

# Charakterisierung von Graphitelektroden für Lithium-Ionen-Akkumulatoren mittels $\text{OsO}_4$ Exposition, XPS und REM

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION  
von

**Dipl.-Phys. Lukas Alexander Pfaffmann**

aus Annweiler am Trifels

Tag der mündlichen Prüfung: 03. November 2017

Referent: Prof. Dr. H. Ehrenberg  
Korreferentin: Prof. Dr. D. Gerthsen

angefertigt am  
Institut für Angewandte Materialien – Energiespeichersysteme (IAM - ESS)  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)



*In Gedenken an meinen plötzlich  
verstorbenen Papa Patrik.*

*\*31.03.1964 – †25.06.2016*



## Abstract

Graphitelektroden sind immer noch fester Bestandteil von kommerziellen Lithium-Ionen-Akkumulatoren. In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungsmethoden für die Charakterisierung von Graphitelektroden adaptiert und weiterentwickelt. So wurde die Auswirkung einer  $\text{OsO}_4$  Exposition auf Batteriematerialien und auf zyklisierte Graphitelektroden systematisch mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) sowie der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. So konnte mit der  $\text{OsO}_4$  Exposition ein kontrastverstärkendes Verfahren für die Rasterelektronenmikroskopie entwickelt werden, mit dem die elektrochemisch aktive Oberfläche von kohlenstoffbasierten Elektroden abgebildet und berechnet werden kann. Weiterhin konnte durch eine  $\text{OsO}_4$  Exposition die „solid electrolyte interphase“ (SEI) soweit stabilisiert werden, dass eine Abbildung und Charakterisierung im Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Rückstreuerelektronen möglich wurde.

Zu den wichtigen Bestandteilen der Graphitelektroden gehören Binder und Leitruß. Um deren Verteilung in Graphitelektroden berechnen und abbilden zu können, wurde ein auf der Rasterelektronenmikroskopie basierendes Messverfahren ausgearbeitet und für die Charakterisierung unterschiedlich getrockneter Graphitelektroden genutzt.

## Abstract (english)

Graphite electrodes are still a part of commercial lithium-ion batteries. In this work, investigation methods were adapted and further developed to characterize graphite electrodes. Thus the effect of an  $\text{OsO}_4$  exposure on battery materials and on cycled graphite electrodes was systematically investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy. A mechanism is developed that uses the  $\text{OsO}_4$  exposure to enhance the image contrast for scanning electron micrographs and to display and calculate the electrochemically active surface area of carbon-based electrodes. Furthermore, the solid electrolyte interphase (SEI) could be stabilized by an  $\text{OsO}_4$  exposure to image and characterize the SEI in a scanning electron microscope (SEM) with back-scattered electrons.

Important components of the graphite electrodes are binders and conductive carbon black. In order to calculate their distribution in graphite electrodes, a measuring method based on scanning electron microscopy was developed and used for the characterization of differently dried graphite electrodes.



## Erklärung

Hiermit erkläre ich, Lukas Pfaffmann, 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





## Inhalt

Abstract .....	I
Erklärung .....	III
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen und Methodik .....	3
2.1 Lithium-Ionen-Batterien.....	4
2.1.1 Zellaufbau.....	5
2.1.2 Die Graphit Anode.....	9
2.1.3 Solid Electrolyte Interphase .....	11
2.1.4 Binder und Leitruß.....	17
2.2 Rasterelektronenmikroskopie.....	19
2.2.1 Detektoren für Elektronen .....	19
2.2.2 Energiedispersive Röntgenanalyse.....	21
2.2.3 Grenzen der Methode und Herausforderungen zur Charakterisierung .....	23
2.3 Methodik Osmiumtetroxid Kontrastierung.....	27
2.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie .....	28
2.4.1 Funktionsweise und Spektren- Notation.....	28
2.4.2 Grenzen der Methode und Problematik bezüglich Li- und Os-Signal .....	37
2.5 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie.....	39
2.5.1 Funktionsweise.....	39
2.5.2 Grenzen der Methode in Bezug auf die SEI.....	42
3 Experimentelle Beschreibung.....	44
3.1 Chemikalien und Graphitelektroden.....	44
3.2 Lithium-Halbzellen .....	46
3.3 Kontrastierung mit OsO <sub>4</sub> .....	48
3.3.1 Aufbau und Handling der OsO <sub>4</sub> Anlage .....	48
3.3.2 Probenpräparation für die OsO <sub>4</sub> Kontrastierung .....	49
3.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie .....	51
3.5 Rasterelektronenmikroskopie.....	52
3.6 Cryo ToF-SIMS .....	53
3.7 Querschnittsprobenpräparation mittels BIBSC.....	56
3.8 Probenpräparation.....	58
4 Ergebnisse und Diskussion .....	61
4.1 Präparationshinweise und methodeninduzierte Schädigungen .....	61

4.2	Referenzproben für XPS-Analysen .....	70
4.2.1	Polyisopren .....	71
4.2.2	Lithiummetall.....	76
4.2.3	Si-Wafer .....	97
4.2.4	Elektrolyt: LP30.....	101
4.2.5	LiF.....	113
4.3	Elektrochemisch aktive Oberfläche.....	115
4.3.1	Elektrodenmorphologie.....	115
4.3.2	REM Untersuchungen der OsO <sub>4</sub> kontrastierten Graphitelektroden .....	116
4.4	Untersuchung der SEI von zyklisierten Graphitelektroden.....	124
4.4.1	XPS Charakterisierung .....	125
4.4.2	REM Untersuchungen an den zyklisierten Graphitelektrodenoberflächen.....	154
4.4.3	Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie.....	166
4.5	Binder- und Leitrußverteilung .....	177
4.5.1	EDX.....	177
4.5.2	ESB .....	180
	Zusammenfassung.....	191
A	Anhang.....	195
	Nomenklatur.....	210
	Akronyme und Abkürzungen.....	210
	Chemikalien .....	212
	Physikalische Symbole und Formelzeichen .....	212
	Verwendete Geräte .....	214
	Literaturverzeichnis.....	215
	Abbildungsverzeichnis.....	231
	Tabellenverzeichnis .....	243
	Publikationen.....	245
	Danksagung .....	248

## 1 Einleitung

Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) sind elektrochemische Energiespeicher, entladen durch dynamische elektrochemische Reaktionen, die eine Form von "anorganischem Leben" darstellen. In ihrem vollständig entladenen Zustand sind die Batterien „tot“, während sie, wenn sie vollständig geladen sind, in einem Zustand weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht sind und so extrem große Mengen an potentieller Energie speichern können. Der Name der LIB kommt daher, dass bei dieser Art von Akkumulatoren Lithium-Ionen zwischen der Kathode und der Anode ausgetauscht werden. Im Vergleich hierzu werden z.B. bei Nickel-Cadmium-Akkus  $\text{OH}^-$ -Ionen ausgetauscht [1]. Im Jahre 1991 hat die Firma Sony die ersten Lithium Energiespeicher mit rund 80 Wh/kg vertrieben [2–4], die bereits eine Lebensdauer von über 1000 Zyklen hatten [5]. Ohne die rasante Entwicklung dieser Speichertechnologie in den 1990er Jahren [6], wäre der Erfolgsgang von tragbaren elektrischen Geräten, wie Mobiltelefone, Laptops oder Tablets nicht möglich gewesen. Seit den 2000er Jahren sind Energiedichte und Lebensdauer von LIBs stets weiter angestiegen [6], so dass der Einsatz in Elektroautos möglich wurde. Um die Energiewende in Deutschland und die Elektromobilität weiter voran zu treiben, müssen die Lebensdauer, Ladegeschwindigkeit und Energiedichte jedoch noch wesentlich verbessert werden [7]. Es werden extreme Anforderungen an die Materialien der LIB gestellt, was bereits auf Zellebene eine möglichst genaue Kenntnis der komplizierten Wechselwirkungen der einzelnen Materialkomponenten voraussetzt. Einer der wohl wichtigsten Faktoren für eine LIB ist die hohe Lebensdauer bei gleichzeitig hohen Lade-/Entladegeschwindigkeiten und hohen Energiedichten. Aktuell sind LIBs verfügbar, die zwar eine Lebensdauer von über 20.000 Zyklen haben, aber immer noch ein hohes Gewicht aufweisen [8]. Ist das Gewicht ein entscheidendes Kriterium, so wird derzeit immer noch Graphit als Elektrodenmaterial eingesetzt, obwohl damit die Lebensdauer deutlich reduziert wird [9]. Die Ursache für den schnelleren Kapazitätsverlust ist die Bildung der sogenannten solid electrolyte interphase (SEI) auf den Graphitoberflächen [9], die aber gleichzeitig positive Eigenschaften hat, da diese dünne (10 – 30 nm) Grenzschicht vergleichbare Eigenschaften zu einem Feststoffelektrolyten aufweist und eine weitere Reduktion des Elektrolyten verhindert [10,11]. Die SEI auf Graphitelektroden ist daher von großem Interesse und entsprechend Gegenstand breitangelegter aktueller Forschung [12–15]. Eine der Haupt-Charakterisierungsmethoden ist die Rasterelektronenmikroskopie, wobei der geringe Bildkontrast gegenüber dem Graphit eine der zentralen Herausforderungen darstellt. Zudem ist die SEI im Elektronenstrahl sehr instabil und wird daher methodeninduziert weitgehend zerstört. Einen Ausweg haben Untersuchungen zur Osmiumtetroxid ( $\text{OsO}_4$ ) Kontrastierung von Zier et al. [16] gezeigt: eine deutliche Verbesserung bezüglich des Bildkontrastes und der Stabilität der SEI unter dem Elektronenstrahl konnte nachgewiesen werden. Allerdings fehlen hierzu noch grundlegende Untersuchungen zu den Reaktionsabläufen von  $\text{OsO}_4$  mit der SEI und deshalb ist deren systematische Charakterisierung ein zentrales Anliegen der vorliegenden Arbeit zu dem im Wesentlichen die chemische Charakterisierung mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) eingesetzt wird. Weitere wichtige Komponenten in einer Elektrode sind Binder (Kohäsion und Adhäsion) und Leitruß (elektrischer Kontakt). Diese Komponenten sind elektrochemisch inaktiv, weswegen ihr Anteil so gering wie möglich bei gleichzeitig hoher Effizienz der eingesetzten Materialien sein muss. Deswegen sollten diese Materialien möglichst gleichmäßig verteilt sein. Doch für eine genaue Bestimmung der Verteilung fehlte ein adäquates Messverfahren, welches auch im Rahmen dieser Arbeit entwickelt werden soll.

Die Ziele dieser Arbeit lassen sich wie folgt aufstellen:

- Die Reaktion von  $\text{OsO}_4$  mit zyklerten Graphitelektroden systematisch zu untersuchen.
- Die Auswirkung einer  $\text{OsO}_4$  Exposition auf die chemische Zusammensetzung der SEI mittels XPS und auf die Elektronenstabilität im Rasterelektronenmikroskop (REM) einzuordnen.
- Die SEI durch eine  $\text{OsO}_4$  Exposition im REM mit der Verwendung von Rückstreuелеktronendetektion besser abbilden zu können.
- Entwicklung eines REM Messverfahrens, um die Binder und Leitrußverteilung analysieren zu können.

Im Einzelnen wurden dazu folgende Studien durchgeführt:

- Reaktion von  $\text{OsO}_4$  mit Batteriematerialien als Referenzproben. Ausgesucht wurden dafür gezielt Materialien, die in einem Lithium-Ionen-Akkumulator auf Graphitbasis verwendet werden (Lithium-Metall,  $\text{LiPF}_6$ , EC, LiF und dem Elektrolyt LP30). Das Resultat der Exposition wird mittels REM und XPS als Hauptmethoden charakterisiert. Dabei steht besonders die Reaktion mit Lithium im Mittelpunkt.
- Systematische Untersuchung der Auswirkung einer  $\text{OsO}_4$  Exposition auf zyklerte Graphitelektroden mit und ohne Restladung. So konnte gezeigt werden, dass eine  $\text{OsO}_4$  Exposition bei einer vorhandenen Restladung dazu genutzt werden kann, um die elektrochemisch aktive Oberfläche (EASA) von kohlenstoffbasierten Elektroden im REM sichtbar und berechnen zu können.
- Anwenden der  $\text{OsO}_4$  Exposition auf vollständig entladene, unterschiedlich gealterte Graphitelektroden zur Analyse der SEI mittels REM, XPS und Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS, engl.; „time-of-flight secondary ion mass spectrometry“).
- In Bezug auf die Binder- und Leitrußverteilung in Graphitelektroden wurde eine REM Präparationstechnik und Messmethode ausgearbeitet, die eine Darstellung und Berechnung der Verteilung ermöglicht. Die Herausforderung liegt dabei nicht nur in der Präparation, sondern auch Aufnahmen bei geeigneten REM Parametern aufzunehmen, um dünne Binderschichten nachweisen sowie Graphit und Leitruß noch unterscheiden zu können.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. Kapitel 2 birgt eine Einführung in die Grundlagen der von LIBs und die verwendeten Untersuchungsmethoden REM,  $\text{OsO}_4$  Kontrastierung, XPS und ToF-SIMS. Kapitel 3 enthält die experimentelle Beschreibung für die Montage von Lithium-Halbzellen mit Graphitelektroden, die Durchführung der  $\text{OsO}_4$  Exposition sowie die Präparationsmethoden für REM, XPS und ToF-SIMS Proben inkl. der Transfertechniken und die Querschnittsprobenpräparation des breiten Ionenstrahl-Fräsens. Die Ergebnisse sowie die Diskussion von der  $\text{OsO}_4$  Kontrastierung und der Binder- und Leitrußanalyse in Graphitelektroden sind in Kapitel 4. Die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit sind abschließend in Kapitel 0 zusammengefasst.

## 2 Grundlagen und Methodik

Dieses Kapitel erklärt kurz die Grundlagen einer LIB. Es beginnt mit der Funktionsweise und Bauteile einer LIB und der Einführung von Grundbegriffen, die zu deren Charakterisierung wichtig sind (Kapitel 2.1). Dabei wird der Fokus auf die Graphit-Anode gesetzt, da hier der Alterungsprozess und der Kapazitätsverlust ausschlagsgebend für eine LIB sind. Die Hauptursache hierfür ist die Ausbildung einer festen Elektrolyt-Schicht (engl. Solid Electrolyte Interphase, SEI) auf den Graphit-Partikeln, welche ausführlich beschrieben wird. Um diese sehr dünne (einige nm) Zwischenschicht genauer charakterisieren und untersuchen zu können, sind oberflächensensitive Untersuchungsmethoden, wie Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie oder Flugzeit- Sekundärionen-Massenspektrometrie notwendig. Diese Techniken sind in den Kapiteln 2.2, 2.4 und 2.5 beschrieben, wobei die Vor- und Nachteile der Messmethode bezogen auf die SEI diskutiert werden. Die Methode der Osmiumtetroxid Kontrastierung ist in Kapitel 2.3 beschrieben.

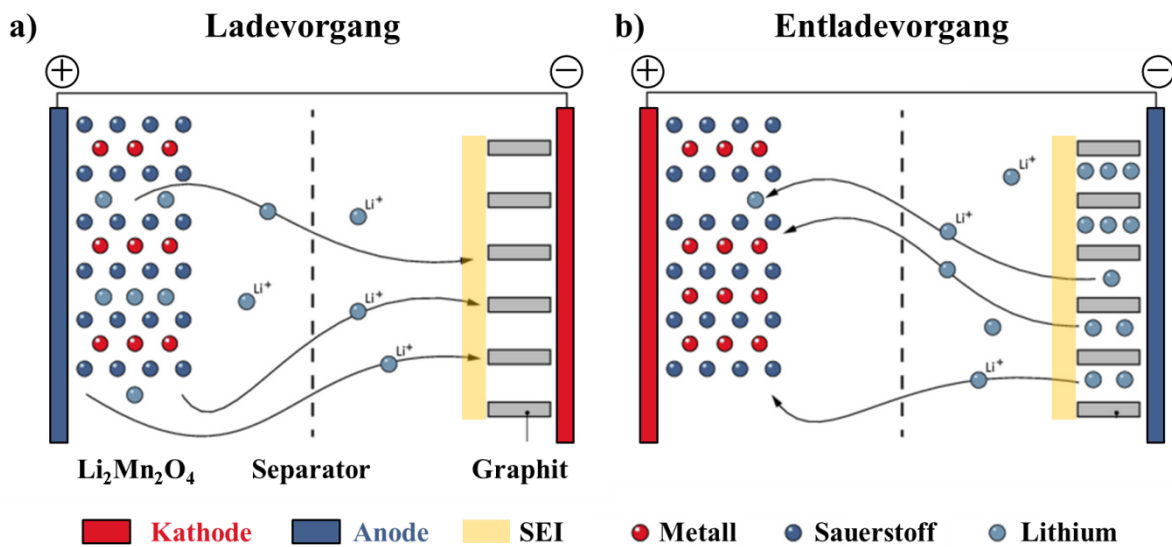
## 2.1 Lithium-Ionen-Batterien

Lithium ist das drittleichteste Element und hat das negativste Standardelektrodenpotenzial (-3 V) gegenüber der Standardwasserstoffelektrode. Daher eignet sich Lithium besonders gut für die Batterietechnik, da hier eine deutlich höhere Energiedichte möglich ist, im Vergleich zu den bis 1980 entwickelten Batterietypen. Die Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie (LIB) wurde Ende der 80er und Anfang der 90er vor allem durch Sony vorangetrieben [2–5]. Als Kathoden- und Anodenmaterial wurde hier  $\text{LiCoO}_2$  und Soft Carbon eingesetzt [3]. Ihr Vorteil gegenüber den bis dahin Standard-Akkumulatoren ( $\text{PbO}_2$  oder NiCd) ist ihre deutlich höhere Energie- und Leistungsdichte als auch die erhöhte Lebensdauer [5]. Dies macht sie für den Einsatz in Hybrid-Autos oder Elektroautos interessant [17]. Außerdem zeigen LIBs eine geringe Selbstentladung.

Für Mobiltelefone, Camcorders oder ähnliche elektronische Geräte, die selten über 3 Jahre hinaus genutzt werden, spielte die Lebensdauer von Akkumulatoren keine große Rolle. Hier steht die Energie- und Leistungsdichte im Vordergrund. Aber der zunehmend geforderte Einsatzbereich von LIBs auf dem Markt von langlebigen Konsum- und Investitionsgütern, wie Hybrid-, Elektrofahrzeugen, temporären Speichern für erneuerbare Energiequellen, erfordert eine deutlich höhere Lebensdauer. Bereits 2002 wurde hierfür als Ziel eine Lebensdauer von 15 Jahren für Hybridfahrzeuge und 10 Jahre für rein elektrische Fahrzeuge festgesetzt [18,19]. Von diesem Ziel ist man bei derzeitigen kommerziellen Akkumulatoren noch weit entfernt.

Leider sind Lithium-Ionen-Batterien komplexe Systeme und die Prozesse ihrer Alterung sind noch komplizierter zu verstehen. Die Kapazität- und Leistungsabnahme stammen nicht aus einer einzigen Ursache, sondern aus einer Reihe von verschiedenen Prozessen und deren Wechselwirkungen. Darüber hinaus können die meisten dieser Prozesse nicht unabhängig voneinander untersucht werden und treten in ähnlichen Zeitskalen auf. Dies erschwert die Untersuchung der Alterungsmechanismen. Dennoch ist die Wissenschaft sich einig, dass die Hauptursache in dem irreversiblen Lithiumverlust, verursacht durch die Bildung einer Passivierungsschicht auf der Anode, liegt.

## 2.1.1 Zellaufbau



**Abbildung 1:** Schematischer Aufbau eines Akkumulators. a) Ladevorgang:  $\text{Li}^+$ -Ionen diffundieren im Elektrolyt von der Kathode durch den Separator und interkalieren in die Anode, während sich die Elektronen über den elektrischen Leiter von der Kathode zu Anode bewegen. b) Entladevorgang: umgekehrt. Teile entnommen aus [20].

Eine Li-Ionen-Batterie, bzw. ein Akkumulator (Sekundär-Batterie) besteht aus einer Kathode und einer Anode, die durch einen Separator elektrisch voneinander getrennt sind (Abbildung 1). Damit ein Austausch von Lithium-Ionen ( $\text{Li}^+$ ) zwischen den Elektroden stattfinden kann, sind sie über ein Elektrolytbad miteinander in Kontakt. Wird der Stromkreis über die äußeren elektrischen Kontakte geschlossen, kann man den Akku als elektrischen Energiespeicher verwenden (laden/entladen). Beim Laden deinterkaliert  $\text{Li}^+$  aus der Kathode, geht in den Elektrolyt in Lösung und diffundiert durch den Separator zur Anode, in die die  $\text{Li}^+$ -Ionen schließlich interkalieren. Bei diesem Prozess sind Nebenreaktionen, wie z.B. das Zersetzen des Elektrolyten an der Anode und Spannungen in den Elektrodenmaterialien, zu beobachten. Diese Nebenreaktionen sind für die Alterung des Akkumulators hauptverantwortlich. Weiterhin ist die Lade-/Entladegeschwindigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit von  $\text{Li}^+$  aus/in den Elektroden und innerhalb der Elektroden begrenzt. Deswegen wird oft der Schwerpunkt auf die Entwicklung neuer Materialien gelegt, die eine sehr gute Ionenleitfähigkeit besitzen, über mehrere Zyklen ihre Struktur bewahren können und wenige Nebenreaktionen bei Potentialsschwankungen oder mit dem Elektrolyten zeigen. Im Folgenden werden in der aktuellen Forschung behandelte Kathodenmaterialien und Anodenmaterialien diskutiert, doch zuvor werden wichtige Begriffe erklärt, die zur Klassifizierung von Akkumulatoren herangezogen werden.

**Zyklus:** Ein voller Zyklus einer LIB beschreibt den Prozess einer vollständigen Aufladung (auch Ladezyklus) und anschließender Entladung (auch Entladezyklus) des Akkumulators. Der erste Zyklus einer LIB ist sehr wichtig, da hier die SEI gebildet wird, welche maßgeblich für die Lebensdauer der Sekundärbatterie verantwortlich ist (siehe 2.1.3). Deswegen wird dieser erste Zyklus, oft auch als sog. Formierung bezeichnet und wird bereits vom Hersteller unter besonderen Randbedingungen vorgenommen.

**Energiedichte (Wh/kg):** Bei der Energiedichte handelt es sich um das Integral von der Entladespannung (V) multipliziert mit dem Entladestrom (A) über die Zeit (h) bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung, dividiert durch das Gewicht (kg). Sie gibt an, wie hoch die gespeicherte Energie in einem Entladezyklus ist. Sie bestimmt im Wesentlichen die mögliche Nutzungsdauer von Geräten.

Um die Akkumulatoren untereinander vergleichen zu können, wird die Angabe immer auf die fertig gebauten Akkumulatoren bezogen. Gewicht von Elektrolyt, Stromsammelr und Gehäuse sind also mitenthalten. Als Ziel wird eine immer höhere Energiedichte angestrebt.

**Leistungsdichte:** Die Leistungsdichte (W/kg), ist die absolute Leistung (W) im Vergleich zum Gewicht (kg) des Akkumulators. Sie ist ein Maß für die Strombelastbarkeit. Ziel ist es ein möglichst großes Verhältnis von Leistung zu Gewicht zu erreichen.

**Kapazität:** Die Kapazität eines Akkumulators gibt an, wie viel Ladung pro Gewicht in einem Zyklus in/aus dem Akku gespeichert/entnommen werden kann (mAh/g). Bei Lithium bedeutet dies, dass pro Ladung ein Lithium-Ion in die Elektrode eingebaut werden muss. Um einzelne Elektrodenmaterialien besser vergleichen zu können, wird hier i.d.R. nur das reine Elektrodenmaterial berücksichtigt, d.h. hier wird nur das aktive Material der Anode oder Kathode ohne Stromsammelr betrachtet. Hier spricht man folglich von der spezifischen Kapazität. Im Allgemeinen ist die Kapazität abhängig vom Entladestrom, der Entladeschlussspannung und der Temperatur. Das Ziel ist eine immer größere Kapazität bei gleichzeitiger hoher Ionenleitfähigkeit und Zellspannung zu erreichen. Derzeitige kommerzielle Kathoden- und Anodenmaterialien haben eine Kapazitäten von 140-160 mAh/g (LiCoO<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub>) und 372 mAh/g (Graphit) [9,21].

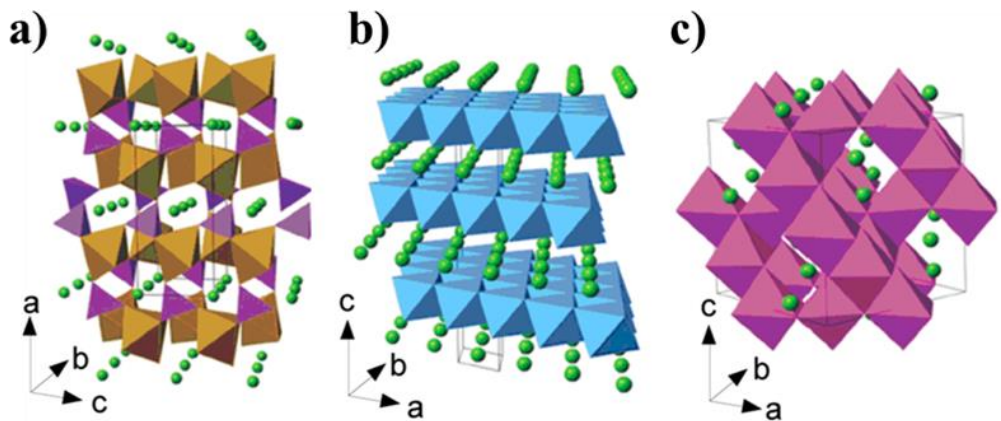
**Lebensdauer:** Sie beschreibt, wie lange ein Akkumulator betrieben werden kann, bevor seine noch erreichbare Kapazität < 80 % der Anfangskapazität ist [7]. Die Lebensdauer des Akkus hängt von vielen Faktoren ab, einschließlich der Entladungs- und Ladungsraten (siehe C-Rate), der Spannungsgrenzen, auf die die Batterie aufgeladen und entladen wird, der Elektrolyt und die darin enthaltenen Verunreinigungen, die Elektrodenmaterialien, aus denen die LIBs gebaut werden und die Betriebstemperatur [7]. Die Angabe der Lebenszeit kann in Zyklen oder in kalendarischen Jahren angegeben werden [18].

**Coulomb-Effizienz:** Die Coulomb-Effizienz eines Akkumulators oder einer Elektrode beschreibt, wie viel Ladung, die zuvor in das Material/Akku hineingetragen wurde, wieder heraus genommen/genutzt werden kann. Hier liegen die Werte in den ersten Zyklen deutlich niedriger und nähern sich den 100 % pro Zyklus [6,9,22]. Dies deutet auf einen Verlustmechanismus in den ersten Zyklen hin, bekannt unter der SEI-Bildung.

**C-Rate:** Die C-Rate beschreibt den Lade-/Entladestrom (oftmals auch als Lade-/ Entladegeschwindigkeit bezeichnet [22]) von Akkumulatoren. Dabei gibt der Faktor C an, wie hoch der Entladestrom in Bezug auf die Kapazität des Akkumulators ist. Das Laden mit 1 C bedeutet, dass der Strom so groß ist, dass der Akku innerhalb von einer Stunde von ganz leer vollständig aufzuladen.

**Kathode:** Die Kathode ist der Pol, an dem reduzierende Prozesse ablaufen. Bei dem Entladevorgang ist das die Positive Elektrode (vergl. Abbildung 1). Als sogenannte Kathoden-Elektrodenmaterialien werden im Allgemeinen Metalloxide verwendet, wobei drei unterschiedliche Strukturen zur Verfügung stehen: die Olivin-, die Schicht- und die Spinell-Struktur. Lithium kann in diesen Strukturen in einer (Olivin), zwei (Schicht) oder drei Dimensionen (Spinell) diffundieren (siehe Abbildung 2). LiFePO<sub>4</sub> ist ein Beispiel für die Olivin-Struktur. Dieses Material besitzt eine große thermische Stabilität und eine hohe Leistungsfähigkeit [9]. Die hier relativ großen Polyanionen (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) erhöhen das Kathoden-Redoxpotential und stabilisieren die Struktur der Kathode [23]. Ein Nachteil ist die geringe Zellspannung von ca. 3.4 V. Neben einer schlechten elektrischen Leitfähigkeit, hat es auch, aufgrund der nur eindimensionalen Leitfähigkeit von Li, eine schlechte ionische Leitfähigkeit, geringe Energie-





**Abbildung 2:** Strukturen von Elektrodenmaterialien und die Dimension auf den Li<sup>+</sup>-Transport (grüne Punkte sind die Li-Ionen): a) Olivin-Struktur (1D), b) Schicht-Struktur (2D) und c) Spinell-Struktur (3D) [25].

dichte und war anfänglich nur für kleine C-Raten nutzbar. Erst in den vergangenen Jahren konnte durch die Verkleinerung der Partikelgröße in Kombination mit einer Kohlenstoffbeschichtung oder Leitruß-Nanopartikeln die Leistung erhöht werden [24].

Als Kathodenmaterial für die Schicht-Struktur ist z.B. LiCoO<sub>2</sub> (LCO) zu nennen. Wie bereits erwähnt ist dies auch das erste kommerzielle Kathodenmaterial, welches von Sony auf den Markt gebracht wurde [3]. LCO ist ein sehr attraktives Kathodenmaterial wegen seiner relativ hohen theoretischen spezifischen Kapazität von 274 mAh/g, seiner niedrigen Selbstentladung, einer hohen Entladungsspannung und einer guten Zyklen-Stabilität [26]. Demgegenüber steht aber die geringste thermische Stabilität unter den Kathodenmaterialien [9], die auf die exotherme Freisetzung von Sauerstoff bei über 220 °C zurückzuführen ist [27]. Damit wird ein thermisches Durchgehen (engl. thermal runaway) des Akkumulators begünstigt, was zur gefährlichen Übererhitzung führen kann. Außerdem sind die hohen Kosten für Co und ein schneller Kapazitätsverlust bei hohen C-Raten oder bei Tiefenentladungen von Nachteil. Dennoch besteht die Möglichkeit einer deutlichen Verbesserung, da die bisher kommerziell vertriebenen LCO-Kathodenmaterialien nur eine 60 – 70 % Extraktion von Li und damit auch nur 60 – 70 % ihrer theoretischen Kapazität erreichen [21]. Außerdem sind durch das Hinzufügen von Ni und Al in LCO eine erhöhte thermische Stabilität, elektrochemische Leistung und Kapazität erreicht worden [9,28].

Ein dreidimensionales Lithium-Ionenleitsystem (Spinell) ist Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO). Dies ist ein sehr vielversprechendes Material, da es viele Vorteile hat: niedrige Materialkosten, hohes Vorkommen von Mn, Umweltverträglichkeit und geringe Sicherheitsrisiken. Leider zeigt das Material einen schnellen Kapazitätsverlust bei 60 °C, da sich auf der Oberfläche des delithiierten LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Mangan in die Elektrolytlösung ablöst [29]. Eine solche Mn-Ablösung wird durch Säuren im Elektrolyt noch verstärkt, die durch Reaktionen von fluoridierten Anionen mit in den Zellkomponenten (Elektrode, Elektrolyten) mit vorhandenen Wasserverunreinigungen, Oxidation des Lösungsmittels, und der Instabilität des Li-basierten Salzes (nämlich LiPF<sub>6</sub>) hervorgerufen werden [30–32]. Hier kann eine Kohlenstoffbeschichtung nur bei Raumtemperatur Abhilfe schaffen [33]. Stattdessen kann eine neue Herstellungsmethode Abhilfe schaffen, bei der durch Sprühtrocknen und anschließendem Ausheizen bei 750 °C, Spinell-Nanopartikel mit einer Hülle aus LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (in der Schicht-Struktur Abbildung 2b) entstehen [34]. Diese Nanopartikel sind ein deutlich stabileres Material bei Temperaturen um 60 °C [34]. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Lithium-Diffusion nicht beeinflusst ist, da keine Defekte an der Grenze von Schicht und Spinell-Struktur zu beobachten waren [34]. Einziger Nachteil der Schicht-Struktur von

LCO ist die geringe theoretische Kapazität von 140 mAh/g (normalerweise hat LCO in der Spinell-Struktur theoretisch 274 mAh/g).

**Elektrolyt:** Der Elektrolyt ist für den Ionentransport zwischen Kathode und Anode zuständig. Deswegen sollte dieser eine sehr gute Lithium-Ionen-Leitfähigkeit besitzen. Die Leitsalze sind aber Feststoffe, deshalb muss Lösemittel hinzugefügt werden. Ein guter Elektrolyt sollte eine hohe Permittivität, um eine hohe Solvatation der Ionen zu gewährleisten, niedrige Viskosität, niedrigen Schmelzpunkt und hohen Siedepunkt besitzen [22]. Der Elektrolyt und auch dessen Zusammensetzung beeinflussen maßgeblich die SEI-Bildung auf der Anode. Diese Einflüsse und die Bildung der SEI ist in 2.1.3 beschrieben. Der heute am häufigsten eingesetzte Elektrolyt ist Lithium-Hexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) in Zusammensetzung mit den Lösemitteln Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC). Die Lösemittel sind leicht brennbare Materialien, was einen sicheren Transport und Umgang mit dem Elektrolyten nötig macht, und auch das Risiko für ein thermisches Durchgehen der Batterie erhöht. Diese Elektrolytmischung zeigt eine hohe Li-Ionen-Leitfähigkeit und ist elektrochemisch bis 4,8 V gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$  stabil. Eine positive Eigenschaft dieses Elektrolyten ist, dass er den Aluminium-Stromableiter an der positiven Elektrode vor Korrosion schützt, denn oberhalb von 3 V ( $\text{Li}^+$  vs. Li) besteht nämlich die Möglichkeit, dass Li mit Aluminium reagiert. Letztendlich ist erst seit der Einführung von EC der Einsatz von Graphit als Anode möglich und rentabel [35]. Nachteile des Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$  ist, dass dieser bei Kontakt mit Wasser sehr giftige Flusssäure bildet und sich im reinen Zustand bei Raumtemperatur bereits leicht zersetzt und dabei die starke Lewis-Säure ( $\text{PF}_5$ ) bildet. Dies wird durch die Zugabe der Lösemittel bei Raumtemperatur zwar vermieden, beginnt aber bereits bei 70 °C. Ein Elektrolyt, der dagegen bei höheren Temperaturen noch stabil ist, ist Lithium-bis(fluorsulfonyl)imid LiFSI. Neben der erhöhten thermischen Stabilität bis 200 °C, sind weitere Vorteile wie die fast gleichwertige Leitfähigkeit, die hohe Spannungsstabilität von bis zu 4.8 V gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$  und keine Hydrosensibilität zu nennen. Der große Nachteil ist, dass dieser den Aluminium-Stromableiter nicht vor Korrosion schützt.

**Anode:** Die Anode ist der Pol, an dem oxidierende Prozesse ablaufen. Im geladenen Zustand ist die Anode die negative Elektrode und der Lithiumspeicher. Das derzeit kommerziell überwiegend eingesetzte Anodenmaterial ist Graphit, aufgrund der vergleichsweise langen Lebenszeit, der geringen Anschaffungskosten und der einfachen Materialbeschaffung. Jedoch hat die Graphitanode auch negative Aspekte, wie die geringe spezifische Kapazität (372 mAh/g) und Sicherheitsrisiken aufgrund Lithiumablagerungen (lithium plating) [36]. Deswegen ist man daran interessiert, auch andere Anodenmaterialien zu entwickeln, die eine deutlich höhere Energiedichte besitzen und trotzdem günstig in der Herstellung sind und gleichzeitig eine erhöhte Sicherheit und Zyklenstabilität aufweisen [37]. Mögliche Anoden und deren Vor- und Nachteile sind in [38] beschrieben und werden hier nur kurz aufgeführt. Die Anforderungen an eine deutlich erhöhte Energiedichte und Sicherheit erfüllen zumeist Li-Legierungen, wie  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$  (4200 mAh/g),  $\text{Li}_3\text{Mg}$  (3350 mAh/g),  $\text{LiAl}$  (993 mAh/g) oder  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$  (994 mAh/g) [38]. Diese besitzen eine 2 bis 10-fache höhere theoretische Speicherkapazität als Graphit. Die Sicherheit von Legierungsanoden ist größer, da ihr Elektrodenpotential gegenüber Lithium größer ist als das von Graphit. Zum Beispiel haben sowohl Si- als auch Al-Anoden ein Elektrodenpotential von 0.3-0.4 V gegenüber  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Zum Vergleich liegt dies bei Graphit nur bei 0.05 V. Legierungsanoden haben aber den großen Nachteil der Volumenexpansion bei der Einlagerung von Li (bis zu 400%), was zu Rissbildung führt [21,39–41]. Dadurch wird die Anode regelrecht pulverisiert, wodurch der elektrische Kontakt einzelner Bereiche nicht mehr gegeben ist. Eine Ausnahme scheint es bei Mikropartikeln (0,2 – 5  $\mu\text{m}$ ) zu geben, die aus einer Li-Si-Legierung von  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$  über die Schmelze gewonnen wurden [42]. Hier entstehen bei der Delithierung amorphe Si-Kristalle, die ihre Größe und Form auch nach mehreren Zyklen nicht ändern [42]. Des Weiteren besitzen diese Elektroden

eine hohe Anfangs-Lithium-Extraktion von 1000 mAh/g. Reines Si zeigt dem gegenüber einen großen Nachteil. Hier ist ein deutlich erhöhter Kapazitätsverlust (von rund 2650 mAh/g) im ersten Zyklus durch die SEI-Bildung zu sehen und bereits nach dem fünften Zyklus liegt die reversible Kapazität unter der von Graphit [43]. In den letzten Jahren ist die Forschung für Legierungsanoden sehr weit vorangeschritten, sodass gezeigt werden konnte, dass 300 Zyklen mit einer reversiblen Kapazität von 500-700 mAh/g erreicht werden können [44,45]. Auch der anfängliche irreversible Verlust konnte auf 50-100 mAh/g reduziert werden [38]. Dennoch bestehen die heutzutage meistverbauten Anoden aus kohlenstoffhaltigen Materialien [46,47]. Deren Aufbau und Eigenschaften sind im nächsten Unterkapitel diskutiert.

### 2.1.2 Die Graphit Anode

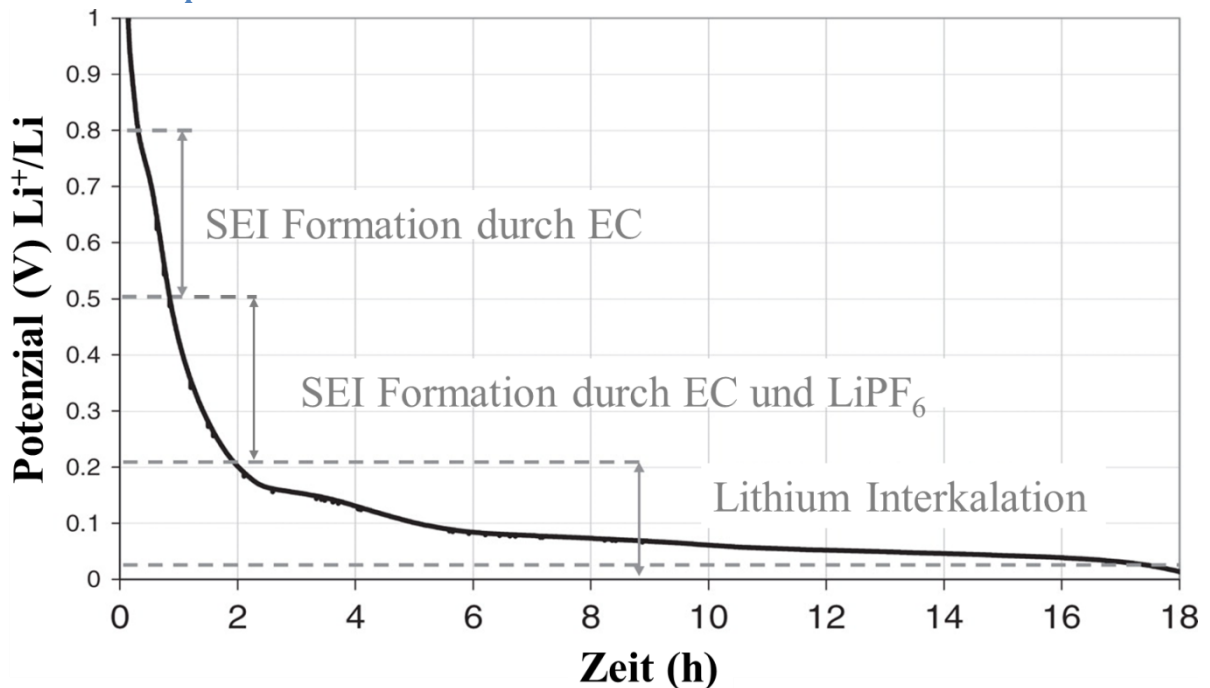


Abbildung 3: Galvanostatische Ladekurve von Graphit mit den Plateaus zwischen 0 – 0,25 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Aus [48].

Kohlenstoff und insbesondere Graphit ist immer noch das meist genutzte und wichtigste Anodenmaterial in kommerziellen LIBs [49]. Die fertige Elektrode ist eine recht poröse Schicht, die neben den Graphit-Partikeln noch Binder und Leitrüß enthält. Graphit ist eine Schicht-Struktur, demzufolge findet der Li-Transport in Graphit 2-dimensional statt. Wirklich einsetzbar wurde die Graphit-Anode erst mit der richtigen Elektrolytzusammensetzung. Die vorerst eingesetzte Elektrolytzusammensetzung enthielt das Lösungsmittel Propylencarbonat (PC), welches während der Lithium-Interkalation mit den Lithium-Ionen in den Graphit eingelagert wird und so zu einem aufquellen des Graphits führt [50]. Da die einzelnen Graphitebenen nur durch die recht schwachen Van-der-Waals-Kräfte zusammen gehalten werden, führt dieses starke Aufquellen schließlich zur Zerstörung des Graphits. Diese Zerstörung wird als „Exfoliation“ bezeichnet [50,51]. Anfang der 80er Jahre versuchte man andere Kohlenstoffarten zu entwickeln, um diesem Effekt entgegenzuwirken. Erst nachdem PC im Elektrolyten durch Ethylencarbonat (EC) ersetzt wurde, trat dieser Effekt nicht mehr auf und ebnete den Weg für Graphit-basierte Anoden [52]. Die Interkalation/Deinterkalation von  $\text{Li}^+$  in graphitischen Kohlenstoff ist mittlerweile sehr gut verstanden und dokumentiert [53–56]. Die Interkalation von  $\text{Li}^+$ -Ionen ist anhand einer galvanostatischen Ladekurve für den ersten Ladezyklus gegen Li-Metall in Abbildung 3 dargestellt. Während der Interkalation sinkt zunächst das Potential von ca. 3 V kontinuierlich. Ab ca.

0.8 V beginnt die Zersetzung des Elektrolyten an der Oberfläche der Graphitpartikel: die SEI-Bildung (s. Kapitel 2.1.3). Dies ist ein irreversibler Prozess, in dem Li und Ladung des Akkumulators verloren gehen (Details s. Kapitel 2.1.3). Dies geschieht hauptsächlich während des ersten Zyklus, da die SEI nach ihrer Entstehung eine Passivierungsschicht um den Graphit bildet. Diese Schicht ermöglicht die Interkalation von nicht-solvatisiertem  $\text{Li}^+$ -Ionen in den Graphit. Im Allgemeinen gilt, je höher der Anteil von Lithium im Graphit wird, desto kleiner wird das Diffusionsvermögen [57]. Bis zur Spannung von ca. 0.05 V werden verschiedene Phasen im Graphit durchlaufen. Hier ist sich die Literatur nicht ganz einig, ob dies definierte Phasenübergänge sind, d.h. bevor der nächste Phasenübergang beginnen darf, erst der vorherige Phasenübergang abgeschlossen sein muss (also ein Plateau in der Ladekurve ausbildet), oder alle kontinuierlich durchlaufen werden. Die, in der Literatur diskutierten Phasenübergänge, sind: Phase VIII:  $\text{LiC}_{72} - \text{LiC}_{36}$ , Phase V:  $\text{LiC}_{36} - \text{LiC}_{26}$ , Phase IV:  $\text{LiC}_{36} - \text{LiC}_{18}$ , Phase III  $\text{LiC}_{18} - \text{LiC}_{15}$ , Plateau III:  $\text{LiC}_{18}$ , Plateau II:  $\text{LiC}_{12}$  und Plateau I:  $\text{LiC}_6$  [58,59]. In den ersten Jahren war man der Meinung, dass es nicht nur 3 Plateaus gibt, sondern dass insgesamt 4 Plateaus existieren [60]. So soll z.B. die Phase  $\text{LiC}_{18}$  auch ein eigenes Plateau ausbilden [59,61], was durch hochauflösende Neutronenstreuung jedoch dementiert wird [62]. Demnach können alle Phasen zwischen 0,5 und 0,25 V gleichzeitig vorliegen und das Angenommene Plateau III ( $\text{LiC}_{18}$ ) ist auch nur eine Phase. Ab der Spannung von ca. 0,25 V ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) beginnen die Phasenumwandlungen des Graphits, die sich in der galvanostatischen Ladekurve als zwei deutliche Plateaus wieder spiegeln [1,22]. Dies ist ein besonderes Merkmal von Graphit-Anoden, das sogenannte „Staging“-Phänomen, welches im Zusammenhang mit dem Interkalationsprozess steht [63–65]. Das erste Plateau ist die Phasenumwandlung zur Phase II:  $\text{LiC}_{12}$ . Das Plateau bei ca. 0.1 V ist die Phasenumwandlung zur Phase I:  $\text{LiC}_6$ . In diesem Potentialfenster wandelt sich der Graphit endgültig von der Stapelung ABABAB in AAAAAA um [62]. Das Li-Ion findet in diesem Gitter genau in der Mitte eines  $\text{C}_6$ -Rings Platz. Graphit zeigt in diesem Potentialfenster einen sehr guten reversiblen Austausch von  $\text{Li}^+$  Ionen. Während der Interkalation dehnt sich der Graphit um bis zu 10% senkrecht zu den Ebenen ( $d_{002}$ ) [66–70]. Die Ladung des Graphits sollte man ab einem Potenzial von 0,05 V ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) beenden und die Spannung nicht weiter erniedrigen, da hier das Abscheiden von Lithium Metall auf der Graphitoberfläche (engl. „*lithium plating*“) droht [71]. Das bedeutet, dass sich auf der Oberfläche des Graphits Li abscheidet. Dies geschieht insbesondere bei Ladungen mit hohen C-Raten im oberen Ladebereich, bzw. bei Temperaturen unter  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  [72]. Hier stellt sich die Frage der Interkalationsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit von Li in den und innerhalb von Graphit. Die Interkalation in Graphit kann nur an den offenen Kanten, den sog. edge sites erfolgen. Diese werden als sogenannte (elektrochemisch) aktive Oberfläche bezeichnet [49,73,74]. Hier ist insbesondere die SEI ein zusätzlicher Widerstand, der die Diffusion behindert, aber auch Vorteile birgt. Dies wird ausführlich in 2.1.3 erläutert. Innerhalb des Graphits diffundieren die Li-Ionen in zwei Dimensionen, parallel zu den Ebenen. Dieser Diffusionskoeffizient kann mittels potentiostatischer intermittierender Titrationstechnik (PITT-Messungen) bestimmt werden [75]. Diese Messtechnik wurde bereits 1977 von Weppner und Huggins vorgestellt [76]. Für Graphit liegt die Li-Diffusion zwischen  $10^{-11}$  bis  $10^{-14}$   $\text{m}^2/\text{s}$  [46,77,78]. Bei PITT-Messungen macht man einen linearen Ansatz [79] und geht man davon aus, dass die Li-Diffusion nur von der inneren Diffusion im Graphit abhängt und man vernachlässigt den Grenzflächenwiderstand der SEI. Möchte man diesen Grenzflächenwiderstand berücksichtigen, muss man das zweite Ficksche Gesetz berücksichtigen, was die mathematische Auswertung nicht mehr trivial macht [80]. Hier konnte am Beispiel Silizium gezeigt werden, dass der Diffusionskoeffizient durch die Oberfläche um eine Größenordnung kleiner ist.

