ und ϕ . ^[74, 89]	33
<i>Abbildung 16:</i> Geometrische Anordnung einer polychromatischen Röntgenquelle mit $h\nu_{1,2}$, dem Monochromatorkristall und der Messprobe auf dem Rowland-Kreis. Durch die Bragg-Beziehung ergeben sich für die unterschiedlichen Wellenlängen $h\nu_1$ und $h\nu_2$ verschiedenen Fokuspunkte. ^[92]	35
<i>Abbildung 17:</i> Schematische Darstellung des Aufbaus und Messprinzips von ToF-SIMS (adaptiertes Schema von ION-TOF GmbH Münster).	37
<i>Abbildung 18:</i> Schematische Darstellung des Sputterprozesses bei SIMS am Beispiel einer organischen Schicht auf einem Goldsubstrat (modifiziert aus ^[93]).	38

<i>Abbildung 19:</i> Schematische Darstellung der zentralen Komponenten einer Flüssigmetallquelle für ToF-SIMS. A) Aufbau LMIG und Strahlengang im Modus für hohe Massenauflösung ^[94] , B) Aufbau Emitter ^[72] , C) Prinzip des elektrodynamischen Chopper-Einheit. ^[94]	41
<i>Abbildung 20:</i> Aufbau einer Swagelok-Zelle als Explosionsdarstellung.	48
<i>Abbildung 21:</i> REM-Aufnahme einer Standard-Graphitelektrodenoberfläche.	51
<i>Abbildung 22:</i> Überlagerung von REM-und EDX Analysen einer zyklerten Graphitprobe bei der Verwendung von QMA-Whatmanfilter als Separator (links) und einer zyklerten Graphitprobe bei zusätzlicher Verwendung eines Cellgard-Separators auf der Graphitoberfläche (rechts).....	52
<i>Abbildung 23:</i> Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur reproduzierbaren Probenpräparationskette für oberflächenanalytische Charakterisierungen.	53
<i>Abbildung 24:</i> Vergleich der Spüeffizienz an Blindproben (links) und für 3xC20 zyklerten Proben (rechts). Angegeben sind jeweils die Atomkonzentrationen für die relevanten Leitsalz-Heteroatome Schwefel und Stickstoff, basierend auf XPS-Daten.....	54
<i>Abbildung 25:</i> Vergleich der C 1s (links) und F 1s (rechts) Spektren gespülter Graphitanoden (LP30 als Elektrolyt verwendet). Spülmethode 5 (oben) und Nr.4 (unten).....	55
<i>Abbildung 26:</i> CV-Diagramme nach den Spüprozeduren 4 und 5.....	56
<i>Abbildung 27:</i> Schematische Darstellung des Aufbaus einer Graphitanode (übersichtshalber entsprechen die abgebildeten Dimensionen und Verhältnisse der einzelnen Bestandteile nicht den realen Gegebenheiten).	57
<i>Abbildung 28:</i> Schematische Darstellung des erfassten Probenbereichs zur Überprüfung der Probenhomogenität gegenüber XPS-Messungen.	58
<i>Abbildung 29:</i> C 1s Spektren einer XPS Area-Messung an 6 verschiedenen Positionen einer zyklerten Graphitprobe.....	58
<i>Abbildung 30:</i> Schematische Darstellung der Messbedingungen nach einem Sputtervorgang mit einer monoatomaren Ionenstrahlzquelle (links) analog der <i>Abbildung 28</i> und exemplarischen Tiefenprofil (rechts).....	59
<i>Abbildung 31:</i> C 1s (links) und F 1s Spektren einer XPS-Messung an einer zyklerten Graphitanode. Die Messung 1 (unten) und Messung 2 (oben) wurden direkt nacheinander an derselben Position aufgenommen.	61
<i>Abbildung 32:</i> Vergleich der Phosphor 2p (links) und Fluor 1s (rechts) Spektren gemessen an LiPF ₆ Pulver zu Beginn (unten) und nach 100s Sputtern mit 500 eV Ar ⁺ -Ionen (oben).....	63
<i>Abbildung 33:</i> F 1s Spektrenvergleich gemessen an LiTFSI vor (unten) und nach 10s Sputtern mit 500 eV Ar ⁺ -Ionen (oben).	64
<i>Abbildung 34:</i> C 1s und O 1s Spektrenvergleich von Li ₂ CO ₃ vor (unten) und nach 200s Sputtern mit 500 eV Ar ⁺ -Ionen (oben).	64
<i>Abbildung 35:</i> C 1s (links) und O 1s Spektren einer zyklerten Graphitanode in LP30. Die Messungen wurden mit Aufladungskompensation an zwei unterschiedlichen Probenpositionen aufgenommen.....	66
<i>Abbildung 36:</i> C 1s (links) und O 1s (rechts) Spektren einer zyklerten Graphitanode jeweils ohne (unten) und mit Verwendung der Aufladungskompensation (oben).	67

<i>Abbildung 37:</i> Probenträger für Messungen am ToF-SIMS unter Tieftemperaturbedingungen.....	68
<i>Abbildung 38:</i> ToF-SIMS Sputtertiefenprofile (Cs^+ , 500 eV) für das Cs_3CO_3^+ Clusterion für eine gekühlte (blau), ungekühlte Probe (rot) und gekühlter Blindprobe (schwarz).	69
<i>Abbildung 39:</i> Spannungsverlauf der galvanostatischen Zyklisierung von Graphit-Halbzellen für die ersten 3 Zyklen einer Formierung mit einer Zyklerrate von C20.	73
<i>Abbildung 40:</i> C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.....	74
<i>Abbildung 41:</i> ToF-SIMS Sekundärionenbilder der Cs_2F^+ , Cs_3CO_3^+ Clusterionen sowie die Gesamtionenintensität einer Probe, zyklisiert für 3xC20 Zyklen mit LP30 als Elektrolyten.	76
<i>Abbildung 42:</i> ToF-SIMS Sputtertiefenprofil des PF_6^- -Sekundärions einer Graphitelektrodenoberfläche, zyklisiert für 3xC20 Zyklen mit LP30 als Elektrolyten.....	77
<i>Abbildung 43:</i> C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.....	78
<i>Abbildung 44:</i> C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.....	80
<i>Abbildung 45:</i> C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT.	82
<i>Abbildung 46:</i> ToF-SIMS Sekundärionenbilder der Cs_2F^+ , Cs_3CO_3^+ Clusterionen sowie die Gesamtionenintensität einer Probe, zyklisiert für 60 Zyklen in LP30 als Elektrolyten.....	83
<i>Abbildung 47:</i> Chemische Struktur des VC-Additivs.....	84
<i>Abbildung 48:</i> C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.....	85
<i>Abbildung 49:</i> ToF-SIMS Sputtertiefenprofile (Cs^+ , 500 eV) für die Cs_3CO_3^+ und Cs_2F^+ Clusterionen für eine gekühlte (blau), ungekühlte Probe (rot) und gekühlter Blindprobe (schwarz).	87
<i>Abbildung 50:</i> ToF-SIMS Sekundärionenbilder der Cs_2F^+ , Cs_3CO_3^+ Clusterionen sowie die Gesamtionenintensität einer Probe, zyklisiert für 3xC20 Zyklen mit LP30+VC als Elektrolyten....	88
<i>Abbildung 51:</i> C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.....	88
<i>Abbildung 52:</i> C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.....	90
<i>Abbildung 53:</i> C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT.	92
<i>Abbildung 54:</i> ToF-SIMS Sputtertiefenprofile des Cs_3CO_3^+ Clusterions für eine zyklisierte Probe mit 60 Zyklen (schwarz) und eine Probe mit 3xC20 Zyklen (blau). Gezeigt ist jeweils der Verlauf der gekühlten Probe (Linie) und der ungekühlte Probe (Symbol).	94
<i>Abbildung 55:</i> ToF-SIMS Sekundärionenbilder der C_2F^+ , Cs_3CO_3^+ Clusterionen sowie die Gesamtionenintensität einer Probe, zyklisiert für 60 Zyklen mit LP30+VC als Elektrolyten.....	94
<i>Abbildung 56:</i> C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.....	96