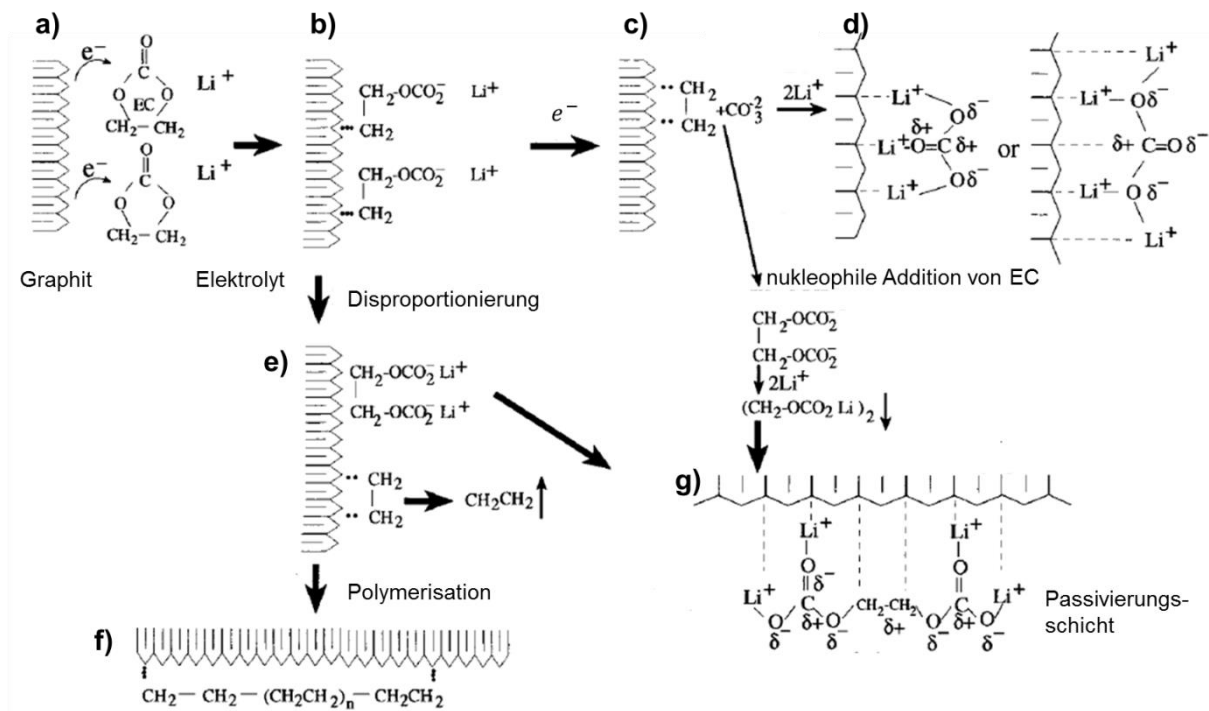
Amorpher Kohlenstoff, der bekanntlich auch aus kleinen Graphit-Domänen besteht, ist wegen seiner viel höheren Kapazität als graphitierter Kohlenstoff von Interesse [81]. Denn hier besteht bei sehr

geringen Spannungen (0 – 0.10 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) die Möglichkeit, dass Li zwischen den einzelnen Graphit-Domänen adsorbiert werden kann [22]. Auch hat amorpher Kohlenstoff eine höhere Leistung als die von kristallinem Graphit mit seiner definierten Schichtstruktur [81]. Insbesondere bei hohen C-Raten weist er eine bessere Leistungsfähigkeit auf [82,83]. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Lithium in amorphem Kohlenstoff wurde auf  $5.40 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei 300 °K berechnet [77]. Im Vergleich dazu ist die gemessene Diffusionsgeschwindigkeit von Lithium in Graphit zwischen  $10^{-11}$  und  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  [78]. Für mesocarbon microbeads liegt diese etwas geringer, bei  $10^{-11.7}$  bis  $10^{-9.8} \text{ cm}^2/\text{s}$  wenn man die Oberfläche nach dem bekannten Modell aus [84] berechnet, bzw. gemessen zwischen  $5,2 \times 10^{-10}$  und  $4,3 \times 10^{-9}$ , für verschiedene geladene Zustände [46]. Nicht-graphitische kohlenstoffhaltige Materialien sowie amorpher Kohlenstoff unterliegen keinen Phasentransformationen und zeigen daher auch keine deutlichen Stufen in der galvanostatischen Kurve [1]. Die Verringerung der Partikelgröße, wäre zur Verbesserung der Diffusion möglich, vergleichbar zu Kathodenmaterialien. Dies kann in kohlenstoffhaltigen Anodenmaterialien aber keine Option sein, da die erhöhte Oberfläche zu einem höheren Lithiumverbrauch während der SEI-Bildung führt. Dies hat sich z.B. an Kohlenstoffnanoröhrchen gezeigt [85,86]. Da es auf der Anodenseite sehr leicht zur SEI-Bildung kommt, ist es sehr wichtig diesen Prozess und deren Aufbau genau zu verstehen, zumal diese direkte Konsequenzen auf die Performance des Akkus bezüglich des Schnellladens / -entladens hat. Die Ionen-Leitung in Graphit-Anoden ist aufgrund kontinuierlicher Phasenumwandlungen und der Bildung der SEI-Schicht sehr komplex. Die Gründe, wieso die SEI entsteht und wie ihr Aufbau bis zum jetzigen Zeitpunkt verstanden ist, wird im nächsten Kapitel ausführlich beschrieben.

### 2.1.3 Solid Electrolyte Interphase

Während des ersten Ladezyklus bildet sich, abhängig vom verwendeten Elektrolyten und dessen Zusätzen ab ca. 1.2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  eine feste Phase auf den Graphitpartikeln, die sogenannte solid electrolyte interphase (SEI), die auch als Passivierungsschicht bezeichnet wird. In diesem Kapitel wird die Entstehung, die heutige Vorstellung vom Aufbau der SEI, ihre Bedeutung in Bezug auf die Li-Interkalation und Alterung des Akkumulators im Detail beschrieben. Die Hauptkomponenten woraus die SEI besteht sind z.B.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Lithium-Alkyl-Carbonate, Lithium-Alkyl-Oxide, LiF und andere Salzreste [87]. Die genaue Zusammensetzung der SEI hängt nicht nur von dem verwendeten Elektrolytsalz und dem verwendeten Lösungsmittel und deren Mischverhältnis ab [87], sondern auch vom Ladestrom und sogenannten funktionellen Zusätzen [88]. In diesem Kapitel wird vor allem auf die SEI-Bildung und – Zusammensetzung eingegangen, welche sich aus der Elektrolytzusammensetzung von  $\text{LiPF}_6$  mit den Lösungsmitteln EC und DMC bildet. Denn der in dieser Arbeit verwendete Elektrolyt besteht genau aus diesen drei Substanzen.

Bereits in den Anfängen von den ersten LIBs (1990), die eine deutlich längere Lebenszeit (Zyklenzahl) hatten, als zuvor hergestellten LIBs, war man sich bewusst, dass Graphit nur mit einem nichtwässrigen Elektrolyten auf Basis von  $\text{LiPF}_6$  und dem Lösungsmittel EC funktionieren kann [52]. Damals wurden schon vier wichtige Punkte in Bezug auf die SEI festgestellt [52]: 1. die SEI ist ein irreversibler Prozess im ersten Ladezyklus des Graphits, 2. sobald die gesamte Oberfläche des Graphits bedeckt ist, finden keine weiteren Reduktionen mehr statt, 3. die LIBs konnten nach der SEI-Bildung mehrfach reversibel zyklert werden und 4. die Zusammensetzung der SEI wird auf der Basis von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  vermutet. Des Weiteren wird postuliert, dass die Dicke der SEI ca. 4,5 nm dick ist. Dies ist gerade so dick, dass keine Elektronen mehr durch die Schicht zum Elektrolyt tunneln können, um eine weitere Zersetzung des Elektrolyten zu verhindern [89].



**Abbildung 4:** Die Reduktion von EC ab 1,2 V ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) an der Graphit-Oberfläche, welche zur Passivierungsschicht führt [46]. a-g) Reaktionsablauf von EC mit Li-Ionen und elektrischer Ladung zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Doch was genau ist der Grund, der für die SEI-Bildung verantwortlich ist? Im ersten Ladezyklus (Interkalation von Li-Ionen in den Graphit) der LIB, findet eine Reduktion von Bestandteilen des Elektrolyten an der Graphitoberfläche statt. Reduktion bedeutet, dass ein Elektronenaustausch zwischen dem Graphit und dem Elektrolyten stattfindet, welcher sich anschließend als SEI auf dem Graphit ablagert. Der Bestandteil, der reduziert wird, ist im oben genannten Elektrolyten das Lösungsmittel EC ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ ). Dieses bildet im Elektrolyten ein Solvat/Addukt mit  $\text{Li}^+$ . Kommt die Spannung beim ersten Zyklus auf unter 1,2 V ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), kommt es an der Graphitoberfläche zur Reduktion von EC und es bricht die C-C Bindung des EC-Rings auf und geht eine Verbindung zwischen einem der  $\text{CH}_2$  Enden und der Graphitoberfläche ein (Abbildung 4 a)  $\rightarrow$  b)) [60]. Eine mögliche Reaktionskette zeichnet sich durch einen weiteren Elektronentransfer aus, sodass auch die zweite  $\text{CH}_2$ -Endung an den Graphit gebunden wird (Abbildung 4 b)  $\rightarrow$  c)). Durch nucleophile Addition von EC und eine weitere Reaktion mit Li-Ionen bildet sich die Passivierungsschicht aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Abbildung 4 c)  $\rightarrow$  d)). Somit entsteht durch eine zweifache Reduktion von EC eine  $\text{CO}_3^{2-}$  Gruppe, die durch nucleophile Addition ein weiteres EC-Molekül binden kann [90]. Ist die Konzentration von EC gering, findet direkt eine Reaktion mit Li-Ionen statt (Abbildung 4 c)  $\rightarrow$  d)), sodass sich im Allgemeinen eine Li-reichere Passivierungsschicht ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ausbildet.

Eine weitere mögliche Reaktion nach dem ersten Elektronenübergang ist eine Disproportionierung. Hier gehen zwei offene EC-Ringe eine Bindung ein (Abbildung 4 b)  $\rightarrow$  e)), wobei hier die  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  Kette nun abgespalten wird und an der Graphitoberfläche polymerisiert (Abbildung 4 e)  $\rightarrow$  f)) oder als Ethylen-Gas entweicht. Durch die Aufnahme von insgesamt vier  $\text{Li}^+$ -Ionen bildet sich  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Dieses Molekül richtet sich so zum Graphit aus, dass die Li-Atome in Richtung der Graphit-Oberfläche zeigen [60,90]. In [87] wird erwähnt, dass die SEI-Bildung über den zweifachen Elektronenaustausch (Abbildung 4 b)  $\rightarrow$  c)) mehr gashaltige Produkte generiert, hauptsächlich aus Lithium-Carbonat besteht und weniger stabil ist. Hier wird angenommen, dass die in Abbildung 4 c) an den Graphit ge-

bundene Ethylen als Gas entweicht und es zu keiner weiteren nukleophilen Addition kommt. Die über Abbildung 4 b)  $\rightarrow$  e)  $\rightarrow$  g) ablaufende Reaktion hingegen erzeuge weniger gashaltige Produkte, da in [87] angenommen wird, dass der Ethylen-Rest als  $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$  an den Graphit gebunden wird. Die so erhaltene Passivierungsschicht in Abbildung 4 g) ist kompakter und stabiler als die Abbildung 4 d) [87]. Somit hat sich eine Passivierungsschicht auf der Graphitoberfläche gebildet. Diese Passivierungsschicht ist wichtig, damit kein weiterer Elektronenaustausch mehr zwischen Graphit und Elektrolyt mehr stattfinden kann, um eine weitere Reduktion zu verhindern und es zu keiner Co-Interkalation von Li-Ionen mit einer Solvathülle kommt. Analysen zeigen, dass auf Graphit  $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  die wichtigen Oberflächenbestandteile sind [60].  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  verhält sich stabil gegenüber dem Lösungsmittel, d.h. es wird kein weiteres Lösemittel mehr reduziert und das Molekül  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bleibt an der Graphit-Oberfläche haften und geht nicht erneut in Lösung über.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  kann auch über die Reduktion von  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  in Anwesenheit von  $\text{Li}^+$ , oder durch die Reaktion von  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  mit Spuren von Wasser zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ROH}$  und  $\text{CO}_2$  gebildet werden [91,92]. Das Lösungsmittel EC im Elektrolyten ist somit der Schlüssel für die reversible Lithiierung von Graphit. Mit PC hingegen, lässt sich dies nicht erreichen. Der einzige Unterschied zwischen diesen beiden Lösemitteln ist die zusätzliche Methyl-Gruppe bei PC. Diese Gruppe hat den besonderen Effekt, dass sie die Geschwindigkeit der Reduktion von PC so weit verlangsamt, dass keine ausreichend dicke Passivierungsschicht gebildet werden kann und es somit zur Co-Interkalation von Li mit PC kommt [91,92].

Durch die Bildung der SEI kommt es zu einigen Nach- und Vorteilen:

- (-) Ladungs- und Li-Ionen-Verlust lassen die Kapazität im ersten Zyklus deutlich abnehmen. Ein Vergleich mit der erhaltenen Oberfläche von den Graphit-Partikeln durch BET-Messungen zeigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Fläche und dem irreversiblen Ladungsverlust durch die SEI-Bildung besteht [49].
- (-) es kann zur unerwünschten Gasbildung (Kohlendioxid, Ethylen-Gas) kommen, was eine besondere Herausforderung an die Verpackung stellt.
- (-) die SEI ist ein zusätzlicher elektrischer und ionischer Widerstand, der bei der Interkalation überwunden werden muss. Die SEI-Schicht zeigt eine viel geringere ionische und elektronische Leitfähigkeit als die Graphit-Elektrode [77]. Im Allgemeinen hat eine kompakte und stabile SEI auch einen höheren elektrischen und ionischen Widerstand [93].
- (+) abstreifen des Solvats von dem Li-Ion, was eine Co-Interkalation verhindert.
- (+) keine weitere Reduktion des Elektrolyten, also kein weiterer Ladungsverlust. Denn die SEI ist elektrisch isolierend aber ionisch leitend, wobei der Diffusionsmechanismus von Li-Ionen über Defekte stattfindet, wie die Leerstellendiffusion [94]. Diese Leerstellen sind entweder durch die Schottky-Fehlordnung (Paare von Leerstellen, bei dem pro Paar jeweils eine Leerstelle im Anion- und eine im Kationenteilgitter vorhanden ist, d.h. die Ionen sind nicht vorhanden) oder Frenkel-Fehlordnung (Leerstelle entsteht durch die Diffusion des Ions auf einen Zwischengitterplatz, der normalerweise nicht besetzt ist, d.h. es entsteht hier ein Zwischengitteratom).

Es ist aber nicht nur die Zusammensetzung des Elektrolyten für die Struktur und Zusammensetzung der SEI verantwortlich, sondern auch die Beschaffenheit der Graphitoberfläche. So wurde z.B. an einem HOPG (engl.: Highly Oriented Pyrolytic Graphite) eine unterschiedliche Struktur an den parallel liegenden Graphit-Schichten, den Basalebene, im Vergleich zu den Kanten gemessen [95,96]. Hier wurde an den Kanten eine erhöhte Konzentration von anorganischen Verbindungen und an den Ba-

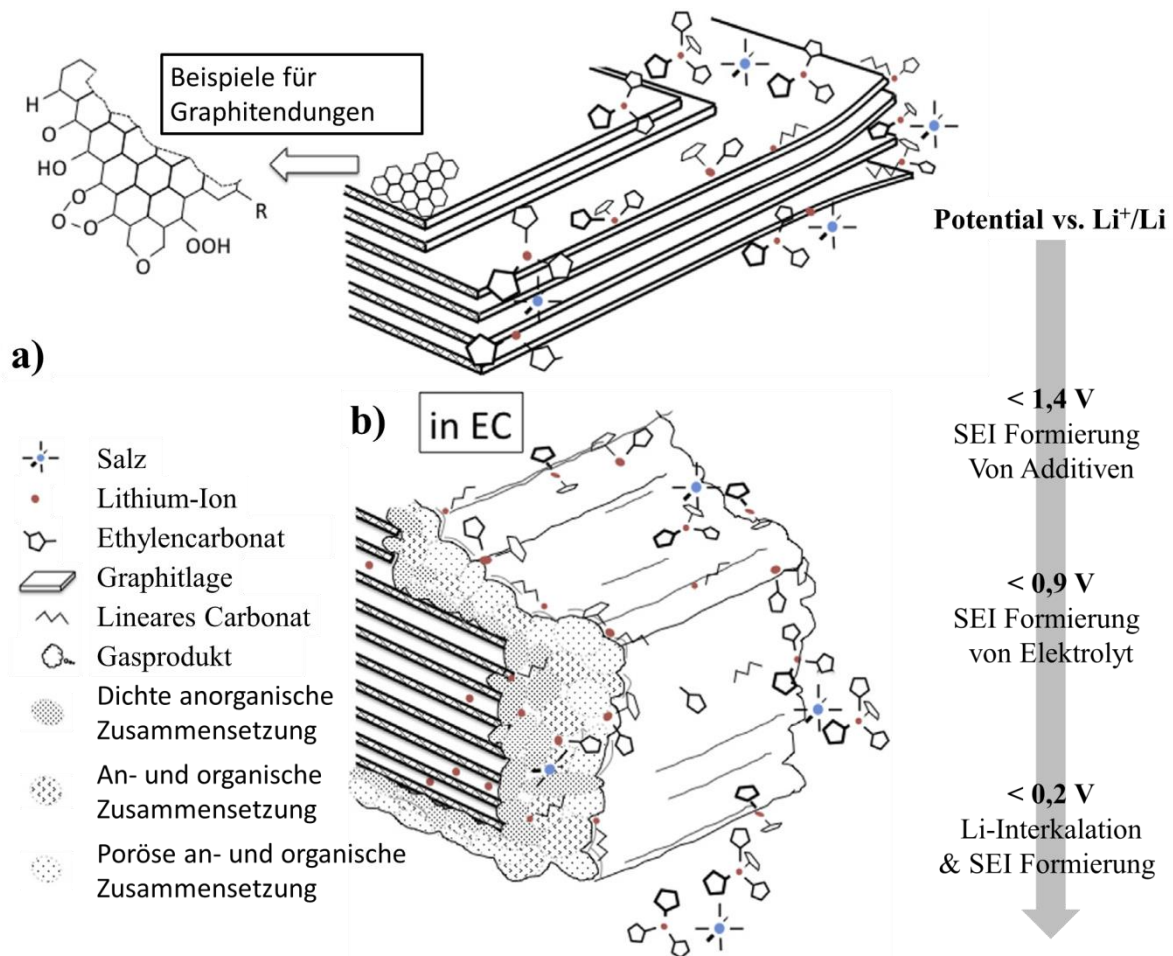
sal-Flächen eine erhöhte Konzentration von organischen Verbindungen gemessen. Allerdings wurde hierbei  $\text{LiAsF}_6$  als Leitsalz mit EC:DEC (1:2) verwendet [95].

Der elektrische Widerstand einer 10 nm dünnen SEI wurde auf 10-1000  $\Omega\text{cm}^2$  bestimmt, wobei der Anteil der Korngrenzen schon bis zu 100  $\Omega\text{cm}^2$  betragen kann [97]. Dabei wurde angenommen, dass sich die SEI durch mindestens vier R/C-Gliedern und abschließend mit einem Warburg-Impedanzelement beschreiben lässt. Die vier R/C-Glieder stehen für den Übergang Graphit/SEI, SEI/Elektrolyt, ionischer Widerstand und Kapazität der SEI, Widerstand und Kapazität der Korngrenzen. Das Warburg-Element gilt für sehr geringe Frequenzen, zeichnet sich durch einen linearen Verlauf im Impedanz-Spektrum aus und bezieht sich auf die potentialabhängige Diffusion von Li in Graphit [97].

Um die SEI zu stabilisieren, werden dem Elektrolyt neben EC auch noch andere Zusätze (< 2 Gew% bezogen auf den Elektrolyt) beigefügt, die im Allgemeinen folgendes bewirken sollen [87]: (1) Additive sollen vorzugsweise vor der elektrochemischen Reduktion der Elektrolytlösungsmittel reduziert werden und ein unlösliches festes Produkt bilden, um die katalytische Aktivität zu deaktivieren/reduzieren. (2) Die Gasbildung soll während der SEI-Bildung so gering wie möglich sein. (3) Die Stabilität der SEI soll aufgrund der Verpflanzung molekularer Reste von Additiven in die SEI erhöht werden. (4) Der irreversible Kapazitätsverlust während der SEI-Bildung soll reduziert werden. (5) Die SEI soll stabilisiert werden, sodass diese auch einer hohen Zyklen-Zahl und hohen Stromraten standhält. Dabei sollen die verwendeten Additive im Elektrolyten selbst aber stabil bleiben und keinen negativen Einfluss auf die positive Elektrode nehmen. Verbreitet eingesetzte Zusätze, die diese Vorteile mit sich bringen sind organische Verbindungen, welche mindestens eine C-C Doppelbindung besitzen [87], wie Vinyl-Derivate (z.B. Vinylencarbonat (VC)) oder Furan-Derivate (2-Cyano-Furan) [98]. Besonders effektiv ist hierbei die elektrochemisch induzierte Polymerisation, da hier lediglich ein Elektron im ersten Schritt benötigt wird. Als besonders effektiv hat sich VC in Verbindung mit dem Zusatz von einer organischen Verbindung, welche eine C-Dreifachbindung enthält (Propargyl Methanesulfonat (PMS)), erwiesen [99]. Hier wurde eine geringere Gasbildung ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) im ersten Ladezyklus gemessen, bei gleichzeitiger 2,5-facher höheren Entladekapazität, im Vergleich zu nur VC [99]. Messungen von einer SEI mit VC und PMS zeigen, dass diese nur 17 Å dick ist und einen deutlich geringeren Li- und Fluor-Gehalt (LiF) aufweist [99].

Bei der Verwendung von  $\text{LiPF}_6$  in EC/DMC (1:1) besteht die SEI im Allgemeinen zu mehr als der Hälfte aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und LiF [12,94]. Dabei ist mehr LiF in der Nähe von der Graphitoberfläche zu finden, als an der Seite, die zum Elektrolyt hingewandt ist [12,94,100]. Der Gesamtanteil von LiF und die Größe der LiF Kristalle in der SEI variiert von Studie zu Studie. Das LiF wird durch die Zersetzung des im Elektrolyten vorhandenen Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$  gebildet. Dabei hat oft die Temperatur einen Einfluß auf die Bildung von LiF denn das Salz  $\text{LiPF}_6$  ist bei höheren Temperaturen (>60 °C) instabil [12]. Auch kann sich LiF bei dem Kontakt von Lithium-Carbonat mit HF bilden [12]. Weiterhin ist die Konzentration von LiF abhängig von den Verunreinigungen im Elektrolyten (besonders Wasser begünstigt die Zersetzung des Elektrolyten zu LiF [100]) und der Reaktionen mit den organischen Lösungsmitteln, die in vielen flüssigen Elektrolyten verwendet werden [101,102]. Die zum Elektrolyten hingewandte Seite weist eine erhöhte Porosität auf und besteht zumeist aus organischen Bestandteilen [12] (Abbildung 5). Diese äußere organische Schicht kann weiteren Reduktionen unterzogen werden, so dass sich ihre Morphologie während eines Zyklus ändern kann [12]. Die an dem Graphit angrenzende innere Schicht besteht vermutlich hauptsächlich aus anorganischen Verbindungen, die die Anodenoberfläche schützen und eine weitere Reduktion des Elektrolyten verhindern [12]. Dieser anorganische Teil





**Abbildung 5: Entwicklung der SEI Bildung in Ethylencarbonat. a) Graphit vor der ersten Aufladung. b) die gebildete SEI nach der ersten Aufladung. Grafik aus [12].**

der SEI besteht zumeist aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiF}$  und ist deutlich stabiler, als der organische Teil der SEI. Diese beiden Teile der SEI sind aber nicht durch eine scharfe Kante getrennt, sondern bilden einen fließenden Übergang. Beispielsweise sind nach den Ergebnissen von Takenaka et al. nach einer hybriden Monte Carlo/ Molekular-dynamik-Reaktionssimulation reichlich anorganische Salze wie  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in der Nähe der Anodenoberfläche vorhanden und innerhalb des gesamten SEI-Films verteilt [103]. Dabei gibt es viele anorganische  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Verbindungen zu organischen Carbonaten, die so die SEI stabilisieren und auch mögliche Diffusionswege für Li-Ionen darstellen [103].

Hat sich die SEI im ersten Zyklus einmal voll ausgebildet, ist sie weiteren Änderungen während des Zellbetriebs unterlegen und es tritt die sogenannte SEI-Alterung ein [18]. Alterungseffekte, die während der Lagerung auftreten können (z. B. Selbstentladung, Impedanzanstieg), beeinträchtigen die Lebensdauer der Batterie, während die Zykluslebensdauer zusätzlich durch Alterungseffekte beeinflusst wird, die während des Gebrauchs auftreten können (z. B. mechanischer Abbau, Lithiummetallabscheidungen (Lithium-plating)) [104]. Während des Alterungsprozesses treten Änderungen an der SEI, aber auch am Aktivmaterial (Änderung der Zusammensetzung, Risse, Delamination zum Stromsammler, u.a.) auf. Es wird im Folgenden aber der Fokus auf die SEI gelegt, da diese hauptverantwortlich für die Alterung von Graphitanoden ist. Unglücklicherweise hat die SEI-Schicht nicht die Eigenschaften eines echten Festkörperelektrolyten für Lithium-Ionen, da die Übertragungszahl für nicht-solvatisierte Lithium-Ionen ungleich eins ist [18]. Andere geladene (Anionen, Elektronen, solvatisierte Kationen) und neutrale (Lösungsmittel, Verunreinigungen) Spezies scheinen immer noch

durch die SEI zu diffundieren, bzw. zu migrieren [18]. Darüber hinaus zeichnet sich der Transport von solvatisierten Lithium-Ionen und anderen Elektrolytkomponenten in späteren Zyklen ab, da nach längerem Zellbetrieb noch irreversible Ladungskapazitäten und Selbstentladungsreaktionen beobachtet werden können. Infolgedessen findet eine fortlaufende Korrosion von  $\text{Li}_x\text{C}_6$  ( $\rightarrow$  weiterer Kapazitätsverlust) und Elektrolytzersetzung ( $\rightarrow$  weiterer Elektrolytverlust und SEI-Bildung) über die gesamte Batterielebensdauer statt. Das hängt damit zusammen, dass Teile der SEI bei der Deinterkalation in den Elektrolyten in Lösung gehen. Dies alles geschieht jedoch in einem niedrigeren Ausmaß und mit niedrigerer Rate, als im ersten Zyklus. Über eine lange Zeit hinweg, wächst die SEI in die Poren der Elektrode und kann darüber hinaus auch die Poren des Separators durchdringen ( $\rightarrow$  Kurzschluss). Das Anwachsen der SEI hat einen Anstieg des Zellwiderstandes zur Folge. Dies wiederum kann zu einer Erhöhung der Betriebstemperatur und damit zu einer beschleunigten Zersetzung des Elektrolyten führen. Aus diesen Gründen ist man daran interessiert, dass die SEI, die während des ersten Zyklus gebildet wird die folgenden Anforderungen erfüllt [35]:

- (1) Elektronenübertragungszahl gleich Null (andernfalls würde ein Elektronentunneln auftreten und eine kontinuierliche Elektrolytzersetzung ermöglichen).
- (2) hohe Ionenleitfähigkeit, so dass Lithiumionen leicht interkalieren können.
- (3) einheitliche Morphologie und chemische Zusammensetzung, um eine homogene Stromverteilung zu garantieren.
- (4) gute Haftung an der kohlenstoffhaltigen Anodenoberfläche, da sonst durch ständiges Ablösen immer neuer Elektrolyt zersetzt wird.
- (5) gute mechanische Festigkeit und Flexibilität, so dass sie die Expansion und Kontraktion des Graphit während des reversiblen Interkalations- / Deinterkalationsprozesses standhält.
- (6) eine geringe Löslichkeit im Elektrolyten, so dass eine kontinuierliche Auflösung der SEI nicht stattfindet, was zu einer anhaltenden Zersetzung des Elektrolyten und schließlich zum Verbrauch des Lithiums aus der begrenzten Lithiumquelle, der Kathode führt.

Gleichzeitig soll aber der Kapazitätsverlust möglichst gering ausfallen. Da dies aber noch nicht zu vollster Zufriedenheit realisiert werden kann, ist man an dem Verhalten/ Aufbau der SEI über die Lebensdauer der Zelle sehr interessiert.

### 2.1.4 Binder und Leitruß

Im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien konzentriert sich die Forschung oft auf die elektrochemisch aktiven Komponenten in den positiven (Kathoden-) oder negativen (Anoden-) Elektroden. Bindemittel sind jedoch - ebenso wie leitfähige Additive - elektrochemisch inaktive Materialien, und ihr Prozentsatz soll daher so gering wie möglich gehalten werden. Das Bindemittel sorgt für eine Haftung der Partikel untereinander (Kohäsion) und die Haftung des Elektrodenmaterials am Stromsammler (Adhäsion). Ein kleiner Nachteil des Binders ist der zusätzliche elektrische Widerstand zwischen den Partikeln. Geht aber die Haftung verloren, besteht keine elektrische Verbindung mehr und Teile der Elektrode können nicht mehr aktiv genutzt werden. Dies hat einen deutlichen Kapazitätsverlust zur Folge, wenn die Kohäsion bei einzelnen Partikeln versagt, oder führt zu einem deutlichen Anstieg des inneren Zellwiderstandes, falls die Adhäsion in großen Bereichen versagt. Damit verringert sich gleichzeitig die Lebenszeit des Akkumulators. Um dies zu verhindern, wird in den Schlicker bei der Elektrodenfertigung ein Bindemittel hinzugegeben. Dieses ist jedoch elektrochemisch inaktiv, deswegen sollte sein Gewichtsanteil so gering wie möglich gehalten werden. Demzufolge sind Bindemittel entscheidende Zellkomponenten, die das elektrochemische Verhalten negativ signifikant beeinflussen können [105–110]. Etablierte Bindemittelsysteme in Lithium-Ionen-Batterien bestehen aus organischen Lösungsmittel-basierten sowie aus wässriger Verarbeitung. Weit verbreitet ist Polyvinylidenfluorid (PVDF). In konventionellen Elektroden wird oftmals PVDF mit einem Massenanteil zwischen 2–8 gew.% eingesetzt [58]. Da PVDF jedoch wasserunlöslich ist, muss ein Lösungsmittel (N-Methyl-2-pyrrolidon: NMP) hinzugegeben werden. Dieses Lösungsmittel verdunstet während des Trocknungsprozesses restlos. Aufgrund der Umwelt- und Kostenvorteile wird die wasserbasierte Bindemittelkombination aus SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk) und CMC (Carboxymethylcellulose) zunehmend angewendet [111]. Wichtig für die verwendeten Bindemittel ist, dass diese durchlässig für Lithium-Ionen sind. Eine Eins-zu-Eins-Abhängigkeit wurde für die Ionenleitfähigkeit in SBR Binder ermittelt. Und zwar je größer die Menge an gequollenem Lösungsmittel in dem SBR ist, desto höher ist die Ionenleitfähigkeit von Lithium [112]. Für PVDF Binder konnte leider keine gleichwertige Untersuchung in der Literatur gefunden werden. Die Verarbeitung von Batterieelektroden sollte auf eine homogene Bindemittelverteilung abzielen, um so weit wie möglich unbeabsichtigte Wirkungen auf die Zellleistung zu vermeiden.

Nach dem Trocknungsprozess bildet der Binder PVDF kleine haarähnliche Strukturen und legt sich als eine Art Film über und zwischen den Partikeln und sorgt dabei für deren Aneinanderhaften. Für die Verteilung des Binders spielt der Trocknungsprozess eine entscheidende Rolle. Bei bindemittelhaltigen teilchenförmigen Beschichtungen wird häufig das Phänomen der Bindemittelmigration beobachtet, d.h. erhöhte Bindemittelkonzentrationen an der Oberfläche der Beschichtung und eine entsprechende Verarmung in anderen Bereichen. Es hat sich gezeigt, dass ein extrem schneller Trocknungsprozess zu solch einer Bindermigration führen kann [113,114]. So wurde unter anderem durch diese Bindermigration eine geringere Adhäsion der Elektrode nachgewiesen [115,116]. Jaiser et al. untersuchte die Trocknungsbedingungen von Graphitanoden mit PVDF-Bindemittel und verknüpfte das Auftreten der Bindemittelmigration mit der elektrochemischen Leistung der Elektroden [117]. Die geringere Adhäsionsfestigkeit des Elektrodenfilms erhöht die Gefahr der Ablösung von der Stromsammlerfolie mit der Folge eines erhöhten internen Zellwiderstandes, begleitet von einer erheblichen Kapazitätsreduzierung und einer Verringerung der Batteriebensdauer. Darüber hinaus ist eine verminderte Adhäsion nicht der einzige potentielle Nachteil einer ungleichmäßigen Bindemittelverteilung. Weitere Einschränkungen können aus der Anreicherung des Bindemittels und Leitrußpartikel an der Oberfläche der Elektrode entstehen. Porenverstopfung, die durch Kalandrierung weiter

verstärkt wird, beeinträchtigt die Elektrolytpenetration in den Elektrodenfilm und baut eine Diffusionsbarriere für die Lithiumionen auf, wenn Bindemittel im Überschuss um die aktiven Materialpartikel vorhanden ist.

Ein weiterer Zusatz in Elektroden ist Leitruß. Dies sind kleine runde, aus amorphem Kohlenstoff bestehende, Nano-Partikel [118,119], die ebenso elektrochemisch inaktiv sind. Graphit ist von sich aus zwar schon sehr gut elektrisch leitend, die aktiven Partikel in der Elektrode sind jedoch sehr eckig, sodass die Kontaktfläche zwischen den einzelnen Partikeln oftmals sehr klein ausfällt. Während der Li-Interkalation/-Deinterkalation dehnen/schrumpfen die Partikel, was zu einem aufbrechen der kleinen Kontaktflächen führen kann. Aus diesen Gründen versucht man die Kontaktflächen zwischen den Partikeln mittels Leitruß zu erhöhen und etwas elastischer zu gestalten. Der Massenanteil von Leitruß in einer kommerziellen Graphitelektrode beträgt zwischen 1-5 gew.% [22]. Dies hängt davon ab, ob man eine Leistungsoptimierte LIB (mehr Ruß, da höhere Ströme fließen müssen) oder eine hohe Energiedichte LIB (weniger Ruß, da er inaktiv ist) herstellen möchte. Die kleinen Nano-Partikel sind bereits im Schlicker mit Hilfe des Bindemittels agglomeriert und lagern sich so meist in größerer Anzahl zwischen die Partikel und bilden so einen erhöhten elektrischen Kontakt.

Obwohl Änderungen der Haftfestigkeit als Indikator für das Auftreten von Bindemittelwanderung dienen können, wäre es viel hilfreicher, diese direkt zu bestimmen und zu untersuchen, wie die Binder-Verteilung durch unterschiedliche Verarbeitungsbedingungen beeinflusst wird. Für Lithium-Ionen-Batteriebeschichtungen wird jedoch nur begrenzte Anzahl an Arbeiten veröffentlicht [109,113,114]. Li et al. [109] bestimmt die Bindemittelverteilung einer 1500 µm dicken Elektrode durch Entfernen von Schichten, die dann durch thermogravimetrische Mittel analysiert wurden. Hagiwara et al. [113] untersuchte die Bindemittelverteilung in Elektrodenbeschichtungen durch Kombination von Gefrier-trocknung mit Ramanspektroskopie. Für diese Experimente wurden jedoch Modellformulierungen mit sehr hohen Konzentrationen an SBR-Bindemittel angewendet (30 Gew.%), was etwa 10-fach höher ist als das, was in praktischen Formulierungen verwendet wird. Lim et al. [114] untersuchte in-situ Batterieschlämme während des Trocknens mit der Fluoreszenzmikroskopie. Aber für ihre Echtzeit-Untersuchungen musste das konventionelle SBR-Latex-Bindemittel durch fluoreszierendes Polystyrol ersetzt und stark verdünnte Suspensionen verwendet werden.

Deswegen ist im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Untersuchungsansatz mit Hilfe von rasterelektronischen Untersuchungsmethoden zur Binder- (PVDF) und Leitrußverteilung in Graphitelektroden ausgearbeitet worden (Kapitel 4.5).

## 2.2 Rasterelektronenmikroskopie

In einem Rasterelektronenmikroskop (REM) werden auf eine bestimmte Energie beschleunigte Elektronen auf eine Probe fokussiert. Das ganze passiert in einem Vakuum ( $< 10^{-5}$  mbar). In dieser Arbeit wird ein REM MERLIN der Firma ZEISS verwendet. In diesem Fall werden die Elektronen von einer Feldemissionskathode aus ZnO und W emittiert (Schottkey-Emitter) und anschließend auf bis zu 30 kV beschleunigt. In der von ZEISS entwickelten GEMINI® II-Säule durchlaufen die Elektronen eine Magnet-Kondensor-Linse, eine Blende und weitere Magnetlinsen zur Fokussierung. Eine Besonderheit von GEMINI-Säulen ist, dass sie unterhalb des Polschuhs ein elektrisches Feld von 8 kV hat, welches die Elektronen auf die gewünschte Energie abbremst und eine bessere Fokussierung ermöglicht. Treffen diese Primärelektronen (PE) nun auf die zu untersuchende Probe kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den PE und den Atomen des Festkörpers. Dabei entsteht eine Vielzahl an Rückstreuelektronen (BSE: engl. „*backscattered electrons*“), Sekundärelektronen (SE,  $E \leq 50$  eV) und Röntgenstrahlung. Diese Elektronen und Strahlung können über verschiedene Detektoren aufgenommen und für die Charakterisierung der Probe genutzt werden.

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit benutzten Detektoren und die energiedispersive Röntgenspektroskopie etwas genauer beschrieben. Am Ende wird es eine kurze Diskussion über die Grenzen dieser Methode und die Herausforderung für die Abbildung der SEI geben.

### 2.2.1 Detektoren für Elektronen

In dem REM MERLIN stehen die folgenden Detektoren für angeregte Elektronen aus der Probe zur Verfügung:

- (1) SE Detektor
- (2) Winkelselektiver Rückstreuelektronen Detektor (ASB, engl.: „*angular selective backscattered electron detector*“)
- (3) in-lens Detektor
- (4) Energieselektiver Rückstreuelektronen Detektor (ESB, engl.: „*energy selective backscattered electron detector*“)

#### (1) SE Detektor

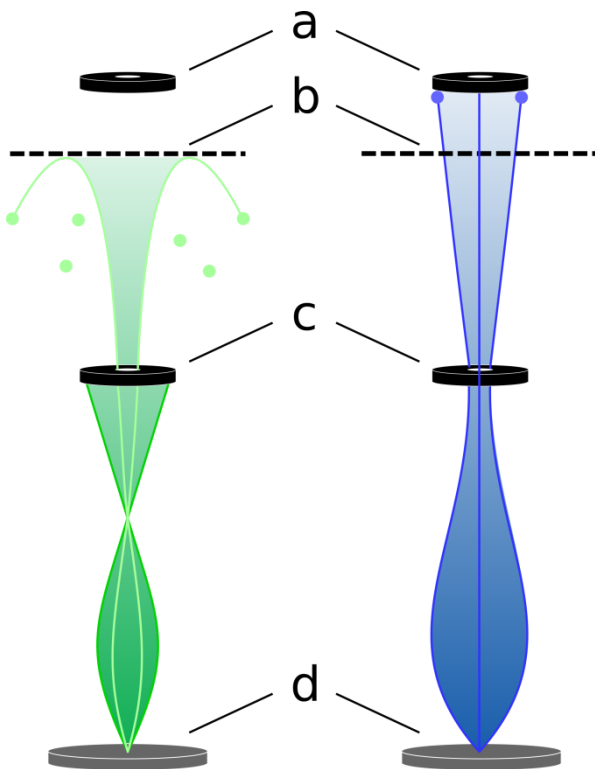
Dieser Detektor wird auch Everhart-Thornley Detektor genannt. Dies sind die Namen der beiden Erfinder. Er wird genutzt, um niederenergetische SE (bis 50 eV) von der Probe aufzusammeln. Dafür ist vor dem Photomultiplier ein Gitter angebracht, auf dem eine konstante Spannung von 300 V angelegt ist. Dadurch gelangen mehr SE zum Detektor, die von zum Detektor zugewandten Oberflächen stammen und weniger von Oberflächen, die vom Detektor weg zeigen. Somit lässt sich mit dem SE Detektor ein topographisch wirkendes Elektronenmikroskopiebild aufnehmen. Dieser Detektor ist also für raue Proben, wie Elektrodenmaterialien gut geeignet. Da die meisten SE nicht von dem Punkt stammen, auf den die PE treffen, wirken Hochaufgelöste Bilder oft unscharf.

#### (2) ASB Detektor

Dies ist ein ringförmiger Halbleiterdetektor aus vier Segmenten, der sich unterhalb des Polschuhs befindet. Der Elektronenstrahl trifft auf die Probe, indem er durch das Loch im Detektor strömt [120–122]. Dieser Detektor bildet nur Rückstreuelektronen ab, die die Probe in das Winkelsegment des Detektors verlassen. Dadurch hat er nur einen bestimmten Akzeptanzwinkel für die BSE, der mit dem Abstand der Probe zum Pohlschuh (WD, engl. „*working distance*“) beeinflusst werden kann. Da

die Anzahl der BSE hauptsächlich von der Kernladung abhängt, eignet er sich hervorragend um einen Materialkontrast der Probe aufzuzeigen. Geeignete Materialien für diesen Detektor sind z.B. glatte Schliffe von Legierungen zur Beobachtung intermetallischer Phasen [123], Halbleiter für den sogenannten "channelling contrast" [124] oder das Aufzeigen von  $\text{SiO}_2$ - und Au-Nanopartikeln in biologischen Zellen [125].

### **(3) in-lens Detektor**



**Abbildung 6:** Vereinfachte Darstellung der Flugbahnen von angeregten Elektronen aus (d) der Probe zum (c) in-lens Detektor und (a) ESB-Detektor für SE (grün) und BSE (blau) Elektronen. Die Elektronen mit geringer Energie (z. B. SE) können das auf dem Filtergitter (b) eingestellte Potenzial nicht passieren. Eigene Darstellung nach [126].

Das ist ein Detektor, der sich innerhalb der GEMINI II-Säule befindet (Abbildung 6). Dieser detektiert die Sekundärelektronen der Probe, die mit einer Energie von weniger als 50 eV direkt aus den obersten Nanometern der Probe stammen. Das elektrische Feld der GEMINI II-Säule zieht diese Elektronen an und die Anregungslinse leitet sie direkt zum ringförmigen in-lens Detektor. Dies ist die grüne Flugbahn in Abbildung 6. Zur vereinfachten Darstellung sind die Linsen, die SEM-Säule und deren Öffnung nicht eingezeichnet. Abhängig vom Oberflächenzustand der Probe erfasst der in-lens Detektor die Sekundärelektronen über einen breiten Winkelbereich hinweg [127]. Den in-lens Detektor erreichen aufgrund des elektrischen Feldes und der damit verbundenen Flugbahn nur Elektronen, die sehr nahe vom Fokuspunkt der PE stammen. Deswegen bildet dieser besonders gut die Oberflächenstruktur nach [127]. Weitere Informationen können in [121,122] nachgelesen werden.

### **(4) ESB-Detektor**

Wie oben bereits erwähnt wird typischerweise ein ASB Detektor verwendet, um ein Bild mit Materialkontrast zu erhalten. Jedoch kann dieser Detektor nicht verwendet werden, um zwischen leichten Elementen mit niedrigen Kernladungszahlen wie C, O, F oder P zu unterscheiden. In diesem Fall ist es möglich, mit dem ESB weitere

Informationen von der Probe zu bekommen. Da dieser Detektor nicht oft verwendet wird und noch relativ jung ist, wird dieser etwas genauer vorgestellt. Der erste Bericht über den ESB-Detektor stammt aus dem Jahr 2004 [128]. Der ESB-Detektor stellt einen zweiten in-lens Detektor mit einem vor ihm angeordneten Filter in Form eines Gitters dar, wie es in Abbildung 6 dargestellt ist. Die Filterspannung kann zwischen 0 und 1500 V eingestellt werden, um Elektronen mit geringer Energie zurückzuweisen [129]. Diese Anordnung befindet sich über dem in-lens Detektor [130]. SE (grün) und BSE (blau), die aus der Probe austreten, werden von dem elektrischen Feld in die SEM-Säule zurückbeschleunigt (vergl. Abbildung 6. Elektronen mit niedrigerer Energie, als am Filter-Gitter angelegt,

werden durch das Potenzial blockiert und können den Detektor nicht erreichen. Durch Zurückweisung von niederenergetischen Elektronen (z. B. der SEs) werden unterschiedliche Materialzusammensetzungen auf der Basis der Energie ihrer individuellen BSE durch die angelegte Filterspannung in den ESB Bildern unterscheidbar.

Normalerweise wird der ESB-Detektor verwendet, um die verlustarmen BSE zu detektieren, dem sogenannten low-loss-Modus. Das bedeutet, dass der ESB Filter nur wenige Volt niedriger ist als die Energie der PE ( $E_{PE}$ ) [131,132]. Die maximale Filterspannung (1,5 kV) ist signifikant niedriger als die primäre Elektronenenergie (10 keV oder höher), die im Allgemeinen für die konventionelle ASB Methode verwendet wird. Demzufolge darf im low-loss-Modus  $E_{PE}$  nicht viel größer sein als 1,5 kV. Als Folge der niedrigeren Energie stammen die Elektronen, die den ESB-Detektor erreichen, nur aus Regionen, die der Probenoberfläche sehr nahe sind. Dies verbessert nicht nur die Oberflächenempfindlichkeit, sondern auch die laterale Auflösung aufgrund eines viel kleineren Streuvolumens im Vergleich zum ASB Detektor.

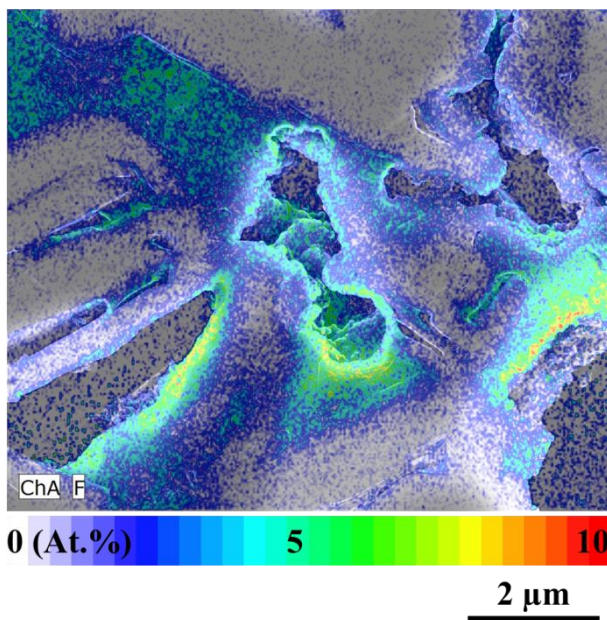
Ein weiterer Vorteil des ESB ist nicht nur die variable Gitterspannung, sondern auch der sogenannte Akzeptanzwinkel zwischen dem Primärelektronenstrahl und den rückgestreuten Elektronen, der im Vergleich zum ASB Detektor kleiner ist. Infolgedessen sind tiefere Bereiche (z. B. der Boden einer Pore) mit einem ESB aber nicht mit einem ASB-Detektor detektierbar, da die BSE nicht durch Porenwände blockiert werden. In der Praxis nimmt der Rückstreukoeffizient  $\eta$  (der Bruchteil der PE, die als BSE die Probe verlassen) mit der Atomzahl fast linear für niedrige Atomzahlen zu [133]. Dies macht es fast unmöglich, einen geeigneten Kontrast zwischen leichten Elementen mit dem ASB-Detektor zu erhalten. Im Gegensatz dazu ist es mit dem ESB-Detektor nicht nur möglich einen Kontrast zwischen leichten Elementen zu erhalten, sondern sogar von verschiedenen Phasen desselben Elements, z.B. Graphit, Diamant und amorpher Kohlenstoff [134]. Dieses Wissen kann verwendet werden, um z.B. Ruß in einer Graphitmatrix zu identifizieren und gleichzeitig fluorreiche Bereiche unter Verwendung des ESB Detektors zu detektieren (siehe Kapitel 4.5).