<i>Abbildung 57:</i> ToF-SIMS Sekundärionenbilder der C_2F^+ , $Cs_3CO_3^+$ Clusterionen sowie die Gesamtionenintensität einer Graphitprobe, zyklisiert für 3xC20 Zyklen mit LP30+FEC als Elektrolyten.....	98
<i>Abbildung 58:</i> C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.....	98
<i>Abbildung 59:</i> C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.....	100
<i>Abbildung 60:</i> C 1s, O 1s, F 1s und P 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT.	101
<i>Abbildung 61:</i> ToF-SIMS Sekundärionenbilder der C_2F^+ , $Cs_3CO_3^+$ Clusterionen sowie die Gesamtionenintensität einer Probe, zyklisiert für 60 Zyklen mit LP30+FEC als Elektrolyten.....	103
<i>Abbildung 62:</i> C 1s, O 1s, F 1s und S 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.....	105
<i>Abbildung 63:</i> C 1s, O 1s, F 1s und S 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT.....	107
<i>Abbildung 64:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.	109
<i>Abbildung 65:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT.....	110
<i>Abbildung 66:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.	112
<i>Abbildung 67:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT.....	114
<i>Abbildung 68:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer nanopartikulären SnO_2 -Elektrodenschicht nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.	117
<i>Abbildung 69:</i> REM-Aufnahme einer SnO_2 –Anode zyklisiert für 3xC20 Zyklen mit LiTFSI als Elektrolyt.	119
<i>Abbildung 70:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer nanopartikulären SnO_2 -Elektrodenschicht nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.	120
<i>Abbildung 71:</i> ToF-SIMS Sekundärionenbilder der Clusterionen $Cs_3CO_3^+$, $Cs_3CO_3^+$ als Schnitt der x-z –Ebene, Cs_2F^+ sowie die Gesamtionenintensität einer nanopartikulären SnO_2 Probe, zyklisiert für 3xC20 Zyklen mit LiTFSI+VC als Elektrolyt.....	121
<i>Abbildung 72:</i> ToF-SIMS Sekundärionenbilder der $Cs_3CO_3^+$, $Cs_3CO_3^+$ als Schnitt der x-z -Ebene, Cs_2F^+ und Li_2^+ Clusterionen einer SnO_2 Probe, zyklisiert für 30xC20 Zyklen mit LiTFSI+VC als Elektrolyt.	122
<i>Abbildung 73:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer nanopartikulären SnO_2 -Elektrodenschicht nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT.	122
<i>Abbildung 74:</i> Mögliche Zersetzungsreaktionen von gängigen Carbonat-Lösungsmitteln auf der Anodenoberfläche. ^[7, 9, 10, 63, 100]	127
<i>Abbildung 75:</i> Mögliche Zersetzungsreaktionen des $LiPF_6$ Leitsalzes auf der Anodenoberfläche. ^[9, 62, 100, 129]	128

<i>Abbildung 76:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von Graphitanodenoberflächen nach Formierung bei RT, Formierung bei 45°C, 3xC5 Zyklen und Alterung im LP30 Elektrolyten.....	129
<i>Abbildung 77:</i> XPS-Sputtertiefenprofile (Ar^+ , 500 eV) von der Graphitprobenoberfläche zyklisiert in LP30 für 3xC20 und 60 Zyklen. Als Anhaltspunkt zur Abschätzung der SEI-Schichtdicke dient der Kreuzungspunkt von C 1s bei 60 At.% (entspricht 80% des Plateauwertes).....	130
<i>Abbildung 78:</i> Zyklovoltammogramm des ersten Zyklus (links) und nach Alterung einer Graphitanode (rechts) zyklisiert mit LP30+VC als Elektrolyt.	131
<i>Abbildung 79:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von Graphitanodenoberflächen nach Formierung bei RT, Formierung bei 45°C, 3xC5 Zyklen und Alterung im LP30+VC Elektrolyten.....	132
<i>Abbildung 80:</i> Mögliche Zersetzungsreaktionen für das Additiv VC auf der Anodenoberfläche. ^[65, 69, 124]	133
<i>Abbildung 81:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von Graphitanodenoberflächen nach Formierung bei RT, Formierung bei 45°C, 3xC5 Zyklen und Alterung im LP30+FEC Elektrolyten.....	134
<i>Abbildung 82:</i> Mögliche Zersetzungsreaktionen für das Additiv FEC auf der Anodenoberfläche. ^[108, 128, 141, 142]	135
<i>Abbildung 83:</i> Initiale Kapazitäten bei der Ladung und Entladung von Halbzellen mit Graphitanoden und Entladekapazitäten der letzten 25 Zyklen der Alterung von Vollzellen bei Verwendung der LP30 basierten Elektrolyten.	136
<i>Abbildung 84:</i> XPS C 1s Carbonatkonzentration normiert auf die C-O Komponente gemessen an Elektrodenoberflächen zyklisiert in LP30-Elektrolyten mit unterschiedlichen Additivzusätzen und bei unterschiedlichen Zyklierbedingungen.....	136
<i>Abbildung 85:</i> ToF-SIMS Sputtertiefenprofile der Cs_3CO_3^+ und Cs_2F^+ Cluster, gemessen an LN_2 gekühlten Graphitanodenoberflächen, zyklisiert für 3 Zyklen in LP30, LP30+VC, LP30+FEC.....	137
<i>Abbildung 86:</i> XPS C 1s Carbonatkonzentrationen normiert auf die C-O Komponente gemessen an Elektrodenoberflächen zyklisiert in LP30-Elektrolyten mit unterschiedlichen Additivzusätzen und bei unterschiedlichen Zyklierbedingungen.....	141
<i>Abbildung 87:</i> XPS-Sputtertiefenprofile von Graphitproben, zyklisiert in LP30 und LiTFSI für 3 Zyklen mit C20. Als Vergleichswert für beide Proben dient der Kreuzungspunkt des C 1s-Profiles bei 60 At.% (entspricht 80% des Plateauwertes).	142
<i>Abbildung 88:</i> XPS-Sputtertiefenprofile von Graphitproben, zyklisiert für 60 Zyklen mit LP30 und LiTFSI als Elektrolyt. Zur Abschätzung der SEI-Schichtdicke dient der Kreuzungspunkt von C 1s bei 60 At.% (entspricht 80% des Plateauwertes).	143
<i>Abbildung 89:</i> REM-Aufnahme einer Bruchstelle einer nanopartikulären SnO_2 –Schicht.	145
<i>Abbildung 90:</i> Spezifische Kapazitäten bei der Ladung/Entladung von nanopartikulären SnO_2 – Elektroden-schichten in Halbzellen mit Lithium als Gegenelektrode. ^[139]	146
<i>Abbildung 91:</i> Zusammenfassung der C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von nanopartikulären SnO_2 - Elektroden-schichten nach Formierung unter Verwendung der entsprechenden LiTFSI basierten Elektrolyten bei RT.	148
<i>Abbildung 92:</i> XPS-Sputtertiefenprofil (Ar^+ , 500 eV) für eine nanopartikuläre SnO_2 –Elektroden-schicht, zyklisiert mit LiTFSI+FEC als Elektrolyt für 3 C20 Zyklen.	148

<i>Abbildung 93:</i> Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge von Elektronen im Festkörper. ^[81, 92]	175
<i>Abbildung 94:</i> Übersicht der gesamten C 1s XP-Spektren für Graphitproben der LP30 -Elektrolytserie.	176
<i>Abbildung 95:</i> Übersicht der gesamten C 1s XP-Spektren für Graphitproben der LiTFSI-Elektrolytserie.	177
<i>Abbildung 96:</i> C 1s, O 1s, F 1s und S 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.	178
<i>Abbildung 97:</i> C 1s, O 1s, F 1s und S 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.	180
<i>Abbildung 98:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.	181
<i>Abbildung 99:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.	182
<i>Abbildung 100:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.	183
<i>Abbildung 101:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.	184
<i>Abbildung 102:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer nanopartikulären SnO ₂ -Elektrodenschicht nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für 30xC20 Zyklen bei RT.	186
<i>Abbildung 103:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer nanopartikulären SnO ₂ -Elektrodenschicht nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für 30xC20 Zyklen bei RT.	187
<i>Abbildung 104:</i> C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer nanopartikulären SnO ₂ -Elektrodenschicht nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für 30xC20 Zyklen bei RT.	187
<i>Abbildung 105:</i> Zyklovoltammogramm einer Graphitprobe nach dem 1, 15 und 30 galvanostatischen Zyklus in LP30.	189
<i>Abbildung 106:</i> Zyklovoltammogramm einer Graphitprobe nach dem 1, 15 und 30 galvanostatischen Zyklus in LP30+VC.	189
<i>Abbildung 107:</i> Zyklovoltammogramm einer Graphitprobe nach dem 1, 15 und 30 galvanostatischen Zyklus in LP30.	190
<i>Abbildung 108:</i> Zyklovoltammogramm einer Graphitprobe nach dem 1, 15 und 30 galvanostatischen Zyklus in LiTFSI.	190
<i>Abbildung 109:</i> Zyklovoltammogramm einer Graphitprobe nach dem 1, 15 und 30 galvanostatischen Zyklus in LiTFSI+VC.	191
<i>Abbildung 110:</i> Zyklovoltammogramm einer Graphitprobe nach dem 1, 15 und 30 galvanostatischen Zyklus in LiTFSI+FEC.	191
<i>Abbildung 111:</i> Lade-/Entladekapazitäten sowie die Coulombeffizienz für SnO ₂ Anoden, zyklisiert in LP30 (blau) und LP30+VC (rot). ^[135]	192