### 2.2.2 Energiedispersive Röntgenanalyse

Ein weiterer Halbleiterdetektor in der Analysechamber des REM ist der EDX Detektor (EDX, engl.: „*energy dispersive X-ray*“). In dieser Arbeit ist dies ein XFlash® 6|60 von BRUKER. Die Nummern bedeuten, dass es ein Detektor der 6. Generation mit einer Detektorfläche von 60 mm<sup>2</sup> ist. Er misst die aus der Probe austretende Röntgenstrahlung, während diese unter Elektronenbeschuss steht. Über die Zuordnung der charakteristischen Röntgenstrahlen können die Elementverteilung und über die Intensität die ungefähre Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. Dies gilt aber in der Nähe des Fokuspunktes, da die charakteristische Röntgenstrahlung erst ein bis zwei Mikrometer (Tiefe ist abhängig vom Material und  $E_{PE}$ ) unterhalb der Probenoberfläche im Festkörper erzeugt wird. Diese charakteristische Röntgenstrahlung entsteht in einem mehrstufigen Prozess. Zuerst muss durch die inelastische Wechselwirkung eines einfallenden PE, ein Elektron aus einem kernnahen Niveau (z.B. K-Schale) so stark angeregt werden, dass dieses auf einen freien Platz in der Nähe der Fermi-Grenze angehoben wird oder als ungebundenes Elektron den Festkörper verlässt. Dieser angeregte Zustand des Atoms ist sehr instabil, sodass die entstandene Elektronenlücke durch ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Atomorbital (z.B. L-Schale) wieder aufgefüllt wird. Die Energiedifferenz dieser beiden Niveaus wird in Form eines Röntgenquants abgegeben (in diesem Beispiel  $K_{\alpha}$ ). Diese Röntgenstrahlung ist charakteristisch für den Übergang und die Atomkernladungszahl. Damit zur Analyse

genügend Röntgenstrahlung zur Verfügung steht, sind für die Analyse ein hinreichend hoher Probenstrom ( $>2$  nA) und  $E_{PE}$  ( $>5$  keV) nötig. Ausführlichere Informationen können in [122,135] nachgelesen werden.

Mit der dazugehörigen Software Quantax® 400 (Version 1.9) von BRUKER können von Proben Punkt-, Linien- und Flächenmessungen (Mapping) durchgeführt werden. Für Flächenmessungen stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. 1. Mapping, 2. Hyper-Mapping. Der Unterschied zwischen diesen beiden wird nun kurz erklärt. Beim Mapping müssen die Elemente in der Probe vor dem Start der Messung bekannt und ausgewählt sein. Die Software erfasst nun für den jeweiligen Punkt in der Messung die charakteristische Röntgenstrahlung für die ausgewählten Elemente und summiert die Intensitäten in der jeweiligen Elementkarte zusammen. Dadurch entsteht für jedes zuvor selektierte Element eine uni gefärbte Karte. Je kräftiger die Farbe eines Punktes auf der Karte erscheint, desto höher ist die Intensität im Vergleich zu den anderen Punkten. Mit dieser Art von Mapping kann jedoch keine Elementquantifizierung berechnet werden. Der einzige Vorteil davon ist der geringe benötigte Speicherplatz.



**Abbildung 7:** Falschfarbende Karte (z.B. von Fluor) als Darstellungsmethode einer Elementverteilung von einem Hyper-Mapping.

Im Gegensatz hierzu steht das viel umfangreichere Hyper-Mapping, das je nach Kartengröße und Messdauer über 1 GB Speicherplatz pro Messung erfordert. Dafür hat es viele analytische Vorteile. Vor der Messung muss die Zusammensetzung der Probe nicht bekannt sein. Denn während der Messung wird in einer Datenbank für jeden Bildpunkt ein eigenes Spektrum gespeichert. Jedes Mal, wenn sich der Elektronenstrahl an einem Bildpunkt befindet, werden die neuen Impulse zu den für diesen Punkt vorhandenen dazu addiert. Das bedeutet, dass die Spektren kontinuierlich geschrieben werden. Gleichzeitig gibt es ein Summenspektrum, in dem alle Spektren aufsummiert sind. Aus diesem kann für die Auswertung der Fläche eine Elementauswahl getroffen werden. Außerdem kann es wie jedes andere Spektrum quantifiziert werden. Des Weiteren kann man daran eine Quantifizierungsvorlage für das gesamte Mapping erstellen. Diese wird dazu

genutzt, um die Fläche auszuwerten. Hierfür werden die Spektren von  $4 \times 4$  Bildpunkten zu einem Spektrum aufsummiert, da hierdurch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis besser wird. Dieses kleine Summenspektrum wird nun anhand der Vorlage ausgewertet und das quantifizierte Ergebnis in den jeweiligen Bildbereich gespeichert. Die Spektren werden bei diesem Prozess nicht überschrieben und können zu einem späteren Zeitpunkt auch mit einer anderen Vorlage ausgewertet werden. Wurde die ganze gemessene Fläche quantifiziert, kann für jedes Element eine sogenannte Falschfarbende Karte wie in Abbildung 7 erstellt werden. Aus dieser kann die lokale Konzentration direkt über eine Farblegende zugeordnet werden. Es stehen aber auch noch weitere Auswertemethoden für das Hyper-Mapping zur Verfügung. So können z.B. manuell mehrere Bildbereiche ausgewählt werden, zu

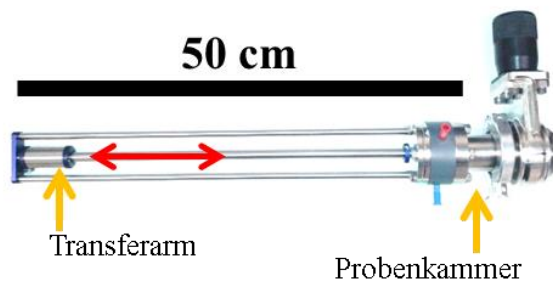


denen man genauer Informationen erhalten möchte. Zu jedem ausgewählten Bildbereich erhält man ein eigenes Summenspektrum, das nochmal unabhängig ausgewertet werden kann.

### 2.2.3 Grenzen der Methode und Herausforderungen zur Charakterisierung

In diesem Unterkapitel werden Grenzen der Rasterelektronenmikroskopie bezüglich der Charakterisierungsmöglichkeiten von Graphitelektroden aufgezeigt. Dabei wird die EDX Analyse-Methode separat diskutiert.

#### Transfer



**Abbildung 8:** Transfersystem für REM Proben.

Die erste Hürde, die überwunden werden muss, ist der Transport von sauerstoffempfindlichen Proben. Die Proben müssen unter Schutzgas (Argon) von der Glovebox in das REM gelangen. Dies trifft vor allem für die sehr empfindliche SEI zu. Dafür wurde am IAM-ESS ein Transfersystem von Michael Lang konstruiert, mit dem der sichere Transport von Proben aus der Glovebox in das REM möglich ist (Abbildung 8). Dazu wird das komplette Transfersystem in die Glovebox eingeschleust und die Proben auf den Transferhalter montiert (siehe dazu Abbildung 20c auf Seite 49). Auf dem Transporthalter können vier Proben von ca. 12 mm Durchmesser und einer maximalen Höhe von ca. 4 mm (+ REM Prebenteller) gleichzeitig transportiert werden. Nachdem die Proben in der Probenkammer eingeschlossen sind, kann das Transfersystem geschlossen und aus der Glovebox herausgeholt werden und wird dann an das REM angeflanscht. Bevor die Probe in die REM Analyse-kammer eingeschleust werden kann, wird die Probenkammer über ein separat angeschlossenes Pumpensystem (Membran- und Turbopumpe) auf mindestens  $10^{-4}$  mbar abgepumpt. Anschließend können nach dem Öffnen der Schleuse die Proben mit dem Transferarm in die Analyse-kammer transferiert werden. Das Transfersystem hat auch elektrische Anschlüsse, die in dieser Arbeit jedoch nicht benötigt werden.

#### Vakuum

Bevor es zur eigentlichen Analyse mit dem Elektronenstrahl kommt, können bereits durch das Vakuum erste Änderungen an der zu untersuchenden Probe erfolgt sein. Dies betrifft besonders leichte und flüchtige Elemente. Aber gerade diese machen einen entscheidenden Anteil der SEI aus. Da es aber für die benötigte Vergrößerung keine anderen abbildende Methode ohne Vakuum gibt, kann nicht überprüft werden, in wie fern das Vakuum das Aussehen und die Zusammensetzung der SEI verändert. Aus diesem Grund kann nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die durch ein REM abgebildete SEI auch der ursprünglichen SEI vor dem Vakuum entspricht.

#### Bildkontrast und Probenschädigung

Um eine Vorstellung über die Struktur der SEI zu bekommen, ist eine bildgebende Methode, wie die Rasterelektronenmikroskopie nützlich. Die SEI kann jedoch nicht einfach ohne weiteres mit dem REM abgebildet werden, da die aus den leichten Elementen aufgebaute SEI sehr schwachen Materialkontrast gegenüber dem Graphit zeigt. Außerdem wird aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe sehr viel Energie in die oberen Schichten übertragen. Dies kann zu einer Veränderung der

Struktur vor allem bei leichten Materialien führen. Die Bestrahlung generiert zudem sehr viele SE, die wiederum mit der Probe wechselwirken. Am Ende wird ein Teil der Energie auch in Wärme übergeben, was den Dampfdruck für leichte Materialien weiter erhöht und es zur Verflüchtigung der selbigen kommt. Wie hoch die lokale Temperaturzunahme ist, kann nicht bestimmt werden, da der Bereich sehr klein ist und es von der Wärmeleitfähigkeit der Materialzusammensetzung abhängt. Es ist eine Kombination aus Wärmeezunahme und SE-Schädigung sein, was zu elektronenstrahlinduzierte Veränderungen führt. Wie sich das konkret auf die SEI auswirkt wird in Kapitel 4.1 gezeigt.

### **Probenpräparation**

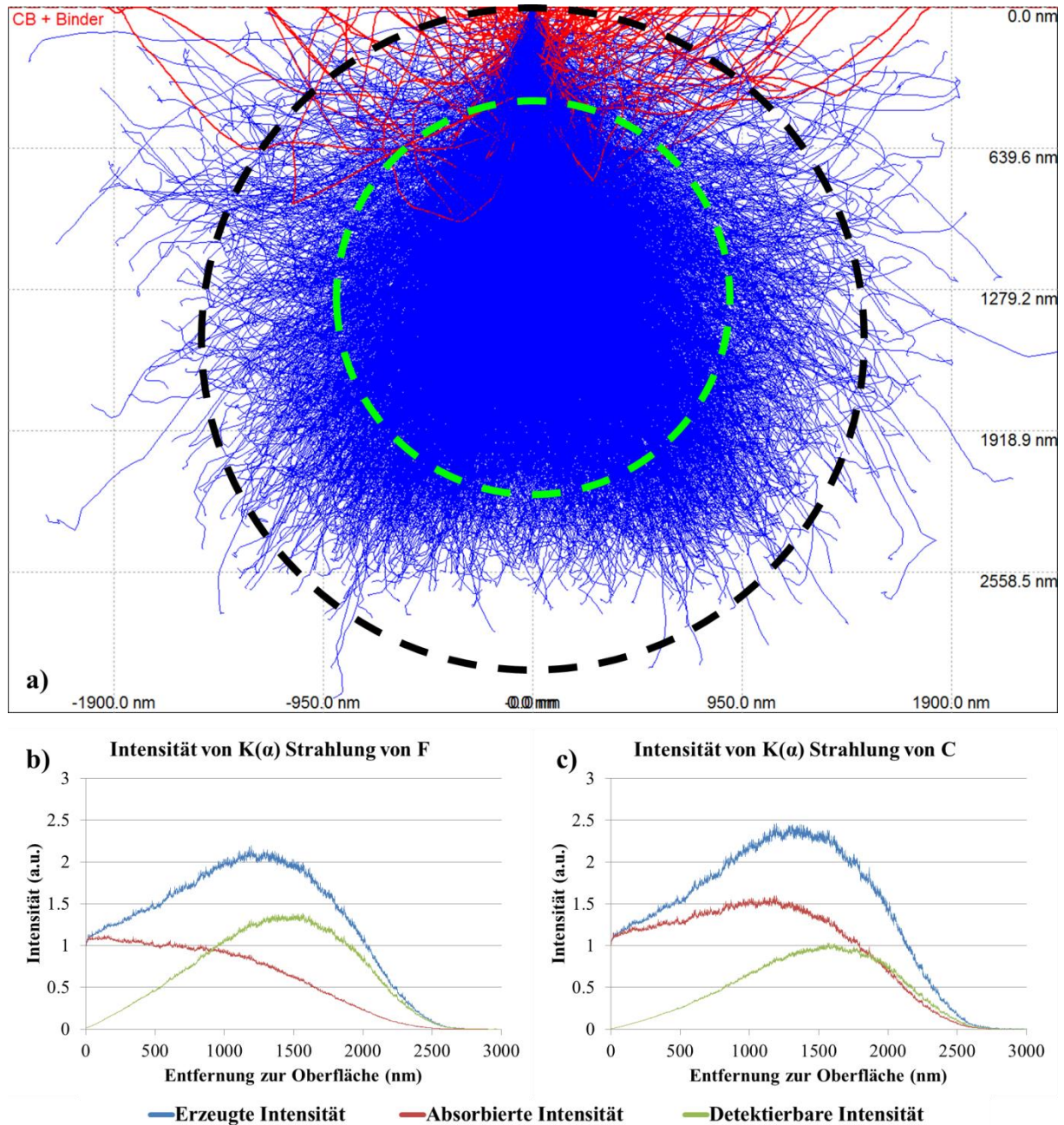
Eine weitere Einschränkung ist die Probenpräparation. Diese muss stets unter Schutzgas erfolgen, denn die sehr dünne (10-15 nm) SEI kann durch Kontakt mit der Umgebungsluft reagieren und so beschädigt/ zerstört werden. Das Hantieren mit der Probe muss ebenfalls stets sehr bedacht erfolgen, da bereits das Berühren mit der Pinzette oder das Ablegen der Probe mit der Elektrodenfläche nach unten eine Schädigung hervorruft. Da das Hantieren mit Pinzetten aber nicht ausbleibt, muss dies stets an der gleichen Stelle geschehen. Diese Stelle darf man dann während der Analyse nicht betrachten. Dadurch ist man in den Methoden zur Probenpräparation stark eingeschränkt.

### **Auflösung**

Eine weitere Grenze stellt die Vergrößerung im REM dar. Im Bezug auf die sehr dünne SEI ist eine maximale Vergrößerung von 50k-fach, bezogen auf das historisch bedingte Polaroid-Format 545 (11,4 x 8,9 cm), vergleichsweise gering. Für Strukturanalysen muss auf die Transmissionselektronenmikroskopie verwiesen werden. Dafür gestaltet sich die Probenpräparation aber nochmal komplizierter und wurde in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

**Energiedispersive Röntgenspektroskopie**

Die EDX Analyse ist eine weitverbreitete Technik der Elektronenmikroskopie um die Zusammensetzung der Probe zu bestimmen. Jedoch werden gerade im REM oftmals die lokale Ausdehnung des Elektronenstrahls und damit der Ort, wo die charakteristischen Röntgenstrahlen entstehen, vergessen. Denn nicht selten wird angenommen, dass die laterale Auflösung vergleichbar mit den REM Bildern ist. Dies ist jedoch ganz und gar nicht der Fall. Denn wie oben bereits erwähnt, entstehen die



**Abbildung 9:** Monte-Carlo-Simulation für das Anregungsvolumen eines Elektronenstrahls mit  $E_{EP} = 10 \text{ keV}$ . a) Elektronenbahnen der ersten 5000 Elektronen in einem Material aus Binder und Leitruß. Blaue Linien: Elektronen, die im Festkörper verbleiben. Rote Linien: BSE, die den Festkörper verlassen. Schwarzer Kreis: ungefähres Anregungsvolumen von ca. 3 µm Durchmesser. Grüner Kreis: ungefähres Volumen in dem die meiste detektierbare charakteristische Röntgenstrahlung entsteht. b) Fluor- und c) Kohlenstoff-Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung.

charakteristischen Röntgenstrahlen in einigen 100 nm bis zu 2  $\mu\text{m}$  unter der Oberfläche. Die Ausbreitung der Elektronen erfolgt dabei nicht geradlinig, sondern wird durch inelastische Stöße mit Elektronen und elastische Streuung an Atomkernen des Materials beeinflusst. Das Anregungsvolumen gleicht einem Tropfen/Birne, dessen Spitze am Fokuspunkt lokalisiert ist. Mit diesem Anregungsvolumen ist auch direkt die laterale Auflösung verbunden, die sich abhängig von der Materialdichte auch über 3  $\mu\text{m}$  erstrecken kann. Für die Untersuchung der SEI oder dünnen Binderschichten auf Graphitpartikel bedeutet dies, dass eine quantitative Analyse mit EDX sehr ungenau erfolgt.

Zur besseren Vorstellung ist ein solcher Anregungsbereich mit einer Monte-Carlo-Simulation (Programm: Casino v.2.4.8.1) für eine theoretische Mischung von Binder (PVDF) und amorphen Leitruß (CB, engl. „*carbon black*“) in Abbildung 9a) dargestellt. Das Anregungsvolumen hat für dieses Material ein Durchmesser von ca. 3  $\mu\text{m}$ . Mit der Annahme, dass sich die Elektronen in alle drei Raumrichtungen gleichermaßen ausbreiten kann man das gesamte Anregungsvolumen mit der Volume einer Kugel abschätzen. Somit kommt man auf eine Größe von ca. 14  $\mu\text{m}^3$ . Für das Volumen der charakteristischen Röntgenstrahlung (grüner Kreis in Abbildung 9a) gilt bei einem Durchmesser von ca. 900 nm ein Volumen von 3  $\mu\text{m}^3$ . In Abbildung 9b) und c) ist die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung aus der gleichen Simulation über dem Abstand zur Oberfläche dargestellt. Es zeigt sich, dass diese zum großen Teil aus einer Tiefe zwischen 500 nm und 2500 nm stammt. Die dargestellte Intensität verteilt sich jedoch gleichmäßig in alle Raumrichtungen, sodass nur ein Bruchteil in das Detektorfenster einfällt. Das bedeutet, dass eine EDX Analyse der SEI, bzw. von dünnen LiF-Schichten oder kleinen LiF-Kristallen nicht möglich ist.

Außerdem muss beachtet werden, dass die Auswertungsalgorithmen der Software von EDX Messsystemen in der Regel für glatte Probenoberflächen optimiert sind. Dies ist jedoch bei den meisten untersuchten Elektroden nicht der Fall. Diese bestehen aus einer sehr porösen Matrix von ca. 10  $\mu\text{m}$  großen Graphitpartikeln (vergl.  $D_{50}$  Tabelle 2 Seite 44). Bei einem großflächigen Mapping hat dies zur Folge, dass in Poren erzeugte Röntgenstrahlung durch Material, welches zwischen Ursprung und EDX Detektor liegt, absorbiert wird. Dadurch entstehen Bereiche, in denen ein Abfall der Intensität beobachtet wird, sog. „Schatten“. Zudem ist ein anderes Anregungsvolumen an Kanten zu erwarten. Vor allem kommt es bei dem Anregungsvolumen auf den Winkel der Kante zum einfallenden Elektronenstrahl und Detektor an. Verläuft diese Kante über eine größere Fläche parallel zum Elektronenstrahl und senkrecht zum Detektor, kann im Allgemeinen mehr Röntgenstrahlung entstehen und detektiert werden. Sind zugleich die oberen 50 - 300 nm aus einem anderen Material, als der Hauptbestandteil der Matrix, so kann hier ein anderes Verhältnis von Oberfläche zum Hauptbestandteil gemessen werden. Dies wirkt sich alles auf die Quantifizierung aus und erschwert die Interpretation von Falschfarbenkarten.

Weiterhin ist es für die Untersuchung von Batteriematerialien im Allgemeinen von großem Nachteil, dass ein Nachweis von Lithium mit der EDX Methode im REM nicht möglich ist. Ein Elementnachweis ist nur bis Bor möglich und bei Bor auch nur mit Einschränkungen. Der Grund hierfür ist das aus 8  $\mu\text{m}$  dünnen Beryllium-Glas bestehende Fenster des EDX-Detektors, welches den mit Li dotierten Si-Detektor vor dem Vakuum der Probenkammer abschirmt. Dadurch können Röntgenstrahlen, deren Energie kleiner als 150 eV ist, nicht nachgewiesen werden [122,136].

## 2.3 Methodik Osmiumtetroxid Kontrastierung

Um die SEI zu charakterisieren, helfen neben den elektrochemischen in-situ Untersuchungsmethoden (z.B. Potentiostatische und galvanostatische intermittierende Titrationstechniken, Impedanzmessungen) auch ex-situ Methoden (z.B. Elektronenmikroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Röntgenbeugung, Raman). Im Speziellen erhofft man sich genauere Informationen über den Aufbau und die Struktur der SEI mit Hilfe der Elektronenmikroskopie zu bekommen. Vorangegangene Experimente haben jedoch gezeigt, dass die SEI dem Elektronenstrahl nicht standhält und sich nicht nur die Strukturen verändern, sondern sich ganze Teile der SEI auflösen. Eine Stabilisierung der SEI für Elektronenmikroskopieaufnahmen konnten Zier et al. mithilfe der Osmiumtetroxid ( $\text{OsO}_4$ ) Behandlung zeigen [16].  $\text{OsO}_4$  wird in der Elektronenmikroskopie oft als Kontrastmittel genutzt, um in biologischen Zellen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbindungen für TEM-Aufnahmen zu kontrastieren [135,137]. Desweiteren können biologische Zellen auch fixiert werden, indem man sie für 30–60 min Osmiumdämpfen aussetzt [135]. Dabei reagiert Osmiumtetroxid mit ungesättigten Fettsäuren und Amino- und Thiol-Gruppen anderer Zellkomponenten [135]. Dadurch stabilisiert es Lipide und Zellmembranen. Außerdem reagiert es mit Phosphatidylethanolamine [138]. Der Reaktionsmechanismus von  $\text{OsO}_4$  zur Fixierung und Kontrastierung von Membranen für die Elektronenmikroskopie ist gut verstanden [139]: Die anfängliche Reaktionsstelle ist die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ( $\text{C}=\text{C}$ ) von ungesättigten Lipiden, um Os (VI) -Derivate zu bilden. Nachfolgende Hydrolyse bewirkt weitere Reduktionsausbeutekomplexe von Os (IV) und Os (III). Eine Mischung dieser drei Zustände liegt bei Membranproben während der mikroskopischen Beobachtung vor. Os (VI) und Os (IV) können als Osmatester bzw. Osmiumdioxid vorliegen [139]. Es wird vermutet, dass Os (III) als Oxo- oder Aminokomplex vorliegen könnte [139].

Besondere Eigenschaft des leicht gelblich-glasigen Festkörpers  $\text{OsO}_4$  ist, dass es bei Raumtemperatur einen sehr hohen Dampfdruck hat und sublimiert. Damit sind 3D-Kontrastierungen möglich. Es ist zudem fett- und wasserlöslich und bildet schwarze Reaktionsprodukte durch Anlagerung an  $\text{C}=\text{C}$  Bindungen [135]. Weiterhin greift es als starke Lewis-Säure auch Carboxylgruppen, Alkohole, Amine, Ester und Ether an. Wie oben bereits erwähnt reagiert es mit metallischen Lithium- und Lithium-Verbindungen auf Graphit, insbesondere mit Dendriten und Lithiumabscheidungen [16]. Dies ist im Hinblick auf SEI Untersuchungen eine wichtige Grundlage. Es dringt recht langsam in Gewebe ein. 1% Osmiumtetroxid-Lösung braucht ca. 4 Stunden für 1 mm Eindringtiefe [140].

Große Nachteile von Osmiumtetroxid sind, dass es äußerst giftig und ätzend (GHS-Symbole: 05 und 06) ist. Gleichzeitig ist es kaum zu riechen, da es einen ozonähnlichen, nur leicht stechenden Geruch hat [141]. Über den Geschmack ist nichts bekannt. Aus diesem Grund ist äußerste Vorsicht bei dem Umgang von  $\text{OsO}_4$  geboten. Es sollte niemals eine  $\text{OsO}_4$ -Quelle offen in einem Raum gelagert werden. Jegliche Handhabung und Kontrastierung sollte unter besonderer Berücksichtigung der Sicherheitsrichtlinien erfolgen. Ein Augenschutz ist zwingend erforderlich, da Osmiumtetroxid bei Augenkontakt schwerwiegende Veränderungen der Hornhaut hervorruft [141].

Durch die Kontrastierung von zyklisierten Graphitelektroden wird eine deutliche Stabilisierung und Kontrastierung der SEI für REM Untersuchungen erwartet.

## 2.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

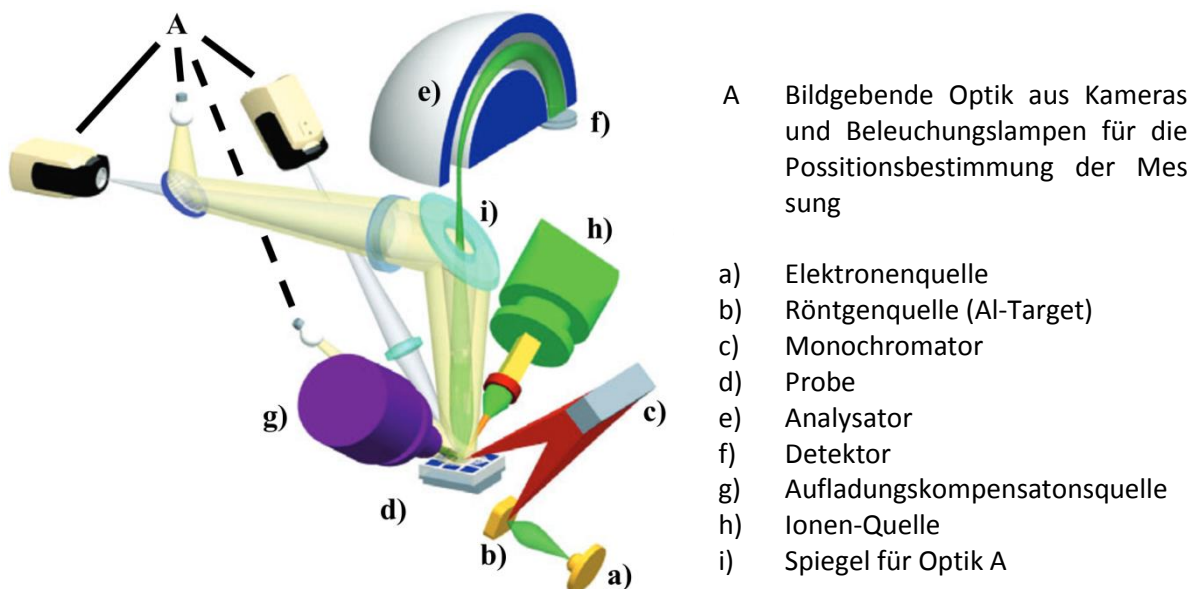
Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, engl.: „*X-ray photoelectron spectroscopy*“) ist eine oberflächensensitive Analysemethode und beruht auf dem photoelektrischen Effekt (Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Teilchen), welcher erstmals von Hertz und Hallwachs dokumentiert wurde [142,143]. Mit XPS sind alle Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium nachweisbar. In ihren beiden Arbeiten konnten sie zeigen, dass die Anzahl der emittierten Elektronen aus metallischen Materialien abhängig von der Intensität und Energie des eingestrahlten Lichtes ist. Albert Einstein hat diesen Effekt, beruhend auf Lichtteilchen, zum ersten Mal im Jahre 1905 mathematisch erklärt. Er bezog sich dabei auf die Strahlungstheorie von Max Planck ( $E = h \cdot \nu$ ) aus dem Jahre 1900, wonach die elektromagnetische Strahlung von einem schwarzen Körper in diskrete Quanten unterteilt sei. Einstein postulierte, dass auch das Licht aus einem Strom von Teilchen besteht, den Photonen und ordnet den Photonen ebenfalls quantisierte Energiebeträge zu ( $E_{\text{photon}} = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ ). Er erklärte, dass die Energie der Elektronen gleich der Energie der einfallenden Photonen minus der Bindungsenergie ( $E_B$ ) der emittierten Elektronen ist (beide bezogen auf das Vakuum-Niveau):

$$E_{kin}^V = h \cdot \nu - E_B^V \quad \text{Gl. (1)}$$

Für diese Arbeit wurde Einstein im Jahre 1922 mit dem Physik-Nobelpreis von 1921 ausgezeichnet.

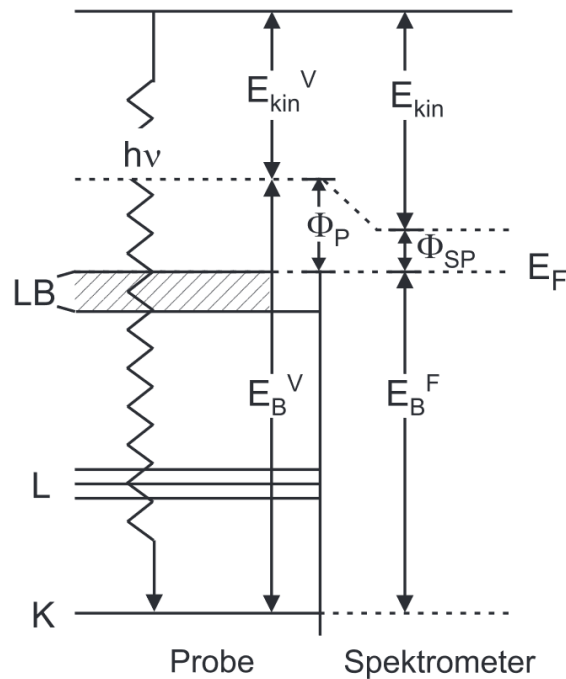
In dem Unterkapitel 2.4.1 wird die Funktionsweise und wichtige Bauelemente eines XPS Spektrometers beschrieben sowie auf die Interpretation der Spektren und Notation von Signalen eingegangen. In 2.4.2 werden die Grenzen der Methode im Hinblick auf die für diese Arbeit relevanten Untersuchungen angesprochen.

### 2.4.1 Funktionsweise und Spektren- Notation



**Abbildung 10: Abauschema eines modernen XPS Systems [144].**

Im Falle von XPS Messungen in kommerziellen Geräten (vergl. Abbildung 10) wird meistens die charakteristische Röntgenstrahlung  $Al K_{\alpha}$  (1486,6 eV) benutzt. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung werden aus einem Filament Elektronen emittiert (Abbildung 10a), die dann auf eine Aluminiumanode beschleunigt werden (Abbildung 10b). Dies führt, zu der Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung. Um keine Emissionsverluste zu erleiden und vor allem eine Beschädigung der Aluminiuma-



**Abbildung 11: Energetik des Photoemissionsprozesses für eine leitende Probe.** LB: Leitungsband, K,L: K-, L-Schale,  $E_F$  = Fermi-Niveau,  $E_B^V$ : Bindungsenergie bezogen auf das Vakuum,  $E_{kin}^V$ : kinetische Energie bezogen auf das Vakuum,  $\phi_P$ : Austrittsarbeit der Probe,  $\phi_{SP}$ : Austrittsarbeit des Spektrometers,  $E_B^F$ : Bindungsenergie bezogen auf das Fermi-Energieniveau,  $E_F$ : Fermi-Energieniveau [145].

node durch Erhitzen zu vermeiden, wird die Anode über einen Wasserkreislauf gekühlt. Die somit erzeugte polychromatische Röntgenstrahlung wird nachträglich durch einen Quarzkristall monochromatisiert (Abbildung 10c) und auf die zu untersuchende Probe gerichtet (Abbildung 10d). Eine Ortsauflösung von 3  $\mu\text{m}$  kann heutzutage erreicht werden. In dem zur Verfügung stehenden Spektrometern (s. Kapitel 3.4 und Seite 214) kann eine Fokussierung auf einen Bereich von 30  $\mu\text{m}$  bis 400  $\mu\text{m}$  realisiert werden. Dabei tritt der photoelektrische Effekt zwischen der Röntgenstrahlung und den Elektronen der Probe auf (Abbildung 11). Die Energie des Photons wird auf das Elektron übertragen, welches anschließend die Probe verlassen kann. Wenn Probe und Spektrometer in gutem elektrischen Kontakt stehen, gleichen sich die zugehörigen Fermi-Niveaus an und es wird eine Kontaktspannung induziert. Diese Spannung hat den Wert  $(\phi_P - \phi_{SP})$ , dabei stehen  $\phi_P$  für die Austrittsarbeit der Probe und  $\phi_{SP}$  für die Austrittsarbeit des Spektrometers. Die Austrittsarbeit des Spektrometers lässt sich experimentell bestimmen. Folglich ändert sich die kinetische Energie der Elektronen bei Eintritt in den Analysator zu:

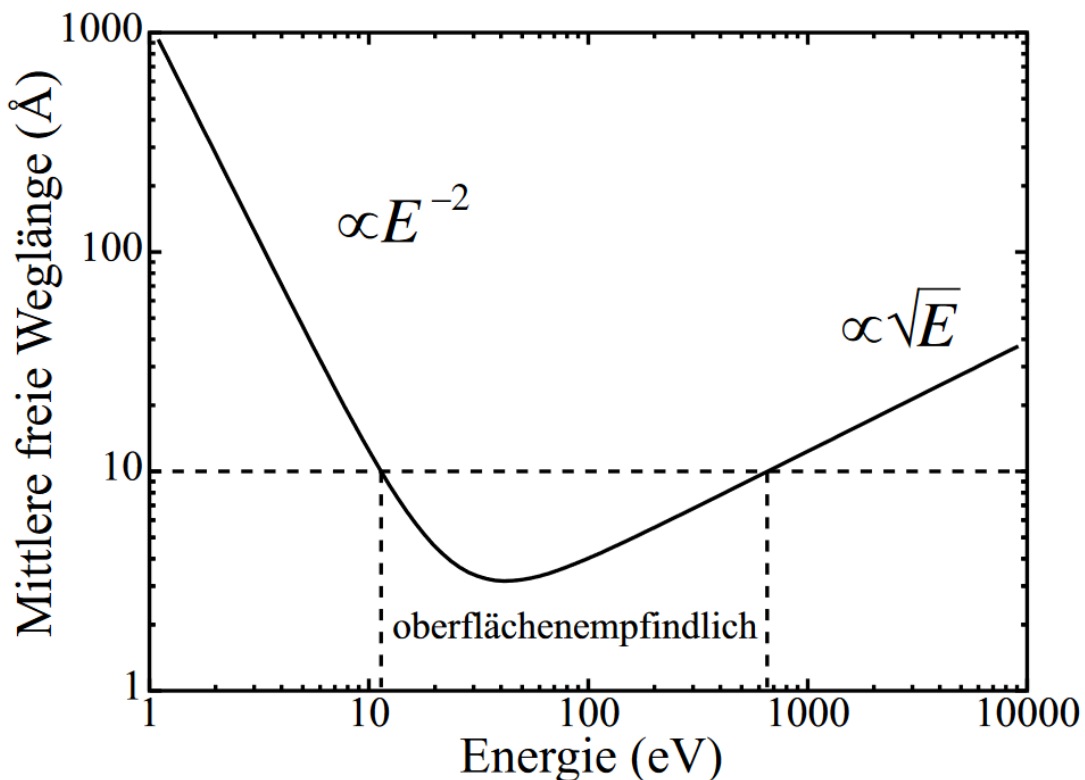
$$E_{kin} = E_{kin}^V + (\phi_P - \phi_{SP}) \quad \text{Gl. (2)}$$

Dabei ist  $E_{kin}$  die tatsächlich gemessene kinetische Energie des Elektrons. Damit ändert sich Gl. (1) zu:

$$E_{kin} = h \cdot \nu - E_B^V + (\phi_P - \phi_{SP}) = h \cdot \nu - E_B^F - \phi_{SP} \quad \text{Gl. (3)}$$

Nun ist die Bindungsenergie auf das Fermi-Niveau bezogen [145,146]. Der Betrag der Bindungsenergie setzt sich wiederum additiv aus verschiedenen Beiträgen zusammen:

$$E_B = E_B^{el} + \Delta E_{chem} + \Delta E_r^{int} + \Delta E_r^{ext} (+\Delta E_{Mad}) \quad \text{Gl. (4)}$$



**Abbildung 12:** „Universelle Kurve“ für die inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern, als Funktion der Energie oberhalb der Fermienergie.[146,147].

$E_B^{el}$ : Bindungsenergie des Elektrons,  $\Delta E_{chem}$ : chemische Verschiebung,  $\Delta E_r^{int}$ : interne Relaxationseffekte,  $\Delta E_r^{ext}$ : externe Relaxationseffekte und  $\Delta E_{Mad}$ : Madelungterm für elektrostatische Effekte.

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. Die chemische Verschiebung, die einige eV erreichen kann, ist die Grundlage für die sehr nützliche Eigenschaft unterschiedliche Bindungen eines Elements aufzuzeigen. Sie erfasst die effektive Ladungsverteilung des charakterisierten Elements abhängig vom entsprechenden Bindungszustand. 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. Solche Prozesse sind die Erzeugung von Auger-Elektronen und Röntgen-Photoemission. 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.

Eine viel entscheidendere Tatsache ist der Ort, aus dem die Photoelektronen stammen, die gemessen werden können. Hierfür ist die mittlere freie Weglänge eines Elektrons in einem Festkörper entscheidend. Die mittlere freie Weglänge beschreibt die durchschnittliche Weglänge eines Elektrons zwischen



zwei inelastischen Stößen. Diese ist von der Energie des Teilchens, aber auch von der materialdichte abhängig. Abbildung 12 zeigt die mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit der Energie der Photoelektronen. Im einstelligen eV-Bereich wird die Kurve im Wesentlichen durch die Anregung von Elektron-Loch-Paaren geprägt. Da die inelastische Streuwahrscheinlichkeit für diesen Energieverlust proportional zum Produkt aus dem zur Verfügung stehenden Energiebereich von besetzten und unbesetzten Zuständen ist, nimmt die Kurve zunächst  $\propto E^{-2}$  ab [146]. Wird mit zunehmender Energie auch die Anregung von Plasmonen, bzw. Ionisation von Rumpfelektronen möglich, so verringern diese Prozesse die freie Weglänge der Elektronen und die freie Weglänge ist  $\propto \sqrt{E}$  [146]. Da die Energie maximal die Energie der Al-K $_{\alpha}$ -Strahlung erreichen kann, ist der Ursprung der Photoelektronen auf ca. 10 nm begrenzt. Durch inelastische Streuprozesse erzeugen die aus tieferliegenden Photoelektronen eine Vielzahl an Sekundärelektronen.

Es ist notwendig diese Spektroskopie unter Ultrahochvakuum ( $10^{-8}$  mbar oder besser) durchzuführen, um störende inelastische Streuung der Photoelektronen mit Gasteilchen und die Belegung der Probenoberfläche mit unerwünschten Adsorbatschichten zu minimieren. Die Photoelektronen werden hinsichtlich ihrer kinetischen Energie spektroskopiert, um elementspezifische Informationen zu erhalten. Dazu werden die Photoelektronen in einen konzentrischen und hemisphärischen Analysator geleitet, dem Energieanalysator (vergl. Abbildung 10e). Die Transferlinse vor dem Analysator fokussiert die Photoelektronen mit einem definierten Akzeptanzwinkel auf den Eintrittsspalt des Analysators. Dieser ist aus zwei Halbkugeln aufgebaut, die ein elektrisches Feld erzeugen, durch das sich die Photoelektronen bewegen müssen. Die elektrische Feldstärke definiert den Energiebereich für die kinetische Energie, die Photoelektronen besitzen müssen, damit sie den Detektor (Abbildung 10f) am Ende des Analysators erreichen und über einen Sekundärelektronenvervielfacher eine messbare Signalstärke erzeugen können. Über eine schrittweise Veränderung der angelegten Potentiale können somit Photoelektronen eines definierten Energiebereichs nacheinander detektiertgescannt werden. Ein wichtiger Parameter ist dabei die Durchlassenergie 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 muß für hochauflösende Spektren eine Durchlassenergie ausgewählt werden, die hochaufgelöste Spektren mit ausreichender Intensität liefern. Werte zwischen 10-50 eV werden dafür gewählt.

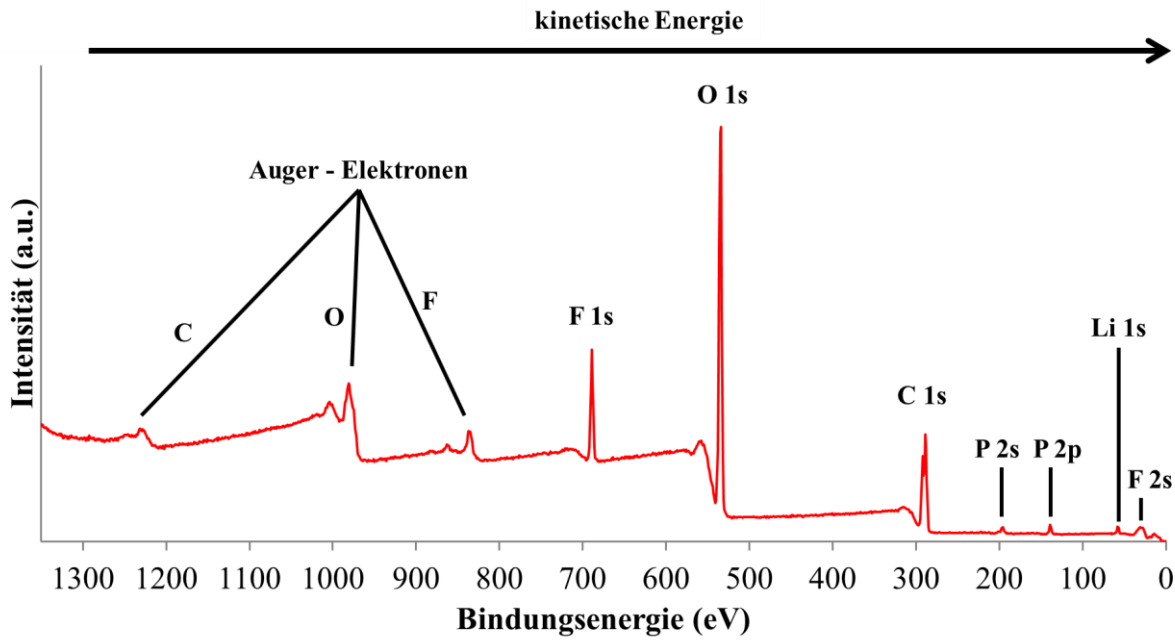


Abbildung 13: Übersichtsspektrum von der Oberfläche einer zyklisierten Graphitelektrode mit der Beschriftung der Signale.

In Abbildung 13 ist die Intensität eines Übersichtsspektrums einer zyklisierten Graphitelektrode gegenüber der Bindungsenergie abgebildet. Die Durchlassenergie für Übersichtsspektren beträgt 200 eV. Dabei wird das Signal auf der x-Achse stets von höheren Bindungsenergien zu niedrigeren dargestellt. Das bedeutet, dass die kinetische Energie der Photoelektronen von links nach rechts zunimmt. Mit zunehmender Bindungsenergie ist die Energie des Photoelektrons geringer. Dadurch steigen die inelastischen Energieverlustprozesse innerhalb der Probe sowie Streuprozesse im Analytator. Die Signale der Photoelektronen sind als scharfe Signale deutlich zu erkennen. Bei höheren Bindungsenergien erscheinen die Auger-Elektronen für F, O und C. Die Photoelektronenlinien von s-Orbitalen sind Singulett-Signale. Anders ist das bei Orbitalen mit einem Bahndrehimpuls ungleich Null. Hier findet eine Aufspaltung der Photoelektronenlinie in ein Dublett-Peak statt. Die Ursache liegt in der Spin-Bahn-Kopplung des Elektronenspins  $s$  mit dem Bahndrehimpuls  $\ell$  zum Gesamtbahndrehimpuls  $j$  [148].

$$|\ell - s| \leq j \leq \ell + s \quad \text{Gl. (5)}$$

Mit dem Elektronenspinmoment ( $s = \pm 1/2$ ) gibt es für den Gesamtbahndrehimpuls  $j$  folglich zwei unterschiedliche Zustände, wenn  $\ell \neq 0$ :

$$j = \ell - 1/2 \quad j = \ell + 1/2 \quad \text{Gl. (6)}$$

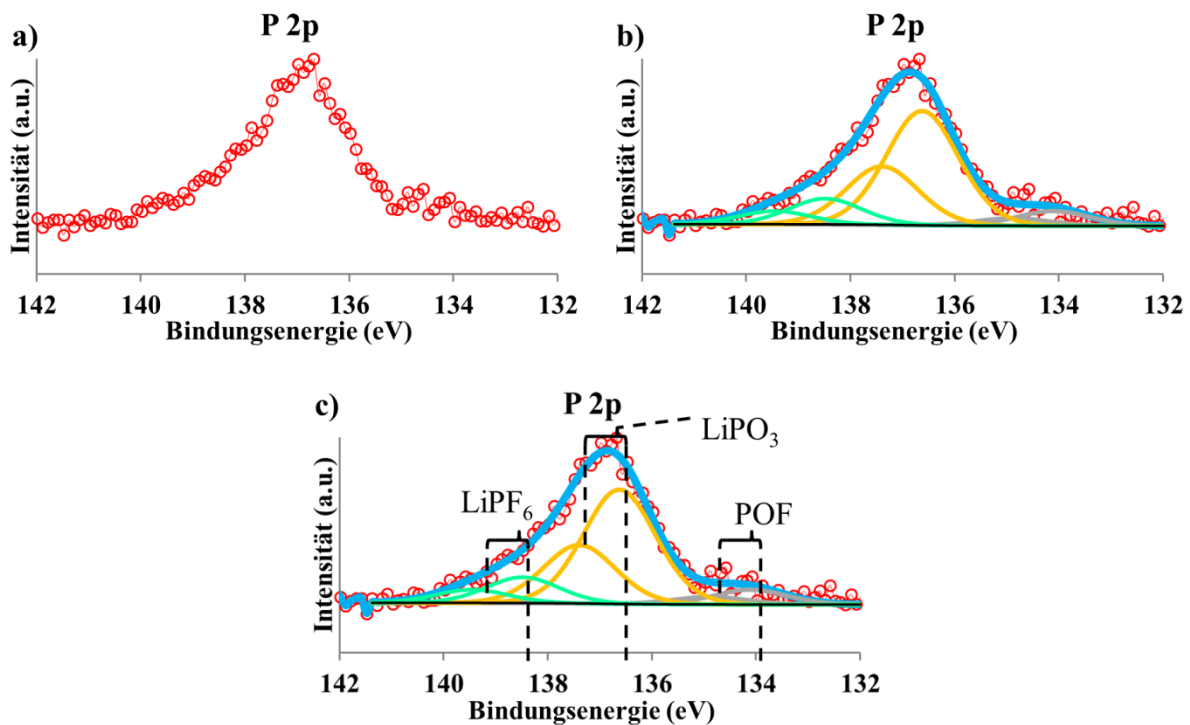
Die Notation für die XPS Signale erfolgt dabei in der Form  $n\ell_j$ , wobei für  $\ell$  die historisch festgelegten Buchstaben s, p, d und f benutzt werden (s. Tabelle 1). Die Intensitätsverteilung zwischen beiden Dubletts hängt von der Entartung ( $2j + 1$ ) der einzelnen Zustände ab (s. Tabelle 1). Die Aufspaltung steigt mit der Ordnungszahl des Elements und für die Orbitale eines Elements gilt für die Aufspaltung:  $p > d > f$ .