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1:</i> Zusammenstellung von gewünschten Eigenschaften eines Flüssigelektrolyten und den Auswirkungen auf die LIB.	18
<i>Tabelle 2:</i> Zusammenstellung gewünschter SEI-Eigenschaften und deren direkte Auswirkung auf den Zellbetrieb.....	20
<i>Tabelle 3:</i> Übersicht über eine Auswahl gängiger Charakterisierungsmethoden und deren Informationsgehalt im Bereich von LIB.	24
<i>Tabelle 4:</i> Gesamtbahndrehimpuls und Intensitätsverhältnisse für die Dublett-Peaks der einzelnen Orbitale. ^[82]	31
<i>Tabelle 5:</i> Relevante Referenzverbindungen und dazugehörige Bindungsenergien (in eV).	70
<i>Tabelle 6:</i> Relevante Sekundärionen von Referenzverbindungen für ToF-SIMS Charakterisierungen. Die Ionen sind jeweils einfach positiv bzw. negativ geladen.....	72
<i>Tabelle 7:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für 3xC20 Zyklen bei RT (Abbildung 40).	76
<i>Tabelle 8:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C (Abbildung 43).....	79
<i>Tabelle 9:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30 Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT (Abbildung 44).	81
<i>Tabelle 10:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche zyklisiert in LP30 Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 45).	83
<i>Tabelle 11:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 48).	86
<i>Tabelle 12:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C (Abbildung 51).	89
<i>Tabelle 13:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+VC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT (Abbildung 52).	91
<i>Tabelle 14:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche zyklisiert in LP30+VC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT (Abbildung 45).	93

<i>Tabelle 15:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 56).	97
<i>Tabelle 16:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C (Abbildung 58).	99
<i>Tabelle 17:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LP30+FEC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT (Abbildung 59).	100
<i>Tabelle 18:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche zyklisiert in LP30+FEC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT (Abbildung 60).	102
<i>Tabelle 19:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 62).	106
<i>Tabelle 20:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche zyklisiert in LiTFSI Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT (Abbildung 63).	108
<i>Tabelle 21:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 64).	109
<i>Tabelle 22:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche zyklisiert in LiTFSI+VC Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT (Abbildung 65).	111
<i>Tabelle 23:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 66).	113
<i>Tabelle 24:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche zyklisiert in LiTFSI Elektrolyt für 60 Zyklen bei RT (Abbildung 67). ..	115
<i>Tabelle 25:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer SnO ₂ - Elektrodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 68).	118
<i>Tabelle 26:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer SnO ₂ - Elektrodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 70).	120
<i>Tabelle 27:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer SnO ₂ - Elektrodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei RT (Abbildung 73).	124
<i>Tabelle 28:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung sowie Atomkonzentrationen der Komponenten aller Graphitproben, zyklisiert in LP30 basierten Elektrolyten.	139

<i>Tabelle 29:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung sowie Atomkonzentrationen der Komponenten aller Graphitproben, zyklisiert in den jeweiligen LiTFSI basierten Elektrolyten.....	144
<i>Tabelle 30:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung sowie Atomkonzentrationen der Komponenten von nanopartikulären SnO ₂ –Elektrodenschichten, zyklisiert in LiTFSI basierten Elektrolyten.	150
<i>Tabelle 31:</i> Sputtervorschubraten für amorphen Kohlenstoff und Ta ₂ O ₅ für die jeweiligen Spektrometer bei unterschiedlichen Einstellungen.	175
<i>Tabelle 32:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.....	179
<i>Tabelle 33:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C5 Zyklen.	181
<i>Tabelle 34:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.	182
<i>Tabelle 35:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.....	183
<i>Tabelle 36:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.	184
<i>Tabelle 37:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.....	185
<i>Tabelle 38:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer SnO ₂ - Elektrodenoberfläche nach Alterung in LiTFSI Elektrolyt für 30xC20 Zyklen bei RT. ...	186
<i>Tabelle 39:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer SnO ₂ - Elektrodenoberfläche nach Alterung in LiTFSI+VC Elektrolyt für 30xC20 Zyklen bei RT.	187
<i>Tabelle 40:</i> Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer SnO ₂ - Elektrodenoberfläche nach Alterung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für 30xC20 Zyklen bei RT.	188

Anhang

Im Anhang befinden sich sämtliche Abbildungen, Tabellen und Spektren die zur Erstellung dieser Arbeit von Notwendigkeit sind, jedoch aus strukturellen Gründen nicht in den Hauptteil mit eingegliedert werden konnten.

A1 Mittlere-freie-Weglänge

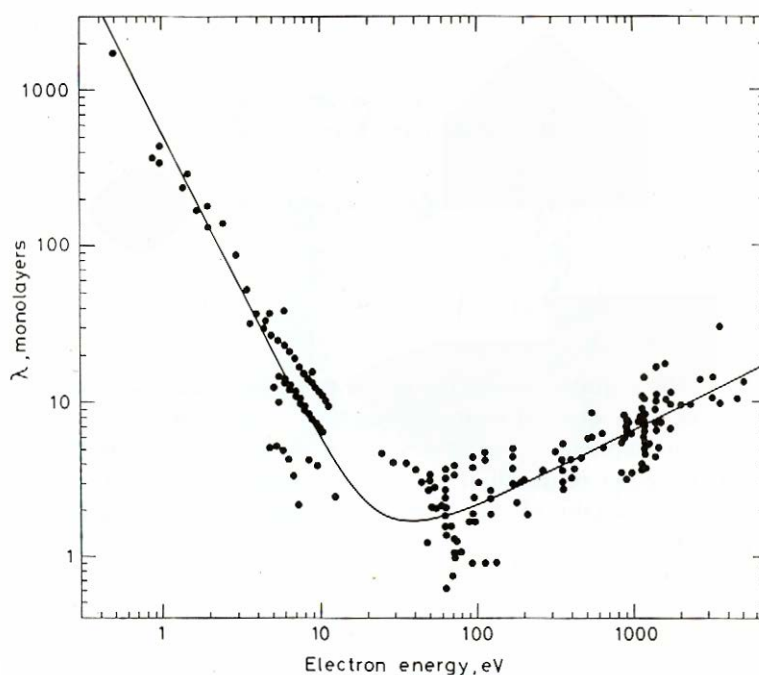


Abbildung 93: Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge von Elektronen im Festkörper.^[86, 97]

A2 Sputtervorschubraten von a-C und Ta₂O₅ für XPS und ToF-SIMS

Tabelle 31: Sputtervorschubraten für amorphen Kohlenstoff und Ta₂O₅ für die jeweiligen Spektrometer bei unterschiedlichen Einstellungen.

	XPS (2x4mm Krater)		ToF-SIMS (400 µm Raster)	
	500 eV, med	1 kV, low	500 eV (49 nA)	1 kV (108 nA)
a-Carbon	43 nm - 6900s	100nm – 2800s	11 nm - 500s	30 nm - 500s
	30 nm - 4519s		18 nm - 1000s	61 nm - 1000s
			40 nm - 1500s	94 nm - 1500s
Ta ₂ O ₅	100 nm - 3750s		100 nm - 3730s	100 nm - 1200s
			70 nm - 2670s	

A3 Übersicht der gesamten C 1s Spektren beider Elektrolytserien

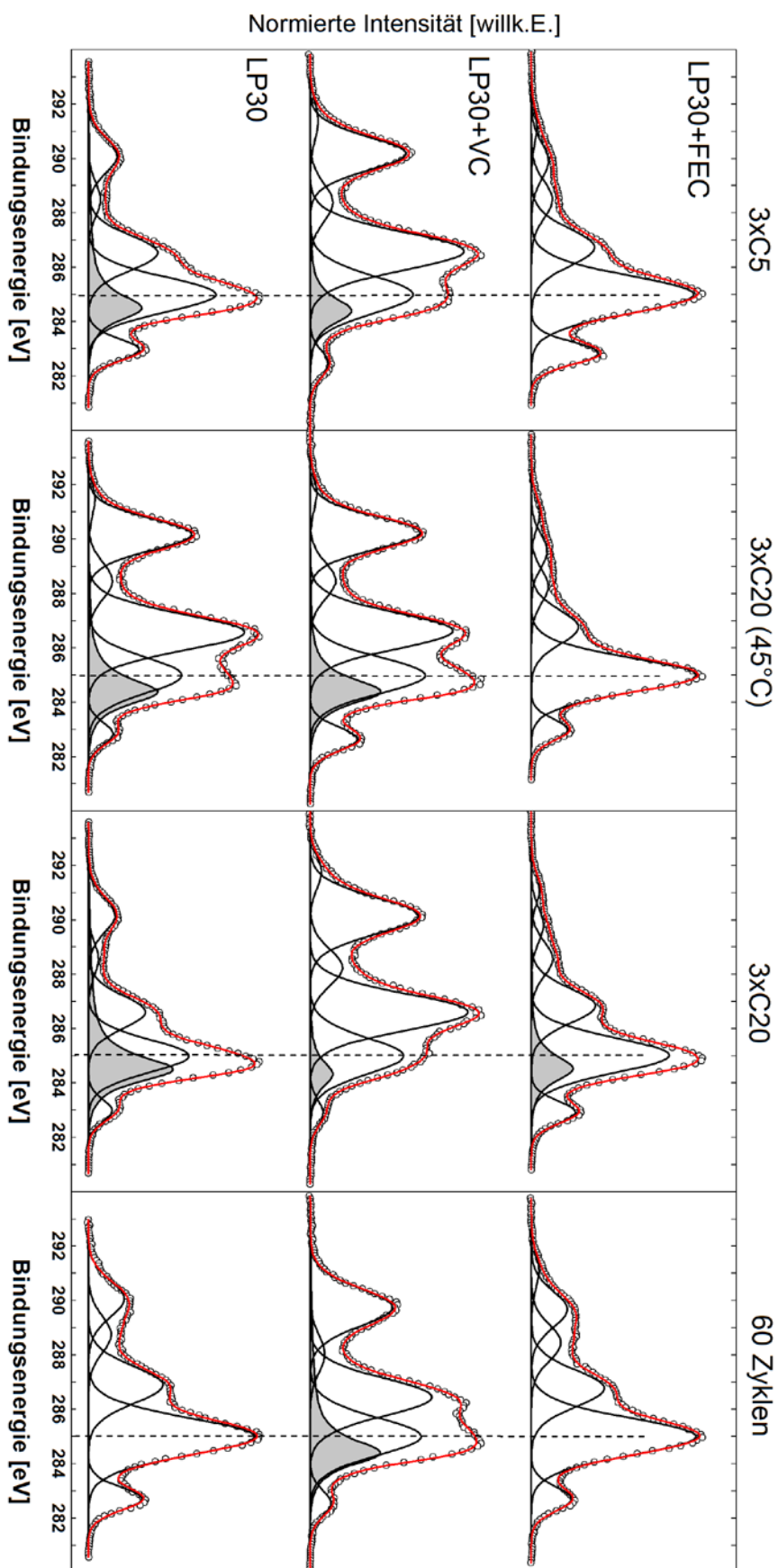


Abbildung 94: Übersicht der gesamten C 1s XP-Spektren für Graphitproben der LP30 -Elektrolytserie.

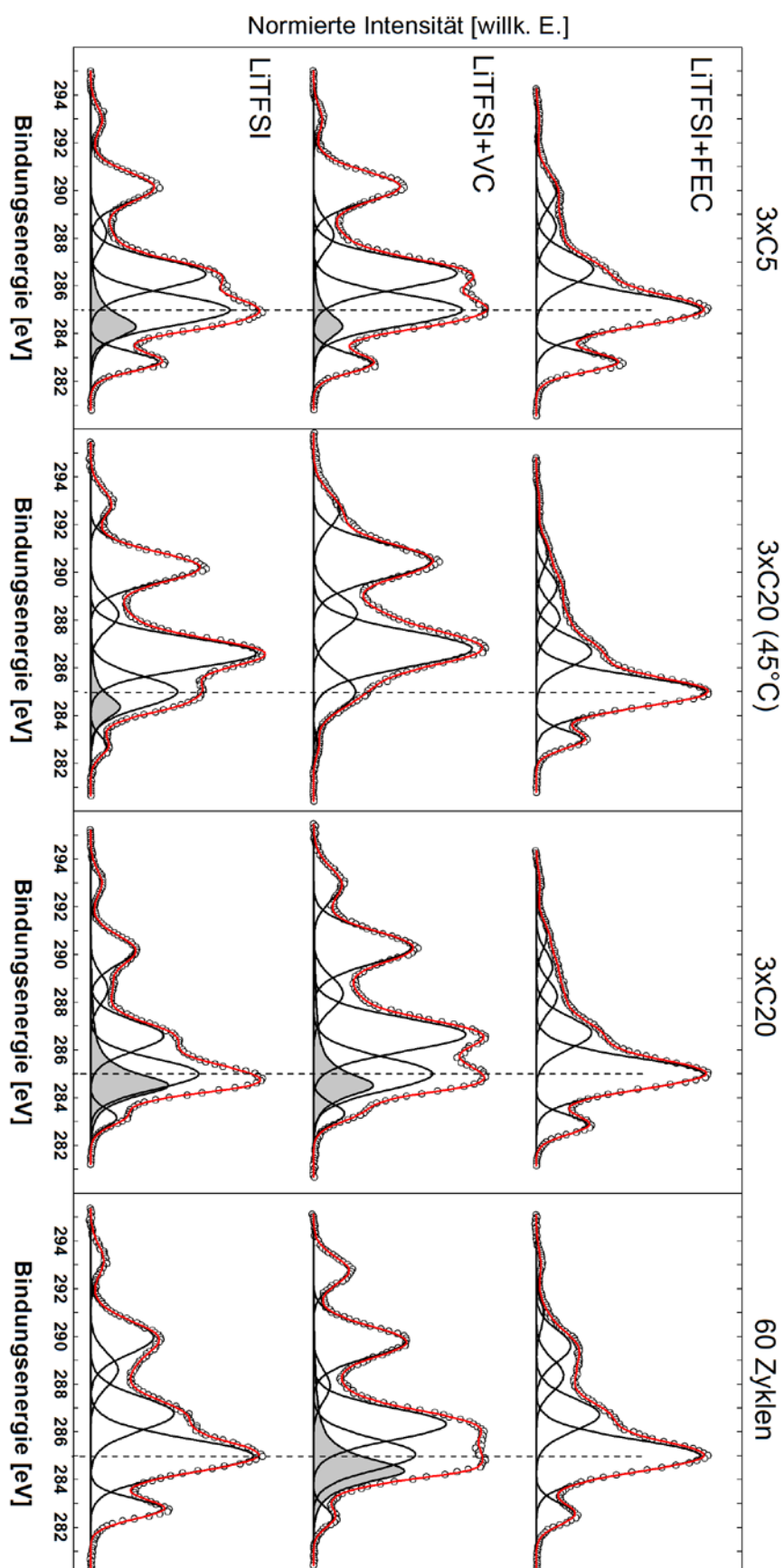


Abbildung 95: Übersicht der gesamten C 1s XP-Spektren für Graphitproben der LiTFSI-Elektrolytserie.

A4 Quantifizierungsdaten und XP-Spektren für Graphitanoden

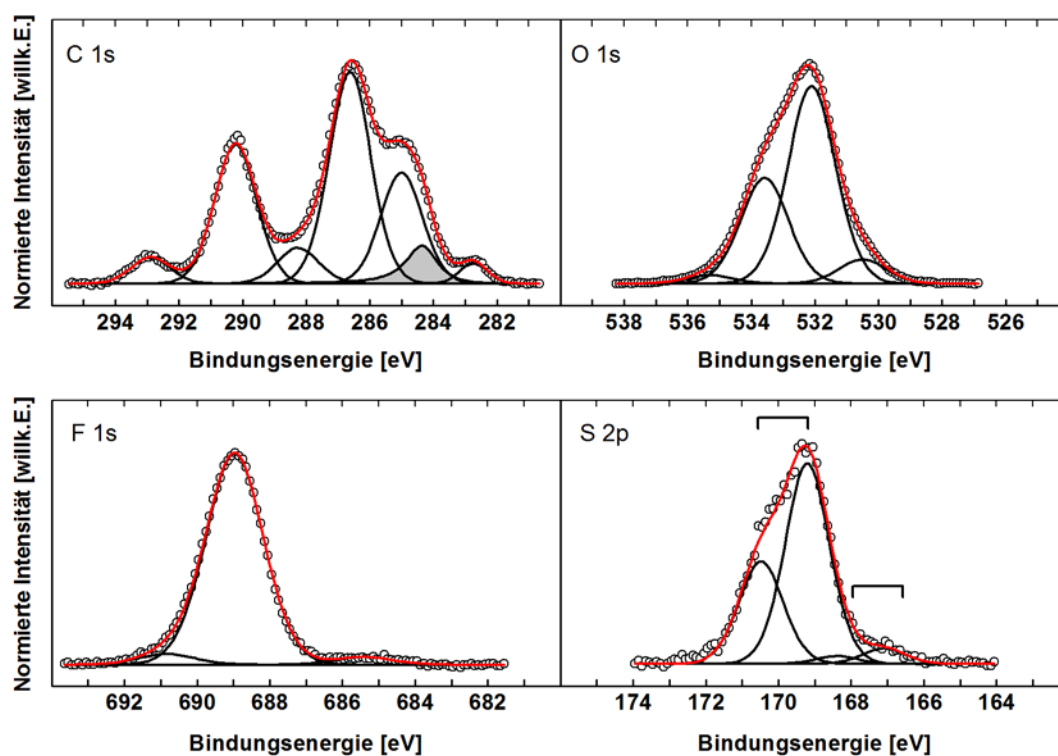


Abbildung 96: C 1s, O 1s, F 1s und S 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.