**Tabelle 1:** Relation zwischen Quantenzahlen, XPS Notation, XPS Signal-Intensität und EDX Notation [149].

n	Quantenzahlen			XPS Notation	XPS Intensität (2j + 1)	EDX Notation
	l	s	j			
1	0	± ½	1/2	1s		K
2	0	± ½	1/2	2s		L <sub>1</sub>
2	1	- ½	1/2	2p <sub>1/2</sub>	1:2	L <sub>2</sub>
2	1	+ ½	3/2	2p <sub>3/2</sub>		L <sub>3</sub>
3	0	± ½	1/2	3s		M <sub>1</sub>
3	1	- ½	1/2	3p <sub>1/2</sub>	1:2	M <sub>2</sub>
3	1	+ ½	3/2	3p <sub>3/2</sub>		M <sub>3</sub>
3	2	- ½	3/2	3d <sub>3/2</sub>	2:3	M <sub>4</sub>
3	2	+ ½	5/2	3d <sub>5/2</sub>		M <sub>5</sub>

Zur Analyse der Elementzusammensetzung einer Probe werden die einzelnen Photoelektronen-Signale aus dem Übersichtsspektrum deutlich präziser (Durchlassenergie 50 eV) aufgenommen. Dies ermöglicht eine mathematische Signalanpassung/Entfaltung jedes einzelnen Signals. Enthält beispielsweise eine Probe ein Element in verschiedenen chemischen Verbindungen mit unterschiedlichen Bindungspartnern, so setzt sich das gemessene Spektrum, aufgrund der chemischen Verschiebung für die einzelnen Bindungszustände bzw. Oxidationszustände, aus der Summe der einzelnen Peaks zusammen. Dadurch kann man den einzelnen Komponenten der Entfaltung, falls vorhanden, unterschiedliche chemische Bindungszustände zuordnen. Als Beispiel wird ein Photoelektronen-Signal von Phosphor gewählt, da in diesem Fall auch gleich die Aufspaltung der Signale in Dubletts gezeigt werden kann. Abbildung 14a) zeigt das P 2p Spektrum einer zyklisierten Graphitelektrode. Zur Entfaltung wird der Untergrund über eine entsprechende (Shirley-) Funktion (schwarz in Abbildung 14b) abgezogen und das Restsignal mit einer entsprechenden Anzahl an Signalen (hier drei) für die einzelnen Phosphor-Komponenten angepasst. Dabei werden bei Dubletts die entsprechenden Intensitätsverhältnisse und Signalabstände (hier  $\Delta E(\text{P } 2p_{1/2} \text{ und P } 2p_{3/2}) = 0,87 \pm 0,1 \text{ eV}$ ) aus einer Datenbank basierend auf [150] geladen. Die Halbwertsbreite (FWHM: engl. „full width half maximum“) eines Photoelektronen-Peaks wird durch die natürliche Linienverbreiterung (Lorentz-) und die spektrometerbedingte Verbreiterung (Gauss-) bestimmt. Die natürliche Linienverbreiterung ergibt sich direkt aus der Lebensdauer der entsprechenden kernnahen Elektronenvakanzen. Bei einem Element nimmt die Linienbreite in folgender Reihe zu:  $f < d < p < s$ . Die Signalform der gefitteten Peaks wird als Faltung einer Lorentz- und Gaußfunktion, dem Voigt-Profil, festgelegt. Zur Kontrolle der Entfaltung dient eine Fehlerfunktion, die Abweichungen zwischen der resultierenden Summenkurve (blau) über die einzelnen Komponenten und dem gemessenen Spektrum erfasst. Die Qualität der Entfaltung wird durch das Abbe-Kriterium und  $\chi^2$  beschrieben. Für den Abbe-Wert gilt [151]:

- Abbe-Wert → 0: systematischer Fehler, starke Korrelation der Daten.
- Abbe-Wert ≈ 1: statistischer Fehler. Gute Entfaltung.
- Abbe-Wert → 2: systematischer Fehler, antikorrelierte Daten.



**Abbildung 14:** Prozess einer Entfaltung von dem P 2p Photoelektronen-Signal mit einer Durchlassernergie von 50 eV. a) gemessenes Signal. b) entfaltetes Signal. c) mit Beschriftung.

Bei normalverteiltem Rauschen sollten  $\chi^2$  und das Abbe-Kriterium unabhängig von der Messintensität, Messpunktzahl und Zahl der Fitparameter etwa eins ergeben und ca. 68% des normierten Residuums sollten zwischen 1 und -1 liegen [151]. Die mathematischen Einzelheiten finden sich in ausgewiesener Literatur [151–153].

Nachdem unter Berücksichtigung dieser Kriterien eine geeignete Entfaltung gefunden wurde, erfolgt die Zuordnung der Bindungsenergien zu chemischen Bindungen. Dabei wird jedes Signal stets auf die Bindungsenergie von C-C/C-H von 285,0 eV referenziert. Dies wird stets mit eigenen Referenzwerten oder Literaturwerten kontrolliert. Für die Signale in Abbildung 14c) wurden die unterschiedlichen Komponenten zu POF, LiPO<sub>3</sub> und LiPF<sub>6</sub> zugeordnet und beschriftet. Dabei werden die 2 Peaks gehörend zu einem Dublett mit der gleichen Farbe dargestellt, sodass direkt ersichtlich ist, welche Signale ein Dublett bilden.

Bei stark überlappenden Peak-Komponenten ist das Fitting über die spektrometerbedingten Auflösungsgrenze (+/- 0,2 eV) limitiert. Mehr zur Entfaltung von Überlagernden Signalen folgt in 2.4.2.

Um die Zusammensetzung der Probe berechnen zu können, wird eine Entfaltung von allen Komponenten (C 1s, Li 1s, O 1s, F 1s, P 2p, etc.) benötigt. 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 der folgenden Formel für den Photoelektronen-Strom  $I_A$  mit der kinetischen Energie  $E_A$  für das spezielle Element A deutlich [154]:

$$\begin{aligned}
 I_A &= \sigma_S D(E_A) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \\
 &\times \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} J_0(xy) T(xy\gamma\varphi E_A) \\
 &\times \int_{z=0}^{\infty} N_A(xyz) \\
 &\times \exp\left[\frac{-z}{\lambda_M(E_A) \cos \theta}\right] dz dx dy d\varphi d\gamma
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

$\sigma_S$ : Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation, berechnet nach Scofield[155]

$D(E_A)$ : Detektionsempfindlichkeit, abhängig von der kinetischen Energie

$\gamma$ : Winkel zwischen Analysator und Röntgenquelle

$L_A$ : orbitalabhängiger Symmetriefaktor der Photoelektronen

$\varphi$ : Azimut auf Probenfläche zwischen Röntgenstrahl und Analysator

$J_0$ : Photonenfluss der Röntgenquelle

$T$ : Transmissionsfunktion des Analysators

$N_A$ : ortsbezogene Teilchenzahldichte

$\theta$ : Winkel zwischen Probennormale und Emissionsrichtung

$\lambda_M$ : mittlere freie Weglänge in Monolagen

Ein bedeutender Parameter für die Photoionisation ist der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$ . In diesem Parameter ist die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photoelektrons angegeben. Darin 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 [155]. Dabei sind alle Faktoren bei der Scofield-Skala auf das C 1s Orbital definitionsgemäß normiert, d.h. das C 1s Orbital hat den Faktor 1,0.

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  $N = \frac{I}{K}$ . Die Quantifizierung erfolgt weiterhin in einem relativen Ansatz. Dadurch entfallen die unbekannt 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 Flächen von den Signalen mit Berücksichtigung des spektralen Untergrunds. Letzterer muss mithilfe einer Funktion im Bereich des Photoelektronen-Signals angepasst werden, um Beiträge von gestreuten Photoelektronen (aufgrund inelastischer Streuung im Festkörper  $\rightarrow$  SE) von der Signalfäche zu separieren. Gängig ist hier der Untergrund nach Shirley definierten Funktionen, der dies an-

hand eines Gold-Spektrums vorstellte [156]. Der Shirley-Untergrund wird iterativ zwischen zwei manuell definierten Punkten angepasst und gibt dabei einen stufenförmigen Verlauf des Untergrunds wieder, der zu geringen Bindungsenergien hin keine Zunahme zeigen kann. Dies trifft jedoch in manchen gemessenen Spektren nicht immer zu. Abhilfe schafft hier eine von der benutzten Auswertesoftware *Avantage* spezielle Untergrundanpassungsform „*smart*“, die auf dem Shirley-Untergrund beruht, aber auch einen solchen Abfall einräumt. Dadurch erfolgt die Anpassung des Untergrunds in den Randbereichen deutlich besser.

Photoelektronen mit einer höheren kinetischen Energie können aus tieferen Schichten austreten als Photoelektronen mit einer geringeren kinetischen Energie. Bei der Quantifizierung wird deshalb ein homogener Schichtaufbau angenommen, um die energieabhängigen Austrittstiefen der Elektronen über die mittlere freie Weglänge korrigieren zu können. Unter Erfüllung der Annahme einer homogenen Probe mit einer ebenen Oberfläche ist mit einem Fehler in der Quantifizierung von ca.  $\pm 5\%$  zu rechnen.

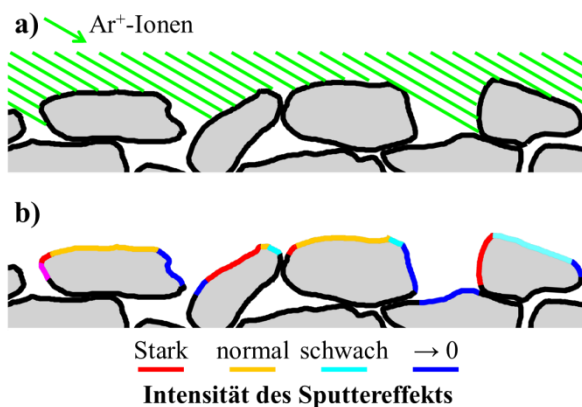
Während der Beschreibung und Diskussion von XPS Spektren, wird oft auf die Verbindung zwischen zwei Elementen eingegangen. Dabei ist die folgende Schreibweise verwendet worden:

- Os=O Bindung: Bedeutet Doppelbindung zwischen Osmium und Sauerstoff. Hier wird absichtlich auf einen zusätzlichen Bindestrich zwischen „O und Bindung“ verzichtet, da es sonst evtl. zu Missverständnissen führen könnte, dass der Sauerstoff noch an ein weiteres Atom angebunden ist.
- C-C, C=O Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, bzw. -Doppelbindung. Oftmals wird auch auf das Wort „Bindung“ explizit verzichtet. Es darf im Umkehrschluss aber nicht daraus gefolgert werden, dass es sich um ein einzelnes Molekül C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, bzw. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> handelt.
- C-C / C-H Die Bindung C-C ist im Allgemeinen ununterscheidbar von einer C-H Bindung. Deswegen wird das Signal bei 285,0 stets nur mit C-C beschriftet.

In modernen XPS Geräten befindet sich neben der Röntgenquelle noch eine Ar-Ionen-Quelle (vergl. Abbildung 10h). Diese wird dazu verwendet, um durch Ar-Ionen-Ätzen (Ar-Sputtern) die oberen Schichten abzutragen, um an die Informationen aus tieferliegenden Schichten zu gelangen. Die Energien für Mono-Atomare-Ar-Ionen können in den Bereichen von einigen hundert Elektronenvolt bis zu 3000 eV eingestellt werden. Mit dem Materialabtrag durch Mono-Ionen-Ätzen ist zumeist eine starke Schädigung der Probe (Bindungsbrüche, lokale Erwärmung, Änderung des Oxidationszustandes) verbunden (s. Kapitel 4.1). Um dieses Problem zu reduzieren, werden große Argon-Cluster (bis zu 2000 Atome/Cluster) zum Materialabtrag verwendet. Diese Cluster zerplatzen auf der Oberfläche, so dass die Energiedissipation pro einzelnes Atom bei einer Cluster-Energie von bis zu 8 keV nur ca. 2-8 eV beträgt. Folglich ist der Energieeintrag pro Atom deutlich geringer, was zu einem schonenderen Sputterprozess führt. Allerdings muss die Sputterzeit deutlich erhöht werden, um den gleichen Materialabtrag von organischen Schichten zu bewerkstelligen. Zudem wird vermutet, dass ein Abtragen von anorganischen Verbindungen mit der Ar-Cluster-Quelle aufgrund der geringen Energie/Atom nicht möglich ist.

### 2.4.2 Grenzen der Methode und Problematik bezüglich Li- und Os-Signal

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine ausgezeichnete Methode, um Informationen über den Aufbau dünner Schichten normal zur Oberfläche zu erhalten, denn ca. 65 % des Signals stammen aus einer Tiefe kleiner als  $\lambda$ , 85 % des Signals von  $< 2\lambda$  und 95 % von  $< 3\lambda$ , obwohl die Röntgenstrahlung bis einige  $\mu\text{m}$  in die Probe hinein reicht. Die Anregung von Photoelektronen in tieferen Schichten trägt nur noch zum Untergrund bei, da die erzeugten Photoelektronen mit dem Material wechselwirken und es zu der Erzeugung von Sekundärelektronen, aber auch einer Erwärmung der Probe kommt. Gerade dieser Anteil kann eine Strahlenschädigung der Probe über die Messzeit verursachen. Deswegen wird das C 1s Signal am Anfang und am Ende eines Messpunktes gemessen, um zu überprüfen, ob eine Änderung der Intensitäten der verschiedenen vorhandenen Komponenten vorliegt, die dann auf eine Strahlenschädigung zurückgeführt werden kann. Besonders schnell sind Strahlenschädigungen z.B. an der Cu 2p Linie zu erkennen. Diese wirken sich in Form einer Verschiebung des Signals in Richtung einer niedrigeren Oxidationsstufe aus. Hier spricht man von einer Strahlungsinduzierten Reduktion. Deswegen muss eine Strahlenschädigung vorab untersucht werden (S. Kapitel 4.1).



**Abbildung 15: Intensität des Sputtereffekts bei rauen Proben.**

Ein weiteres Problem ist die Topographie der Graphitelektroden. Dadurch kann die Sputter-Option nicht genutzt werden, denn die Ar<sup>+</sup>-Ionen treffen in einem Winkel von 30° auf die Probenoberfläche (vergl. Abbildung 15). Dadurch werden die zum Ionenstrahl unterschiedlich ausgerichteten Bereiche, unterschiedlich stark abgetragen, da die Intensität der Ar<sup>+</sup>-Ionen variiert. Es wird sogar Bereiche von der Elektrodenoberfläche geben, die fast gar nicht abgetragen werden, da diese im Schatten von anderen Partikeln liegen. Somit würde ein nachträgliches Messen der Probenoberfläche mit

Röntgenstrahlung, ein Mischsignal aus der ursprünglichen Oberfläche (blau in Abbildung 15) und unterschiedlich stark gesputterten Oberflächen.

Ebenfalls problematisch ist die raue Probenoberfläche in Bezug auf die Quantifizierung. Denn diese beruht auf der Annahme von glatten Proben. Da der Röntgenstrahl in einem Winkel von 50° auf die Probe trifft und nur einige  $\mu\text{m}$  das Probenmaterial durchdringen kann, tritt hier ein ähnliches Problem wie bei dem Sputtern auf. Je nachdem, wie dicht das Material ist, kann es Oberflächen geben, die nicht angeregt werden, da sie von zu viel Material abgeschirmt werden. Viel entscheidender für die Quantifizierung ist jedoch der Winkel der Probenoberfläche zur Waagerechten. Denn die Photoelektronen, die detektiert werden können, müssen die Probe nahezu senkrecht verlassen, denn die Analysatoröffnung befindet sich oberhalb der Probe. Ist die Probenoberfläche jedoch geneigt, sind die gemessenen Photoelektronen noch oberflächensensitiver. Das bedeutet, dass man bei Rauen Proben nicht überall die ersten 10 nm der Oberfläche analysiert, sondern zum Großteil auch unter 8 nm liegt. Ist die Oberfläche nicht homogen aufgebaut, kann dies zu einer falschen Zusammensetzung führen.

In dieser Arbeit liegt die besondere Herausforderung in der Entfaltung des Li 1s und Os 4f Spektrums. Denn die Bindungsenergien von Osmium der Oxidationsstufen 3+ und höher unterscheiden sich nur

geringfügig von den Bindungsenergien von Lithium. Die Entfaltung für Osmium ist in diesem Fall eindeutiger, da

- (1.) Dubletts mit bestimmten Energieabstand ( $2,7 \pm 0,3 \text{ eV}$ ) und Intensitätsverhältnis ( $I(\text{Os } 4d_{5/2}) = 0,787 \cdot I(\text{Os } 4d_{7/2})$ ) vorhanden sein muss und
- (2.) der Wirkungsquerschnitt zur Photoelektronenemission von Osmium über einhundertmal größer ist, als bei Lithium:

$$\sigma_S(\text{Os } 4f_{7/2}) = 6,97$$

$$\sigma_S(\text{Os } 4f_{5/2}) = 5,48$$

$$\sigma_S(\text{Li } 1s) = 0,057$$

Dadurch kann ein Lithium-Signal leicht im Signal von Osmium untergehen, da für gleiche Konzentrationen das Lithiumsignal hundert Mal weniger intensiv ist als für Osmium.. So kann es passieren, dass eine Lithiumkonzentration von 10 At.% oder mehr im Rauschen eines Osmium-Signals (ab ca. 3 %) verloren geht (4.4.1 Seite 149).



## 2.5 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie

Eine weitere in dieser Arbeit verwendete oberflächensensitive Messmethode ist die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS, engl.: „time-of-flight secondary ion mass spectroscopy“). Dieses Kapitel umfasst das Funktionsprinzip und stellt die Vorteile einer Cryo-Messung vor und zeigt die Grenzen der Methode in Bezug auf die SEI Untersuchungen auf. Detaillierte Beschreibungen können in [13] und [157] nachgelesen werden.

### 2.5.1 Funktionsweise

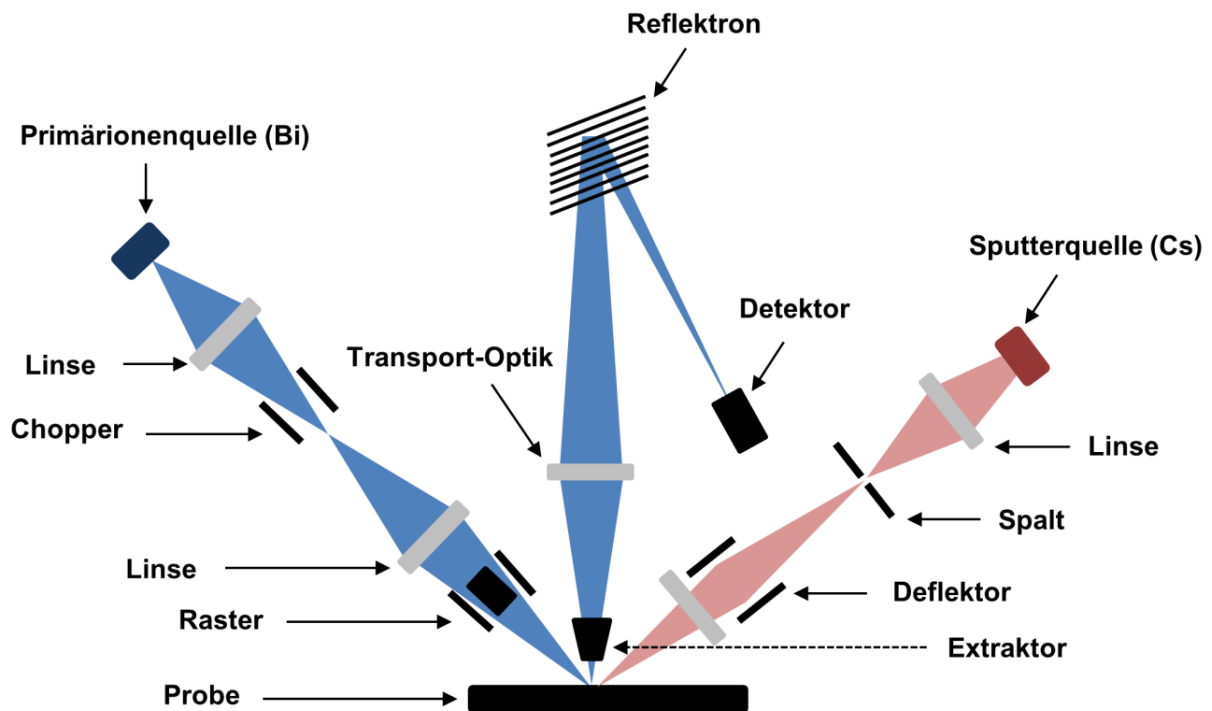


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Aufbaus und Messprinzips von ToF-SIMS [13].

In der SIMS Methode werden durch Primärionenbeschuss der Probenoberfläche Sekundärpartikel emittiert. Neben neutralen Teilchen und Sekundärelektronen, werden durch den Sputterprozess auch etwa 5 % Sekundärionen erzeugt. In der ToF-SIMS Methode 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 und molekulare Informationen über die Struktur der Oberfläche zu erhalten. Durch die gute Fokussierbarkeit der Primärionenquelle können in relativ kurzen Messzeiten Sekundärionenbilder mit einer hohen lateralen Auflösung im einstelligen Micrometer-Bereich 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 16 dargestellt.

Durch die Primärionen, die mit einer Spannung von 25-30 kV beschleunigt werden, werden neutrale sowie positive und negative Ionen/Ionen-Cluster aus den obersten Atomlagen einer Probe abgetragen (Sputtern). Nur die ionischen Anteile (etwa 5 %) können anschließend massenspektrometrisch charakterisiert werden. Der Sputterprozesses ist an einem Beispiel einer monolagen bedeckten Probe in Abbildung 17 schematisch dargestellt. Die Primärionen geben beim Auftreffen auf die Probenoberfläche ihre kinetische Energie an die Probenatome über Stöße ab, bis sie in tieferen Atomschichten der Probe zum Stillstand kommen. Die inelastischen Stoßprozesse werden dabei hauptsächlich

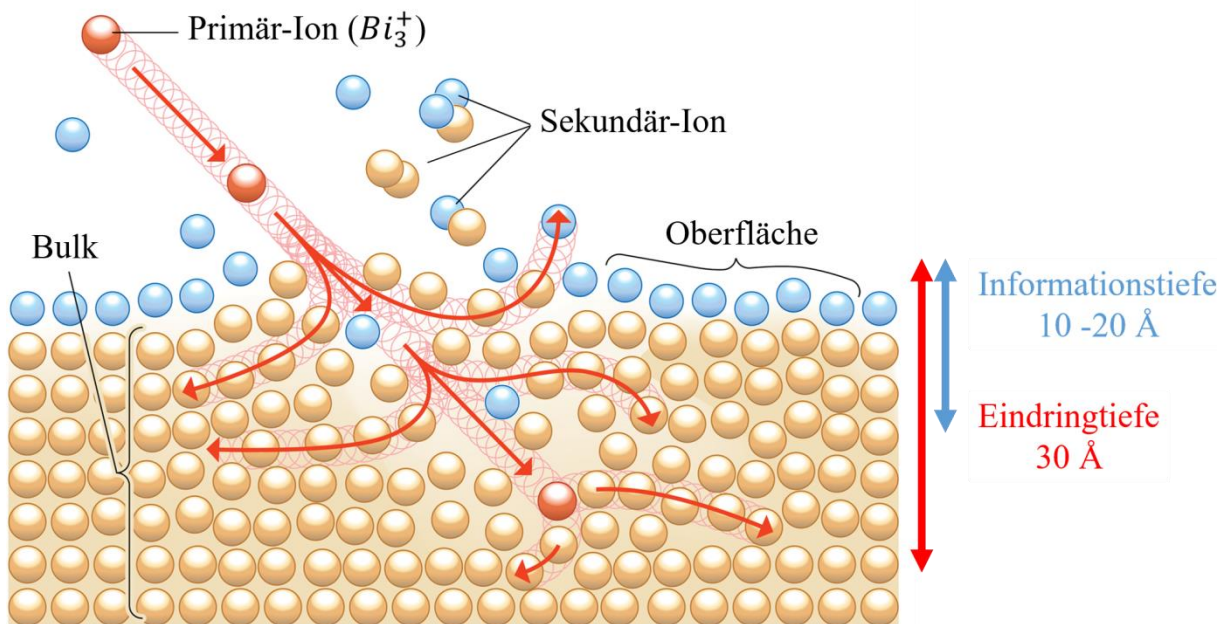


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Sputterprozesses bei SIMS mit Informations-/Eindringtiefe der Sekundär-/Primär-Ionen. Aus [158] bearbeitet und angepasst.

über die Wechselwirkung der beteiligten Atomkerne bestimmt. Der Energieübertrag ist vom Einfallswinkel und dem Massenverhältnis der beiden im Stoßprozess beteiligten Atome abhängig. Die zuerst getroffenen Oberflächenatome (primary recoils) erfahren meist einen Impuls in Richtung des Einfallswinkels des Primärions und tragen selbst damit auch nur begrenzt zur Emission von Sekundärionen bei [157]. Die Anzahl der primary recoils ist im Vergleich zu den erzeugten Sekundär-Ionen aber relativ gering. Dennoch besitzen sie aber einen Großteil der eingetragenen Energie und führen deshalb zur Schädigung der Probe auch in tieferen Schichten bei. Auf ihrem Weg in die Probe induzieren primary recoils weitere inelastische Stoßprozesse im Atom- oder Molekülverband (secondary recoils). Dadurch verteilt sich die eingetragene Energie in einer ungerichteten Kollisions-Kaskade (rote Zweigpfade in Abbildung 17), die zum Teil auch in Richtung der Probenoberfläche zeigt. So können diejenigen oberflächennahen Atome oder Moleküle die Probenoberfläche verlassen, die genügend hohe Energie übertragen bekommen und somit die Bindungskräfte überwinden können. Die so abgesputterten Partikel stammen hauptsächlich von den obersten Monolagen. Dadurch ergibt sich für SIMS eine Informationstiefe von ca. 10 - 20 Å. Jedoch sind nur ca. 3-5% der abgesputterten Partikel dabei geladen und für die Analytik verwendbar. Ein Maß dafür ist die Sekundärionenausbeute, welche die Anzahl an emittierten Sekundärionen pro einfallendes Primäriion beschreibt. Für die Sekundärionenausbeute einer bestimmten Spezies A ( $Y_A$ ) gilt die folgende Proportionalität [157]:

$$Y_A \sim Y_{sp} \cdot W_A \cdot c_A \quad \text{Gl. (8)}$$

mit:  $Y_{sp}$ : Partielle Sputterausbeute von A.  $W_A$ : Ionisationswahrscheinlichkeit für A.  $c_A$ : Konzentration von A in der Probe.

In Gl. (8) ist vor allem die Ionisationswahrscheinlichkeit ( $W_A$ ) für eine Spezies A sehr elementspezifisch und stark von der chemischen Umgebung innerhalb der Probe abhängig. Diese Abhängigkeit wird auch als Matrixeffekt bezeichnet und kann je nach Probe für das gleiche Element einen Unterschied in der Sekundärionenausbeute von mehreren Größenordnungen bewirken, trotz gleicher Einstellungen des Primärionenbeschusses. Ebenfalls ein schwer vorhersagbarer Parameter ist die partielle Sputterausbeute ( $Y_{sp}$ ) in Gl. (8). Deswegen ist in der Regel eine Abschätzung oder Berechnung für

diese beiden Parameter nicht möglich. Aus diesem Grund kann SIMS keine quantitativen Aussagen liefern. SIMS 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 auch in der Wissenschaft noch nicht abschließend geklärt. Hier sind die möglichen Prozesse beispielsweise Kationisierung, Anionisierung oder Bruch von chemischen Bindungen [157]. 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 [157]. Das „Nascente-Ionen-Molekül-Modell“ geht von der Dissoziation von gesputterten neutralen Vorläufermolekülen in einer gewissen Entfernung zur Oberfläche aus. Im „Desorptions-Ionisations-Modell“ 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 besteht zudem noch die Möglichkeit einer unimolekularen Dissoziation des gesputterten Partikels [159].

Auch wenn der Anteil von Sekundärionen sehr gering ist, ist SIMS wegen der guten spezifischen Nachweisbarkeit von Ionen eine sehr empfindliche Charakterisierungsmethode. Selbst kleinste Verunreinigungen bis in den ppm-Bereich sind über SIMS nachweisbar.

Auch wenn das eigentliche Messprinzip von ToF-SIMS auf einem destruktiven Sputterprozess beruht, ist dennoch das Messen von unbeschädigten Bereichen möglich. Erreicht wird dies durch eine statistische Verteilung der Primärionenschüsse von bis zu einer Primärionendosis von  $10^{12}$  Ionen/cm<sup>2</sup>. Dieser Fall wird als statischer ToF-SIMS bezeichnet. Ist man an der Materialzusammensetzung unterhalb der Oberfläche interessiert, müssen wie bei XPS auch bei der ToF-SIMS Methode Tiefenprofile erstellt werden. Für Tiefenprofile werden andere Ionenquellen wie Cäsium, Sauerstoff oder auch C60 verwendet. Es findet demnach ein alternierender Prozess zwischen Primärionenbeschuss der Messsonde und Ionenbeschuss durch die Sputterquelle für den Materialabtrag statt. Im Sputterprozess zur Erzeugung von Tiefenvorschub bzw. Materialabtrag treten probenschädigende Prozesse auf. Auch für ToF-SIMS wird deshalb für den Sputterabtrag bei organischen Proben Clusterquellen bevorzugt eingesetzt.

### **Massenanalysator**

In SIMS werden hauptsächlich Flugzeitanalysatoren verwendet. Sektorfeld-Analysatoren bieten zwar eine hohe Massenauflösung, jedoch ist die Transmission meistens schlecht, weshalb starke Extraktionsfelder verwendet werden müssen [157]. 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 ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses 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:

$$E_{kin} = q \cdot U = \frac{1}{2} \cdot mv^2 = \frac{1}{2} m \left( \frac{L}{t} \right)^2 \quad \text{Gl. (9)}$$

$$t = L \left( \frac{m}{2q \cdot U} \right)^{1/2} \quad \text{Gl. (10)}$$

mit U: Extraktions-/Beschleunigungsspannung. t: Flugzeit. L: Länge des Analysators. m: Masse (Molekulation). q: Ladung (Molekulation). v: Geschwindigkeit (Molekulation).

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 16). 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.

### Sputterquellen

Für den Materialabtrag bei den verwendeten Tiefenprofilen wurde eine monoatomare Cäsiumquelle verwendet. Die Funktionsweise der Cäsiumquelle beruht auf dem Prinzip der thermischen Ionisation. Ein Wien-Filter dient bei der Sputterquellen als Massenfilter zur Selektion der Sputterionenspezies. Wie die Primärionenimplantation beeinflusst die Implantation von Cäsium die chemische Umgebung der Oberfläche und somit die Sputterausbeute bestimmter Sekundärionenspezies. Cäsium verbessert die Ausbeute an negativen Sekundärionen. Für eine erhöhte Ausbeute an positiven Sekundärionen kann Sauerstoff genutzt werden.

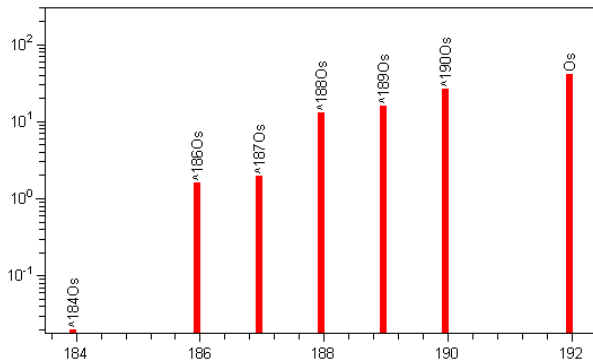
### 2.5.2 Grenzen der Methode in Bezug auf die SEI

Anhand der gefundenen Sekundärionen kann nicht auf eine Zusammensetzung in At.% der Probe geschlossen werden. Die gemessenen Sekundärionen können durch eine direkte Ionisation in der Probe erzeugt und gemessen worden sein. Oder durch eine Reaktion mehrerer Moleküle während der Fragmentierung erzeugt und dann gemessen worden sein. So kann z.B. ein gemessenes  $LiF^-$  Ion durch zuvor getrennte  $Li$  und  $F$  Atome während des Sputterprozesses entstehen.

Ein wesentlicher Nachteil von Flugzeit-Analysatoren ist die starke Abhängigkeit von der topographischen Beschaffenheit der Probe, was bei einer Graphitelektrode der Fall ist. 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 zu der Rasterelektronenmikroskopie dieser Effekt bei optimierten Messbedingungen nutzen, um 3D-Strukturen nachzuweisen und gleichzeitig können bei ToF-SIMS sogar chemische Informationen gewonnen.

Ein Vorteil von des ToF-SIMS-Spektrometers ist, das es im Gegensatz zum XPS und REM eine Kühlmöglichkeit für Proben besitzt. Dazu wird eine Probe auf einen speziellen Probenhalter (s. Kapitel 3.6, Seite 53, Abbildung 22) montiert. Mit diesem Probenhalter können Proben auf einer vorgegebenen Temperatur zwischen ca. -180 bis +100 °C gekühlt oder geheizt werden. Dazu wird der Probenhalter an im Spektrometer vorhandenen mit Flüssigstickstoff gekühlten Kühlfinger gefahren. Es besteht sogar die Möglichkeit, die Proben bereits in der Schleuse noch bevor diese in das Vakuum gelangen einzufrieren. Denn die Schleuse kann vor der Probenentnahme aus dem Transfermodul mit Stickstoff gespült werden. Eine Untersuchung von eingefrorenen Proben kann verhindern, dass leicht flüchtige

Komponenten z.B. organische Teile der SEI sich im Vakuum verflüchtigen, bevor diese gemessen werden können.



**Abbildung 18: Natürliche Verteilung der Osmiumisotope.**

Bei der Auswertung muss insbesondere ab Masse-zu-Ladungsverhältnissen von über 192 m/z darauf geachtet werden, dass die Isotopenverteilung von Osmium berücksichtigt wird. Ob ein Signal auch wirklich ein Fragment mit Osmium ist, müssen auch die Signale mit der zu erwartenden natürlichen Os-Verteilung der Osmiumisotope vorhanden sein. Die natürliche Verteilung der Osmiumisotope sind in (Abbildung 18) dargestellt. Durch eine Überlagerung von Signalen (z.B. von den Fragmenten

$\text{OsO}_2$  und  $\text{OsO}_2\text{H}$ ) besteht die Möglichkeit, dass ein Maximum bei geringeren Masse-zu-Ladungsverhältnissen entsteht, welches nur aufgrund der Isotopenverteilung gebildet wird.

### 3 Experimentelle Beschreibung

In diesem Kapitel wird im Detail beschrieben, welche experimentellen Schritte zur Herstellung der gemessenen Elektroden erfolgt sind und unter welchen Bedingungen diese gemessen wurden. Dazu werden zuerst der Bau von Lithium-Halbzellen und die elektrochemische Zyklisierung beschrieben. In Kapitel 3.3 wird die selbst gebaute OsO<sub>4</sub> Bedampfungsanlage und die Methoden der Bedampfung für die unterschiedlichen Materialien beschrieben. Die weiteren Kapitel enthalten die Präparation für die Untersuchungsmethoden XPS und REM sowie die notwendigen technischen Daten der verwendeten Spektrometer.

#### 3.1 Chemikalien und Graphitelektroden

##### Verwendete Chemikalien

Lithiumhexafluorophosphat (LiPF<sub>6</sub>, battery grade, 99,99%, Sigma Aldrich), Dimethylcarbonat (99%, wasserfrei, Sigma Aldrich), Ethylencarbonat (wasserfrei, 99%, Sigma Aldrich), LP30 (ein Gemisch aus 1 M LiPF<sub>6</sub> in Ethylencarbonat:Dimethylcarbonat (EC/DMC) (1:1), Merck), Lithium-Fluorid (LiF, Salz <100 µm, ≥99.98%, Sigma Aldrich)

##### Graphitelektroden für die EASA und die SEI

**Tabelle 2: Größenverteilung des Aktivmaterials. Grober Graphit (CG, engl. „coarse Graphite“), feiner Graphit (FG) und amorpher Kohlenstoff (AC, engl. „amorphous carbon“).**

Aktivmaterial	Partikelgröße			BET Oberfläche (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)	
CG	9	18	44	6,3
FG	6	9	14	11,9
AC	7	10	16	4,6

Die Graphitelektroden für die Charakterisierung der EASA und SEI wurden am IAM-KWT (KIT) von M. Müller hergestellt. Im folgenden Absatz sind nur die wichtigsten Merkmale festgehalten. Der ganze Herstellungsprozess kann detailliert in [160] nachgelesen werden.

Von jedem Kohlenstoffmaterial (Tabelle 2) wurden Elektrodenbögen hergestellt, die zusätzlichen Ruß (C-ENERGY TM SUPER C65 von IMERYS), Natriumcarboxymethylcellulose (CMC, WALOCEL TM CRT von DOW Chemicals) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR, TRD 2001, JSR Micro) enthielten. Letztendlich ist die relative Massezusammensetzung des Feststoffgehalts der Suspension wie folgt: Aktives Material / Ruß / SBR / CMC = 100/2/3 / 1,85. Die homogenisierten wässrigen Suspensionen wurden auf Cu-Folie (Nipponfolie,  $d = 10 \mu\text{m}$ ) unter Verwendung eines kontinuierlichen Laborbeschichters mit einem Rakel und einem Konvektionstrockner gegossen. Die endgültige Schichtdicke nach dem Kalandrieren wurde auf Werte von etwa 50 µm bzw. 120 µm eingestellt, um ihren Einfluss auf die elektrochemische Leistung und potentiell auf die Diffusion von Elektrolyt und Lithium-Ionen während des Zyklus zu untersuchen. Elektroden von 12 mm in Durchmesser wurden aus den Blättern gestanzt. Die Elektroden wurden in einem Vakuumofen für mindestens 24 h bei 80 ° C gelagert, um Restfeuchtigkeit zu entfernen, bevor die Zellen in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten mit einer Sauerstoff- und Wasserkonzentration unter 1 ppm gebaut wurden.

**Graphitelektroden für die Binder- und Leitrußverteilung**

Die Graphitelektroden für die Binder- und Leitrußverteilung wurde am TVT-TFT (KIT) von Stefan Jaiser hergestellt. Für die Suspension der Elektroden wurde ein handelsüblicher künstlicher Graphit (SMG-A, Hitachi Chemicals, Japan,  $d_{50} = 20 \mu\text{m}$ ) und Ruß als leitfähiges Additiv (C-ENERGY C65,  $d_{50} = 65 \mu\text{m}$ , BET spezifische Oberfläche =  $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Imerys Graphite & Carbon, Bodio, Schweiz) trocken gemischt. Eine Bindemittellösung aus PVDF (Solef 5130, Solvay S.A., Italien) und NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon, Carl Roth) wurde schrittweise zugegeben. Bei dem endgültigen Feststoffgehalt von 47,5 Gew.% wurde die Suspension homogenisiert und entgast. Das Mischverfahren wurde in einem Labor-Dissolver-Mischer (Dispermat, VMA Getzmann GmbH, Deutschland) durchgeführt. Elektrodenfilme wurden durch Beschichten der Suspension auf  $10 \mu\text{m}$  Kupferfolie unter Verwendung der Rakeltechnik hergestellt. Im Gegensatz zu den Standarddicken von getrockneten Elektrodenfilmen ( $70 \mu\text{m}$ ) wurden Elektrodenfilme mit von ca.  $400 \mu\text{m}$  Dicke hergestellt, um Gradienten in der Bindemittelverteilung über die Dicke des gesamten Films zu untersuchen. Dicke Elektroden bekommen immer mehr Aufmerksamkeit, da sie höhere volumetrische Energiedichten pro Zellenebene, da sie sich durch weniger Stromsammelervolien und Separatoren pro Stapel auszeichnen.

**Tabelle 3: Beschreibung der Trocknungsbedingungen und Dicke der getrockneten Elektrodenfilme.**

Probenbezeichnung	Trocknungs- temperatur (°C)	Trocknungs- Rate (g/(m <sup>2</sup> s))	Dicke nach Trocknung ( $\mu\text{m}$ )	Dicke nach Kalandrieren ( $\mu\text{m}$ )
LDR	73	1,0	430	400
HDR	94	2,8	450	400

Um nachweisbare Unterschiede der Bindemittelkonzentration an der Elektrodenoberfläche zu provozieren, wurden die Trocknungsraten modifiziert, indem die Temperatur und die Gebläsedrehzahl eines konvektiven Pralltrockners verändert wurden (Tabelle 3). Eine genauere Betrachtung der entsprechenden Trocknungsparameter ist in [116] und [117] nachzulesen. Die getrockneten Elektrodenfilme haben die folgende Zusammensetzung: 92 Gew.% Graphit, 2,8 Gew.% Ruß und 5,2 Gew.% PVDF. Nach dem Beschichten und Trocknen wurden die Elektrodenfilme kalandriert, um gleichmäßigere Oberflächen zu erhalten. Die Porosität wurde dabei von etwa 56 % auf den Bereich von 45-48 % reduziert. Tabelle 3 fasst die Trocknungsbedingungen und die Elektrodendicken der zur Charakterisierung verwendeten Proben zusammen.

### 3.2 Lithium-Halbzellen

Für die Zyklierung der Graphitelektroden wurden sogenannte Drei-Elektroden-Halbzellen von Swagelok® gebaut. Der Montageablauf einer elektrochemischen Zelle mit dem Bausatz einer Swagelok®-Zelle ist im Anhang auf Seite 195 zu sehen. Diese Swagelok®-Zellen bestehen aus einem zentralen T-Stück aus PFA, sodass dieses gleichzeitig elektrisch isolierend und inert gegen Chemikalien ist. Als Elektroden werden kreisförmige Scheiben aus Graphit ( $\varnothing = 12 \text{ mm}$ ) und Lithiumfolie (Alfa Aesar,  $d = 0,75 \text{ mm}$ ) ( $\varnothing = 10 \text{ mm}$ ) ausgestanzt, die von einem Separator ( $\varnothing = 14 \text{ mm}$ ) elektrisch voneinander getrennt werden. Als Separator dient Glasfasergewebefilter von Whatman™ mit einer Porengröße von  $2,7 \mu\text{m}$ . Bevor die Zelle zusammengebaut wird, ist die Graphitelektrode gewogen worden. Die dritte Elektrode, die sogenannte Referenzelektrode, besteht ebenfalls aus einem Stück Lithiumfolie ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ). Die elektrochemisch aktive Zelle aus Graphitelektrode, Separator und Lithiumfolie befindet sich im Mittelpunkt des langen T-Stücks, sodass die Spitze der Referenzelektrode möglichst zentral zu der elektrochemisch aktiven Zelle steht. Auch die Referenzelektrode ist durch einen Separator von der aktiven Zelle getrennt. Auf jeden Separator wurde mit einer Pipette  $0,200 \text{ ml}$  Elektrolyt LP30 (ein Gemisch aus  $1 \text{ M LiPF}_6$  in Ethylencarbonat:Dimethylcarbonat (EC/DMC) (1:1), Merck) gegeben. Zusammengehalten wird die Zelle von dicken Metallstempeln und einer Feder aus Edelstahl, die auch gleichzeitig als Stromleiter dienen. Über PFA-Dichtringe an den Stempeln wird das Gehäuse durch Anpressen mithilfe einer Überwurfmutter gegen Leckagen abgedichtet. Die Stromzufuhr erfolgt durch die dicken Metallstempel, die von außen elektrisch kontaktiert werden. Der Zusammenbau/Demontage von solchen Zellen erfolgt stets in einer Glovebox (MBraun,  $<0,1 \text{ ppm H}_2\text{O}$ ,  $<0,1 \text{ ppm O}_2$ ), da die Lithiumfolie, vor allem aber der Elektrolyt eine hohe Sensitivität gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchte besitzen. Die Zelle sollte nach dem Zusammenbau eine Spannung von ca.  $3,0 \text{ V}$  (Graphit vs. Lithium) besitzen. Nachdem dies überprüft wurde, wurde diese in einem Klimaschrank bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  zyklert. Für das galvanostatische und potentiostatische Laden/Entladen wurde ein VMP Potentiostat/Galvanostat (Biologic Technologies, Frankreich) verwendet.

#### Zyklierungsbedingungen für EASA Elektroden

Die Graphitelektroden für die Untersuchungen der elektrochemisch aktiven Oberfläche (EASA, engl. „*electrochemical active surface area*“), wurden zuerst formiert. Das bedeutet, dass zwei volle Zyklen mit  $C/20$  gefahren wurden. Da die Graphitelektrode vor dem Zusammenbauen gewogen wurde, ist die Masse des Aktivmaterials ungefähr bekannt. Nur ungefähr, da die Graphitelektrode noch unbekannte Massenanteile von Leitruß und Binder hat, die aber gegenüber des Aktivmaterials vernachlässigt werden können. Die Grenzen für ein Zyklus sind  $0,005 \text{ V}$  ( $\text{C}_6\text{Li}$ ) und  $1,8 \text{ V}$  ( $\text{C}_6$ ). Die Spannung bezieht sich hier auf die Referenzelektrode, also  $\text{Li}^+$  vs.  $\text{Li}$ . Nachdem die zwei Zyklen gefahren wurden, wurde die Kapazität aus dem zweiten Zyklus berechnet. Da die Kapazität sich im nächsten Zyklus nicht so stark ändern sollte, wurde diese Kapazität dazu genutzt, um im dritten Zyklus eine Restladung im Graphit zu behalten. Der dritte Zyklus wurde ebenfalls mit der Rate  $C/20$  gefahren. Es wurden mehrere Graphitelektroden auf eine unterschiedliche Restladung von  $20 \%$ ,  $10\%$  und  $5\%$  gefahren.

#### Zyklierungsbedingungen für SEI Elektroden

Für die Untersuchung der SEI auf den Graphitelektroden wurden diese unterschiedlich stark gealtert. Jede Elektrode hat zuerst einen Formierungsschritt durchlaufen. Das bedeutet, dass zwei volle Zyklen zwischen  $1,8 \text{ V}$  und  $0,005 \text{ V}$  ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) mit der Rate  $C/20$  durchlaufen wurden. Anschließend wurden eine unterschiedliche Anzahl an Zyklen mit der Rate  $C/2$  gefahren, um die SEI auf den Graphitelektrode



unterschiedlich stark zu altern. Die Notation #X<sub>y</sub> für die Graphitelektroden ist dabei direkt mit der Anzahl der Zyklen X und der Rate C/Y verknüpft. Die Notation für die Elektrode mit z.B. 20 Zyklen mit der Rate C/2 ist #20<sub>2</sub>. Zur Untersuchung der SEI wurden ausschließlich völlig entladene Elektroden verwendet. Die komplette Entladung der Graphitelektroden wurde erreicht, indem die Halbzellen auf 1,8 V hoch gefahren wurden. Anschließend wurde die Zelle bei dieser Spannung maximal eine Stunde gehalten, oder bis der Strom kleiner als 0,01 mA war.

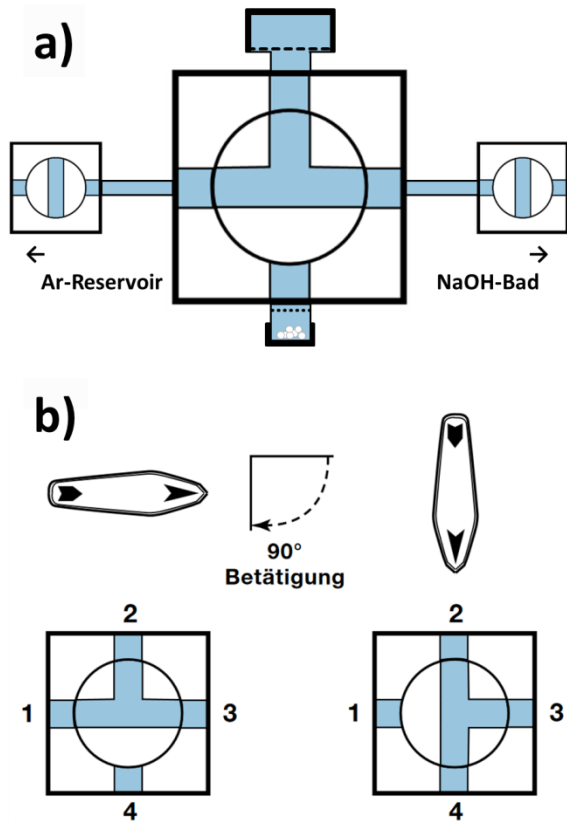
### **Präparation von Graphitelektroden**

Der Ausbau der Graphitelektroden erfolgte stets in der gleichen Glovebox in der auch die Zellen gebaut wurden. Bei der Entnahme ist darauf zu achten, dass die Elektrode nur am Rand und wenn möglich immer an der gleichen Stelle mit der Pinzette angefasst wird. Die Elektrode wurde nach der Entnahme und noch in feuchtem Zustand 5 min in 5 ml DMC getaucht und dann erst getrocknet. Getrocknet bedeutet in diesem Fall einfach die Probe mit dem Stromsammler auf ein Papiertuch legen und das restliche DMC verdampfen lassen und nicht etwa in einen Vakuumofen oder in die Schleuse und Vakuum ziehen. Die getrocknete Elektrode wurde mit einem sauberen Skalpell in der Mitte geteilt. Eine Hälfte dient als Referenz, die andere Hälfte kann mit OsO<sub>4</sub> behandelt werden.

### 3.3 Kontrastierung mit $\text{OsO}_4$

Dieses Unterkapitel beschreibt den Aufbau und das Handling der  $\text{OsO}_4$  Anlage sowie die unterschiedlichen Bedampfungsmethoden.