Tabelle 32: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,6	18,3	Li ⁺
S 2p _{3/2}	167,1	0,1	Leitsalz
S 2p _{3/2}	169,2	1,7	Leitsalz
C 1s	282,7	0,8	Li-C
C 1s	284,4	2,1	Graphit
C 1s	285,0	6,6	C-C/C-H
C 1s	286,6	12,6	C-O
C 1s	288,3	2,1	O=C-O
C 1s	290,2	8,3	O-C(=O)-O
C 1s	292,9	1,5	Leitsalz
N 1s	399,6	1,0	Leitsalz
O 1s	530,5	2,8	O=C/C-O-Li
O 1s	532,1	22,5	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,6	12,0	O-C
O 1s	535,3	1,0	Polymer
F 1s	685,2	0,2	LiF
F 1s	689,0	6,1	Leitsalz
F 1s	690,8	0,3	Leitsalz

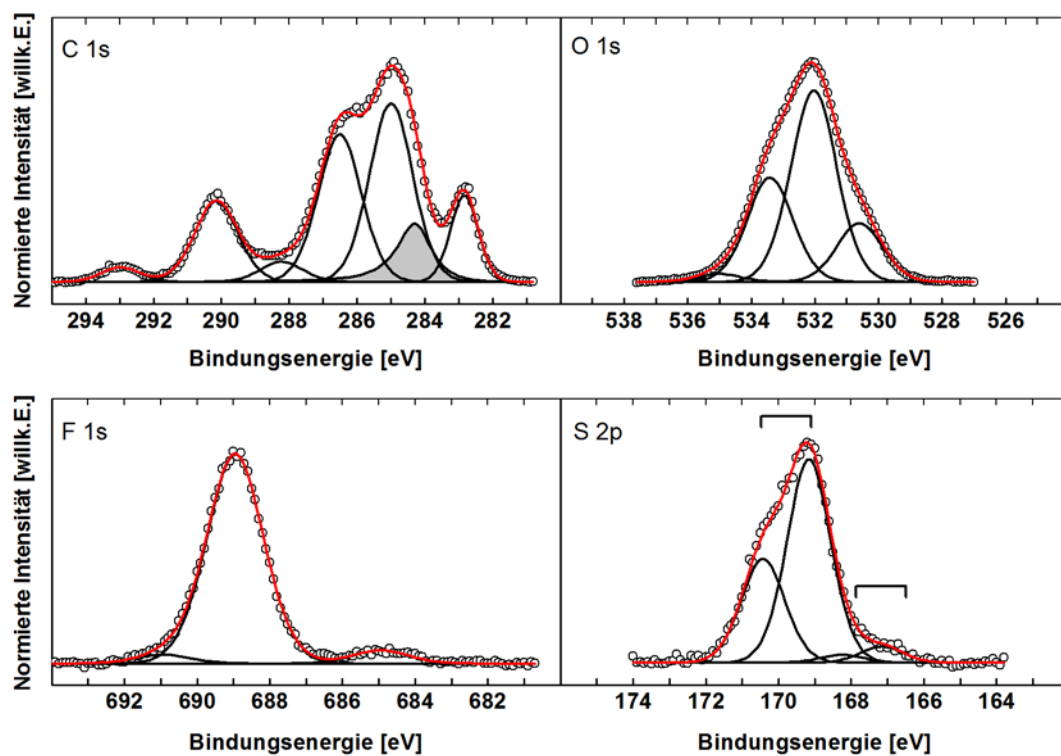


Abbildung 97: C 1s, O 1s, F 1s und S 2p XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LITFSI Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.

Tabelle 33: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für drei C5 Zyklen.

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,4	15,7	Li ⁺
S 2p _{3/2}	167,2	0,1	Leitsalz
S 2p _{3/2}	169,2	1,4	Leitsalz
C 1s	282,8	4,3	Li-C
C 1s	284,4	4,3	Graphit
C 1s	285,0	13,7	C-C/C-H
C 1s	286,5	11,3	C-O
C 1s	288,2	1,6	O=C-O
C 1s	290,2	6,2	O-C(=O)-O
C 1s	293,0	1,0	Leitsalz
N 1s	399,6	0,9	Leitsalz
O 1s	530,6	5,5	O=C/C-O-Li
O 1s	532,0	17,9	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,4	9,8	O-C
O 1s	535,0	0,8	Polymer
F 1s	685,0	0,3	LiF
F 1s	689,0	5,0	Leitsalz
F 1s	690,9	0,2	Leitsalz

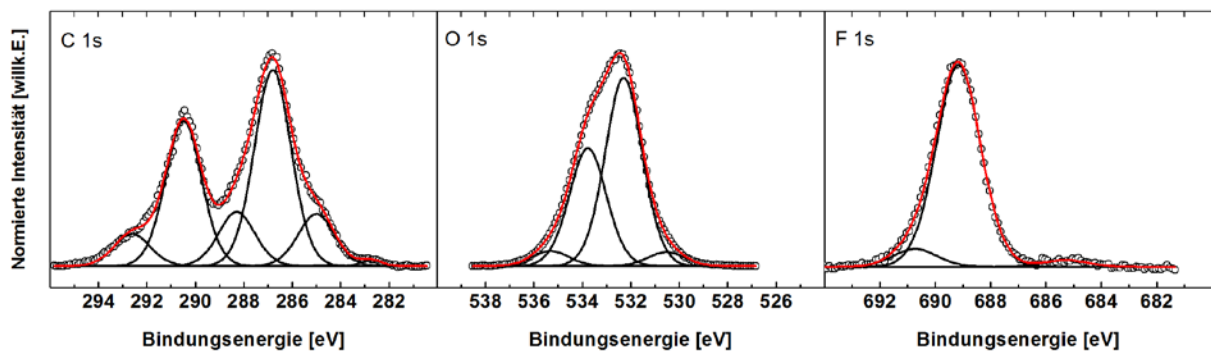


Abbildung 98: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.

Tabelle 34: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,9	16,8	Li ⁺
S 2p _{3/2}	167,3	0,1	Leitsalz
S 2p _{3/2}	169,4	1,5	Leitsalz
C 1s	282,7	0,2	Li-C
C 1s	284,4	0,1	Graphit
C 1s	285,0	3,6	C-C/C-H
C 1s	286,8	13,3	C-O
C 1s	288,3	3,7	O=C-O
C 1s	290,5	9,7	O-C(=O)-O
C 1s	292,6	2,2	Leitsalz
N 1s	399,8	1,1	Leitsalz
O 1s	530,5	1,8	O=C/C-O-Li
O 1s	532,3	23,6	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,8	14,8	O-C
O 1s	535,3	1,9	Polymer
F 1s	685,3	0,2	LiF
F 1s	689,2	5,0	Leitsalz
F 1s	690,7	0,5	Leitsalz

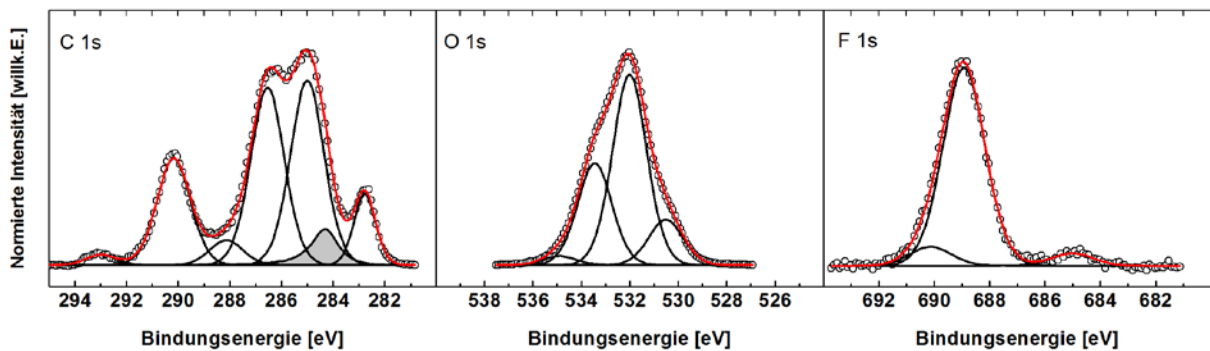


Abbildung 99: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.

Tabelle 35: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,3	16,5	Li ⁺
S 2p _{3/2}	167,4	0,1	Leitsalz
S 2p _{3/2}	169,2	0,9	Leitsalz
C 1s	282,8	3,3	Li-C
C 1s	284,4	2,5	Graphit
C 1s	285,0	13,2	C-C/C-H
C 1s	286,5	12,7	C-O
C 1s	288,1	1,8	O=C-O
C 1s	290,2	7,6	O-C(=O)-O
C 1s	293,0	0,7	Leitsalz
N 1s	399,6	0,8	Leitsalz
O 1s	530,5	4,8	O=C/C-O-Li
O 1s	532,0	19,9	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,5	10,7	O-C
O 1s	534,9	0,9	Polymer
F 1s	685,0	0,2	LiF
F 1s	688,9	3,2	Leitsalz
F 1s	690,1	0,3	Leitsalz

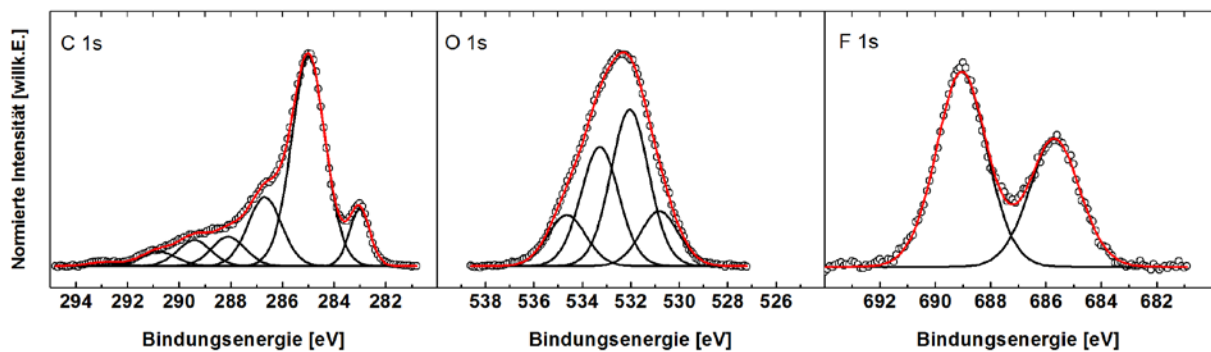


Abbildung 100: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.