#### 3.3.1 Aufbau und Handling der $\text{OsO}_4$ Anlage



**Abbildung 19:** a) Schematische Darstellung der zentralen, transportierfähigen Kontrastierungsanlage. b) Geschlossene Position des Hahns (links) und offene Position (rechts). Skizzen teilweise entnommen aus [161].

Die Behandlung mit dem sehr giftigen  $\text{OsO}_4$  muss mit äußerster Vorsicht erfolgen. Deswegen findet die Bedampfung in einer hermetisch abgedichteten, selbstgebauten Anlage statt, die in einem Laborabzug montiert ist. Dazu wurde ein 4-Wege-Kugelhahn von Swagelok® als zentrales Bauelement verwendet (Abbildung 19a Mitte). Dieser wurde mit Stativklammern an einem Gestänge in einem Abzug befestigt. An allen 4-Eingängen des Kugelhahns wurden gerade Einschraubverschraubungen aufgedreht. Der untere Ausgang (Nr. 4) des 4-Wege-Hahns endet anschließend direkt mit einem Verschlussstopfen. In diesem wurden die glasigen  $\text{OsO}_4$ -Kristalle hineingelegt und es dient als  $\text{OsO}_4$ -Reservoir. Zur Sicherheit, dass keine Kristalle durch das Hantieren in den Kugel-Hahn gelangen können, wurde im zwischen Kugelhahn und der geraden Einschraubverschraubung ein feines Netz eingespannt. Der obere Eingang (Nr. 2) dient als Probenkammer. Hier wurde eine gerade Einschraubverschraubungen gewählt, die von einer 1/2 Zoll Öffnung auf 1 Zoll vergrößert, um eine größere Fläche für die Probenablage zu bekommen. Die Probenablage selbst sind zwei, zur erhöhten Stabilität übereinanderliegende, Edelstahlnetze, die durch ein O-Ring aus PVC fixiert werden (Abbildung 20b). Als Verschluss dient auch hier ein Verschlussstopfen. Die beiden waagerechten Ausgänge (Nr. 1 und 2) des 4-Wege-Kugelhahns sind jeweils mit einer Einschraubverschraubung von 1/2" auf 1/4" und anschließend einem 5 cm langen Metallrohr versehen, an dessen Ende jeweils ein 2-Wege-Kugelhahn angeschlossen ist. Damit ist das zentrale, transportfähige Bauelement der Bedampfungsanlage (Abbildung 19a) komplett. An dieses Bauelement sind nun noch ein Ar-Reservoir und ein NaOH-Bad angeschlossen. Wenn dieses Bauelement transportiert wird, dann sind alle Ausgänge/Ventile zu, der 4-Wege-Kugelhahn befindet sich in seiner „geschlossenen Position“ (Abbildung 19b links) und das Ar-Reservoir sowie das NaOH-Bad wird abmontiert. So kann dieses Element in die Glovebox transferiert und dort die Kammer mit Proben bestückt werden. Danach wird dieser wieder in den Chemieabzug gehangen und wieder angeschlossen. Zur Bedampfung wird nun für die vorgesehene Zeit der 4-Wege-Kugelhahn auf die offene Position (Abbildung 19b links) gestellt. Somit sind Probenkammer und  $\text{OsO}_4$ -Reservoir verbunden. Die beiden Hähne an den Ausgängen Nr. 1 und 2 bleiben weiterhin verschlossen. Da  $\text{OsO}_4$  bereits bei Raumtemperatur in die Gasphase über-

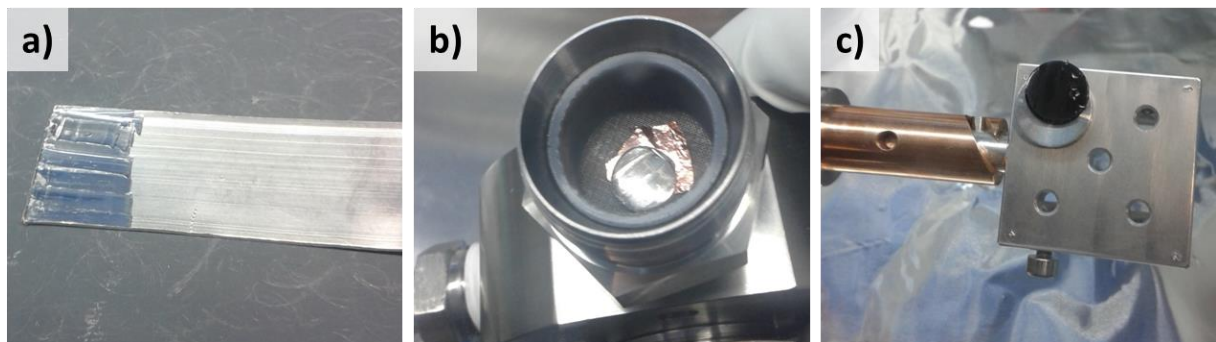
gerechten Ausgänge (Nr. 1 und 2) des 4-Wege-Kugelhahns sind jeweils mit einer Einschraubverschraubung von 1/2" auf 1/4" und anschließend einem 5 cm langen Metallrohr versehen, an dessen Ende jeweils ein 2-Wege-Kugelhahn angeschlossen ist. Damit ist das zentrale, transportfähige Bauelement der Bedampfungsanlage (Abbildung 19a) komplett. An dieses Bauelement sind nun noch ein Ar-Reservoir und ein NaOH-Bad angeschlossen. Wenn dieses Bauelement transportiert wird, dann sind alle Ausgänge/Ventile zu, der 4-Wege-Kugelhahn befindet sich in seiner „geschlossenen Position“ (Abbildung 19b links) und das Ar-Reservoir sowie das NaOH-Bad wird abmontiert. So kann dieses Element in die Glovebox transferiert und dort die Kammer mit Proben bestückt werden. Danach wird dieser wieder in den Chemieabzug gehangen und wieder angeschlossen. Zur Bedampfung wird nun für die vorgesehene Zeit der 4-Wege-Kugelhahn auf die offene Position (Abbildung 19b links) gestellt. Somit sind Probenkammer und  $\text{OsO}_4$ -Reservoir verbunden. Die beiden Hähne an den Ausgängen Nr. 1 und 2 bleiben weiterhin verschlossen. Da  $\text{OsO}_4$  bereits bei Raumtemperatur in die Gasphase über-

geht, muss das Reservoir nicht geheizt werden. Nachdem die Probe die benötigte Zeit dem OsO<sub>4</sub>-Dampf ausgesetzt war, wird die Kammer vom OsO<sub>4</sub>-Reservoir wieder getrennt („geschlossene Position“). Nun wird 4 h mit Argon-Gas gespült, welches durch öffnen des linken 2-Wege-Hahns eingeleitet wird. Die kontaminierte Abluft der Kammer wird anschließend durch den nun ebenfalls geöffneten 2-Wege-Hahn auf der rechten Seite in ein 1 molares NaOH-Bad geleitet, in dem das OsO<sub>4</sub> abreagiert und ausfällt. Der Spülvorgang soll die Atmosphäre der Kammer von dem OsO<sub>4</sub> reinigen, welches nicht mit der Probe reagiert hat. Ist die Spülung abgeschlossen, so werden wieder beide Hähne verschlossen und die Probe in der Glovebox entnommen.

### 3.3.2 Probenpräparation für die OsO<sub>4</sub> Kontrastierung

In diesem kurzen Teil des Kapitels wird die Probenpräparation für die OsO<sub>4</sub> Kontrastierung im Detail beschrieben. Manche Verfahren wurden lediglich nur für eine Probe verwendet. In diesem Fall befindet sich die Probenpräparation unter dem jeweiligen Probennamen. Andere Verfahren wurden für mehrere Proben des gleichen Materialtyps verwendet. Deswegen wird in diesem Fall der Materialtyp hervorgehoben.

#### Li-Metall-Proben



**Abbildung 20:** Präparation der Li-Metall-Proben. a) zum Teil abgekratztes gewalztes Li-Metall. b) 12 mm im Durchmesser ausgestanzte Probe auf einer Cu-Folie in der Bedampfungskammer. Die Probe liegt auf zwei Metall-Netzen, die den Boden der Kammer bilden. Fixiert werden die Metall-Netze durch den PVC-Ring, der am Rand zu sehen ist. c) bedampfte Probe auf einem REM-Probenteller auf dem Probenträger des REM-Transfersystem-Halters.

Es wurden mehrere Proben aus Li-Metall hergestellt und unterschiedlich lang, bzw. stark dem OsO<sub>4</sub> Dampf ausgesetzt. Für die Präparation wurde kommerziell gewalztes Li-Metall mit einem durch DMC gereinigten Spatel abgekratz, so dass die Oberfläche möglichst glänzend und somit maximal frei von Verunreinigungen ist (Abbildung 20a). Diese Verunreinigungen sind zum einen durch den Herstellungsprozess bedingte Sauerstoff-Patina (Li<sub>2</sub>O [162]) und zum anderen durch kondensierte Dämpfe von Elektrolytarbeiten und Lösungsmittel in der Glovebox-Atmosphäre, welche eine Kontamination von C, F, P und Cl zur Folge haben. Aus dem sauberen Li-Metall-Stück wurde ein 12 mm im Durchmesser großes Stück ausgestanzt und mit einem gesäuberten Spatel auf ein Stück Cu-Folie gedrückt. Dieser Schritt wurde gemacht, damit die Unterseite der Probe nicht mit dem Dampf reagiert und die Probe anschließend gut auf einem zur Fixierung notwendigen REM-Kohle-Pad klebt. Das Stück Cu-Folie lässt sich auch gut mit der Pinzette greifen, um die Probe in die Bedampfungskammer zu legen (Abbildung 20b). Die Verweildauer der Probe in der Kammer war unterschiedlich und auch die Intensität der Bedampfung wurde variiert (s. Kapitel 3.8 Abschnitt „Lithium-Proben“), um die Reaktionsgeschwindigkeit von OsO<sub>4</sub> mit Lithium zu untersuchen. Es wurden Proben hergestellt, bei denen die Probenkammer direkt mit der OsO<sub>4</sub>-Kammer verbunden war (hohe Intensität). Somit konnte die Re-

aktion beschleunigt werden, da viel OsO<sub>4</sub> zur Verfügung steht. Andere Proben verblieben in der Kammer, ohne dass eine Verbindung zum OsO<sub>4</sub>-Reservoir hergestellt wurde (niedrige Intensität). Hier stand der Probe nur das OsO<sub>4</sub> zur Verfügung, welches sich durch eine vorherige Benutzung nicht herausgewaschen hatte, also noch an den Oberflächen der Kammer, dem Netz oder des PVC-Rings haftete (vergl. Abbildung 20b). Nachdem die vorgegebene Zeit verstrichen war, wurde die Kammer gegebenenfalls vom OsO<sub>4</sub>-Reservoir getrennt und in jedem Fall 4 h gespült. In der Glovebox wurde die nun deutlich dunkel gefärbte Probe entnommen und gleich unter Schutzgas zum XPS oder REM transferiert. Im Falle des XPS wurde der XPS-Probenhalter mit montierter Probe in eine luftdichtverschießbare Klickbox gepackt, welche zusätzlich noch mit Parafilm® umwickelt wurde. Für REM-Untersuchungen wurde das in Kapitel 2.2.3 beschriebene Transfersystem verwendet (Abbildung 20c).

### **Pulverproben**

Die Handhabung von Pulvern ist nicht ganz einfach, insbesondere, wenn sie mehrere Stationen durchlaufen müssen. Besonders anfällig ist Pulver, wenn es in ein Vakuumsystem eingeschleust wird. Hier ist häufig zu beobachten, dass sich das Pulver in der Vakuumkammer durch die schnelle Druckabnahme verteilt. Da das Abpumpen weder im REM noch am XPS beeinflusst werden kann, muss hierfür eine Klebemethode verwendet werden. Als klebende Unterlage wird ein REM-Kohlenstoffpad verwendet, welches auf einem 1 cm<sup>2</sup> großen Stück Si-Wafers klebt. Durch den Wafer wird die Stabilität der Gesamtprobe erhöht. Das Pulver wird mit einem Spatel auf die klebende Oberfläche des REM-Kohlepad gedrückt. Wichtig bei dieser Präparationsmethode ist, dass sich möglichst eine homogene, geschlossene Schicht bildet, um so Substratbeiträge zum XPS-Spektrum zu vermeiden. Zur OsO<sub>4</sub> Kontrastierung wird die komplette Probe in die Bedampfungskammer gelegt.

### **LiF-Probe**

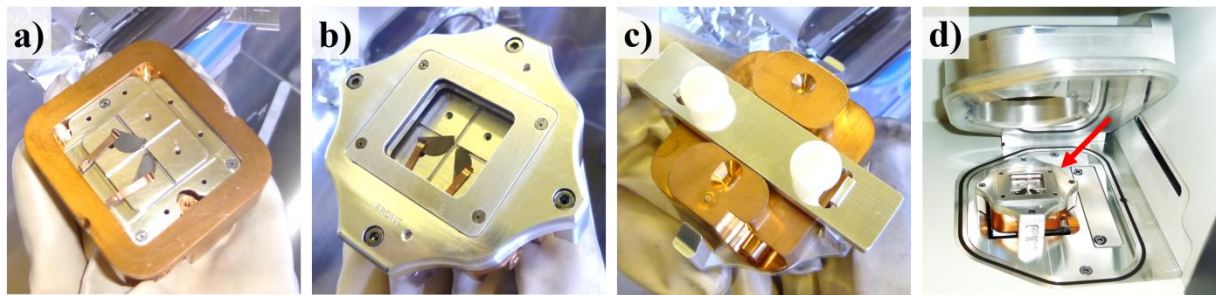
Für die OsO<sub>4</sub> Kontrastierung des LiF-Salzes wurde aus Kupferfolie ein kleiner Behälter geformt, der 6 mm im Durchmesser misst und eine größere Menge LiF für die anschließende Kontrastierung aufnehmen kann. Der Behälter ist nötig, denn sonst würde das Salz in der Bedampfanlage durch das Auflagegitter fallen. In diesen kleinen Behälter wurden drei Spatelspitzen des LiF-Salzes getan und in die Bedampfungskammer gelegt. Dieses wurde nötig, da zusätzlich zu XPS auch materialintensivere Röntgenbeugung (XRD) an dem Pulver gemacht werden sollte, um zu überprüfen, ob sich die Kristallstruktur verändert. Nach der OsO<sub>4</sub> Kontrastierung wurde für die XRD Messung ein Röhrchen mit behandeltem LiF-Salz und ein Röhrchen mit unbehandeltem LiF-Salz gefüllt. Für die XPS Messung wurde mit einem Spatel das behandelte Salz auf ein REM-Kohlepad geklebt, wie es für Pulverproben üblich ist.

### **Graphitelektroden**

Nach dem Zyklieren wurden die Graphitelektroden mit frischem DMC gewaschen, um Elektrolytreste von der Oberfläche zu entfernen. Dazu wurde in ein 15 ml Becherglas 4 ml DMC eingefüllt und die frisch ausgebaute, noch feuchte Elektrode hineingelegt. Anschließend wurde die Elektrode unter leichten Schwenkbewegungen des Becherglases gewaschen. Die Waschkdauer betrug 5 min. Nachdem die Elektrode getrocknet war (ca. 2 min), wurde diese mit einem sauberen Kuttermesser in der Mitte geteilt. Eine Hälfte wurde in die Kontrastierkammer gelegt, während die andere Hälfte als Referenz dient. Die OsO<sub>4</sub>-Exposition von Graphitelektroden betrug jeweils zwischen 12 und 18 h zuzüglich 4 h Ar-Spülung

### 3.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Die Entnahme der Graphitelektroden erfolgte in einer Glovebox (MBraun), in der auch die Osmium-Bedampfungskammer eingeschleust werden kann. Für den Transfer aus dieser Glovebox in die Glovebox am K-Alpha Spektrometer wurden sämtliche Proben separat in ein 20 ml Schnapdeckelglas mit PARAFILM® umwickelt, die wiederum in eine luftdicht verschließende Dose gelegt wurden. Die Dose ist nochmals mit PARAFILM® umwickelt worden. Für den sicheren Transport aus der Glovebox des K-Alpha in das K-Alpha<sup>+</sup> steht ein Transfermodul von Thermo Fisher Scientific zur Verfügung (Abbildung 21). Dieses wird mit einem Druckverschluss leicht geschlossen und ca. 7 min in der Schleuse der Glovebox ein Vakuum innerhalb des Transfermoduls gezogen. Dieses kann dann aus der Schleuse herausgenommen werden und wird ohne den Druckverschluss in die K-Alpha<sup>+</sup> Halterung gesetzt.



**Abbildung 21: Transfermodul für den Transport von Proben unter Inertgas von K-Alpha zu K-Alpha<sup>+</sup>. a) Montage von zwei Proben. b) Deckel mit Sichtfenster. c) Druckverschluss. d) Position in K-Alpha<sup>+</sup>.**

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie wurde mithilfe eines K-Alpha und eines K-Alpha<sup>+</sup> XPS Spektrometers von Thermo Fisher Scientific durchgeführt. An das K-Alpha ist noch eine Glovebox zur sicheren Probenpräparation angeschlossen. Für die Messungen wurde in beiden Geräten monochromatisierte  $Al - K_{\alpha}$  Röntgenstrahlung verwendet. Der Durchmesser (kurze Achse der Ellipse) des Messbereichs betrug  $400 \mu\text{m}$ . Die Datenaufzeichnung erfolgte bei einem Druck von  $< 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  mit einer Durchlassenergie von  $50 \text{ eV}$ . Für jedes Signal wurden 10 Scans über den eingestellten Energiebereich durchgeführt. Zur Kompensation von lokalen Aufladungen wurde bei Bedarf mittels Floodgun eine Kombination aus niederenergetischen Elektronen ( $8 \text{ eV}$ ) und niederenergetischen Argonionen ( $1-8 \text{ eV}$ ) auf die Probe gerichtet. Sputtertiefenprofile wurden in einem alternierenden Verfahren über den Abtrag der Oberfläche durch Ionenstrahlätzen und zwischengeschalteter Spektrenaufzeichnung gemessen. Im Falle des K-Alpha ist nur ein monoatomarer Argonionenstrahl (Einfallswinkel  $30^\circ$ , Rasterbereich von  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ) verfügbar. Dieser kann mit Ionenenergien im Bereich von  $500-2000 \text{ eV}$  über die Probe gerastert werden. Zusammen mit dem Probenstrom definiert die gewählte Energie dabei den Tiefenvorschub. Im Falle des K-Alpha<sup>+</sup> stehen auch Argon-Cluster mit einer Clustergröße von ca. 1000 oder 2000 Ar-Atomen/Cluster zur Verfügung. Die Cluster-Energie kann auf  $4 \text{ kV}$  und  $8 \text{ kV}$  eingestellt werden. Beim Sputtern können jedoch sputterinduzierte Effekte auftreten (s. Kapitel 4.1).

Die Datenaufzeichnung und Datenverarbeitung wurde mithilfe der Thermo Advantage Software durchgeführt [163]. 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  $\pm 0,2 \text{ eV}$  liegt. Das Lorentz (natürliche Linienverbreiterung der Photoelektronen) zu Gauß (spektrometerbedingte Verbreiterung) Verhältnis wurde für die Anpassung auf 30:70 ( $L/G = 30$ ) festgelegt (eventuelle Abweichungen sind im Text erläutert). Die Quantifizierung erfolgte unter der Berücksichtigung der Transmissionsfunktion des Analysators, der Wirkungsquer-

schnitte für die Photoionisation nach Scofield und den effektiven Abschwächungslängen für die Photoelektronen. 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. Das Graphit-Signal wurde mit einem Voigt-Profil von  $82 < L/G < 88$  und einer zusätzlichen Asymmetrie (Tailing) zu höheren Bindungsenergien (Asymmetrie-Mix: 80:88, Exponent: 0,04:0,06) angepasst.

Bei der Aufnahme von Tiefenprofilen muss darauf geachtet werden, dass die Durchlassenergie für jedes Element gleich ist, sonst können die Spektren nicht miteinander verglichen werden und eine korrekte Quantifizierung ist nicht möglich. Bei der Auswertung von Tiefenprofilen ist es sinnvoll den Energiebereich oder/und die Intensität eines Signals für alle Level zu beschränken. Der Energiebereich für einen einzelnen Peak zu beschränken hat den Vorteil, dass nicht Peak A mit Peak B in einzelnen Levels vertauscht werden. Aber auch für den Fall, falls ein neues Signal (z.B. bei 528,5 eV) auftritt, nicht einfach ein altes Signal (z.B. bei 535 eV), welches mittlerweile bei null ist, wieder benutzt werden kann. Sollte dies geschehen, kann man dies in dem Konzentrationsverlauf eines Signals in der Regel nicht ausmachen. Die Intensität zu begrenzen ist insbesondere bei Lithium sinnvoll (wegen des kleinen Wirkungsquerschnitts  $\sigma_S = 0,006$ ). So könnte es passieren, dass z.B. ein Osmium-Dublett in einem Level durch zwei Li-Peaks ersetzt werden kann, wenn diese im gleichen Energiebereich liegen. Im Falle von Os-behandelten Proben ist es in der Regel sinnvoller zuerst nur mit Os-Signalen, also ohne Li-Signale das gemessene Signal zu entfalten. Anschließend ist leichter zu erkennen, bei welchen Bindungsenergien ein Li-Signal eingefügt werden kann. Beim Sputtern können auch sputterinduzierte Effekte auftreten. Diese werden in Kapitel 4.1 diskutiert.

### 3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen wurden mit einem REM MERLIN (ZEISS SMT AG, Oberkochen) angefertigt. Der sichere Transfer von Proben aus der Glovebox in die Analysekammer wurde mittels des Transfersystems (Kapitel 2.2.3 Seite 23) getätigt. Der Druck in der Analysekammer war stets besser als  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ . Die verwendete Beschleunigungsspannung zur Bildaufnahme ist stets direkt bei dem Elektronenmikroskopiebild angegeben. Die Wahl des Arbeitsabstands zur Abbildung der Proben hängt stark von dem benutzten Detektor ab. Generell ist der Arbeitsabstand für in-lens und ESB Aufnahmen möglichst klein ( $\approx 2 \text{ mm}$ ) zu wählen, um eine möglichst große Elektronenausbeute zu erreichen. Für den Fall von Aufnahmen mit dem ASB Detektor ist ein Arbeitsabstand zwischen 4 und 6 mm gewählt worden. Hier hängt der gewählte Arbeitsabstand stark davon ab, wie viele BSE- also Informationen- man noch aus Poren bekommen möchte. Für EDX Messungen musste der Probenabstand stets auf 8,0 mm gesetzt werden, da für diesen Abstand der Winkel zum EDX Detektor (XFlash 6|60, Bruker) richtig ist.

#### Probenpräparation SEI Untersuchungen

Die Probenpräparation von Graphitelektroden für SEI Untersuchungen erfolgte stets in der Glovebox, nachdem die Proben in XPS untersucht wurden. Dazu wurden die Proben mit einem Kohlenstoffpad auf einem REM Teller fixiert.

#### Probenpräparation von Pulver

Pulver wurden auf zwei unterschiedliche Arten präpariert. Eine Präparation auf einem Klebe-Kohlenstoffpad hat den Vorteil, dass viel Pulver darauf haften bleibt. Jedoch haben Pulver oft die Eigenschaft, dass sich diese lokal stark aufladen können. So können oftmals hochauflösende Bilder an Pulverproben, die auf einem schlechtleitenden Kohlenstoffpad (mehrere  $k\Omega$ ) präpariert wurden,

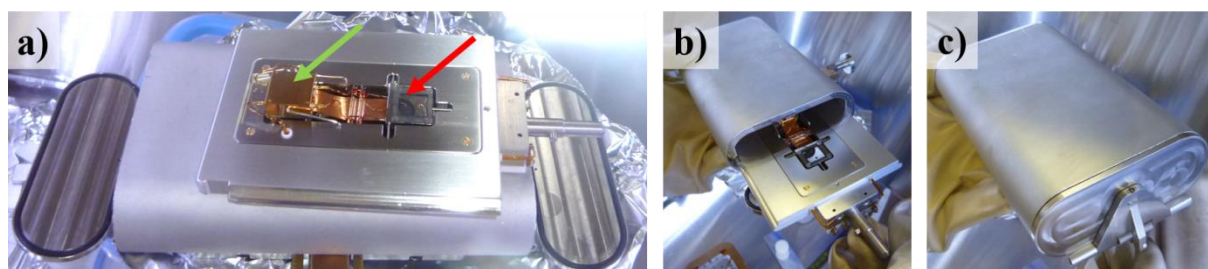
nicht realisiert werden. Deswegen wurde für Pulverproben eine weitere Probe auf einem Si-Wafer hergestellt. Hierzu wurde Pulver mit einem Spatel auf einem  $0,5 \text{ cm}^2$  großen Si-Wafer gegeben und leicht mit dem Spatel angedrückt und verteilt. Durch abblasen mit Druckluft wurde leicht nicht anhaftendes Pulver entfernt. Durch die Adhäsionskraft sind aber genügend Partikel auf dem Wafer vorhanden, die untersucht werden können. Da auf dem Si-Wafer in der Regel nur eine Monolage von Partikel des Pulvers vorhanden ist, ist eine deutlich bessere elektrische Kontaktierung vorhanden und die Oberfläche kann mit dem in-lens Detektor genau untersucht werden.

### Probenpräparation von Querschnittsproben

Die Beschreibung der Präparation von Querschnittsproben, die mit Ar-Ionen hergestellt wurden, befindet sich in Kapitel 3.7. In diesem Abschnitt wird die Präparation von Querschnittsproben mit Skalpellen beschrieben. Dazu wird die Elektrode auf einen harten Untergrund gelegt und es wird mit der Spitze des Skalpells (Sicherheitsskalpell, Nr. 10, Aesculap B. Braun), dessen Klinge gebogen ist, außerhalb der Probe angesetzt. Die Elektrode wird dann durch abrollen das Skalpell in zwei Teile geschnitten. Diese Methode beschädigt zwar deutlich mehr die Elektrode, da man mit einem Skalpell nicht die Graphitpartikel durchschneidet, sondern sie eher auf die Seite schiebt, dennoch kann man mit dieser Technik schnelle und einfache Querschnitte herstellen.

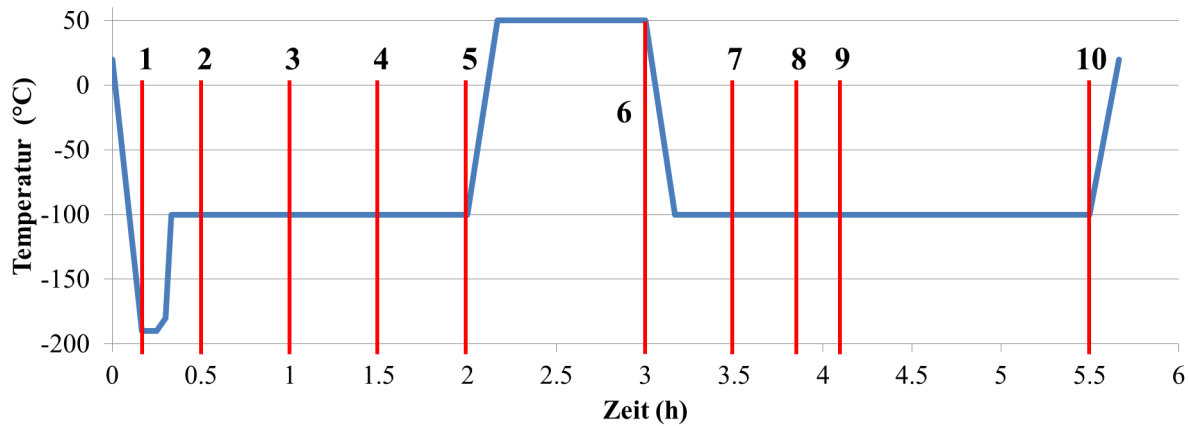
## 3.6 Cryo ToF-SIMS

Die ToF-SIMS Messungen wurden an einem Gerät (ION-TOF GmbH, Münster, Deutschland) durchgeführt, das mit einer Bismut-Cluster Flüssigmetallprimärionenquelle und einem nichtlinearen Flugzeitanalysator (Reflektronenaufbau) ausgestattet ist. Die Bismutquelle wurde im „bunched“ Modus betrieben und liefert bei einer Beschleunigungsspannung von 25 keV einen 1,0 ns ( $\text{Bi}_3^+$ ) gepulsten Primärionenstrahl. Der Flugzeitanalysator liefert bei einer Zykluszeit von 100  $\mu\text{s}$  ein Massenspektrum im Bereich von 0-800 m/z. Der Arbeitsdruck in der Analysenkammer befand sich für alle Messungen im Bereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  mbar.



**Abbildung 22:** ToF-SIMS-Transfermodul mit Kühlprobenhalter. a) Kühlprobenhalter mit Probe unter dem Messfühler (roter Pfeil) auf der luftdicht verschließbaren Transferbox. Der Probenhalter wird mit der Kontaktfläche (grüner Pfeil) an den Kühlfinger gefahren. b) Einführen des Probenhalters in das Transfermodul. c) geschlossenes Transfermodul.

Für die Cryo ToF-SIMS Messung wurde eine Probe mit 50 Zyklen mit C/2 hergestellt: Bezeichnung: #50<sub>2</sub>-Cryo. Der Ausbau der Elektrode erfolgte ebenso in der großen Glovebox, in die auch die Bedampfanlage eingeschleust werden kann. Nach dem die Elektrode gespült und geteilt war (wie am Ende von Kapitel 3.1), wurde die erste Hälfte unter Inertgas in die Glovebox von dem XPS Spektrometer K-alpha transportiert. Dort konnte die Montage der Probe für das ToF-SIMS erfolgen. Dazu wurde die Probe in der kühlbaren Halterung befestigt (Abbildung 22a), die dann in dem Transportmodul vor der Umgebungsluft abgeschlossen wurde (Abbildung 22c). Das Modul wurde in die Schleuse des ToF-SIMS gestellt, blieb aber weiterhin verschlossen. Erst wurde das Pumpensystem angewor-



**Abbildung 23:** Temperaturverlauf der Cryo ToF-SIMS Messung für die Probe #50<sub>2</sub>. Wichtige Ereignisse sind markiert und nummeriert.

fen und gleichzeitig ein Ventil zur Stickstoff-Spülung geöffnet. So wurde erreicht, dass innerhalb von 5 min die Schleuse von der Umgebungsluft gereinigt wurde. Erst nach einer Spülung von 5 min wurde Flüssigstickstoff in das Reservoir an der Schleuse gegeben. Das Reservoir hat einen Kühlfinger, der in der Schleuse ragt. Deswegen kann nicht mit Argon gespült werden, da dies an dem Kühlfinger kondensieren würde. Bei weiterhin geöffnetem Ventil wurde nun das Transfermodul geöffnet und die Probenhalterung an den Kühlfinger gefahren. Das ist der Zeitpunkt  $t=0$  in Abbildung 23. Was mit der Probe über die Zeit gemacht wird, kann mit Hilfe des Diagramms in Abbildung 23 besser nachvollzogen werden:

1. Beginn des Abpumpens: Aus Erfahrung sollte die Probe nach 10 min auf fast Flüssigstickstofftemperatur (ca.  $-190\text{ °C}$ ) abgekühlt sein. Das Spülventil wurde geschlossen, sodass der Druck in der Schleuse nun absinken kann. Durch diesen Ablauf soll gewährleistet sein, dass die Probe nicht in ein Vakuum kommt, bevor diese eingefroren ist. Nachdem der Druck in der Schleuse tief genug war, wurde die Probe in die Analysechamber gefahren. Dabei stieg die Temperatur der Probe etwas an. Als die Probe nun am Kühlfinger in der Analysenkammer angekommen war, wurde die Soll-Temperatur der Probe auf  $-100\text{ °C}$  gestellt. Es wurde 20 min gewartet, bis sich ein gutes Gleichgewicht eingestellt hat.
2. Erste Messung bei  $-100\text{ °C}$ .
3. Zweite Messung bei  $-100\text{ °C}$  wurde 30 min nach Punkt 2. gestartet.
4. Dritte Messung bei  $-100\text{ °C}$  wurde 60 min nach Punkt 2. gestartet.
5. Nach der dritten Messung wurde die Probe auf  $+50\text{ °C}$  hochgeheizt. Diese Temperatur war nach 10 min erreicht. Die Probe wurde auf dieser Temperatur gehalten.
6. Nach einer Stunde wurde die Probe wieder auf  $-100\text{ °C}$  abgekühlt. Es wurde 20 min gewartet, damit sich ein gutes Gleichgewicht einstellen kann.
7. Erste Messung nach dem Heizen bei  $-100\text{ °C}$ .
8. Zweite Messung nach dem Heizen bei  $-100\text{ °C}$  wurde 30 min nach Punkt 7. gestartet.
9. Start des Tiefenprofils 40 min nach Punkt 7. gestartet.
10. Nach dem Tiefenprofil wurde die Probe wieder auf  $20\text{ °C}$  gebracht, bevor diese Ausgeschleust wurde.

### Angaben zu den Tiefenprofilmessungen

Nachdem die Messung der Oberfläche nach dem Heizen auf  $+50\text{ °C}$  abgeschlossen war, wurde innerhalb des Messbereichs ein Tiefenprofil gemessen. Dazu wurde mit  $\text{Cs}^+$ -Ionen bei 500 eV Material



abgetragen und anschließend mit  $Bi_3^+$ , also alternierend, gemessen. Die Analyse fand über eine Fläche von  $150\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$  statt.

#### **Transfer in XPS-Glovebox**

Nach der Messung wurde die Probe wieder in dem Transfermodul in die Glovebox des K-Alpha gebracht. Mit der  $OsO_4$  behandelten Probe wurde das Protokoll der ersten Probe nachgestellt. Die Messbedingungen für die Proben waren: Der Primärionenstrahl wurde dabei über ein Gesichtsfeld von  $500 \times 500\ \mu\text{m}^2$  bei einer Auflösung von  $128 \times 128$  Pixel gerastert. Die erzielbare laterale Auflösung liegt somit in einem Bereich von  $4\ \mu\text{m}$ . Insgesamt wurden pro Messung 50 Scans der Fläche durchgeführt. Für die Sputtertiefenprofile wurde ein  $500\ \text{eV}\ Cs^+$  Ionenstrahl bei einer Rasterfläche von  $300 \times 300\ \mu\text{m}^2$  verwendet. Der Messbereich für Sputtertiefenprofile mit einem Gesichtsfeld von  $150 \times 150\ \mu\text{m}^2$  wurde dabei in das Zentrum der Rasterfläche platziert. Für jede Probe wurde die negative Polarität aufgenommen.

### 3.7 Querschnittsprobenpräparation mittels BIBSC



**Abbildung 24:** Bildercollage für die Präparation von Querschnittsproben mit einer ‚EM TIC3X‘ von Leica. Der rote Pfeil markiert das Sandwich aus Glas-Probe-Glas auf der Probenhalterung, die in die Ätz-Anlage eingebaut wird. Unten ist schematisch gezeigt, wie der polierte Querschnitt entsteht und nach der Bearbeitung aussieht. Das linke Bild der unteren Reihe wurde aus [164] entnommen.

Um die elektrochemisch aktive Oberfläche von Graphitelektroden zu bestimmen, oder die Binder- und Leitrußverteilung in Graphitelektroden aufzeigen zu können, sind nicht nur die Analysen der Elektroden-Oberseite und –Grenzfläche, sondern vor allem der Verlauf dazwischen von Bedeutung. Dazu werden Querschnittsproben von den Elektroden benötigt. Neben den Standarddetektoren für

Elektronen (s. Kapitel 2.2.1) besteht im REM die Möglichkeit eine Elementverteilung über ein EDX Hyper-Mapping zu bekommen. Die quantitative EDX-Analyse stellt hohe Anforderungen an den Zustand der Probe (s. auch Kapitel 2.2.3): Homogene Zusammensetzung, flachpolierte Oberflächen und Stabilität unter dem Elektronenstrahl sind Hauptanforderungen, um genaue Informationen über die Probenzusammensetzung zu erhalten. In diesem Kapitel geht es ausschließlich um die Präparation der Querschnittsproben und deren Herstellungsparameter. Die Herstellung der Graphitelektroden ist in Kapitel 3.1 nachzulesen.

Um die Querschnitte möglichst artefaktfrei zu erhalten, wurde das breite Ionenstrahl-Fräsen (BIBSC, engl. „*broad-ion beam slope cutting*“) als geeignetste Vorbereitungstechnik gewählt [165]. Die Proben wurden mit einer ‚EM TIC3X‘ Dreifach-Ionenstrahl Ätz-Anlage (Ionenböschungssätzanlage) (Leica Mikrosysteme GmbH, Deutschland) geschnitten. Die zwei Ionenstrahlen sind in einem Winkel von 50° zu dem mittleren Ionenstrahl angeordnet. Der mittlere Ionenstrahl steht dabei senkrecht auf die zu ätzende Oberfläche. Eine Bildercollage über die Präparation einer solchen Querschnittsprobe ist in Abbildung 24 zu sehen. Dazu wird eine 12 mm ausgestanzte Elektrode geviertelt, die Kupferfolie abgezogen und so zwischen zwei Glasplättchen (Dicke  $\approx 100 \mu\text{m}$ ) geklebt, dass eine gerade Schnittkante der Elektrode am Rand ansteht. Dieses Sandwich wird mit Sekundenkleber auf die Probenhalterung der Ätz-Anlage geklebt und so in die Ionenböschungssätzanlage eingebaut, dass die Elektrode einige 10  $\mu\text{m}$  über die glatte Ätz-Maske hinausragt. Das Ätz-Verfahren wird unter Vakuum ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$  Argon) mit einer Beschleunigungsspannung für die Ar-Ionen von 6-7 kV und 2,2 – 2,6 mA durchgeführt. Abhängig von der Dicke der Elektroden benötigt die Herstellung eines solchen Querschnitts bis zu 20 h für 400  $\mu\text{m}$  dicke Elektroden.

Um die Poren der Elektroden in REM Aufnahmen besser identifizieren zu können, wurden einige Elektroden vor dem Ionenstrahl-Fräsen mit einem Füllmaterial aufgefüllt. Das Füllmaterial sollte sich aber in ESB Bildern deutlich von Leitruss und Graphit unterscheiden. Es zeigt sich, dass Silikonkautschuk ideal dafür geeignet ist, den notwendigen Kontrast zwischen Russ und Porosität für Kathodenmaterialien bereitzustellen [166,167]. Für die Füllung wurde die Elektrode dem Silikonkautschuk „ELASTOSIL® RT 601“ (Wacker) vakuumfiltriert. Dieser Silikonkautschuk sorgt für eine gute Viskosität (3500 mPas) und Trocknungsdauer (24 h bei 23 °C), so dass alle Poren füllen können. Nachdem die Probe getrocknet worden war, wurde auch BIBSC durchgeführt. Die Dauer für einen Querschnitt wird um 4 h erhöht.

Das Sandwich wird nach dem Ausbau aus der Ionenböschungssätzanlage mit der Probenhalterung im REM untersucht. Da ein Probentransport unter Inertgas nicht erfolgen kann, ist dieses Verfahren nicht für die Untersuchung von unbehandelten zyklisierten Proben geeignet.

### 3.8 Probenpräparation

In diesem Kapitel sind alle Proben aufgelistet, die untersucht wurden. Es wird die Probenherstellung beschrieben. Zum Teil werden auch die bei der Messung der Probe verwendeten Messparameter aufgelistet.

#### Referenzproben für die OsO<sub>4</sub> Exposition

*Polyisopren-Probe:* Das als Referenzmaterial verwendete Polyisopren ist ein stark viskoses, gelbliches Polymer. Um eine geeignete Probe für XPS-Untersuchungen zu erhalten, wurde zur Präparation die Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) gewählt. Dazu wurde mit einem Spatel ein wenig Polyisopren in die Mitte von zwei Si-Wafer getan, welche anschließend bei 4000 Umdrehungen pro Minute fünf Minuten rotierten. Das Spin-Coating konnte nur in Raumluftumgebung durchgeführt werden, wodurch eine Kontamination nicht ausgeschlossen werden kann. Um zusätzliche Feuchtigkeit zu vermeiden, wurden die Proben anschließend in einem abgedichteten Gefäß mit Luft bei Normaldruck bis zum Zeitpunkt der Messung gelagert. Eine Probe wurde direkt im XPS K-Alpha untersucht, die andere wurde 18 h dem OsO<sub>4</sub> Dampf ausgesetzt und anschließend im XPS K-Alpha untersucht.

*Lithium-Metall Proben:* In Tabelle 4 sind die Proben aufgelistet, die in dieser Arbeit vorgestellt werden. Darin ist die Behandlungsdauer und Intensität zu entnehmen. Die #Li-2h wurde direkt nach der Behandlung mit OsO<sub>4</sub> in das REM eingeschleust und untersucht. Da jedoch noch weitere Aufnahmen getätigt werden sollten, verblieb die Probe über das Wochenende in der Analysekommer. Da sich nun eine veränderte der Reaktionsschicht zeigte (s. Kapitel 4.2.2 und Seite 203), wurden zwei weitere Probe mit der gleichen Behandlungsdauer hergestellt. Die Veränderung der Reaktionsschicht wurde nun einmal in-situ (#Li-2h-insitu) im REM beobachtet. Die andere Probe verweilte über die Zeit in der Glovebox, um zu testen, ob auch bei Atmosphärendruck eine Veränderung zu erwarten ist. Um eine weniger dichte Reaktionsschicht zu erhalten, wurden zwei Proben hergestellt (#Li-5h-schwach-REM, #Li-5h-schwach-XPS), die nur in die Bedampfungskammer gelegt wurden, ohne dass eine Verbindung zum OsO<sub>4</sub> Reservoir hergestellt wurde (→ schwache Intensität). Die weiteren Proben wurden bei der angegebenen Zeit mit einer Verbindung zum OsO<sub>4</sub> Reservoir exponiert. Alle Proben wurden unter Inertgas in das XPS oder REM transferiert.

**Tabelle 4: Probenbezeichnungen für die Li-Proben mit unterschiedlicher Behandlungsdauer und Intensität.**

Probenbezeichnung	Zeit in Bedampfungskammer	Untersuchungsmethode	Intensität
#Li-2h	2 h	Direkt ins REM	Stark
#Li-2h-insitu	2 h	REM in-situ	Stark
#Li-2h-Glovebox	2 h	24h in Glovebox	Stark
#Li-5h-schwach-REM	5 h	REM	Schwach
#Li-5h-schwach-XPS	5 h	XPS	Schwach
#Li-5h	5 h	XPS	Stark
#Li-18h	18 h	REM, XPS	Stark

*Si-Wafer:* Für die Untersuchung der Reaktion eines Si-Wafer mit OsO<sub>4</sub> wurden zwei Si-Wafer in die Glovebox eingeschleust. Einer dient als Referenz, der andere wurde 18 h dem OsO<sub>4</sub> Dampf ausgesetzt. Beide Si-Wafer wurden unter Inertgas in das XPS K-Alpha transferiert und gemessen.

*Etylencarbonat*: Präparation in der Glovebox. EC ist bei Raumtemperatur fest und in der Regel nicht in der benötigten kleinen Menge verfügbar. Deswegen wird zur Untersuchung EC bei ca. 80 °C verflüssigt und anschließend mit der Pipette einige Tropfen auf eine harte Unterlage aufgetragen. Diese Unterlage kann ein Si-Wafer oder ein HOPG sein. Nachdem die Tropfen erstarrt sind, wird der Vorgang ein weiteres Mal wiederholt, um eine geschlossene Deckschicht zu erhalten. Das EC auf dem Si-Wafer wurde direkt gemessen und die EC-Schicht auf dem HOPG 18 h dem OsO<sub>4</sub> Dampf ausgesetzt. Beide Proben wurden unter Inertgas in das XPS K-Alpha transferiert.

*LP30*: Der Elektrolyt LP30, welcher aus LiPF<sub>6</sub> und den Lösemitteln EC und DMC besteht, wird ebenfalls auf eine Unterlage getropft. In diesem Fall muss einfach nur abgewartet werden, bis das Lösemittel DMC vollständig verdampft ist. Dann bildet der Elektrolyt eine dünne Schicht. Der Träger wurde nun mit der Probeseite nach oben in die Bedampfungskammer, als der Elektrolyt noch nicht hundertprozentig ausgetrocknet, aber so stark viskos war, dass er sich nicht mehr von dem Wafer heruntertropfen konnte. Die Behandlungszeit betrug wieder 18 h. Eine zweite Probe dient als Referenz und wurde über die Dauer, die die andere Probe behandelt wurde, in der Glovebox gelagert, sodass beide gleichzeitig in das Spektrometer zur Untersuchung eingeschleust werden konnten.

*LiF Salz und LiPF<sub>6</sub> Salz*: Die Präparation findet in der Glovebox statt. Von dem Salz wird eine geschlossene Deckschicht auf ein REM-Kohlepad, welches auf einem Si-Wafer klebt, gedrückt. Die Referenzprobe wurde direkt gemessen und die zu behandelnde Probe wird 18 h dem OsO<sub>4</sub> Dampf ausgesetzt.

### **Elektrochemisch aktive Oberfläche:**

Die Graphitelektroden (CG und FG) und die amorphe Kohlenstoffelektrode (AC) (Herstellung der Elektroden siehe Kapitel 3.1) wurden mit C/20 formiert (zwei volle Zyklen). Zellenbau siehe Kapitel 3.2. Aus dem zweiten Zyklus wurde die Kapazität der Elektrode berechnet um die Restladung (SOC) des nächsten Zyklus einzustellen. So wurden von jeder Elektrode Proben mit den SOC 0 %, 5 % und 10 % hergestellt. Diese wurden anschließend in der Glovebox entnommen, gewaschen und 18 h mit OsO<sub>4</sub> bedampft (Waschvorgang und Bedampfung siehe Kapitel 3.3.2 Abschnitt „Graphitelektroden“). Nach der Entnahme aus der Bedampfungsanlage wurde von einem Teil der Elektrode ein Querschnitt mit dem BIBSC Verfahren (s. Kapitel 3.7) hergestellt. Die Querschnitte wurden im REM MERLIN bei  $E_{PE} = 10 \text{ keV}$  mit dem in-lens, ESB, ASB und EDX Detektor untersucht. Die ASB Bilder wurden anschließend genutzt um die EASA der unterschiedlichen Partikelarten zu berechnen, indem die Aufnahmen mit GIMP („GNU image manipulation program“, v. 2.8) ausgewertet wurden.

### **SEI Untersuchungen**

Hierfür wurden die Elektroden mit dem feinen Graphit verwendet (Herstellung der Elektroden siehe Kapitel 3.1). Für eine systematische Untersuchung wurden vier Elektroden unterschiedlich stark gealtert. Zellenbau siehe Kapitel 3.2. Dazu wurden alle Elektroden mit C/20 formiert (zwei volle Zyklen) und anschließend unterschiedlich oft mit C/2 zyklisiert (s. Tabelle 5). Die Probenbezeichnung setzt sich von der Anzahl der Zyklen X und der Stromstärke Y wie folgt zusammen: #X<sub>Y</sub>. Alle zyklisierten Elektroden wurden gleichzeitig in der Glovebox entnommen, gewaschen und gemeinsam 18 h mit OsO<sub>4</sub> kontrastiert (Waschvorgang und Bedampfung siehe Kapitel 3.3.2 Abschnitt „Graphitelektroden“).

**Tabelle 5: Proben für die SEI Untersuchungen.**

Probenbezeichnung	Anzahl Zyklen	Stromstärke
#2 <sub>20</sub>	2	C/20
#20 <sub>2</sub>	20	C/2
#50 <sub>2</sub>	50	C/2
#100 <sub>2</sub>	100	C/2

### **Binder und Leitrußverteilung**

*EDX Querschnittsproben:* Um die Querschnittsproben zu erhalten, wurden ca. 0,5 x 0,5 mm große Stücke von den Elektroden LDR und HDR (Herstellung Elektrode siehe Kapitel 3.1) herausgetrennt und mit der BIBSC Methode gefräst (s. vorheriges Kapitel 3.7). Die EDX Messung der Querschnitte erfolgte im REM Merlin bei EHT = 10 kV (EHT: Beschleunigungsspannung, engl.: extra high tension). Die Aufnahme der Querschnittsflächen erfolgte in mehreren Schritten, da die gesamte Fläche eine zu große Datenmenge produziert und einen Absturz des Systems verursacht. Die Kartengröße der Hyper-Maps wurde dabei zwischen 700 bis 1000 Pixel in der Breite und zwischen 1000 und 1300 Pixel in der Höhe variiert (je nachdem wie dick die Elektrode an der lokalen Stelle war). Die Anzahl der Scans pro Fläche wurde konstant auf 1500 gehalten, damit die Messungen vergleichbar sind. Je nach Fläche benötigte eine Messung zwischen 6 und 18 h.

*ESB Referenzprobe:* Ein hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) wurde teilweise mit einer dünnen PVDF Schicht beschichtet. Dies wurde durch Gießen von PVDF auf eine Hälfte des HOPGs erreicht. Anschließend wurde die Probe für 15 min bei 80 ° C in einem Ofen getrocknet. Die andere Hälfte des HOPGs wurde mit einem Stück Klebeband bedeckt, um die Ausbreitung der PVDF Lösung auf den gesamten HOPG zu verhindern und einen scharfen Übergang zwischen den beschichteten und den unbeschichteten Bereichen zu realisieren. Das Klebeband wurde nach der Trocknung des Lösungsmittels sorgfältig entfernt. Die Referenzprobe wurde im SEM MERLIN mit  $E_{PE} = 1,5$  keV gemessen. Dabei wurde die Filterspannung von 1500 V auf 700 V in 20 V Schritten reduziert.

*ESB Querschnittsproben:* Für die ESB Messungen von den dicken Graphitelektroden LDR und HDR, die bei unterschiedlichen Trocknungsraten gefertigt wurden (Herstellung Elektrode siehe 3.1), sind unter anderem die gleichen Querschnitte aus der EDX Messung verwendet worden. Zudem wurden neue Querschnittsproben von den beiden Elektroden hergestellt, die davor unter Vakuum in ELASTOSIL® RT 601 (Wacker) gegossen wurden. Diese Proben haben den Vorteil, dass keine Poren mehr vorhanden sind und der Leitruß fixiert wird. Die Querschnittsprobenpräparation wurde wie in Kapitel 3.7 beschrieben durchgeführt. Die Messungen der Querschnittsproben wurden an dem SEM MERLIN durchgeführt. Dabei wurden die bei der Referenzprobe gefundenen Einstellungen von  $E_{PE}$  und ESB Filterspannung verwendet. Die Querschnitte wurden mit einer Bildauflösung von 4096 \* 3076 Pixeln von oben nach unten abgerastert. Dies resultiert bei einer Vergrößerung von 1 kx eine Breite von 115 µm. Die Analyse der ESB Aufnahmen erfolgte mit GIMP („GNU image manipulation program“, v. 2.8) und MATLAB® (v. R2016b).

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen gezeigt und diskutiert. Bevor jedoch die Untersuchungsergebnisse von Graphitelektroden dargestellt werden, werden im Kapitel 4.1 methodeninduzierte Schädigungen und Präparationshinweise aufgezeigt, die im Rahmen dieser Arbeit am REM und XPS festgestellt wurden. In Kapitel 4.2 werden die Ergebnisse der Reaktion von Osmiumtetroxid mit einigen Referenzproben diskutiert. Ausgesucht wurden dafür gezielt Materialien, die in einem Akkumulator verwendet werden. Das Resultat der Bedampfung wurde im REM und XPS untersucht. Der Effekt, der bei der Reaktion von  $\text{OsO}_4$  mit nicht vollständig entladenen Proben auftritt, wird in Kapitel 4.3 ausgenutzt, um die elektrochemisch aktive Oberfläche von Graphitelektroden abschätzen zu können. In Kapitel 4.4 sind die Untersuchungen der SEI von unterschiedlich gealterten Graphitelektroden, die mit  $\text{OsO}_4$  behandelt wurden, um die SEI im REM kontrastreicher abbilden zu können. Die Untersuchungsergebnisse von der Binder- und Leitrußverteilung sind in Kapitel 4.5.

### 4.1 Präparationshinweise und methodeninduzierte Schädigungen

Bevor die Ergebnisse von den Untersuchungen an Graphitelektroden gezeigt werden, muss auf die mögliche Schädigung eingegangen werden, die durch die jeweilige Untersuchungsmethode hervorgerufen werden kann. Dies wird an konkreten Beispielen diskutiert, die im Laufe der Arbeit beobachtet wurden.

#### Probentransport und –präparation

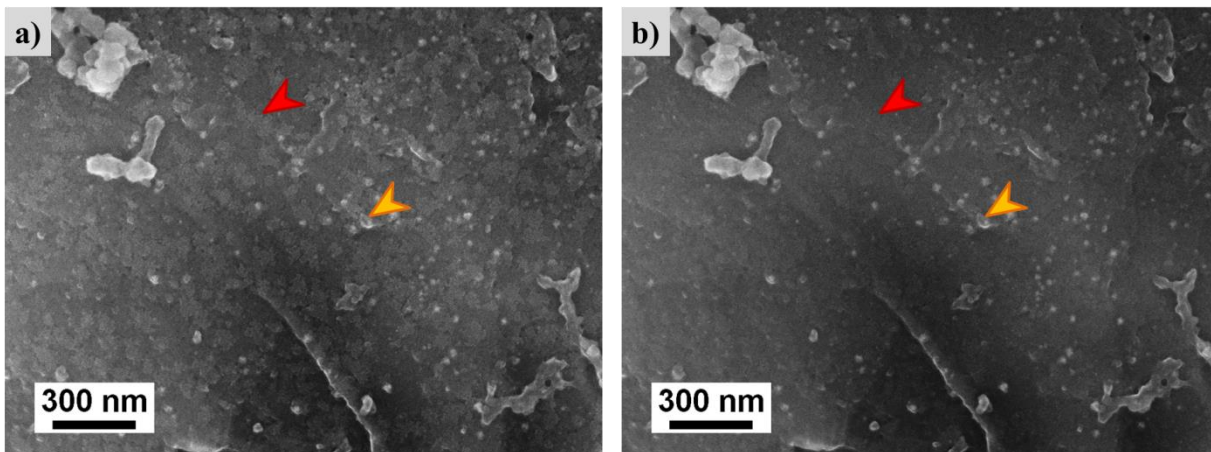
Schon bei der Probenpräparation und dem Transport der Proben muss darauf geachtet werden, dass nicht gleichzeitig eine unbehandelte Probe, die als Referenz dient, neben einer  $\text{OsO}_4$  exponierter Probe liegt. So wurde z.B. ein hochgeordneter pyrolytischer Graphit (HOPG, engl. „*highly oriented pyrolytic graphite*“), der als Referenzprobe gemessen werden sollte, zusammen in der Glovebox auf dem XPS Probenträger montiert und über den Zeitraum von ca. 30 min in einer Box gelagert, bis die Proben eingeschleust werden konnten. Bei der XPS Messung (s. Kapitel 4.4.1 S.142) konnte jedoch eindeutig ein Os-Signal gemessen werden. Damit darf auch kein Transport von Referenzproben mit behandelten Proben erfolgen. Aus diesem Grund wurden, falls ein Transport gleichzeitig erfolgen musste, die Proben in unterschiedliche Schnappdeckelgläser gelegt und zusätzlich mit PARAFILM® abgedichtet. Anschließend können diese in einem gemeinsamen Transportgefäß gefahrlos transportiert werden.

Insbesondere bei der Präparation müssen unterschiedliche Werkzeuge (Pinzette, etc.) für Referenzproben und mit  $\text{OsO}_4$  behandelten Proben verwendet werden, um eine Querkontamination zu vermeiden.

Für die Probenlagerung gilt, dass auch hier die  $\text{OsO}_4$  behandelten Proben getrennt in Schnappdeckelgläschen gelagert werden müssen. Die unbehandelten Proben können z.B. auch auf Stiftprobenteller in dafür geeigneten REM-Aufbewahrungsschachteln gelagert werden.

Die Bedampfung von mehreren Proben kann gemeinsam erfolgen, wenn diese aus den gleichen Materialien bestehen. So können z.B. mehrere Graphitelektroden gleichzeitig bedampft werden. Bei unterschiedlichen Materialien ist jedoch davon abzuraten. Denn so ist z.B. nach der  $\text{OsO}_4$  Kontrastierung von LP30 eine osmium- und fluorhaltige Kontaminationsschicht auf einem Si-Wafer gemessen worden, der gleichzeitig in der  $\text{OsO}_4$  Kontrastierungskammer war (s. 4.2.4 Seite 111). Wenn bei dieser  $\text{OsO}_4$  Kontrastierung noch weitere Proben in der Kammer vorhanden gewesen wären, so wären deren Zusammensetzungen verfälscht worden.

### REM



**Abbildung 25:** In-lens REM-Bilder bei 10 kV von einer Graphitelektrode mit SEI. a) erstes Bild der SEI. b) zweites Bild der SEI an derselben Stelle. Beide Bilder wurden nachträglich im Bildkontrast bearbeitet, um überhaupt die SEI zu erkennen. Roter Pfeil: Im ersten Bild sind leichte Spuren/Rückstände der SEI zu sehen, die im zweiten Bild nicht mehr vorhanden sind. Oranger Pfeil: Dickere Formen der SEI sind auch noch im zweiten Bild vorhanden. Oben links in den Bildern sind Leitrußpartikel zu sehen.

Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probe wird lokal sehr viel Energie in die Probe übertragen. Dadurch entstehen sehr viele SEs und Wärme (s. 2.2.3). Dies führt zu einer Schädigung der SEI unter dem Elektronenstrahl. Hierzu sind beispielhaft zwei hintereinander aufgenommene REM Aufnahmen einer SEI nach der Formierung (zwei volle Zyklen mit C/20) in Abbildung 25 gezeigt. Hierbei wird deutlich, dass eine unbehandelte SEI Schicht einen sehr schlechten Bildkontrast im Vergleich zum Graphit zeigt. Beide Bilder wurden im Bildkontrast nachträglich bearbeitet, um überhaupt eine SEI erkennen zu können. Im ersten Bild (Abbildung 25a) sind noch leichte Spuren/Rückstände der SEI zu sehen (roter Markierung), die aber im zweiten Bild (Abbildung 25b) schon nicht mehr vorhanden sind. Etwas dickere Stellen oder kleinere Kristalle (z.B. LiF) der SEI (oranger Pfeil) sind auch noch im zweiten Bild vorhanden. Oben links in den Bildern sind Leitrußpartikel zu sehen. Es ist eindeutig zu erkennen, dass sich die SEI auflöst, bzw. durch den Energieeintrag regelrecht zu verdampfen scheint. Es muss sogar davon ausgegangen werden, dass bereits Teile der SEI während des ersten Bildeinzuges zerstört oder zumindest erheblich geschädigt werden. Die SEI weist somit eine sehr geringe bis keine Elektronenstrahlstabilität und Bildkontrast auf, was zu der OsO<sub>4</sub> Kontrastierung geführt hat.



**XPS**

Nicht nur im REM, sondern auch im XPS können methodeninduzierte Änderungen in der Probe entstehen. Diese werden in zwei unterschiedliche Kategorien unterteilt: Röntgeninduzierte Schädigung und sputterinduzierte Schädigung.

**Röntgeninduzierte Schädigung**

Wenn eine Probe lange unter Röntgenstrahlung steht, können diese zu einer Veränderung der Oxidationsstufe (Reduktion) von empfindlichen Metallen führen. So wurde von Papparazzo eine Reduktion von  $\text{Ce}^{4+}$  von  $\text{CeO}_2$  in  $\text{Ce}^{3+}$  beobachtet [168]. Die Ursache hierfür ist zum einen die Röntgenstrahlung selbst und zum anderen die vielen SE, die durch den Röntgenstrahl in der Probe induziert werden. Um herauszufinden, ob eine Reduktion der Oxidationsstufe bei Osmium auftritt, sollte eine Probe benutzt werden, die hohe Oxidationsstufen aufweist. Hierfür geeignet ist der mit  $\text{OsO}_4$  behandelte Elektrolyt LP30, der Signale von bis zu Os (VII) aufweist. Von der Probe wurde eine Iterationsmessung an einer Stelle durchgeführt. Dazu wurden 50 Mal die Photoelektronenpeak C 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s aufgenommen, damit die Messdauer für eine Iteration vergleichbar mit einer Punktmessung ist. Die Entwicklung von dem Os 4f Photoelektronenpeak (PEP) ist in Abbildung 26 dargestellt. Es scheint, dass für die ersten fünf Messungen keine extreme Reduktion stattfindet (Abbildung 26a). Über das gesamte Intervall ist jedoch eine deutliche Veränderung des Os 4f PEPs zu erkennen (Abbildung 26b).

Die gesamte Auswirkung erkennt man jedoch erst, wenn die einzelnen Messungen entfaltet werden (Abbildung 27). Bei der ersten Messung ist zu erkennen, dass lediglich drei Signale vorhanden sind (Abbildung 27a). Doch im Verlauf (Abbildung 27e) erkennt man, dass schon ab der dritten Messung

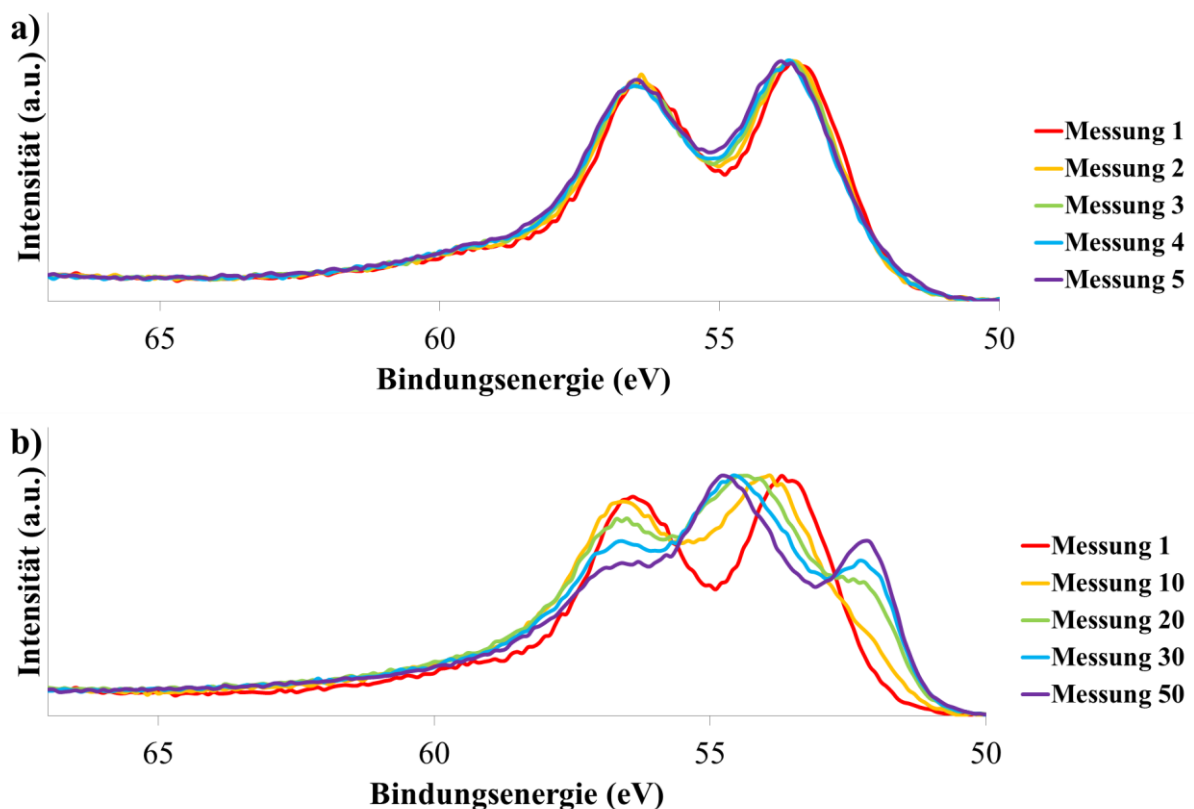
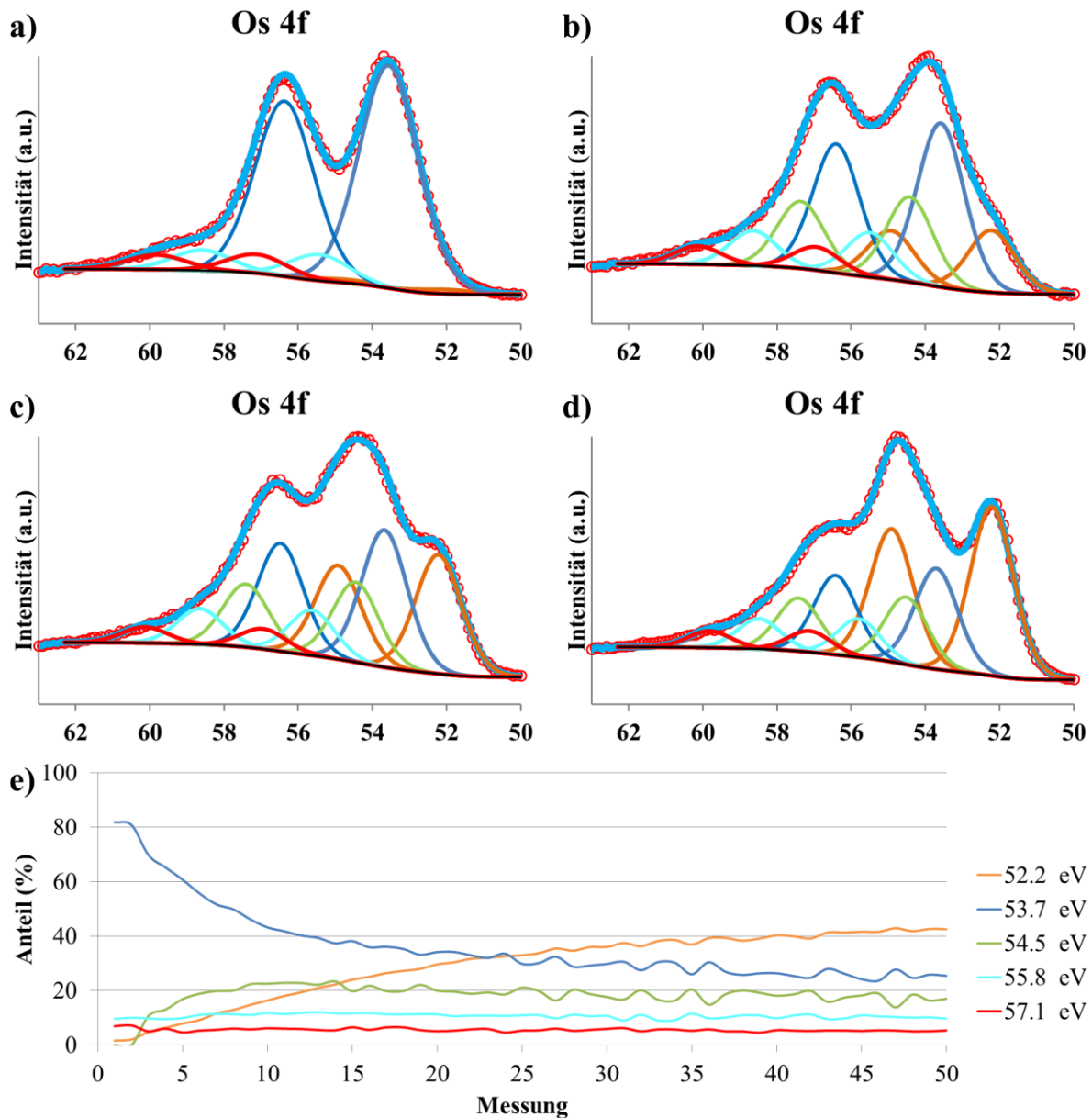


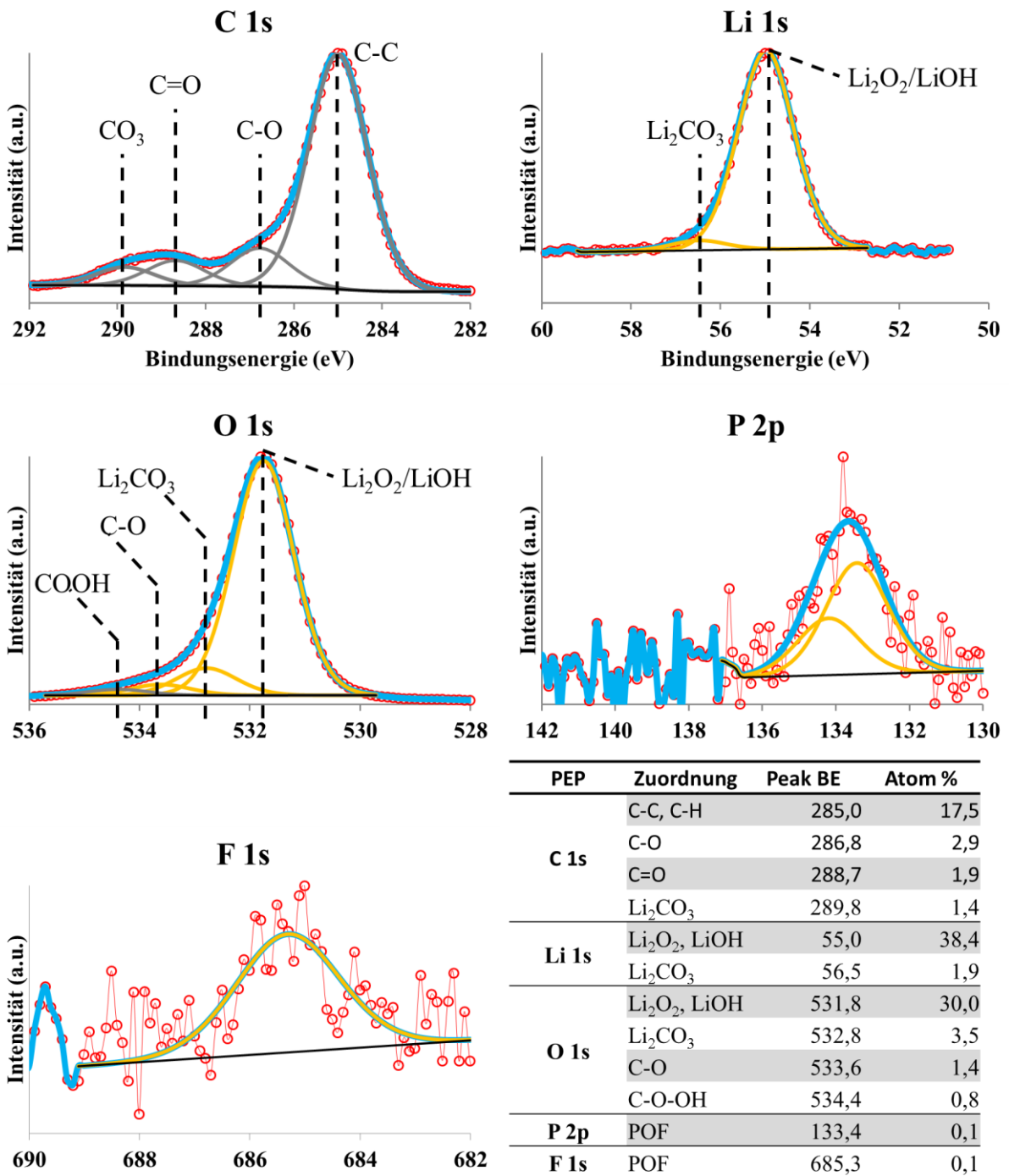
Abbildung 26: Entwicklung des Photoelektronenpeaks von Os 4f. a) Unterschied für die ersten fünf Messungen. b) Unterschiede für zwischen erster bis fünfzigste Messung.



**Abbildung 27:** Entfaltung des Os 4f PEPs der Intervallmessung von mit  $\text{OsO}_4$  behandeltem Elektrolyt (LP30). a) Messung 1. b) Messung 10. c) Messung 20. d) Messung 50. e) Verlauf der Signalanteile über die Iterationsmessungen.

zwei weitere Signale vorhanden sind. Ein Signal erscheint bei einer geringeren Bindungsenergie, das andere bei einer höheren Bindungsenergie. Dies erweckt den Anschein, dass durch die Strahlenbelastung eine Disproportionierung des Signals bei 53,7 eV stattfindet. Jedoch stagniert der Anteil des Signals bei 54,5 eV ab der zehnten Messung. Das Signal mit der niedrigsten Bindungsenergie (52,2 eV) steigt jedoch stetig an. Das bedeutet, dass mit zunehmender Messdauer, also Bestrahlungszeit eine fortschreitende Reduktion von Osmium stattfindet. Diese Aussage gilt jedoch nicht für alle Oxidationsstufen. Denn in Abbildung 27 erkennt man, dass der Anteil der zwei Signale mit der höchsten Bindungsenergie (Os (V): 55,8 eV und Os (VII): 57,1 eV) konstant bleibt.

**Sputterinduzierte Schädigung**



**Abbildung 28: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, O 1s, P 2p und F 1s Photoelektronenpeaks (PEP) von der Oberfläche von kommerziellen Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit zugehöriger mit zugehöriger Elementverteilung.**

Bei dem Beschuss mit Argon-Ionen muss man bedenken, dass häufig eine Minderung des Sauerstoffs auftreten kann. Das bedeutet, dass durch den Beschuss mit Argon-Ionen aus Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit fortschreitender Zeit immer mehr das Signal des Li<sub>2</sub>O im O 1s Photoelektronenpeak (PEP) detektiert werden kann. Dazu wurde ein separater Versuch mit kommerziellem Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durchgeführt. Die Oberfläche weist ein paar Verunreinigungen von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Kohlen-Sauerstoff-Verbindungen und Spuren von Fluor und Phosphor auf. (Abbildung 28). Experimentell wurde die Bindungsenergie von Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als 55,0 eV (Li 1s) und 531,8 eV (O 1s) bestimmt.

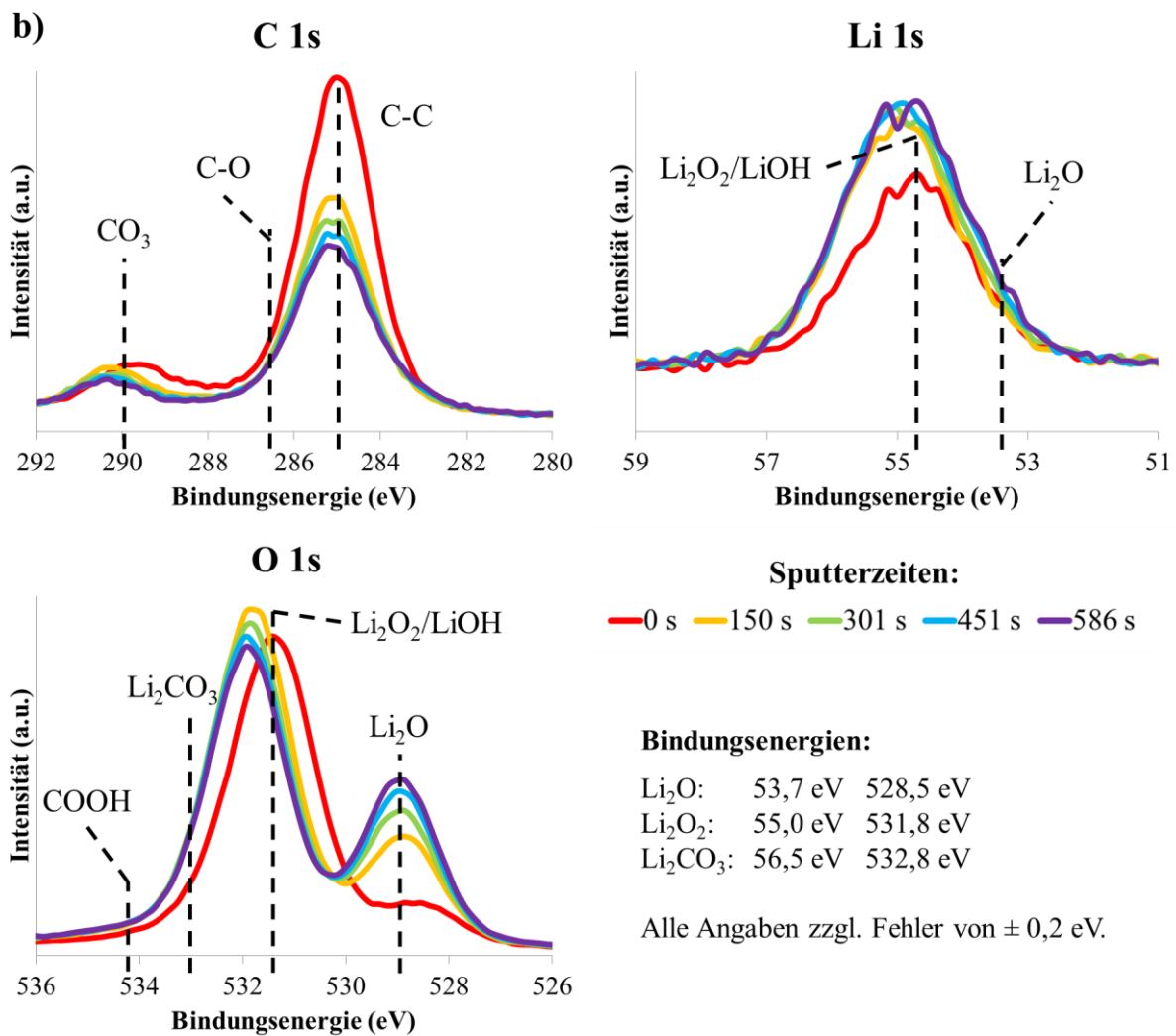
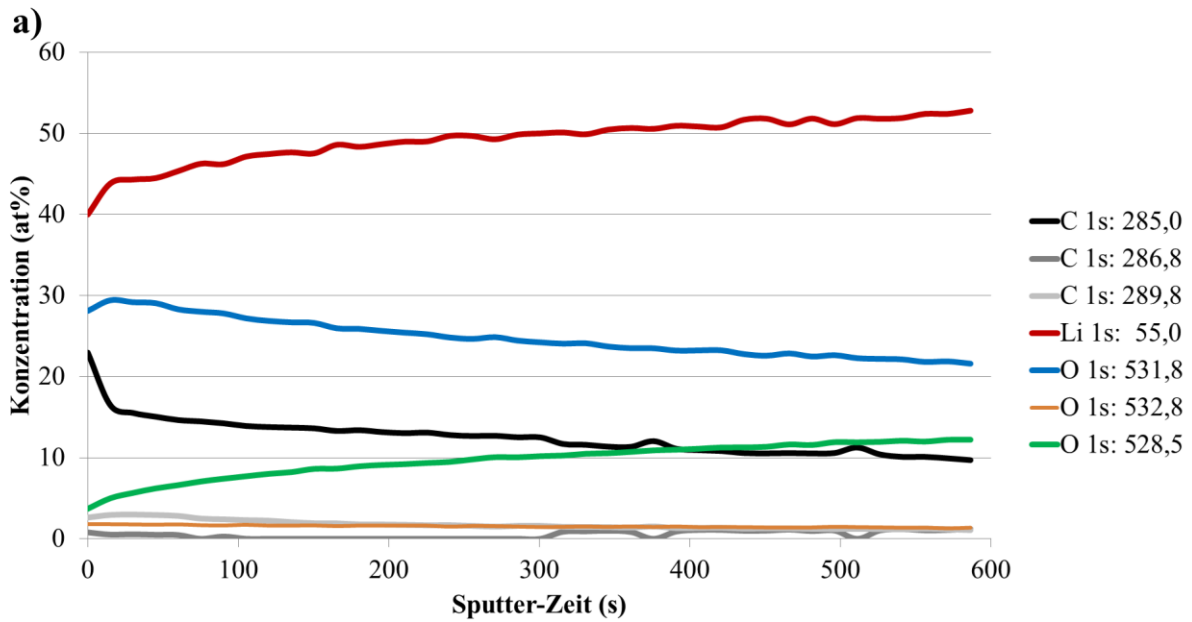


Abbildung 29: a) Tiefenprofil (einatomig, 500 eV) von kommerziellem Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. b) Entwicklung der Photoelektronenpeaks C 1s, Li 1s und O 1s nach angegebener Sputter-Zeit.

Beginnt man jedoch den Beschuss mit Mono-Ar-Ionen (500 eV), so ist festzustellen, dass eine leichte Verschiebung zu höheren Bindungsenergien auftritt und ein weiteres O-Signal bei 528.5 eV erscheint (Abbildung 29). Dieses Signal entspricht der Bindungsenergie von Li<sub>2</sub>O. Das dazugehörige Li-Signal (53.6 eV) tritt jedoch nicht in Erscheinung. Dieses Sauerstoff-Signal ist somit ein Artefakt des Sputter-Prozesses und muss zu dem Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Signal hinzugezählt werden. Die Auswirkung wird deutlich, wenn man die Spektren quantifiziert. So ist das Fit-Ergebnis der Spektren z.B. nach 586 s Sputter-Zeit für die Sauerstoff-Signale 21 At.% (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 531,8 eV) und 12,5 At.% (Li<sub>2</sub>O: 528,5 eV) und für das Lithium-Signal jedoch 50 At.% (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 55 eV). Durch den Beschuss mit Argon-Ionen tritt eine sogenannte Sauerstoff-Verarmung auf, wodurch Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ein O-Atom entzogen wird. Daher muss das Li<sub>2</sub>O-Signal im O 1s doppelt gezählt werden, da hier nur noch ein statt zwei Sauerstoff-Atome zum Signal beitragen kann. So erhält man schließlich insgesamt 21 At.% + 2·12,5 At.% = 46 At.% Sauerstoff. Dieser Wert stimmt nahezu mit dem Li-Wert überein.

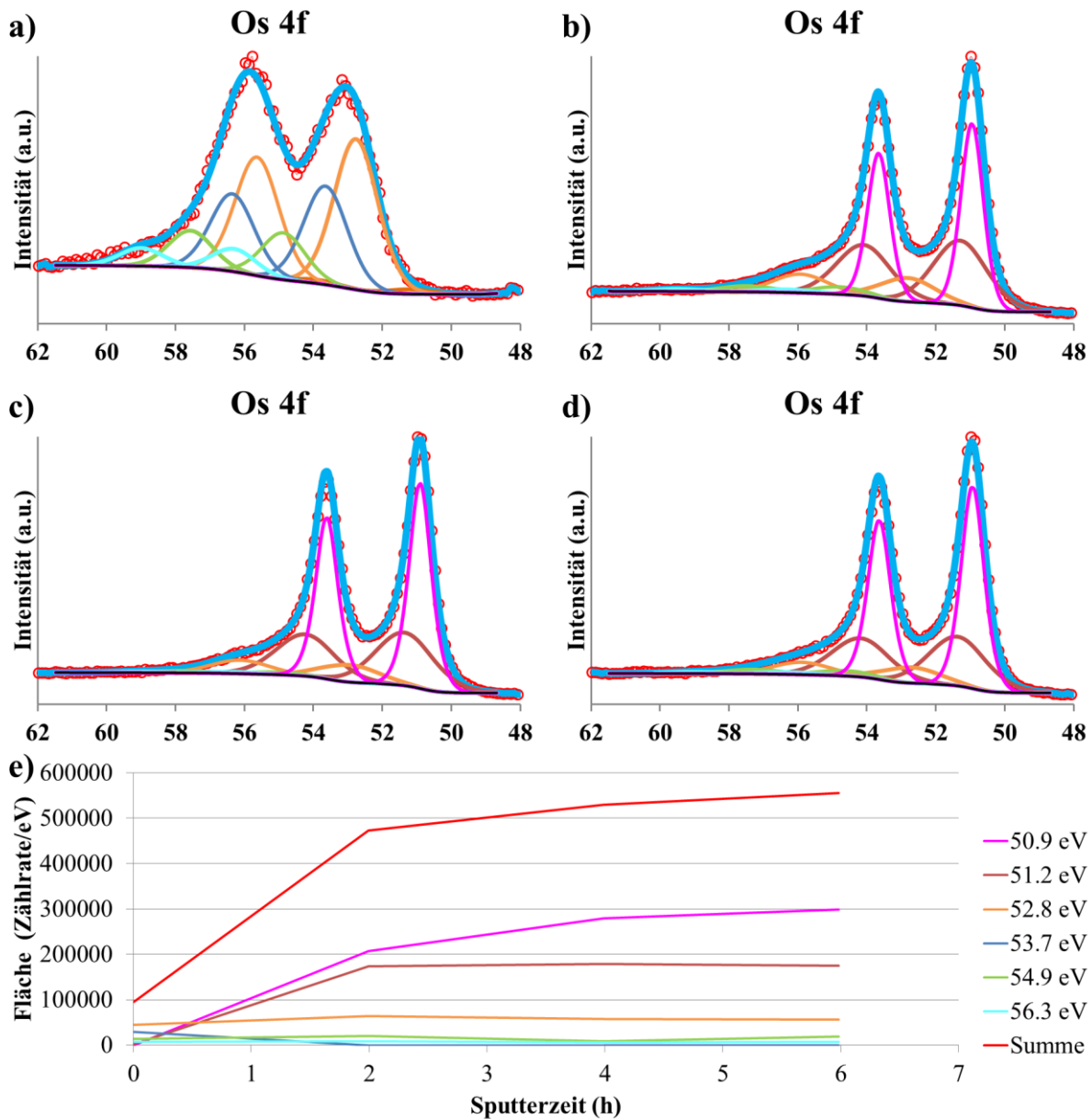
Sputterinduzierte Schädigung an einer mit OsO<sub>4</sub> behandelten SEI nachzuweisen, ist nicht so einfach. Denn es könnte durch die Abtragung wirklich eine andere Zusammensetzung und damit auch eine andere Oxidationsstufe von Osmium vorliegen. Oder eben die veränderten Signale sind aufgrund eines sputterinduzierten Effekts entstanden. Eine Vergleichsmessung zu tätigen, in der die Sputterzeit verkürzt wird, aber öfter gemessen wird, bringt keinen Vorteil. Denn dann würden die röntgeninduzierten Effekte überwiegen. Trotz allem, um den Einfluss des Sputterns auf die Oxidationsstufe von Os zu bekommen, wurde eine Langzeitsputtermessung an der Kante von einem zyklerten mit OsO<sub>4</sub> behandeltem HOPG durchgeführt. Denn an dieser Probe war die Osmiumkonzentration bei einer SEI am größten. Für das Sputtern wurde eine Clustergröße von 1000 Ar-Ionen bei einer Cluster-Energie von 8 keV gewählt. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Messungen, zwischen denen gesputtert wird, beträgt 2 h. Bei solchen Clustern sollte der Vorschub in die anorganische Schicht relativ gering sein und damit ein eventueller Effekt, der durch das Sputtern hervorgerufen wird am ehesten zu erkennen sein.

In Abbildung 30a) –d) sind die Os 4f PEPs vom Zeitpunkt Null bis sechs Stunden dargestellt. Die Konzentration von Osmium an der Oberfläche ist im Vergleich zu den anderen Spektren relativ gering. Deswegen wurde der Verlauf diesmal nicht anteilig zur Gesamtosmiumkonzentration, sondern entsprechend der Fläche unter dem Os 4f<sub>7/2</sub> Peak gewählt (vergl. Abbildung 30e). Auf der Oberfläche werden die folgenden Oxidationsstufen gefunden:

**Tabelle 6: Os-Oxidationsstufen auf der Oberfläche der Kantenfläche des HOPGs.**

Oxidationsstufe	+3	+4	+5	+6
Bindungsenergie (eV) ±0,2 eV	52,8	53,7	54,9	56,3

Die zweite Messung nach 2 h durchgehenden Sputterns zeigt nicht nur eine deutlich höhere Signalfläche, sondern auch eine deutliche geänderte Zusammensetzung der Os-Oxidationsstufen. Da die organischen Anteile abgetragen werden enthält die neu gemessene Oberfläche einen höheren Anteil von Osmium, deswegen ist die Signalfläche größer geworden. Die beiden neuen Oxidationsstufen Os (0) und Os (II) können nun unterhalb der anorganischen Schichten schon vor dem Sputtern vorliegen, oder sie wurden durch das Sputtern induziert. Auf jeden Fall fällt auf, dass die Oxidationsstufe Os (IV) nicht mehr vorhanden ist, was eindeutig auf eine sputterinduzierte Reaktion zurückzuführen ist. Die dritte und vierte Messung nach jeweils weiteren 2 h Sputterzeit geben zu erkennen, dass durch den Beschuss von Ar-Clustern die Oxidationsstufe sich nicht weiter verändern. Demzufolge ist die sputterinduzierte Reaktion von Ar-Clustern nicht so extrem, wie durch die Röntgenbelastung.



**Abbildung 30:** Entfaltung des Os 4f PEPs einer Langzeitsputterung (8 keV, 1000 Ar-Ionen) eines mit  $\text{OsO}_4$  behandeltem HOPG. a) Messung bei  $t = 0$ . b) Messung nach  $t = 2$  h. c) Messung nach  $t = 4$  h. d) Messung nach  $t = 6$  h. e) Verlauf der Signalfläche nach der Sputterzeit.

Anzumerken ist hier, dass das Signal bei 50,9 eV ein steileres Voigt-Profil (70 %) aufweist, als die anderen Signale (30 %). Dies bedeutet, dass hier Os (0) vorliegt.

Ein weiterer Effekt, der beim Sputtern mit Argon-Clustern (4 eV/Argon-Atom) auftreten kann, wurde von Edström et al. festgestellt [102]. Durch den Beschuss der SEI auf Graphit kann aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{LiPF}_6$  das in der SEI auch schon enthaltene LiF zusätzlich entstehen. Somit muss bei der Interpretation von Tiefenprofilen besonders darauf geachtet werden, ob ein eventueller Anstieg von LiF vielleicht durch diesen Effekt hervorgerufen wurde.

### Vakuum

Zuletzt wird an dieser Stelle noch einmal explizit darauf hingewiesen, dass es durch das hohe Vakuum ( $10^{-8}$  mbar) zur Verflüchtigung von Bestandteilen der Probe kommen kann. Dies wird insbesonde-

re bei dem Elektrolyten LP30 oder dem Messen von EC in Kapitel 4.2.4 vorgefunden und diskutiert. Es können aber nicht nur Teile von Elektrolytrückständen im Vakuum verdampfen, sondern auch leicht flüchtige Bestandteile der SEI. Es muss dem Leser klar sein, dass die hier vorgestellten Ergebnisse nicht der realen SEI entsprechen können, sondern diese möglicherweise durch das Vakuum verfälscht sind.

### **Schlussfolgerung:**

Da bei jeder Art der Untersuchung eine Schädigung der Oberfläche auftritt, muss besonders auf die Reihenfolge geachtet werden, in der die Messungen durchgeführt werden. Grundsätzlich ist es sinnvoll, dass XPS vor REM Untersuchungen durchgeführt werden. Denn XPS Untersuchungen führen zu weniger Veränderungen und sind auch leichter auf eine bestimmte Fläche auf der Probe begrenzt. Denn der zu untersuchende Bereich kann bei XPS ausgesucht und eingestellt werden, ohne dass die Röntgenquelle in Betrieb ist. Dies wird mit Hilfe von optischen Kameras durchgeführt, bevor die Messung gestartet wird. Bei REM Untersuchungen hingegen muss man sich mittels Übersichtsbilder bei geringer Vergrößerung erst einmal orientieren. Dadurch wird eine größere Fläche mit Elektronen beschossen, die die Oberfläche nachhaltig verändern können. Dies würde bei einer nachträglichen XPS Messung die Ergebnisse verfälschen oder zumindest beeinflussen.

## 4.2 Referenzproben für XPS-Analysen

Für XPS Charakterisierungen der SEI ist es essentiell, zum Teil selbst-hergestellte, reine Referenzmaterialien detailliert zu untersuchen. Einerseits ist in der Literatur für die unterschiedlichen Osmium-Oxidationsstufen eine recht breite Streuung für die jeweiligen Os  $4f_{7/2}$  Bindungsenergien zu finden. Zum anderen sollte an bedampften Referenz-Proben wie Lithiumfolie, Elektrolytkomponenten oder LiF das Reaktionsverhalten von  $OsO_4$  studiert werden. Letztlich ist es erforderlich, über diese Referenzen eine Möglichkeit zu erarbeiten, die Überlagerung von Os4f und Li 1s Photoelektronenpeaks (PEP) sicher separieren zu können. Auch der Standardelektrolyt LP30 (Merck®) für LIBs wurde als Referenzmaterial charakterisiert, da sich hieraus während der Zellformierung die SEI ausbildet und deshalb die Kenntnis über evtl. Reaktionen des reinen Elektrolyten mit  $OsO_4$  im Hinblick auf die angestrebte SEI-Charakterisierung unabdingbar ist.

Um eine Referenz für die Bindungsenergie von Os(III) zu bekommen, ist kommerzielles  $OsCl_3$  von Sigma-Aldrich® untersucht worden: Os(III) 52,8 eV (detaillierte Spektren sind im Anhang auf Seite 197 zu finden). Für die Oxidationsstufen IV und VI dagegen wurden eigene Referenzen durch  $OsO_4$ -Exposition von Polyisopren hergestellt. Aus der Tabelle 7 ist ersichtlich, dass es bei den in der Literatur angegebenen Werten eindeutig zu Überlappungen der Bindungsenergien von Oxidationsstufen kommt (so z.B. von Os(II) 49,9 – 52,6 eV und Os(III) 50,7 – 53,2 eV). Dies verdeutlicht, dass die Bindungsenergien der unterschiedlichen Osmiumoxidationsstufen an unterschiedlichen Proben neu bestimmt werden müssen.

**Tabelle 7: Bindungsenergien aus der Literatur für unterschiedliche Osmium-Oxidationsstufen.**

Os (0)	Os (II)	Os (III)	Os (IV)	Os (VI)	Os (VIII)	Referenz
50,4 *			51,9 *			[169]
50,7 *			51,7 *			[170]
	50,3		52,3			[171]
	50,3					[172]
	50,7	51,8	52,8			[173]
	51,3					[174]
	52,6					[174]
	49,9**	50,7**				[175]
	50,4 ; 52,4	52,2	53,3	54,3		[176]
			52,4			[177]
			51,4			[178]
			51,7			[179]
			53,2			[173]
			53,1	54,3	57,1	[139]

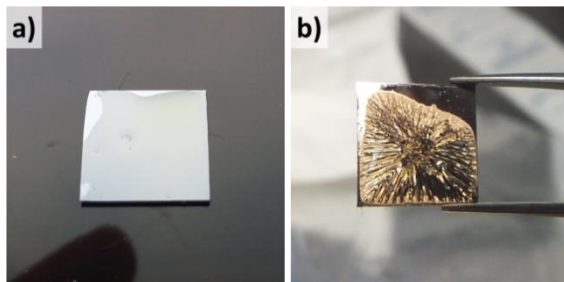
Die Bindungsenergien sind auf C-C bei 285,0 eV referenziert. Sollte eine Literatur eine andere Referenzenergie gewählt haben, wurde die Bindungsenergie entsprechend korrigiert.

\* Referenz ist Pt 4f bei 71,2 eV.

\*\* Referenzierung ist nicht vorhanden.