Tabelle 36: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C20 Zyklen bei 45°C.

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,4	14,6	Li ⁺
S 2p _{3/2}	169,3	0,9	Leitsalz
C 1s	283,0	4,5	Li-C
C 1s	285,0	27,4	C-C/C-H
C 1s	286,7	9,0	C-O
C 1s	288,1	3,9	O=C-O
C 1s	289,4	3,4	O-C(=O)-O
C 1s	290,8	2,1	Polymer
C 1s	292,9	0,5	Leitsalz
N 1s	399,8	0,5	Leitsalz
O 1s	530,8	4,0	O=C/C-O-Li
O 1s	532,0	11,3	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,3	8,7	O-C
O 1s	534,6	3,7	Polymer
F 1s	685,7	2,4	LiF
F 1s	689,1	3,1	Leitsalz

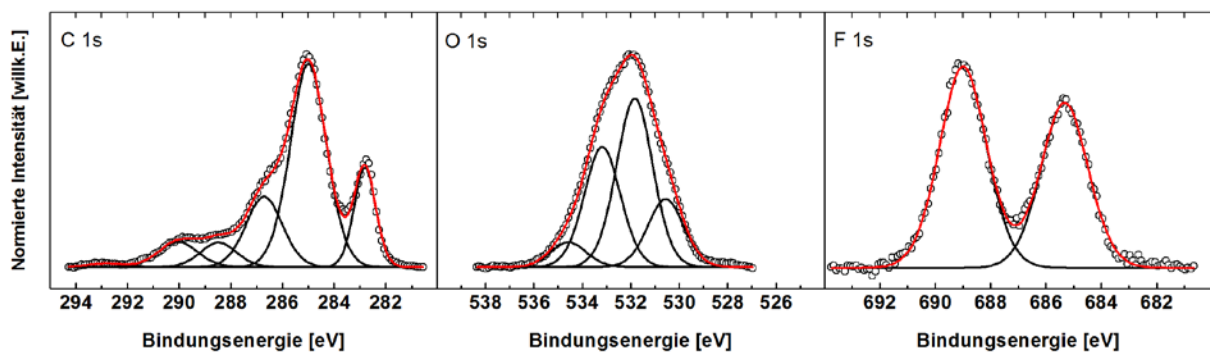


Abbildung 101: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.

Tabelle 37: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer Graphitanodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für drei C5 Zyklen bei RT.

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,2	15,8	Li ⁺
S 2p _{3/2}	169,2	0,7	Leitsalz
C 1s	282,8	7,8	Li-C
C 1s	285,0	26,6	C-C/C-H
C 1s	286,7	9,3	C-O
C 1s	288,5	3,3	O=C-O
C 1s	290,0	3,6	O-C(=O)-O
C 1s	292,9	0,5	Leitsalz
N 1s	399,7	0,6	Leitsalz
O 1s	530,6	4,9	O=C/C-O-Li
O 1s	531,8	12,1	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,2	8,6	O-C
O 1s	534,6	1,8	Polymer
F 1s	685,3	2,1	LiF
F 1s	689,0	2,5	Leitsalz

A5 Quantifizierungsdaten und XP-Spektren für SnO₂ -Anoden

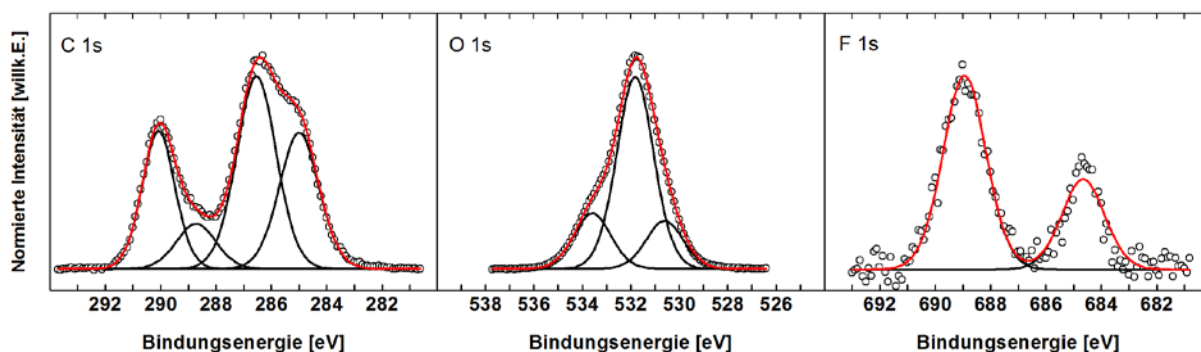


Abbildung 102: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer nanopartikulären SnO₂ -Elektrodenschicht nach Formierung in LiTFSI Elektrolyt für 30xC20 Zyklen bei RT.

Tabelle 38: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer SnO₂ -Elektrodenoberfläche nach Alterung in LiTFSI Elektrolyt für 30xC20 Zyklen bei RT.

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	55,2	26,5	Li ⁺
C 1s	285,0	9,0	C-C/C-H
C 1s	286,5	12,8	C-O
C 1s	288,7	3,0	O=C-O
C 1s	290,1	7,6	O-C(=O)-O
Sn 3d _{5/2}	484,0	0,1	Li _x Sn
Sn 3d _{5/2}	486,0	0,2	SnO _x
O 1s	530,6	6,5	O=C/C-O-Li
O 1s	531,8	25,8	CO ₃ (Carbonate)
O 1s	533,6	7,5	O-C
F 1s	684,8	0,3	LiF
F 1s	689,0	0,7	Leitsalz

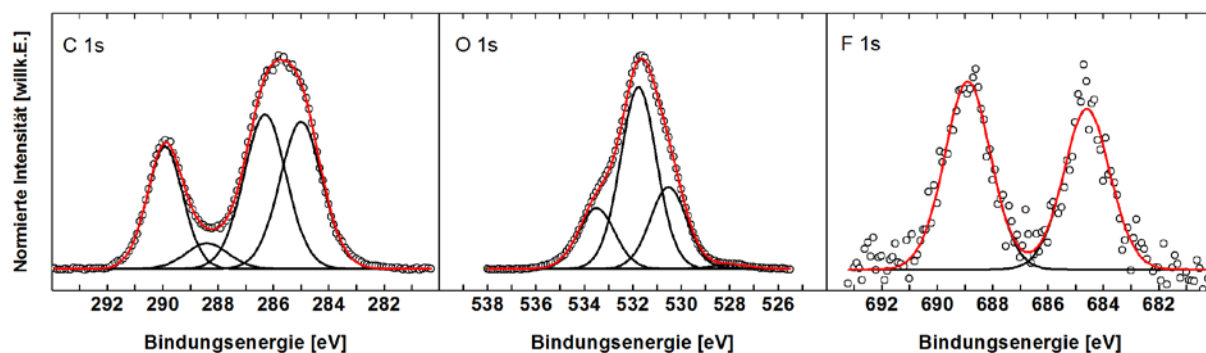


Abbildung 103: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer nanopartikulären SnO_2 -Elektrodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+VC Elektrolyt für 30x C20 Zyklen bei RT.

Tabelle 39: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer SnO_2 -Elektrodenoberfläche nach Alterung in LiTFSI+VC Elektrolyt für 30x C20 Zyklen bei RT.

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	54,9	28,3	Li^+
C 1s	285,0	10,8	C-C/C-H
C 1s	286,4	11,3	C-O
C 1s	288,4	1,9	O=C-O
C 1s	289,9	7,6	O-C(=O)-O
Sn $3d_{5/2}$	483,4	0,2	Li_xSn
Sn $3d_{5/2}$	485,8	0,1	SnO_x
O 1s	528,1	0,6	Li_2O
O 1s	530,6	9,7	O=C/C-O-Li
O 1s	531,8	21,6	CO_3 (Carbonate)
O 1s	533,5	7,2	O-C
F 1s	684,7	0,4	LiF
F 1s	688,9	0,5	Leitsalz

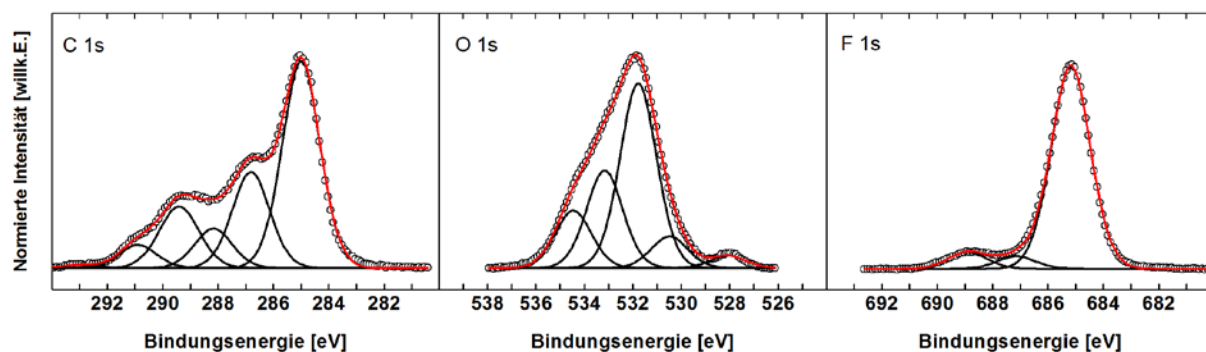


Abbildung 104: C 1s, O 1s und F 1s XP-Spektren von einer nanopartikulären SnO_2 -Elektrodenoberfläche nach Formierung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für 30x C20 Zyklen bei RT.

Tabelle 40: Bindungsenergien mit Zuordnung und Atomkonzentrationen von einer SnO_2 - Elektrodenoberfläche nach Alterung in LiTFSI+FEC Elektrolyt für 30xC20 Zyklen bei RT.

Photo- elektronen Linie	BE [eV]	At. %	Zuordnung
Li 1s	53,6	4,5	Li_2O
Li 1s	55,7	24,5	Li^+
S 2p3	169,2	0,4	Leitsalz
C 1s	285,0	13,3	C-C/C-H
C 1s	286,8	6,2	C-O
C 1s	288,2	2,6	O=C-O
C 1s	289,4	4,2	O-C(=O)-O
C 1s	290,9	1,5	Polymer
C 1s	293,0	0,2	Leitsalz
N 1s	399,7	0,3	Leitsalz
Sn 3d _{5/2}	483,1	0,1	Li_xSn
Sn 3d _{5/2}	486,8	0,3	SnO_2
O 1s	528,1	0,7	Li_2O
O 1s	530,5	1,9	O=C/C-O-Li
O 1s	531,8	10,9	CO_3 (Carbonate)
O 1s	533,2	5,8	O-C
O 1s	534,5	3,4	Polymer
F 1s	685,2	16,9	LiF
F 1s	687,1	1,1	Leitsalzabbau
F 1s	688,9	1,4	Leitsalz

A6 Elektrochemische Daten

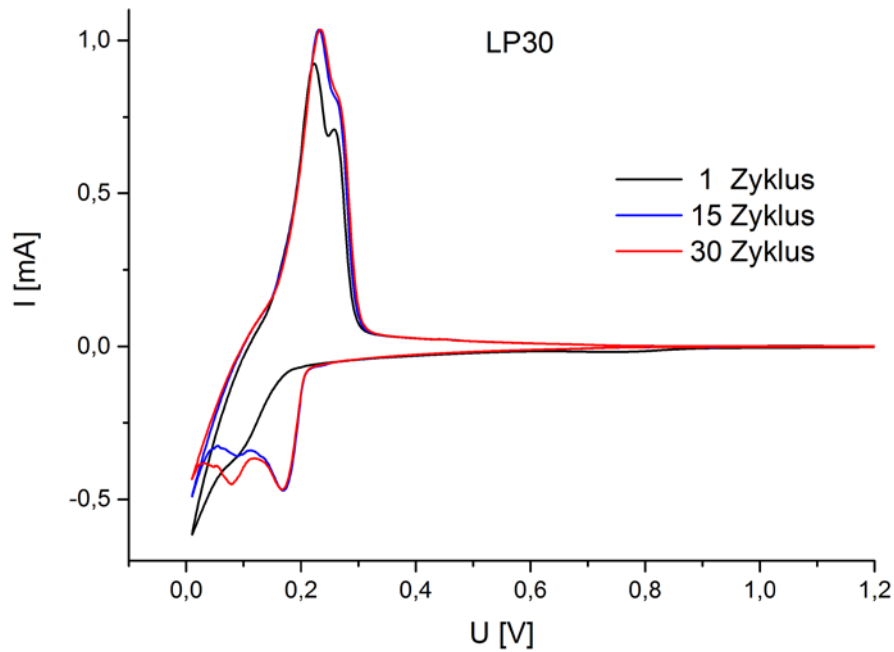


Abbildung 105: Zyklovoltammogramm einer Graphitprobe nach dem 1, 15 und 30 galvanostatischen Zyklus in LP30.

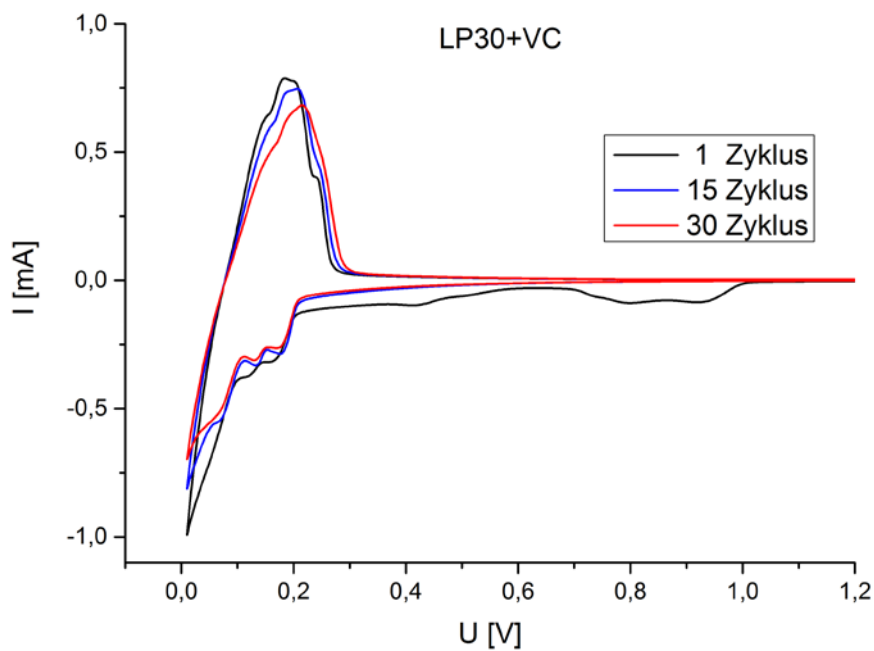


Abbildung 106: Zyklovoltammogramm einer Graphitprobe nach dem 1, 15 und 30 galvanostatischen Zyklus in LP30+VC.

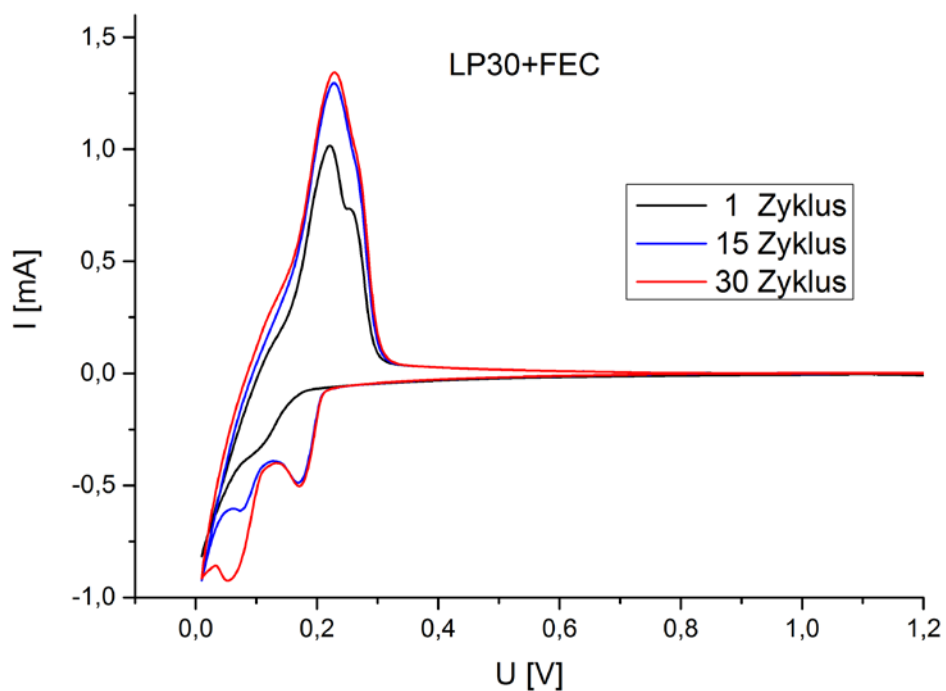


Abbildung 107: Zyklovoltammogramm einer Graphitprobe nach dem 1, 15 und 30 galvanostatischen Zyklus in LP30.