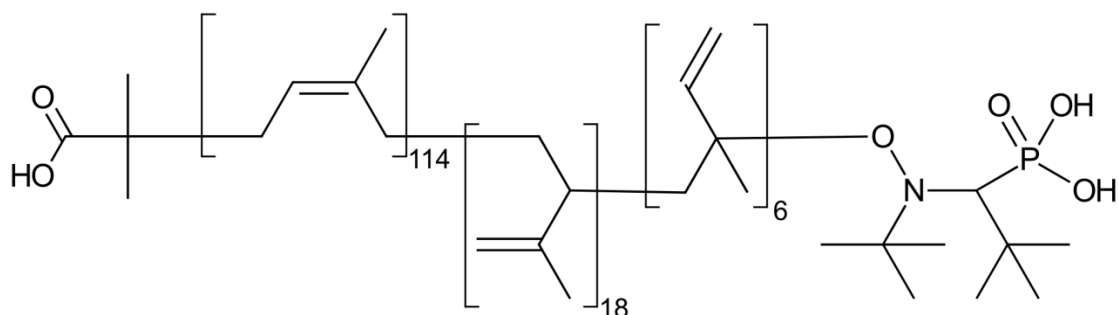
### 4.2.1 Polyisopren



**Abbildung 32:** Auf Si-Wafer aufgebrachte Polyisopren-Probe. a) reine Probe, b) nach der OsO<sub>4</sub>-Behandlung.

Aus der Literatur ist bekannt, dass OsO<sub>4</sub> mit Alkenen reagiert [180] und somit auch als Marker für Alkene verwendet wird [181]. Alkene zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung (C=C) besitzen. Bei der Reaktion von OsO<sub>4</sub> mit einer C=C wird Os (VIII) zu Os (IV) reduziert. Dabei wird die Doppelbindung aufgebrochen und die beiden Kohlenstoffe binden je an ein Sauerstoff-Atom des OsO<sub>4</sub>. Um zu sehen, wie sich solch eine Veränderung in einem XPS-Spektrum abzeichnet, wurde hierzu ein Polymer aus Polyisopren (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) vor und nach der Behandlung mit OsO<sub>4</sub> mit dem XPS untersucht, das auf einem Si-Wafer per spin-coating (Herstellung der Probe s. Kapitel 3.8) aufgebracht wurde (s. Abbildung 32a). Isopren besitzt vor der Polymerisation zwei und nach der Polymerisation noch eine C=C pro C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-Gruppe. Die Zusammensetzung der Polymerkette ist wie folgt angegeben: 114x cis-1,4-Polyisopren, 18x 3,4-Polyisopren und 6x 1,2 Polyisopren. Die genaue chemische Struktur ist in Abbildung 31 zu sehen. Das Verhältnis von (C=C) zu (C-C) in einem Kettenglied der polymerisierten Probe ist 2:3. Eine Abweichung der eingestellten Kettenlänge zu der realen Kettenlänge beeinflusst hier das Verhältnis nicht. Da Doppelbindungen nicht mit XPS Untersuchungen nachgewiesen werden können, bedeutet dies, dass knapp zwei Fünftel des Kohlenstoff-Signals aus C=C besteht. Unter der Annahme, dass man die Anfangs- und Endgruppe aufgrund des geringen Anteils vernachlässigt, vorausgesetzt die reale Kettenlänge weicht nicht dramatisch von der eingestellten Kettenlänge ab. Die XPS-Spektren der reinen Probe sind in Abbildung 33 abgebildet. Zur besseren Vergleichbarkeit zwischen der unbehandelten und behandelten Probe wurden die jeweils gleichen Photoelektronenpeaks auf den gleichen Maximalwert normiert. Das bedeutet, dass z.B. für den Spektralbereich von O 1s und Os 4f das Maximum der behandelten Probe auch für die Spektren der reinen Probe verwendet wird. Im C 1s Spektrum der reinen Probe (Abbildung 31) fällt neben dem dominanten Signal bei 285.0 eV (C-C) direkt noch ein kleiner Peak bei 291,4 eV auf, der eine deutlich größere Halbwertsbreite aufweist. Dieser wird dem π-π\*-Übergang bei Kohlenstoff-Mehrfachbindungen zugeordnet [182]. Da sich das Hauptsignal mit nur zwei Peaks (C-C und C-O) nicht einwandfrei entfalten lässt, muss ein weiterer Peak bei niedrigerer Energie angenommen werden, welcher bei (284,4 eV) liegt. Diese Bindungsenergie entspricht eigentlich einer C-C Verbindung mit sp<sup>2</sup>-Hybridisierung, also Graphen/Graphit. Da die Probe jedoch auf einem Si-Wafer aufgebracht ist und sonst auch kein Graphit vorhanden ist, kann der Ursprung dieses Signal nicht erklärt werden. Die aus der XPS-Messung erhaltene Atomverteilung ist der Tabelle 8 zu entnehmen. Vor der Behand-

lung



**Abbildung 31:** Strukturformel der Polyisopren-Probe. Der Hauptbestandteil ist cis-1,4-Polyisopren.

Tabelle 8: XPS-Ergebnisse für die Polyisopren Probe vor und nach der Behandlung mit OsO<sub>4</sub>.

PEP	Zuordnung	Referenz		OsO <sub>4</sub> behandelt	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
C 1s	C-C (sp <sup>2</sup> )	284,4	6,9		
	C-C/C-H	285,0	86,4	285,0	47,7
	C-O	286,7	1,8	286,6	18,2
	C=O			288,4	1,0
	π π*	291,4	2,7		
Os 4f	Os (IV) 4f <sub>7/2</sub>			53,6	0,5
	Os (VI) 4f <sub>7/2</sub>			55,6	5,8
O 1s	O=C			531,2	11,0
	O-C, P-O	532,8	2,0	532,3	25,2
P 1s	P-O	133,7	0,2	133,9	0,6

lung konnten 7 At.% C-C (sp<sup>2</sup>) gemessen werden. Von den 86,4 At.% des C-C Signals entsprechen nach der Strukturformel ca. 30 At.% einer C=C. Vorausgesetzt es ist keine zusätzliche Kontamination aus der Präparation auf der Probe entstanden. Da das Material an Raumluft mittels Spin-coating (5 min bei 4000 rpm) auf einen Si-wafer aufgetragen wurde und anschließend auch in Raumluft transportiert wurde, ist eine Kontamination von C-H und C-C Verbindungen durchaus wahrscheinlich. Es kann aber zumindest eine Kontamination durch eine Drehschieberpupe ausgeschlossen werden. Das Signal im O 1s Spektrum ist sehr klein, so dass lediglich ein Sauerstoff-Anteil von nur 2 At.% bestimmt werden konnte. Der Peak bei 532,8 eV beinhaltet die 1.8 At.% C-O und die 0,2 At.% P-O Komponenten aus dem C 1s, bzw. dem P 2p Spektrum. Die COO Gruppe, vgl. Strukturformel in Abbildung 31, kann weder im C 1s noch im O 1s Spektrum nachgewiesen werden, weil ihr Anteil unterhalb der XPS-Nachweisgrenze liegt. Gleiches gilt auch für die Stickstoffkomponente des Polymers in der Anfangsgruppe.

Nach einer 18-stündigen OsO<sub>4</sub>-Behandlung hat sich bereits der optische Anblick der Probe stark verändert. Zuvor war diese sehr gleichmäßig auf dem Si-wafer verteilt und hatte eine spiegelnde Oberfläche (Abbildung 32a), danach war sie zusammengeschrumpft und zeigt eine wellige Oberfläche, die wie dunkles Pyrit schimmert (Abbildung 32b). Zur Untersuchung wurde die Probe unter Inertgas in das Spektrometer transferiert. Die resultierenden XPS-Spektren sind in Abbildung 34 dargestellt. Abgesehen von dem neuen Osmium-Spektrum haben sich die Spektren des Kohlenstoffs und Sauerstoffs stark verändert. Das Signal des Kohlenstoffs (C-C) bei 285,0 eV hat stark abgenommen, wohingegen der Sauerstoff stark zugenommen hat. Für die Quantifizierung wurde zuerst das Os 4f Spektrum entfaltet. Der Abstand für ein Spin-Orbit-Dublett 4f<sub>5/2</sub> zu 4f<sub>7/2</sub> beträgt 2,8 ± 0,2 eV. Dieser Abstand kann für weitere Messungen, wenn mehrere Oxidationsstufen vorhanden sind, noch nützlich sein. Aus dem Spektrum geht hervor, dass zwei Osmium-Dubletts vorhanden sind, deren Os 4f<sub>7/2</sub> Signale liegen bei den Energien 53,6 eV und 55,6 eV.

Das C 1s Spektrum wird durch Os 4d Dubletts überlagert. Um deren Anteile zu berücksichtigen wurden die entsprechenden Intensitätsverhältnisse auf der Basis der Os 4f Resultate für das Entfalten des C 1s Spektrums als feste Größe mit einem Spin-Orbit-Splitting von 14,2 ± 0,2 eV implementiert. Das Fehlen des π-π\*-Peaks deutet auf das Entfernen der Doppelbindungen durch Reaktion mit OsO<sub>4</sub> hin. Die Bindungsenergie bei maximaler Signalstärke (Peak BE), Zuordnungen und Konzentrationen von der behandelten Polyisopren-Probe ist in Tabelle 8 aufgelistet. Die Zuordnung kann über den

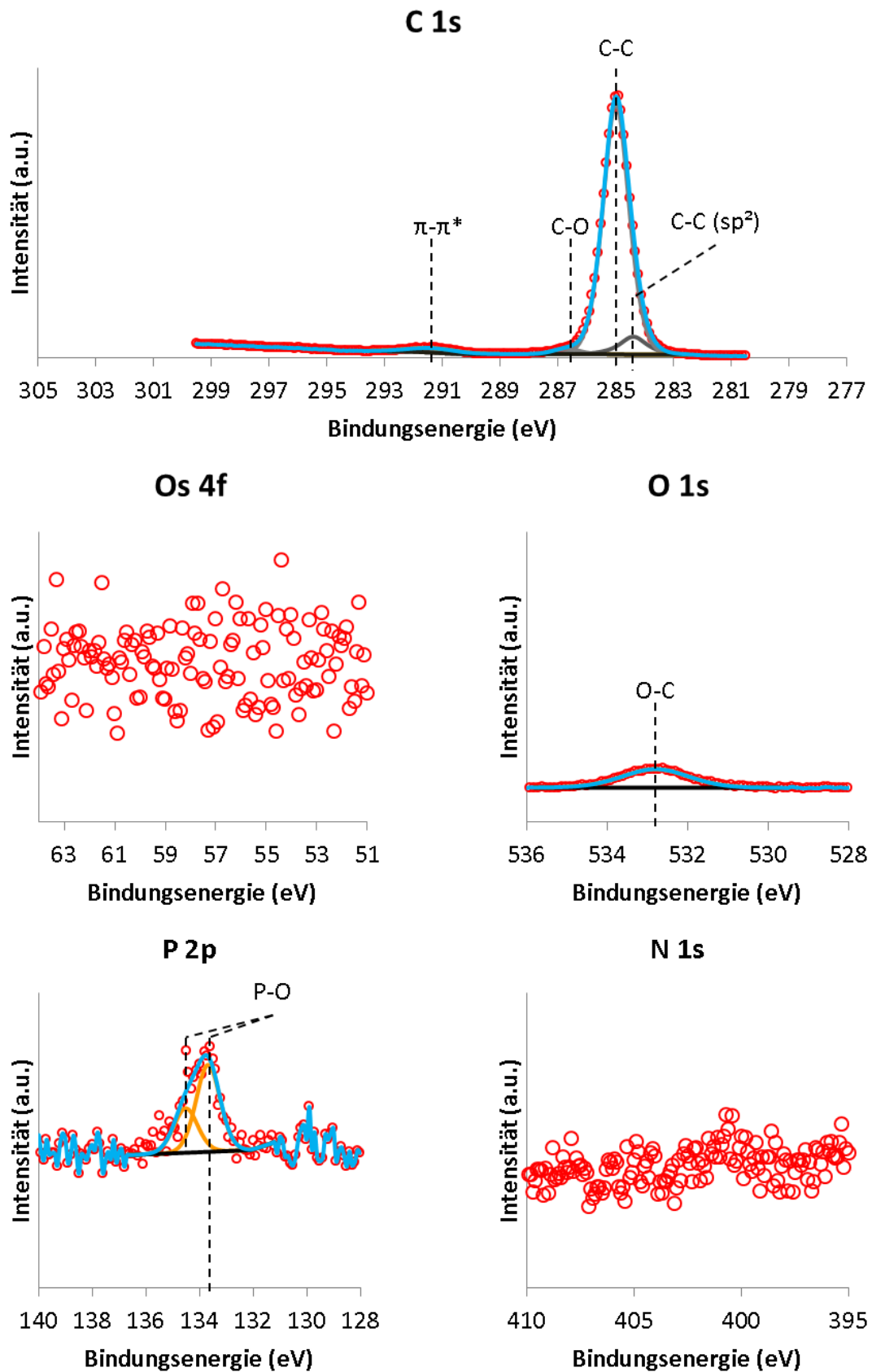


Abbildung 33: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f, P 2p und N 1s Photoelektronen-peaks von der reinen Polyisopren-Probe. Das O 1s Spektrum ist zur besseren Vergleichbarkeit auf das O 1s Spektrum der behandelten Probe normiert.

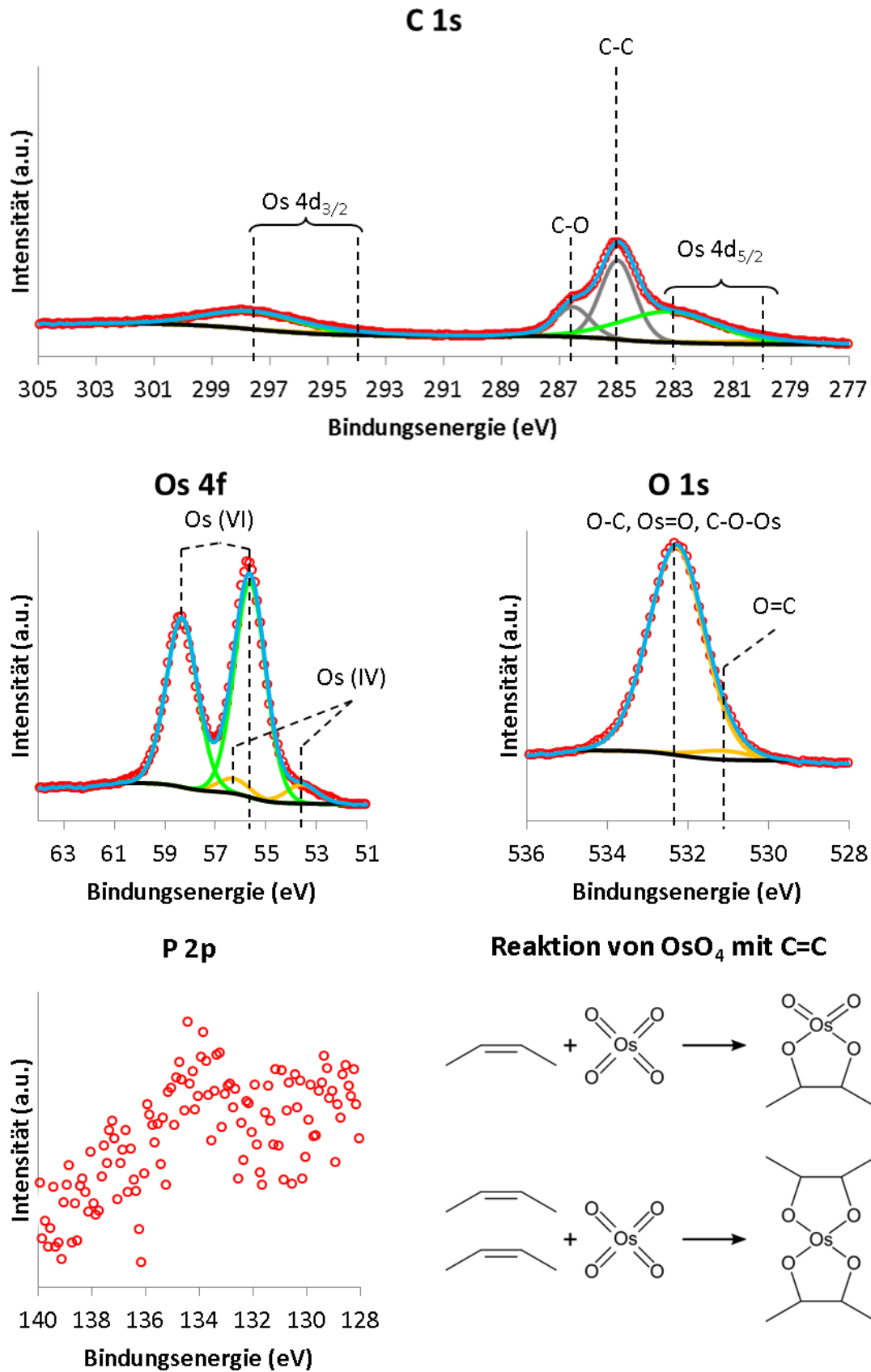


Abbildung 34: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f, P 2p und N 1s Photoelektronen-peaks von der mit OsO<sub>4</sub> behandelten Polyisopren-Probe. Das C 1s Spektrum ist zur besseren Vergleichbarkeit auf das C 1s Spektrum der unbehandelten Probe normiert. Unten rechts: Reaktionsmöglichkeiten von OsO<sub>4</sub> mit C=C zu Os (VI) oder Os (IV).

Sauerstoff überprüft werden. Insgesamt konnte eine Konzentration von 26,3 At.% Sauerstoff ermittelt werden. Das sind 24,1 At.% mehr als in der unbehandelten Probe. Mit den insgesamt 6,3 At.% Osmium stimmt dies sehr gut mit der Stöchiometrie von  $\text{OsO}_4$  überein. Das O 1s Spektrum hat 1,1 At.% C=O, welches sich auch im C 1s Spektrum wiederfinden lassen. Der Hauptpeak des O 1s Spektrums liegt bei 532,3 eV und entspricht einer Konzentration von 25,2 At.%. Von der Messung der Referenzprobe ist bekannt, dass dieses Signal die C-O und P-O Verbindungen enthält. Da jedoch kein weiteres Sauerstoffsignal mit einer ausreichenden Intensität vorhanden ist, müssen diesem Signal auch die Verbindungen von Os-O, als auch Os=O zugeordnet werden. Aus der Literatur geht keine Zuordnung für eine Bindungsenergie von Os-O oder Os=O für den O 1s Photoelektronenpeak hervor. Summiert man diese Signale der betroffenen Komponenten auf, so erhält man insgesamt 25,1 At.%, was im Rahmen der Messungenauigkeit mit dem O 1s Signal übereinstimmt. Insgesamt konnten 6,3 At.% Osmium nachgewiesen werden, welche sich in 5,8 At.% Os (VI) und 0,5 At.% Os (IV) aufteilen. Die Reaktion kann für die genannten Oxidationsstufen vier und sechs nach den in Abbildung 34 gezeigten Mechanismen geschehen. Im Falle des Os (VI) ist pro  $\text{OsO}_4$  eine Doppelbindung involviert. Ist nach der ersten Reaktion noch eine weitere Doppelbindung in unmittelbarer Nähe, so kann Os (VI) durch eine weitere Doppelbindung zu Os (IV) reduziert werden. Da diese Konstellation unwahrscheinlicher ist, ist auch das Signal von Os (IV) deutlich geringer. Die Zuordnung der Oxidationsstufen wird auch durch den Anteil der C-O Verbindungen unterstützt. So sind bei Os (VI) zwei und bei Os (IV) vier C-O Bindungen vorhanden. Im C 1s Signal werden insgesamt 18,2 At.% C-O Bindungen gemessen. Davon sind von Os (VI)  $2 \cdot 5,8 \text{ At.\%} = 11,6 \text{ At.\%}$  und  $4 \cdot 0,5 \text{ At.\%} = 2 \text{ At.\%}$  von Os (IV). Mit den ca. 2 At.% aus der unbehandelten Probe bleiben ca. 3 At.% Rest, die durch Verunreinigung auf die Probe gelangt sind. Dies wird unter anderem durch die Drehschieberpumpe an der Glovebox verursacht [183]. Denn die Probe wurde für die Kontrastierung in die Glovebox geschleust, da die Bedampfkammer aus Sicherheitsgründen nur in der Glovebox geöffnet wird. Um auf die Gesamtzahl an C=C aus der behandelten Probe schließen zu können, muss man das Os (IV) doppelt werten. Somit errechnet sich ein Gesamtanteil von  $5,8 \text{ at\%} + 2 \cdot 0,5 \text{ at\%} = 6,8 \text{ at\%}$  an C=C Bindung. Bei C-C werden noch 47 At.% gemessen. Dies müssten die drei Fünftel des Polyisoprens sein, die nicht mit  $\text{OsO}_4$  reagieren können. Folglich müssten  $\frac{2}{3}$  von dieser Konzentration ( $\approx 30 \text{ At.\%}$ ) C-O Verbindungen sein. Allerdings wurde nur ca. die Hälfte davon gemessen. Dieser Anteil entspricht jedoch nicht dem vermuteten Verhältnis von zwei Fünftel. Die Probe sollte jedoch innerhalb der 18 h komplett mit  $\text{OsO}_4$  durchdrungen sein ( $\text{OsO}_4$  ca. 4 Stunden für 1 mm Eindringtiefe [140]), sodass jede Doppelbindung mit  $\text{OsO}_4$  reagiert hat. Das stark abweichende Ergebnis kann nur dadurch erklärt werden, dass die Probe mit C-C/C-H kontaminiert ist. Auch wenn das zu erwartende Verhältnis nicht stimmt, ist dieses Ergebnis sehr hilfreich, da die Bindungsenergien für die Oxidationsstufen 4+ ( $53,6 \pm 0,2 \text{ eV}$ ) und 6+ ( $55,6 \pm 0,2 \text{ eV}$ ) bestimmt werden konnten.

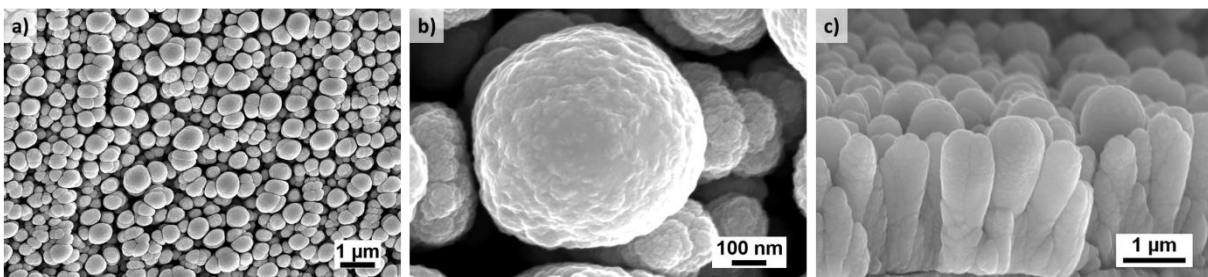
### 4.2.2 Lithiummetall

Die weitere Frage, die es zu beantworten gilt, ist, wie  $\text{OsO}_4$  mit Lithium reagiert. Denn in der SEI befindet sich Lithium in verschiedenen Verbindungen. Dabei ist sowohl die resultierende Oxidationsstufe von Osmium von Interesse, als auch die sich bei ausreichender Reaktivität für REM eröffnende Möglichkeit, Kontrastierungen mit  $\text{OsO}_4$  durchzuführen, um Li-Dendriten, Li-Anreicherungen in der SEI oder Li-Abscheidungen (Li-Platening z.B. durch Tiefenentladung bei Halbzellen) auf Kohlenstoffbasierten Elektroden sichtbar zu machen. Denn ein Nachweis von Lithium ist z.B. mittels EDX nicht möglich (siehe Kapitel 2.2.2). Für die XPS-Auswertung liegt bei der Anwesenheit von Lithium vor allem die Schwierigkeit darin, die Signale des Os 4f und die des Li 1s zu trennen, da diese aufgrund ähnlicher Bindungsenergien überlagern. Grundsätzlich wurde bereits von Zier et al. die Reaktion von Li mit Os gezeigt [184]. Auf diese Weise konnten bereits Dendriten mittels REM-Untersuchungen lokalisiert werden. Das ebenfalls dort abgebildete Os 4f XPS-Spektrum wurde nicht weiter interpretiert, so dass es daher unklar war, wie die Reaktion von  $\text{OsO}_4$  mit Lithium abläuft und was das Endprodukt ist.

#### REM Untersuchungen

Es wurden mehrere Proben hergestellt, die unterschiedlich lange und mit unterschiedlicher Intensität dem  $\text{OsO}_4$  Dampf ausgesetzt waren (s. Tabelle 4 Seite 58). Die Zeiten in der Kammer betragen zwischen 2 h und 18 h.

Um eine geschlossene Reaktionsschicht zu erhalten, wurde eine Li-Metall-Probe 2 h dem  $\text{OsO}_4$  Dampf ausgesetzt (Probenbezeichnung: #Li-2h). Die Oberflächenfarbe veränderte sich dabei von silbrig glänzend nach schwarz-matt (Abbildung 20c auf S. 49). Die dazugehörigen REM Aufnahmen, die direkt nach dem Spülvorgang aufgenommen wurden, sind in Abbildung 35 zu sehen. Die Oberfläche hat eine Rauigkeit im Mikrometer Bereich, verursacht durch viele sphärenartige Partikel mit einem Größenbereich zwischen 100 nm bis fast 1  $\mu\text{m}$ . Die Oberfläche dieser Partikel ist wiederum nicht glatt, sondern ähnelt einer Blumenkohlstruktur. Am Rand der Probe gab es durch das Greifen der Probe mit der Pinzette eine Verformung der Oberfläche, sodass der Querschnitt sichtbar wurde (Abbildung 35c). Dadurch wird der senkrechte Aufbau der Partikel offengelegt. Die Partikel haben eine säulenartige Struktur mit einer Höhe von ca. 3  $\mu\text{m}$ . Deren Ende schließt mit einer runden Kuppel ab, welche die zuvor betrachtete Oberfläche darstellt. EDX Untersuchungen ergeben ein Osmium-Anteil von 4,7 At.% und einen Sauerstoff-Anteil von 48,1 At.% (Tabelle 9). Obwohl die Probe keiner Umgebungsluft ausgesetzt war und direkt ins REM transferiert wurde, wird ein Kohlenstoff-Anteil von rund 47 At.% quantifiziert. Dies kann aber auch ein Fehler der Spektralanalyse sein, da in der Nähe des Kohlenstoff-Signals bei 277 eV auch ein Osmium-Signal (N45-N67 Übergänge) bei 233 eV liegt und somit die Quantifizierung fehlerhaft sein kann. Bei langer Elektronenstrahldauer auf ein Bereich, kommt es zu Kohlenstoffablagerungen im Nanometerbereich. Diese können jedoch nicht für ein so



**Abbildung 35:** REM-Aufnahmen der Probe #Li-2h mit  $\text{OsO}_4$  bedampften Li-Metall-Probe. a) und b) Oberfläche. c) Querschnitt bei dem die Li-Folie unten war.

**Tabelle 9: Elementverteilung der Li-Metall-Probe durch EDX-Analyse.**

Element	Konzentration (At.%)	
Kohlenstoff	47,2	-
Sauerstoff	48,1	91
Osmium	4,7	9

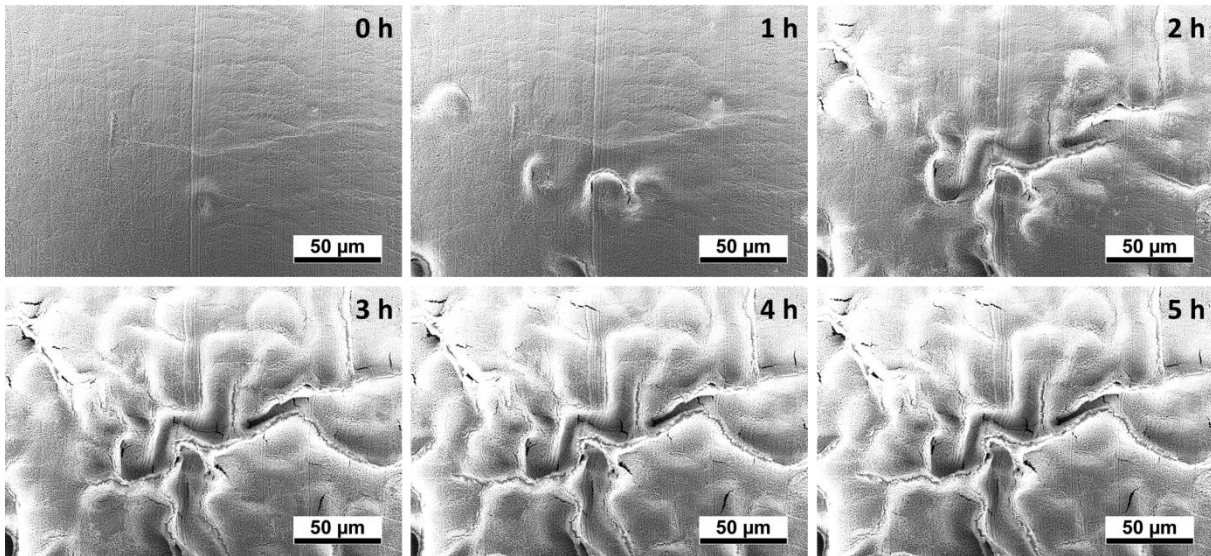
hohes Signal verantwortlich sein, da der Ursprung der charakteristischen Röntgenstrahlung 400 nm unterhalb der Oberfläche ist (s. 2.2.3, Abschnitt „EDX Analyse“). Deswegen wurde für alle folgenden Quantifizierungen Kohlenstoff nicht mitberücksichtigt, sofern nicht wirklich sichtbare Kontamination durch Staubpartikel zu erkennen war. Damit ergibt sich eine Os-Konzentration von 9 At.% und Sauerstoff-Konzentration von 91 At.%. Das Verhältnis von O zu Os, welches durch die unterschiedliche Quantifizierung unberührt bleibt, beträgt 10:1. Das Verhältnis sollte jedoch der Stöchiometrie von  $\text{OsO}_4$  (4:1) nahe kommen. Mögliche Ursachen für dieses deutlich abweichende Verhältnis kann die Informationstiefe der EDX-Analyse sein. So kann es Os-reichere Bereiche weiter unten in der Probe geben, die aber gar nicht vom Elektronenstrahl erreicht werden können.

Da die charakteristischen Röntgenstrahlen von Lithium so schwach sind, dass diese nicht durch das Beryllium-Fenster gelangen kann Li mit EDX Messungen nicht nachgewiesen werden (s. 2.2.3, Abschnitt „EDX Analyse“, letzter Absatz). Aus der fehlenden Information der Lithium-Konzentration, bleibt das Verhältnis von Li zu O unbekannt.

Für weitere REM-Untersuchungen wurde die Probe in der REM-Analysenkammer über Nacht gelagert, um eventuelle Kontamination durch die Glovebox zu vermeiden. Am nächsten Tag zeigte sich jedoch ein stark verändertes Bild die Probenoberfläche. Die Reaktionsschicht ist wellig und schrumpelig geworden (s. Anhang Abbildung 115 Seite 203). Folglich hat eine Reaktion, bzw. Umwandlung der Reaktionsschicht außerhalb der Bedampfungskammer stattgefunden.

Um dieses Phänomen zu beobachten, wurde eine weitere zweistündige Li-Metall-Probe (#Li-2h-insitu) hergestellt. Bei dieser Probe wurde jedoch der Reaktionsverlauf von der Reaktionsschicht insitu im REM beobachtet. Dazu wurde ein Makro geschrieben, welches alle sechs Minuten ein Bild von 12 Megapixeln aufnimmt. In Abbildung 36 ist eine REM in-lens Detektorbildserie wiedergegeben, die die zeitabhängige Oberflächenveränderung innerhalb des REM-Rezipienten widerspiegelt. Es ist gut zu erkennen, wie sich die Reaktionsschicht erst nur an einigen Stellen, dann aber über die ganze Probe hinweg zu wölben beginnt. Somit findet in der Schicht auch außerhalb der Bedampfungskammer, also ohne weiteren Einfluss von  $\text{OsO}_4$ -Dampf, eine Reaktion statt. Die Wölbungen sind auch außerhalb des beobachteten Bildausschnitts zu sehen. Damit wird eine induzierte Reaktion durch den Elektronenstrahl ausgeschlossen, zumal eine solche gewölbte Schicht auch ohne elektronenmikroskopische Beobachtung entstanden ist. Es fällt auch auf, dass die Oberfläche mit fortschreitender Zeit immer heller wird. Dies kann folgende Ursachen haben:

- (1) Durch die Wölbung der Reaktionsschicht: Kanten-Effekt.
- (2) Hinweis auf eine Umverteilung der Elemente in der Reaktionsschicht: Z-Kontrast-Effekt.
- (3) Durch das Wölben der Schicht ist diese schlechter elektrisch kontaktiert: Aufladungs-Effekt.

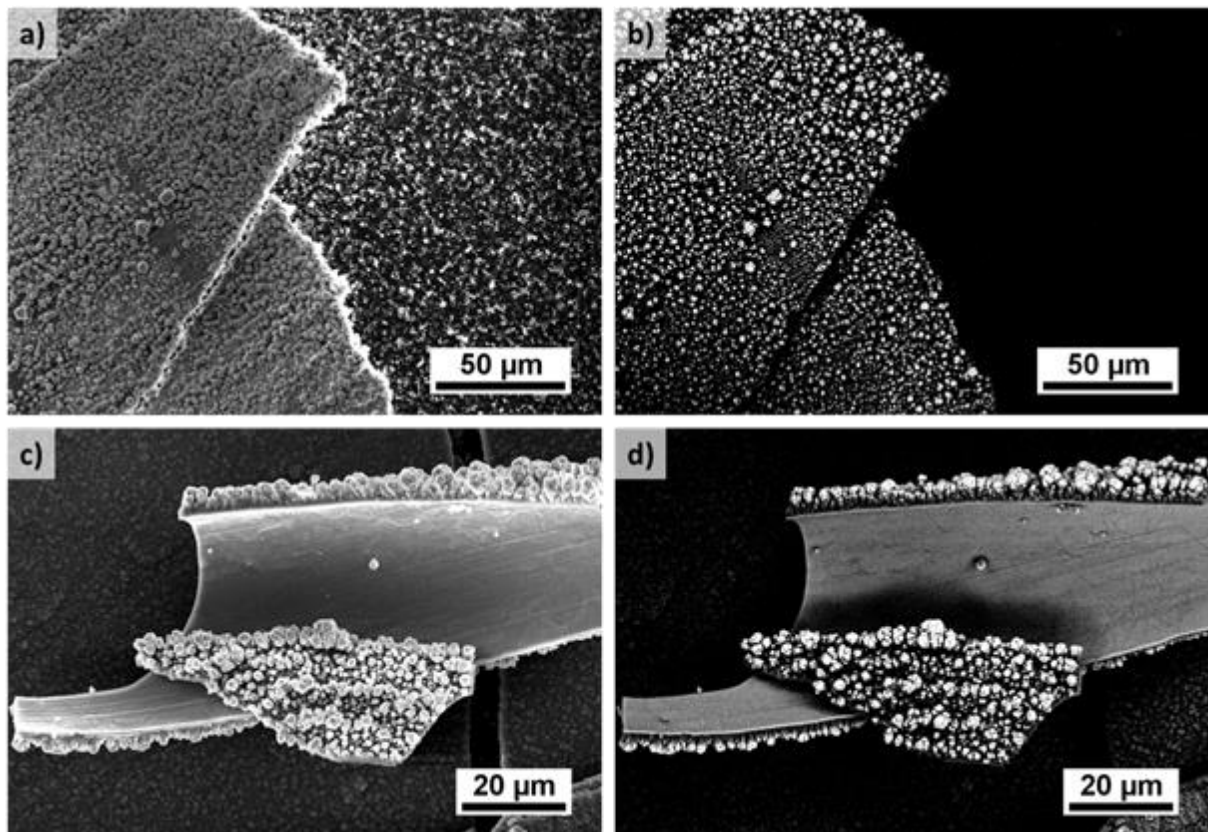


**Abbildung 36:** In-lens REM Bilder bei 10 kV. Zeitabhängige Veränderung der Reaktionsschicht von der #Li-2h-insitu Probe bei  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. Das Zeitfenster zwischen den abgebildeten Aufnahmen beträgt eine Stunde.

Von den genannten Ursachen sind der Kanten- und der Aufladungs-Effekt für die erhöhte Helligkeit hauptverantwortlich, da sich ein ändernder Z-Kontrast im in-lens Modus kaum bemerkbar macht. Das resultierende Produkt, welches später auch durch XPS-Messungen zu  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  bestimmt wird (siehe weiter unten Seite 89), ist nicht besonders leitfähig. Ein Ausmessen von zwanzig Partikeln im Anfangsbild und im letzten Bild ergibt einen Zuwachs im Durchmesser von 21 %. Zu dem ermitteltem Zuwachs wird eine Standardabweichung von 2 % aus den Messungen bestimmt. Bei der Auswahl der Partikel wurde darauf geachtet, dass die Partikel im letzten Bild noch möglichst in einer Ebene liegen und nicht durch eine Welle verzerrt erscheinen. Aus den gemessenen Daten geht auch hervor, dass Partikel, die mehr Platz verfügbar haben, auch stärker an Volumen zunehmen, als diejenigen, die dicht gepackt neben anderen liegen. Die Volumenzunahme kann nur durch die Aufnahme weiter Lithiumatome von der Li-Folie in die Reaktionsschicht erklärt werden. Die Volumenzunahme der Partikel ist auch der Grund für die Schichtwölbung.

Um zu überprüfen, ob die Reaktion durch das Vakuum verursacht oder begünstigt wird, wurde eine weitere Li-Metall-Probe (#Li-2h-Glovebox) hergestellt. Bei dieser Probe wurde absichtlich nach der Entnahme aus der Bedampfungskammer die Reaktionsschicht in einem Bereich der Probe mit der Pinzette von der Li-Folie gelöst. Um festzustellen, ob ein Wachstum der Partikel auch ohne Kontakt zur Lithium-Folie erfolgen kann. Die Probe wurde in ein hermetisch abgeschlossenes 20 ml Schnappdeckelglas für ca. 24 h in der Glovebox gelagert. Die erste Auffälligkeit zeigte sich schon bei der Präparation, als das Gefäß am nächsten Tag in der Glovebox geöffnet wurde. Danach konnte ein plötzlicher Anstieg der Sauerstoff-Konzentration in der Glovebox von 0,1 ppm auf über 20 ppm beobachtet werden. Im REM konnte eine ähnlich starke Wellenform der Reaktionsschicht beobachtet werden (nicht gezeigt). Somit findet auch bei Normaldruck eine Umwandlung statt, bei der sauerstoffhaltige Komponenten in die Umgebung ausgasen. Es kann allerdings keine Aussage darüber getroffen werden, ob dies  $\text{O}_2$  oder auch osmiumhaltige Verbindungen sind. Im REM zeigt sich von der Probe ein ähnliches Abbild der Oberfläche. Sie hatte eine wellige Reaktionsschicht. Ein gänzlich anderes Bild ist jedoch von dem Bereich zu verzeichnen, der zuvor mit der Pinzette von der Lithium-Folie gelöst wurde. Hier konnte keine Wölbung beobachtet werden (Abbildung 37a). In den angrenzenden Bereichen, in denen die Reaktionsschicht zum Teil komplett abgekratzt wurde, konnten auf der Li-Folie kleine Kristal-

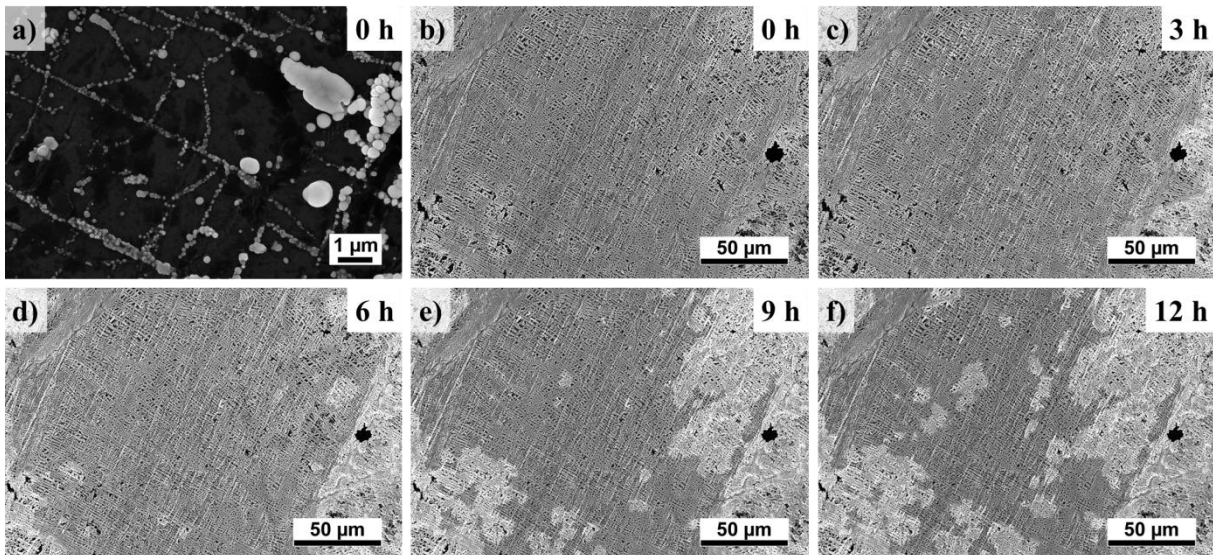




**Abbildung 37:** REM in-lens (a + c) und ASB (b + d) Bilder von der Oberfläche der #Li-2h-Glovebox Probe bei 10 kV. a) ist ein Bereich abgebildet, in dem die Reaktionsschicht mit der Pinzette leicht von der Li-Folie abgelöst wurde. Im Hintergrund kann eine Struktur erkannt werden, die aus kleineren runden, aber auch eckigen Kristallen besteht. Eine Bildaufnahme mit dem ASB-Detektor in b) zeigt, dass es sich hierbei um eine Os-freie Zone handelt. c) in-lens und d) ASB Bild von der Rückseite der Reaktionsschicht. Im ASB Bild ist deutlich zu erkennen, dass die Oberseite einen stärkeren Kontrast aufweist als die Rückseite.

le/Kristallsäulen gefunden werden (rechte Seite in Abbildung 37a). Das ist verwunderlich, da hier eigentlich eine völlig saubere Li-Folie vorliegen sollte. Eine ASB-Aufnahme (Abbildung 37 b) des gleichen Bereichs zeigt, dass dort kein Osmium vorhanden ist, da der Bereich dunkel bleibt. Diese Annahme kann durch eine EDX-Messung, die dort ausschließlich Sauerstoff detektierte, bestätigt werden. Folglich können dort nur Lithium-Sauerstoff-Kristalle, z.B.  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  vorhanden sein. Dies ist ein Beweis dafür, dass aus der Reaktionsschicht nur reiner Sauerstoff frei gesetzt wurde und nicht etwa osmiumhaltige Moleküle. Denn sonst müsste man auch Osmium auf der frisch offengelegten Li-Folie finden. Mit der bildgebenden XPS Kamera unterscheiden sich diese Bereiche nicht deutlich genug, um diese gezielt zu lokalisieren und im XPS untersuchen zu können.

Die Wölbungen der Reaktionsschichten zeigen eindeutig, dass es eine Volumenzunahme gibt. Diese kann nur durch nachdiffundierendes Lithium aus der Folie in die Reaktionsschicht erklärt werden. Ein mögliches Zwischenprodukt könnte das stabile, aber gegen Wasser empfindliche  $\text{Li}_5\text{OsO}_6$  sein [185,186]. Ferner wird in der Literatur [185,186] beschrieben, dass sich die Elementarzelle aus zwei Schichten zusammensetzt, deren Stapelfolge ABA ist. Jede Schicht besteht aus separierten  $\text{LiO}_6$ -Oktaedern, deren Zwischenräume in der Schicht A mit Os (VII) und in B mit  $\text{Li}^+$  aufgefüllt sind. Somit kann es möglich sein, die seltene Osmium-Oxidationsstufe sieben vorzufinden. Jedoch wird in [186] eine mögliche Disproportionierung von  $\text{Li}_5\text{OsO}_6$  zu  $\text{Li}_2\text{OsO}_4 + \text{OsO}_4$  angegeben, was jedoch nicht bewie-



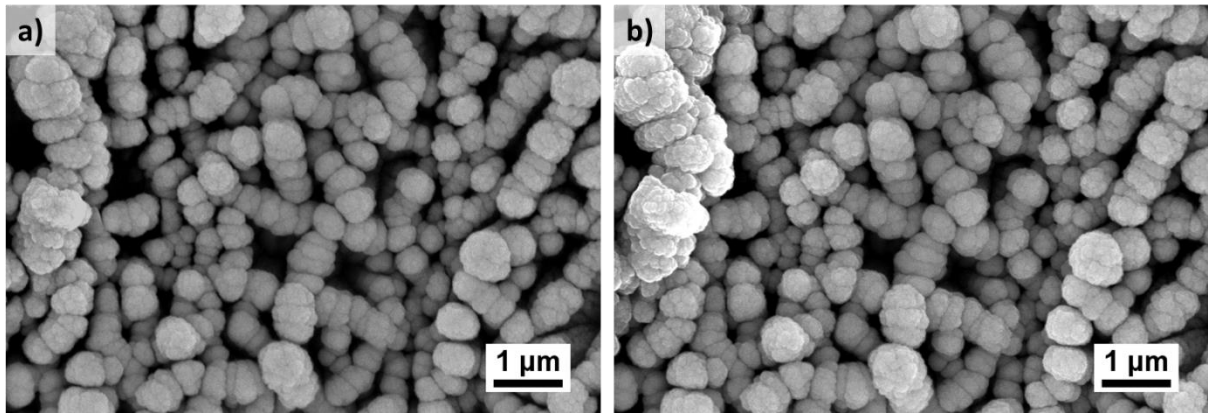
**Abbildung 38:** REM in-lens Bilder von der #Li-5h-schwach-REM Probe. Zeitabhängige Veränderung der Reaktionsschicht im REM bei  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. a) es existieren noch Bereiche, die kaum mit OsO<sub>4</sub> reagiert haben. b)-f) Bilderserie über dem gleichen Bereich mit Zeitabstand von 3 h.

sen wird. In [187] wird außerdem beschrieben, dass unter der Zugabe von Li<sub>2</sub>O sich Li<sub>5</sub>OsO<sub>6</sub> zu Li<sub>6</sub>OsO<sub>6</sub> abbaut.

Dies wird in der Reaktionsschicht nach und nach geschehen, da Lithiumatome aus der Folie nachdiffundieren können und so das aktuelle Verhältnis von Os zu O verändern. Allerdings müsste der überschüssige Sauerstoff von den Li-Atomen eher gebunden werden, als dass dieser die Reaktionsschicht verlassen dürfte. Es sei denn, bei der Disproportionierung wird auch Sauerstoff frei und die Menge von nachdiffundierendem Lithium ist zu gering, um den Sauerstoff komplett in der Reaktionsschicht binden zu können. Damit Sauerstoff aus der Schicht frei gesetzt werden kann, muss es zu irgendeinem Zeitpunkt energetisch günstiger für OsO<sub>x</sub> ( $x \geq 2$ ) oder Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sein, O<sub>2</sub> freizusetzen, also zu reduzieren, als in dem Oxidationszustand zu bleiben.

Auf der Probe konnte auch noch ein Stück der Reaktionsschicht gefunden werden, welches mit der Rückseite, also mit der Grenzfläche der Reaktionsschicht und der Lithium-Folie, nach oben zeigte (Abbildung 37c). Die Rückseite ist eine geschlossene, sehr glatte Fläche. Im ASB Bild zeigt die Rückseite einen deutlich geringeren Kontrast, als die an der Seite und des zweiten kleinen Bruchstück zu sehende Oberfläche. Dies lässt eine erhöhte Os-Konzentration in oberflächennahen Bereichen vermuten. Im Allgemeinen lässt sich im Vergleich zur hinzugeführten OsO<sub>4</sub>-Verbindung zu viel Sauerstoff in der Reaktionsschicht finden, obwohl die Reaktionsschicht durch weitere Nebenreaktionen/Disproportionierung außerhalb der Behandlungskammer auch noch Sauerstoff an die Umgebung abzugeben scheint.

Für den nächsten Versuch war das Ziel, eine nicht ganz so dicke und dichte Reaktionsschicht zu bekommen. Hierfür wurden mehrere Li-Metall-Proben mit Zeiten zwischen 5 min und 1,5 h Expositionsdauer hergestellt. Jedoch wurde entweder keine geschlossene Reaktionsschicht (bei Zeiten unter 30 min) oder eine zu dicke Reaktionsschicht vorgefunden. Deswegen wurde ein Versuch gestartet, bei dem die Probe in die Bedampfungskammer gelegt wurde, ohne diese jedoch mit dem OsO<sub>4</sub>-Reservoir zu verbinden. Folglich war die Probe nur dem restlichen OsO<sub>4</sub> ausgesetzt, der sich noch an den Kammerwänden, dem Auflagenetz oder dem O-Ring befand. Da dort keine großen



**Abbildung 39:** REM in-lens Bilder bei 10 kV. Vergleich eines Bereiches der #Li-5 h-schwach Probe: a) direkt nach der Bedampfung. b) nach 15 h im Vakuum. Auf der linken Seite in den Bildern ist eine Partikelkette zu sehen, die nach den 15 h deutlich heller geworden ist. Man kann erkennen, dass die Oberfläche nach der Umwandlung etwas rauher geworden ist.

Konzentrationsmengen vorhanden sein können, wurde die Verweilzeit der Probe in der Bedampfungskammer auf 5 h verlängert. Dies ist die #Li-5h-schwach-REM in Abbildung 38. Hier konnten auch kleinere Bereiche festgestellt werden, die noch nicht gleichmäßig mit einer Reaktionsschicht bedeckt sind (Abbildung 38a). Der Grund für diese freien Flächen ist wahrscheinlich, dass die Folie in diesen Bereichen nicht gründlich genug mit dem Spatel gereinigt wurde. Es ist jedoch ca. 95 % der Fläche mit einer gleichmäßigen Schicht von Partikeln überzogen, die aber längst nicht so dicht gepackt sind, als das bei den zuvor hergestellten Proben der Fall war. Bei dieser Probe wurde wieder mit dem Makro eine Entwicklung im Sechsinuentakt im REM-Vakuum über 15 h aufgezeichnet. Fünf Bilder, die jeweils einen zeitlichen Abstand von drei Stunden haben, sind aus der Bilderserie entnommen und in Abbildung 38b) bis f) abgebildet. Auch diesmal ist wieder eine Reaktion/Umwandlung der Schicht zu beobachten, die jedoch sehr viel langsamer abläuft und sich nicht zu wölben beginnt.