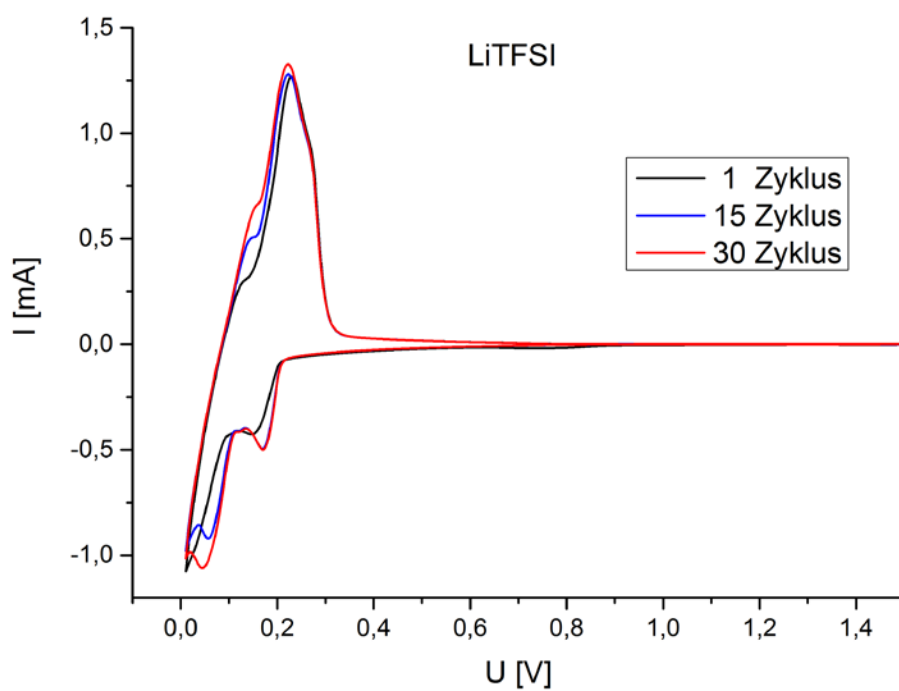


Abbildung 108: Zyklovoltammogramm einer Graphitprobe nach dem 1, 15 und 30 galvanostatischen Zyklus in LiTFSI.

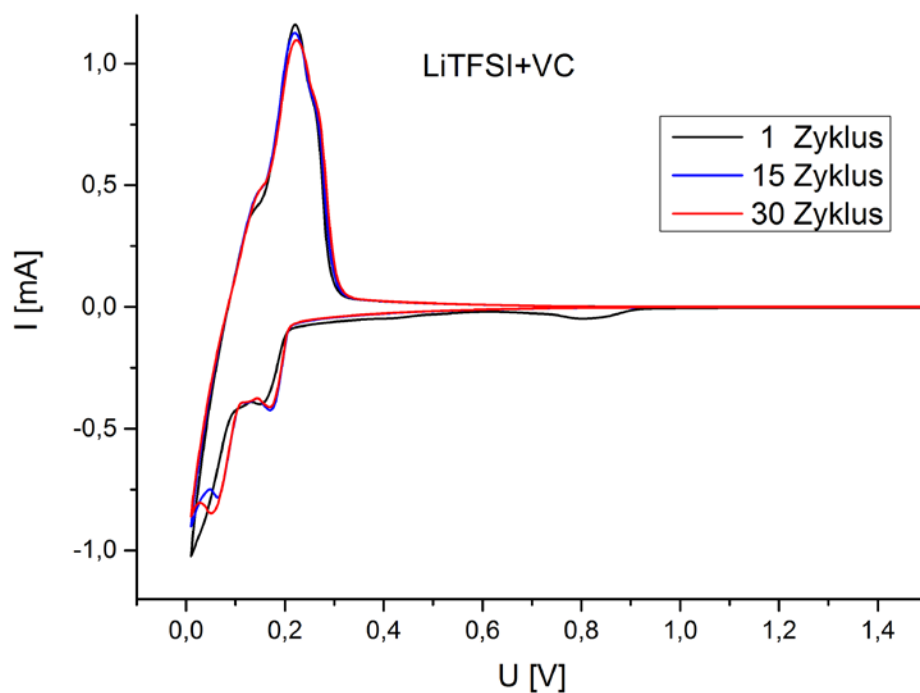


Abbildung 109: Zyklovoltammogramm einer Graphitprobe nach dem 1, 15 und 30 galvanostatischen Zyklus in LiTFSI+VC.

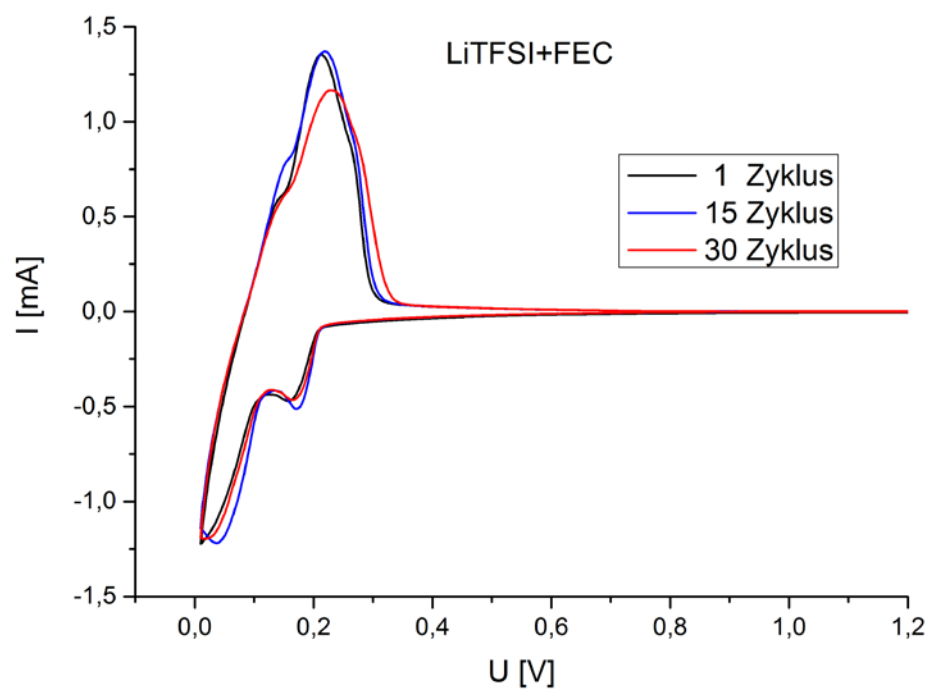


Abbildung 110: Zyklovoltammogramm einer Graphitprobe nach dem 1, 15 und 30 galvanostatischen Zyklus in LiTFSI+FEC.

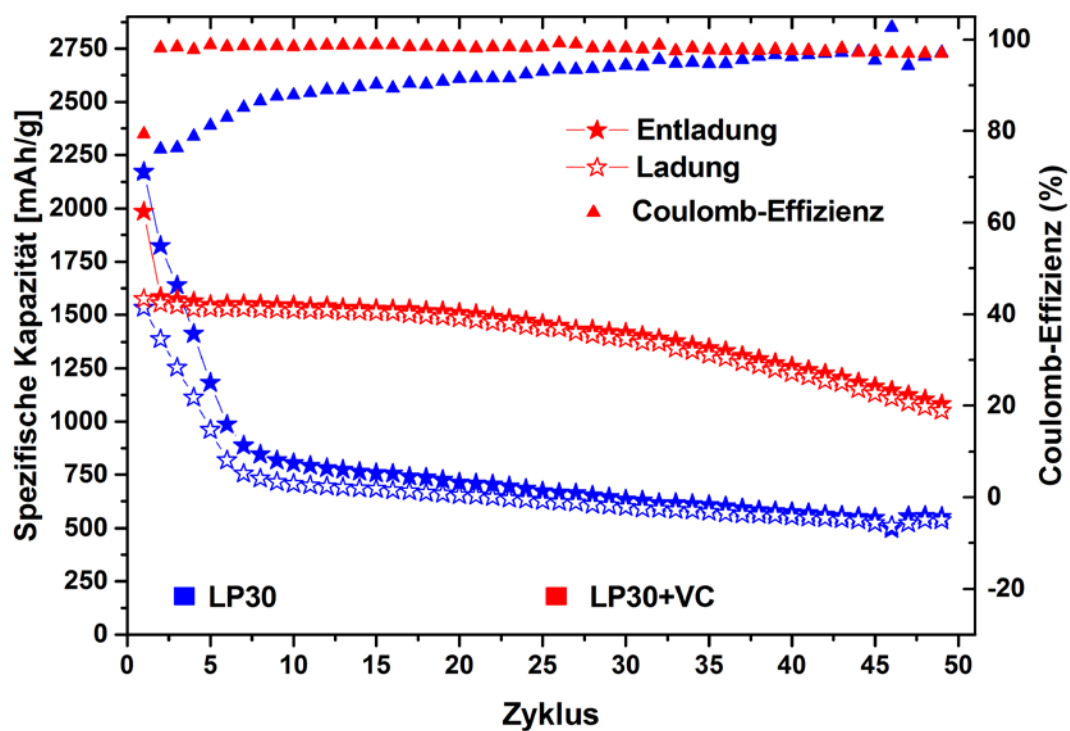


Abbildung 111: Lade-/Entladekapazitäten sowie die Coulombeffizienz für SnO₂ Anoden, zyklisiert in LP30 (blau) und LP30+VC (rot).^[141]