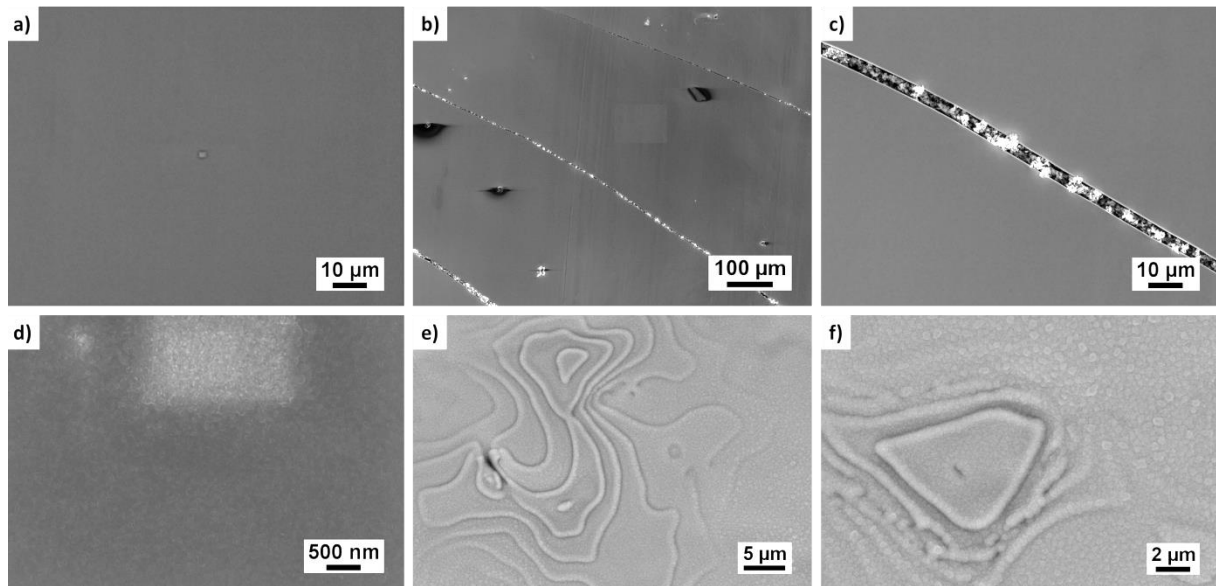
Die Probe #Li-5h-schwach-REM verweilte 5 h in der Bedampfungskammer und damit drei Stunden länger, als die #Li-2h-in-situ Probe. In diesen drei Stunden ist zeigte Reaktionsschicht der #Li-2h-in-situ Probe schon eine deutliche Veränderung (vergl. Abbildung 36). Eigentlich müsste folglich die Probe #Li-5h-schwach-REM schon eine teilweise Umwandlung zeigen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Zum Zeitpunkt  $t=0$  (vergl. Abbildung 38b) können keine helleren Bereiche auf der Probe gefunden werden. Daraus lässt sich folgern, dass eine solche Umwandlung nicht bereits in der Kammer beginnt, sondern erst außerhalb.

Hat ein Partikel eine weitere Reaktion oder eine Umwandlung durchgeführt, so greift die Reaktion, bzw. Umwandlung auf benachbarte Partikel über und es entstehen so Zellen, die fortlaufend wachsen. Nur vereinzelt entstehen neue Keime, die sich anschließend auch ausbreiten. Aufgrund der nicht vollständig geschlossenen Reaktionsschicht bleibt eine Wölbung diesmal aus. Die Vergrößerung der Partikel beträgt hier  $22\% \pm 8\%$ . Somit ist die durchschnittliche Vergrößerung gleich geblieben. Jedoch sind auch einige Partikel dabei, die eine Zunahme von über 30 % aufweisen, wenn diese fast frei stehen. Die Teile der Reaktionsschicht, die eine weitere Reaktion/Umwandlung durchgeführt haben, erscheinen ebenfalls heller in den in-lens Bildern. Da keine Wölbungen zu sehen sind, könnte man daraus schließen, dass der Kanten-Effekt gänzlich ausgeschlossen werden kann. Jedoch erkennt man bei näherem Betrachten, dass die Oberfläche der Partikel etwas rauher und somit kantiger wird

(vergl. rechts in den Bildern Abbildung 39a und b). Der erhöhte Kontrast kann auch weiterhin durch eine Aufladung verursacht sein. Denn die heller gewordenen Partikel sind gewachsen und dadurch ist der Weg zur sehr gut leitenden Li-Folie länger geworden. Dadurch sind Aufladungen begünstigt, insbesondere, wenn sich schlecht leitende Li-Oxide gebildet haben.

Aus den Beobachtungen der #Li-5h-schwach-REM Probe kann folgendes festgehalten werden:

- (1) An den Kammerwänden befindet sich noch ausreichend  $\text{OsO}_4$ , um eine deutliche Reaktion hervorzurufen. Das bedeutet, dass
  - a. die Kammer nach der vierstündigen Ar-Spülung nicht vollständig von  $\text{OsO}_4$  befreit ist
  - b. oder der Vierwegehahn nicht absolut dicht abschließt.
  - c. die Bedampfungskammer darf nicht außerhalb der Glovebox geöffnet werden, selbst wenn die Proben unempfindlich gegenüber der Umgebungsluft sind.
- (2) Eine langsamere und gleichmäßigere Reaktion, aufgrund einer geringeren  $\text{OsO}_4$  Konzentration kann hervorgerufen werden, indem keine Verbindung zum  $\text{OsO}_4$  Reservoir hergestellt wird.
- (3) Die Umwandlung der Reaktionsschicht findet immer außerhalb der Bedampfungskammer statt, selbst wenn die Probe eine längere Zeit in der Kammer verweilt.

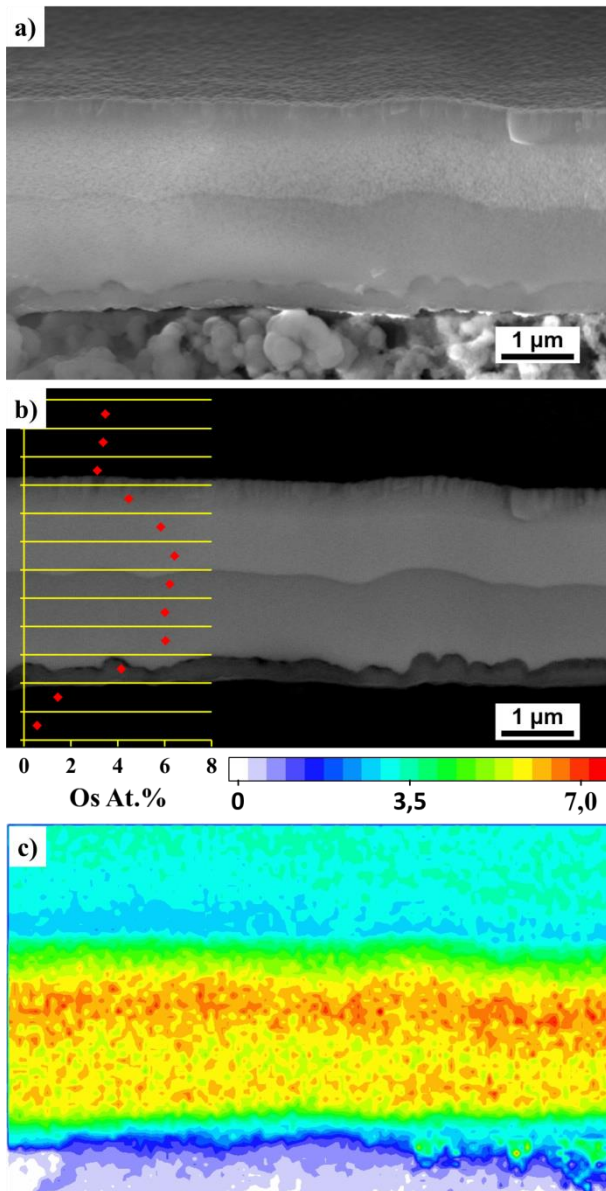


**Abbildung 40:** REM in-lens Bilder der Oberfläche der #Li-18h Probe bei 10 kV: a) direkt nach der Behandlung. b – d) die Oberfläche nach einem Tag in einem hermetisch verschlossenen Gefäß in der Glovebox. Sie ist weiterhin sehr glatt und weist vereinzelt kleine Risse auf, in denen Kristalle zu sehen sind. In d) ist oben in einem Bereich Elektronenstrahlenschädigung zu erkennen, die bei längerer Strahldauer auftritt. e + f) die Oberfläche nach drei Wochen Lagerung. Die Probenoberfläche ist nun deutlich rauher und hat deutliche Erhebungen. Diese Erhebungen sind vergleichbar mit Höhenlinien auf einer Landkarte.

Da sich bei kurzen Behandlungsdauern (2 h) oder geringem  $\text{OsO}_4$  Angebot (keine Verbindung zum  $\text{OsO}_4$ -Reservoir) die anfängliche Reaktionsschicht auch nach der Behandlung noch verändert hat, wurde die Probe #Li-18h mit Kontakt zum  $\text{OsO}_4$ -Reservoir hergestellt. Diese Probe soll Auskunft darüber geben, ob nach einer deutlich längeren Behandlungszeit eine deutlich dickere Reaktionsschicht vorhanden ist. Weiterhin ist auch hier interessant, ob trotzdem noch eine Reaktion/Umwandlung der Oberfläche stattfindet oder ob diese durch die längere Behandlungsdauer bereits in der Kammer stattgefunden hat.

Die ersten REM-Bilder lieferten erstaunliche neue Ergebnisse über die Oberfläche: Diese ist direkt nach der Behandlung einheitlich und sehr eben (Abbildung 40a). Das gleiche Stück ist anschließend in der Glovebox mit einer Rasierklinge in zwei Stücke geteilt worden. Das eine Stück ist einen Tag in einem 20 ml Gefäß in der Glovebox gelagert worden, um zu überprüfen, ob auch diese ebene Schicht eine weitere Reaktion/Umwandlung durchführt. Das andere Stück wurde für eine Querschnittsmessung präpariert (Ergebnisse siehe nächste Seite). Nach ca. 24 h traten keine drastischen Veränderungen, insbesondere keine Wellenbildung der Reaktionsschicht auf (Abbildung 40b -d). Die in Abbildung 40b) und c) zu sehenden Risse, sind durch leichtes Biegen beim Teilen der weichen Li-Metall-Probe entstanden. Obwohl keine Wellenbildung an der Oberfläche zu erkennen ist, muss wohl dennoch eine weitere Reaktion stattgefunden haben, da Li-Oxid-Kristalle in den Rissen zu erkennen sind. Erst ab 20 000-facher Vergrößerung werden leichte Unebenheiten auf der Oberfläche sichtbar (Abbildung 40d). Hier sind auch Elektronenstrahlenschäden auf der Oberfläche zu erkennen, die bei längerer Bestrahlungsdauer auftreten. Da wohl eine Reaktion/Umwandlung stattfindet, die aber nach einem Tag an der Oberfläche nicht deutlich zu erkennen waren, wurde die Probe drei Wochen in einem Gefäß mit Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) in der Glovebox gelagert. Beim erneuten Messen der Probe sind nun Veränderungen an der Oberfläche zu erkennen (Abbildung 40e und f): Es gibt Erhebungen

auf der Oberfläche, die sich wie Höhenlinien auf einer Landkarte abzeichneten. Auch die Oberfläche selbst ist deutlich rauer geworden, was bereits bei einer geringen Vergrößerung (5 kx) sichtbar wird. Folglich muss auch bei dieser geschlossenen Reaktions-schicht weiteres Lithium aus der Li-Folie in die Schicht diffundieren, sodass diese anwächst und solche Hügel formieren kann.



**Abbildung 41:** Querschnittsanalysen der #Li-18h Probe. a) In-lens Bild, b) ASB Bild mit dem Verlauf der Osmium-Konzentration, die aus der EDX Messung erhalten ist. c) EDX Falschfarbenmapping für die Osmium-Konzentration in Relation zu der obigen Farbskala.

Das andere abgetrennte Stück der #Li-18h Probe wurde umgebogen, sodass die Schicht aufriss und der Querschnitt gemessen werden konnte. Der Querschnitt in Abbildung 41 ist so ausgerichtet, dass die Oberfläche oben und die Li-Folie unten ist. Obwohl die Schicht 18 h Zeit zum Wachsen hatte, ist die Schicht nur 3 µm dick. Also genauso dick wie der Querschnitt der #Li-2h Probe (Abbildung 35c). An der oberen Kante des Querschnitts in Abbildung 41a) sieht man, dass die Oberfläche, die nach hinten wegläuft, nicht ganz glatt ist. Bereits im in-lens Bild (Abbildung 41a) sind unterschiedliche Lagen der Reaktionsschicht zu erkennen. Im darunter abgebildeten ASB Bild sind drei horizontale, sich im Kontrast eindeutig unterscheidbare Lagen zu erkennen. Je weiter entfernt die Lage von der Li-Folie ist, desto heller ist ihr Kontrast. Die oberste Lage unterteilt sich bei genauerem Betrachten nochmal in zwei Bereiche ein. Die ersten ca. 400 nm unterhalb der Oberfläche heben sich im Kontrast nämlich nur schwach von der darunter liegenden ca. 800 nm dicken hellsten Lage ab. Danach folgt eine ca. 1000 nm hellgraue Schicht, bevor die ca. 350 nm dünnere und dunkelste Schicht kommt, die an die Li-Folie grenzt. Da die Graustufen in ASB Bildern eine Auskunft über den Z-Kontrast und die Materialdichte geben (Je heller, desto größer ist Z, bzw. größer ist der Anteil an schweren Elementen), sollte die hellste Schicht die höchste Konzentration an Osmium haben. Um dies zu verifizieren, wurde an diesem Querschnitt ein EDX-Hyper-Mapping durchgeführt, dessen quantifizierte Osmium-Konzentration in Abbildung 41c) zu sehen ist. In dieser sind auch vier Lagen zu erkennen, wobei sich hier die beiden dicken Lagen weniger unterscheiden. Um einen

Verlauf der Osmium-Konzentration über den Querschnitt zu erhalten, wurde das Mapping in 12 horizontale, gleichhohe Bereiche eingeteilt. Für jeden dieser einzelnen Bereiche erhält man ein eigenes Spektrum, welches unter den gleichen Randbedingungen ausgewertet wurde. Für die Quantifizierung

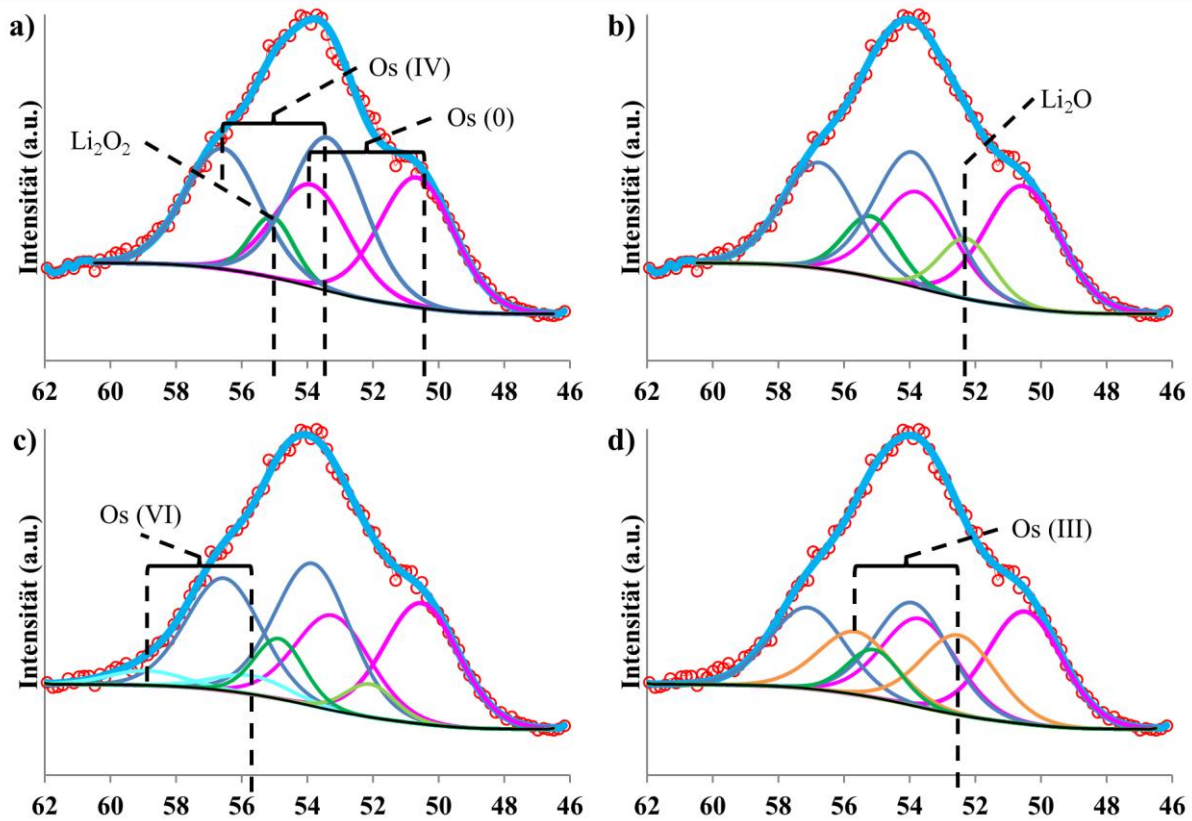
wurden nur die Elemente Sauerstoff und Osmium zugelassen. Dadurch lässt sich die Osmium-Konzentration in Abhängigkeit der Probenhöhe ermitteln. Rechts in Abbildung 41b ist das Diagramm dieser Osmium-Verteilung zu sehen. Die gelben horizontalen Linien markieren die jeweilige Höhe des Bereichs. Über der Oberflächenkante wird eine Konzentration von ca. 3 At.% Osmium gefunden. Die Konzentration ist dort nicht null, da der Querschnitt etwas schräg montiert ist und die Oberfläche (vgl. in-lens Bild) noch zu sehen ist. In der obersten 400 nm dicken Lage steigt die Konzentration auf 4.5 At.% an. Die beiden dicken mittleren Bereiche von über einem Mikrometer Dicke, welche sich im ASB Bild deutlich unterscheiden, weisen aber die gleiche Osmium-Konzentration zwischen 6 und 6,5 At.% auf. In der EDX-Map würde man der oberen mittleren Schicht eher eine erhöhte Osmium-Konzentration zuordnen, was jedoch nach der Quantifizierung der horizontalen Bereiche nicht zu bestätigen ist. In dem Verlauf sieht es eher so aus, dass die Durchschnittskonzentration in diesem Bereich niedriger ist.

Die Konzentration der untersten Lage ist wieder deutlich geringer und liegt bei rund 4 At.%. Die erhaltenen Konzentrationen dürfen nicht als hundertprozentig richtige Werte verstanden werden. Zum einen hat der Wechselwirkungsbereich des Elektronenstrahls eine laterale Informationsausdehnung von ca. 1  $\mu\text{m}$  (siehe 2.2.3 Seite 25) und zum anderen sind die unterschiedlichen Lagen nicht sauber voneinander getrennt. Das wird besonders bei den beiden unteren Lagen bemerkbar. Hier sind eindeutige Überschneidungen der helleren Lage in den Nachbarbereich der dunklen Lage erkennbar. Dadurch ist der Wert der untersten Lage mit Sicherheit verfälscht. Dieser Effekt wird auch nochmal deutlich, wenn man sich die beiden letzten Werte anschaut. In diesen Bereichen müsste die Osmium-Konzentration eigentlich auf null sein. Stattdessen werden Werte von 1,5 At.% und 0,5 At.% gemessen. Insofern wird die Konzentration von Osmium am besten durch das ASB Bild wiedergegeben. Je heller der Bereich dort ist, desto höher ist die Konzentration von Osmium. Es geht leider weder aus den EDX-Messungen noch aus dem ASB Bild hervor, ob die unterste Lage überhaupt Osmium enthält. Durch die starke Abnahme der Konzentration im unteren Bereich könnte es möglich sein, dass dort überhaupt kein Osmium vorhanden ist und die gemessene Konzentration durch die schlechte laterale Auflösung verschuldet wird. XPS-Messungen ermöglichen hier komplementäre Informationen.

Da eine Umwandlung der Reaktionsschicht von der achtzehnstündigen Probe nur sehr langsam zu beobachten war, wird für die Behandlung von Graphitelektroden eine Behandlungsdauer von 18 h angesetzt.

### **XPS Untersuchungen**

Erste XPS-Messungen von einer #Li-5h-XPS wurden in dem K-Alpha durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die fünf Stunden mit  $\text{OsO}_4$  behandelt wurde, zeigen kein Osmium Signal an der Oberfläche. Es ist hauptsächlich  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ( $\approx 50$  At.%), LiF ( $\approx 16$  At.%) und LiOH ( $\approx 12$  At.%) an der Oberfläche vorhanden (Spektren der Messung und Ergebnistabelle ist im Anhang auf Seite 198). Damit ist die oberflächennahe Schicht von 5-7 nm Osmium-frei. Die Probe selbst zeigt aber eine dunkle Färbung, womit eine Reaktion mit  $\text{OsO}_4$  optisch vorhanden ist. Der hohe Anteil an LiF ist auf Verunreinigungen aus der Glovebox zurückzuführen. Die Li-Folie wurde auch hier mit einem Spatel vor der  $\text{OsO}_4$  Behandlung oberflächlich gereinigt. Entweder wurde dies nicht gründlich genug durchgeführt oder es ist in kürzester Zeit eine neue Kontamination entstanden. Bezüglich des nichtvorhandenen Osmiums muss man bedenken, dass die Probe vor der Messung mindestens zwei bis drei Stunden in der Vorvakuumkammer des Spektrometers verweilte, um den Druck von ca.  $5 \cdot 10^{-8}$  zu erreichen. Obige REM-Messungen zeigen (s. Abbildung 36 Seite 78), dass bereits in dieser Zeitspanne eine weitere Um-



**Abbildung 42:** Entfaltungsversionen für den Li 1s/Os 4f Photoelektronenpeak bei Level 30 (600 s). a) ein Li-Signal: entspricht ca. 50 At.% Li und 3,6 At.% Os. b) zwei Li-Signale: 70 At.% Li und 1,9 At.% Os. c) drei Osmium Signale, wobei das Os (IV) nur 0,1 At.% widerspiegelt. d) drei Osmium Signale und ein Li-Signal.

wandlung der Reaktionsschicht stattfinden kann, was zu diesem Zeitpunkt noch nicht in diesem Umfang untersucht und bekannt gewesen war. So kann man hier nicht davon ausgehen, dass die ursprüngliche Reaktionsschicht gemessen wurde.

Da auf der Oberfläche kein Osmium detektiert wurde, wurde ein Sputtertiefenprofil dieser Probe gemessen. Der Materialabtrag wurde durch Beschuss der Oberfläche mit Mono-Argon-Ionen (2 keV, 20 s/Level) erreicht. REM-Messungen zeigten, dass die Schichtdicke auf der Li-Folie ca. 3 µm dick ist. Eine solche dicke Schicht mit Argon-Ionen abzutragen ist im Spektrometer nicht möglich. Insgesamt wurden 75 Levels gemessen. Da der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation für das Lithium-Signal deutlich kleiner als eins ist (Li 1s: 0.06 [155]), verursachen kleinste Schwankungen bei der Entfaltung deutliche Unterschiede in der normierten Quantifizierung. Zudem ergibt sich aus dem Li 1s Photoelektronenpeak (PEP) nicht, ob ein oder zwei Li-Peaks vorhanden sind, da die Osmium Signale das Lithium Signal zu stark überdecken.

Hierzu ist beispielhaft ein Li 1s/Os 4f Signal in Abbildung 42 dargestellt. Die verwendeten Bindungsenergien für die Osmium Signale sind in Tabelle 10 zu finden. Abbildung 42a) zeigt das Spektrum mit einem Li-Signal (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 55,1 eV), Os (IV) und Os (0). Hier erkennt man, dass sich die Fit-Summe im Bereich um 52 eV nicht so gut an das gemessene Signal anpasst, deswegen wird in Abbildung 42b) ein weiteres Li-Signal (Li<sub>2</sub>O: 52,3 eV) benutzt. Jetzt passt die Fit-Summe deutlich besser, aber aufgrund des kleinen Wirkungsquerschnitts für die Photoionisation von Li, steigt die Li-Konzentration von 50 At.% auf 70 At.% an. In Abbildung 42c) wird überprüft, ob ein dritter Os-Peak (Os (VI)) ver-



**Tabelle 10: Bindungsenergien in eV ( $\pm 0, 2$ ) für die Osmium-Oxidationsstufen 0, +3, +4 und +6.**

Oxidationsstufe	Osmium BE (eV)
0	50,4
3	52,8
4	53,6
6	55,6

wendet werden muss. Da die Os (VI) Komponente kleiner als 0,1 At.% entspricht und sich in den meisten Level nicht einfügen lässt, wird dieses Signal nicht bei der Entfaltung berücksichtigt. Es sollte allerdings zur Kenntnis genommen werden, dass Os (VI) in der Reaktionsschicht vorkommt, wenn auch nur in geringen Mengen. Es zeigt sich jedoch, dass ein dritter Os-Peak in Form einer Os (III) Komponente benötigt wird (Abbildung 42d). Dadurch reduziert sich die Entfaltung auf einen Li-Peak. Diese Variation wird für die Entfaltung des Sputtertiefenprofils verwendet, da zwei Li-Signale einen zu hohen Li-Anteil widerspiegeln.

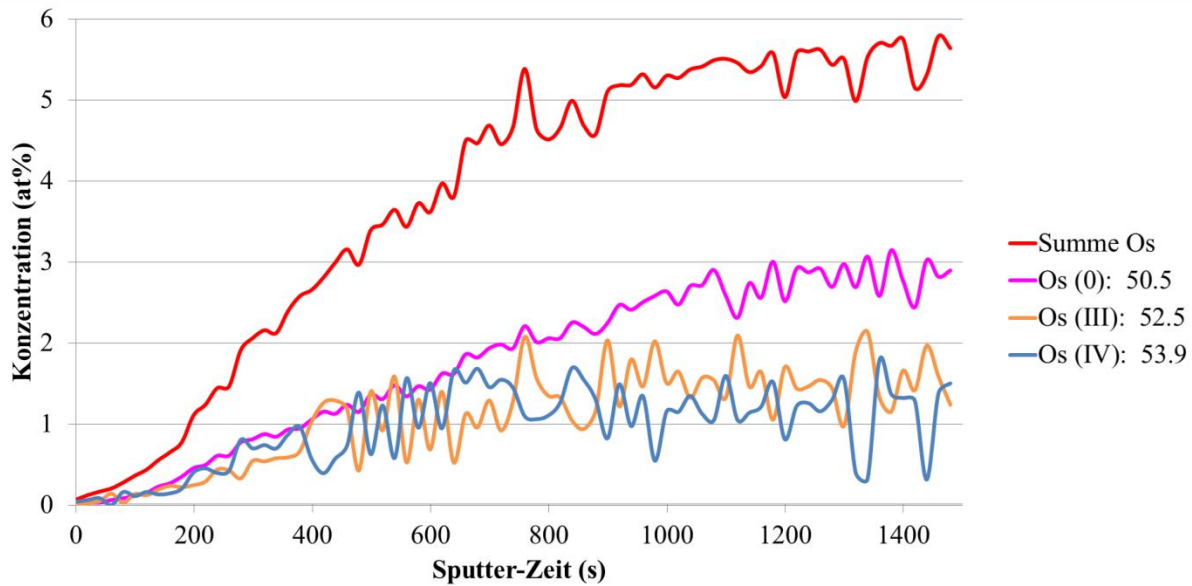
Durch die lange Präsenz der Röntgenstrahlen ist bekannt (s. Kapitel 4.1 Abschnitt XPS), dass die Oxidationsstufe von Osmium weiter reduziert wird. Dies kann der Ursprung für die niedrigeren Oxidationsstufen des Osmiums sein, die in dem Sputtertiefenprofil auftreten. Da aber bereits in den ersten fünf Levels dieses Signal erscheint, in denen sich jedoch die Strahlenbelastung in Kapitel 4.1 noch nicht bemerkbar machte, kann es sein, dass Lithium aus der Folie in höhere Schichten diffundiert ist und das Osmium weiter zu Os (III) reduziert und sich  $\text{Li}_2\text{O}_2$  oder  $\text{Li}_2\text{O}$  gebildet hat.

Im Sauerstoff-Spektrum sind zwei deutliche Signale bei 528,5 und 531 eV zu erkennen. Diese sind aus eigenen Messungen und der Literatur [188–190] für  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  bekannt. Jedoch wird bei Sputtern von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  das Signal von  $\text{Li}_2\text{O}$  (528,5 eV) im Photoelektronenpeak O 1s erzeugt (s. Kapitel 4.1). Deswegen kann auch hier die Annahme stimmen, dass nur der Li-Peak von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  vorhanden ist.

Auch wenn das Sputtertiefenprofil nicht wirklich für die genaue Zusammensetzung der Schicht verwendet werden kann, gibt es doch Aufschluss, wie viel Osmium wirklich in der Schicht vorhanden ist. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle nur der Verlauf der Osmiumkonzentration in Abbildung 43 gezeigt. Die starken Schwankungen hängen direkt mit der Intensität des Lithium Signals zusammen. Es ist zu erkennen, dass am Anfang alle drei Signale gleichermaßen ansteigen. Doch durch die Belastung mit Röntgenstrahlung nimmt die Konzentration des Os (0) Signals immer stärker zu. Die Summe aller Osmium-Signale zeigt, dass die Konzentration sehr wahrscheinlich bei maximal 6 At.% liegt, falls nicht in deutlich tieferen Schichten ein drastischer Umschwung zu erwarten sein sollte. Diese maximale Konzentration deckt sich mit den der Konzentration, die bei der EDX Messung am Querschnitt der #Li-18h-REM gefunden wurde (s. Abbildung 41b Seite 84).

Nachdem im REM das Verhalten behandelter Li-Metall-Proben näher analysiert wurde und bekannt ist, dass die Reaktionsschicht sich weiterhin verändert, ist das Messen von Tiefenprofilen bis auf weiteres eingestellt worden. Der ausschlaggebende Grund ist hier die lange Messzeit. Diese ist hauptsächlich abhängig von der Anzahl an Levels, die gemessen werden. Im Schnitt benötigen Tiefenprofil-Messungen ca. 5 – 8 h, um einige 100 nm in die Reaktionsschicht zu gelangen. In dieser Zeit wird die Reaktionsschicht sich bereits umwandeln, sodass stets das gleiche Ergebnis wie oben erwartet wird.

Die nächste Lithium-Metall-Probe, die hergestellt wurde, ist die #Li-5h-schwach-XPS. Im XPS (K-Alpha-Glovebox) waren nach dem zweistündigen Einschleusen hellere und dunklere Flecken auf der



**Abbildung 43: Osmium Konzentration des Sputtertiefenprofils der #Li-5h-XPS Probe. Die Reduktion des Osmiums wird durch die Röntgenstrahlung verursacht.**

Probe erkennbar. Dieser Unterschied auf der Probenoberfläche könnte ein Hinweis auf eine teilweise Umwandlung der Reaktionsschicht sein (ähnlich wie in Abbildung 38). Es wurde eine möglichst homogene helle und dunkle Fläche gemessen, deren Spektren nebeneinander in Abbildung 45 dargestellt sind. Die Intensität der Spektren wurde zum besseren Vergleich jeweils an den maximalen Wert des intensitätsreicheren Spektrums angepasst. Beide Punkte wiesen auf eine Aufladung der Probe in, da beide Spektren um 2,7 eV korrigiert werden mussten, obwohl das Aufladungskompensationssystem des Spektrometers in Betrieb gewesen ist. Die Bindungsenergien, Zuordnungen und Konzentrationen für den hellen und den dunklen Bereich ist in Tabelle 11 zusammengefasst.

Im hellen Bereich weicht das Osmium-Signal mit der höheren Bindungsenergie bei 53.1 eV nur um 0,4 eV von der Referenzmessung  $\text{OsCl}_3$  (Os (III): 52,8 eV) ab. Deswegen wird dieses Signal Os (III) zugeordnet. Das zweite Signal liegt bei der Bindungsenergie von 51.8 eV. Da dies deutlich von der Referenzmessung Os (III) und von den Literaturwerten von Os-Metall (Os (0):  $50,4 \pm 0,3$  eV [169,170]) entfernt ist, wird angenommen, dass es eine Oxidationsstufe zwischen diesen beiden ist. Aus der vorherigen Messung ist bekannt, dass bei 50,4 eV die hier ist lediglich die Oxidationsstufe Os (II) noch möglich, auch wenn diese als äußerst selten zu betrachten und eigentlich nur in komplexen Strukturen existent ist [191–193]. In der Literatur werden hier Werte zwischen 49,9 – 52,6 eV (vergl. Tabelle 7 Seite 70) angegeben. Dieser Energiebereich deckt sich mit dieser Messung, weicht allerdings von der Bindungsenergie des Os-Signals aus dem Sputtertiefenprofil aus Abbildung 43 ab. Da bei dieser Messung aber weder gesputtert noch lange gemessen wurde, ist dieses Signal ein „reales“ Signal, welches nicht durch einen Effekt erzeugt wurde. Im Li 1s Spektrum sind zwei Signale neben den Osmium-Signalen vorhanden. Diese sind bei der Bindungsenergie für  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Im O 1s Spektrum sind auch die dazugehörigen Sauerstoff Signale. Auch die gemessenen Konzentrationen von Li und O stimmen sehr gut mit der Stöchiometrie überein. Im O 1s Spektrum wird erstmalig in einer XPS-Messung ein Sauerstoff-Signal bei  $530 \pm 0,2$  eV gemessen. Bei diesem Signal wird in der Literatur eine Verbindung von Sauerstoff zu Metallen, wie etwa  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  beschrieben [194–197]. In diesem Fall ist die Verbindung zu einem Osmium- und einem Lithium-Atom möglich, sodass eine ionische Bindung der Form  $\text{Os}(\text{O})^+(\text{Li})^-$  entsteht. Die Bindungsenergie liegt genau zwischen der

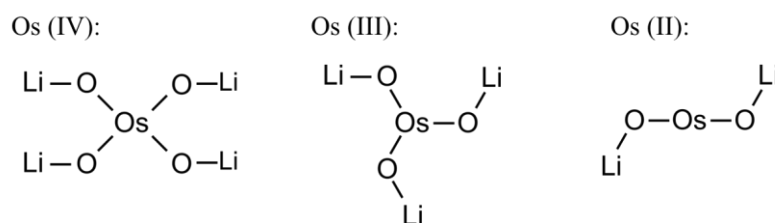


Abbildung 44: Verbindungen zwischen  $\text{OsO}_x$  und Lithium Atomen.

für  $\text{OsO}_4$  (kovalent) und  $\text{Li}_2\text{O}$  (ionisch) [198]. Somit sind für die gemessenen Oxidationszustände die in Abbildung 44 dargestellten Verbindungen möglich.

Das Signal der Sauerstoffbindungsenergie für die Verbindung  $\text{Os-O-Li}$  kann auch zur Überprüfung der  $\text{Os}$ -Oxidationsstände herangezogen werden. Ist die Annahme korrekt, dass die Struktur von  $\text{Os}$  (III) und  $\text{Os}$  (II) wie die aus Abbildung 44 sind, so muss sich die gemessene Konzentration auf die beiden Osmium-Signale verteilen. Die Konzentration für  $\text{Os}$  (II) muss also verdoppelt und die für  $\text{Os}$  (III) verdreifacht werden. Somit müsste eine  $\text{Os-O-Li}$  Konzentration im  $\text{O } 1s$  Spektrum von 4,1 At.% vorhanden sein. Dies ist um 0,5 At.% größer als die tatsächlich gemessene Konzentration. Diese Abweichung ist aber deutlich geringer, als bei einer Zuordnung von 53,1 eV als  $\text{Os}$  (IV) und 51,8 eV als  $\text{Os}$  (III). Folglich wird die Zuordnung als  $\text{Os}$  (II) dadurch auch bestätigt. Insgesamt stellt man für den helleren Bereich fest, dass dieser an der Oberfläche hauptsächlich aus  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ( $\approx 72$  At.%) besteht. Die nächsten beiden Substanzen sind mit 7,7 At.%  $\text{Li}_2\text{O}$  und mit 7,2 At.% C-C/C-H (Verunreinigung/Kontamination).

Tabelle 11: Elementverteilung des hellen Bereichs auf der Li-Probe, die 5 h in der Kammer ohne Verbindung zur  $\text{OsO}_4$ -Quelle verweilte.

PEP	Bindung	heller Bereich		dunkler Bereich	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
<b>Os 4f,</b> <b>Li 1s</b>	Os (II) $4f_{7/2}$	51,8	1,6		
	Os (III) $4f_{7/2}$	53,1	0,3	52,3	1,8
	Os (IV) $4f_{7/2}$			53,9	1,5
	$\text{Li}_2\text{O}$	53,8	5,1	53,2	7,2
	$\text{Li}_2\text{O}_2$	54,9	36,2	54,5	35,9
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$			55,4	3,2
<b>C 1s</b>	C-C/C-H	285,0	7,2	285,0	5,2
	C-O	286,4	0,7		
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	289,7	2,2	289,3	1,7
<b>O 1s</b>	$\text{Li}_2\text{O}$	528,7	2,6	528,9	3,2
	Os-O-Li	530,0	3,6	530,0	7,5
	$\text{Li}_2\text{O}_2$	531,2	35,7	531,3	26,3
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	532,3	3,4	532,0	3,3
	O-C	533,8	0,6	533,4	0,7
<b>F 1s</b>	LiF	684,8	1,0	684,9	2,0
	Verunreinigung			687,2	0,5

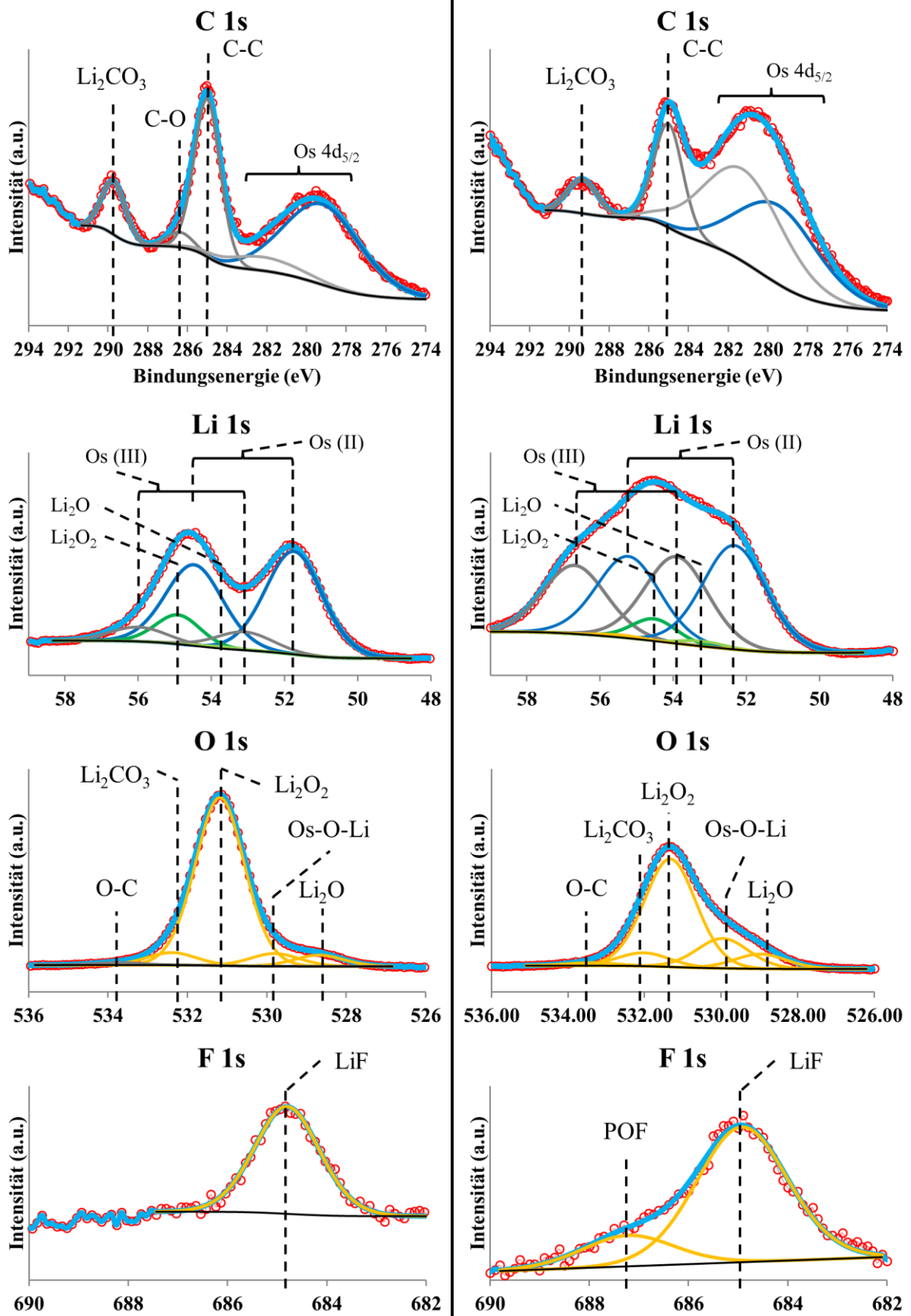


Abbildung 45: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f und F 1s Photoelektronenpeaks von der #Li-5h-schwach-XPS Probe. Links: Spektren des hellen Bereichs. Rechts: Spektren des dunklen Bereichs. Die Intensität wurde jeweils auf den maximalen Wert der anderen Probe angepasst.

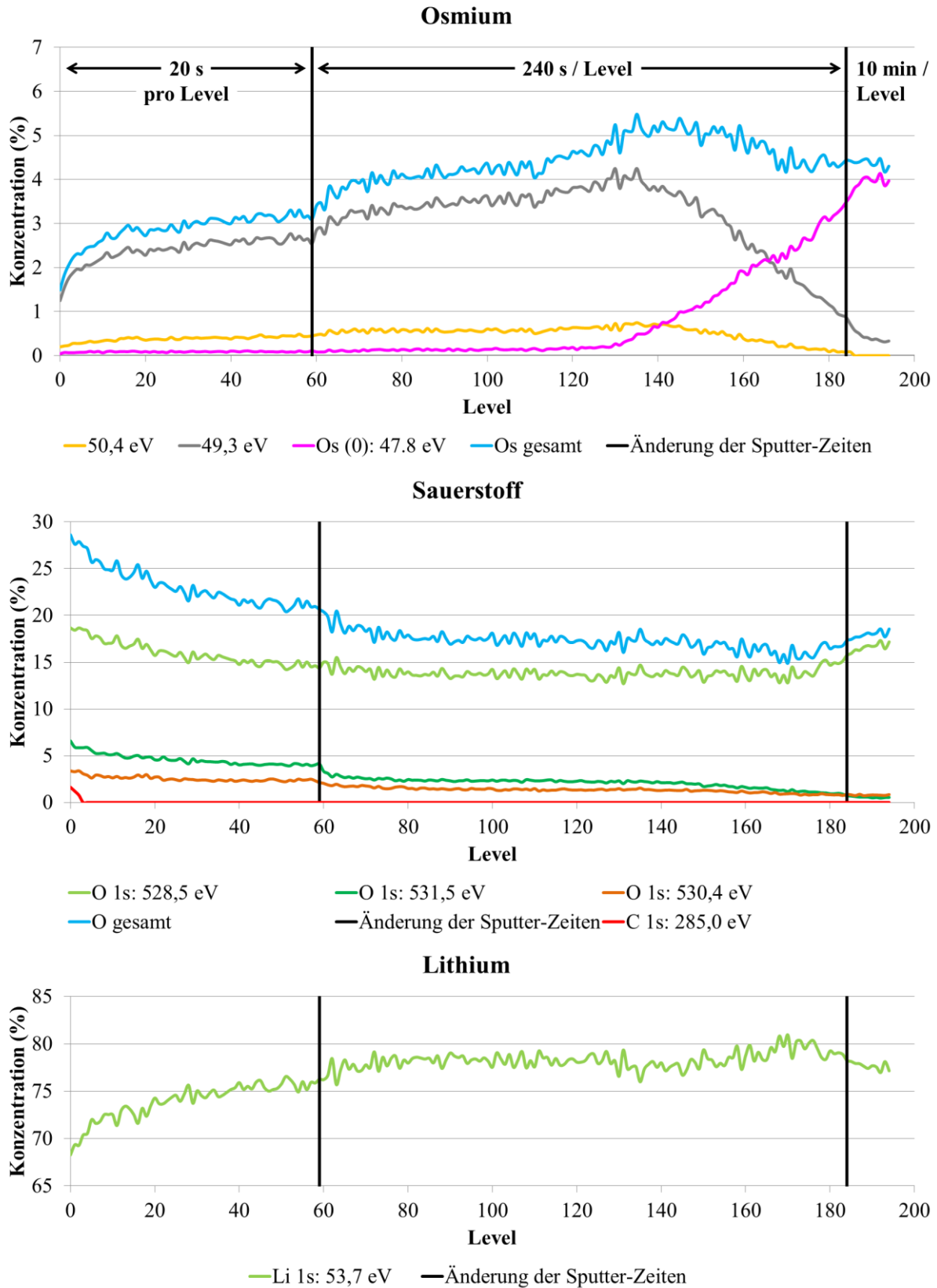
Bei  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  fehlt das zugehörige Signal im Li 1s Spektrum. Jedoch ist dieses so klein, dass es im Rauschen verschwindet. Aus dem Sauerstoff und Kohlenstoff errechnet sich der Anteil von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auf 5,7 At.%. Lediglich der geringste Teil in den obersten 5-8 nm besteht aus Os-O-Li-Verbindungen (5,5 At.%).

Im dunklen Bereich fällt sofort auf, dass die Intensität der beiden Osmium-Signale stärker ist. Tabelle 11 ist zu entnehmen, dass die Oxidationsstufen von Osmium im Vergleich zur helleren Fläche unterschiedlich sind. Im dunklen Bereich werden die Bindungsenergien für Os (III) und Os (IV) gemessen. Die Konzentration für Os (III) ist gegenüber dem hellen Bereich um ein 6-faches größer. Die Bindungsenergie des Os (III) von 52,3 eV weicht um 0,5 eV von der Referenzmessung  $\text{OsCl}_3$  (52,8 eV) ab. Die gemessene Oxidationsstufe +4 (53,8 eV) stimmt gut mit der Bindungsenergie Os (IV) (53,6 eV) aus der Referenz-Messung der Poly-Isopren-Probe überein. Das Os-O-Li-Signal aus dem O 1s Spektrum hat bei dieser Messung eine Konzentration von 7,5 At.%. Diese sollten auf die beiden Os-Signale bei 52,3 eV mit 1,8 At.% und 1,5 At.% bei 53,9 eV verteilt werden. Eine Zuordnung der Signale als Os (III) und Os (IV) erfordert  $3 \cdot 1,8 \text{ At.} \% + 4 \cdot 1,5 \text{ At.} \% = 11,4 \text{ At.} \%$ . Dieses Ergebnis weicht jedoch stark von der gemessenen Konzentration ab. Für eine Zuordnung der Os-Signale zu Os (II) und Os (III) würde die Konzentration des O 1s Signals bei 530,0 eV besser passen, allerdings lässt die gemessene Bindungsenergie diese Zuordnung nicht zu.

Die bisherigen Messungen haben gezeigt, dass sich die Reaktionsschicht über die Zeit verändert. Aus den XPS Messungen des dunklen und hellen Bereichs geht hervor, dass die Oxidationsstufen im dunklen Bereich höher sind, als im hellen Bereich. Bei der Veränderung wird im REM eine Volumenzunahme beobachtet, die durch eine Lithium-Diffusion aus der Li-Folie begründet werden kann. Die zusätzlichen Lithium-Atome reduzieren das Osmium weiter und es bildet sich mehr und mehr  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ : ca. 50 At.% im dunklen Bereich, ca. 70 At.% im hellen Bereich). Damit ist der Ausgangspunkt der dunklere Bereich, der mit der Zeit in den helleren Bereich übergeht.

Abschließend wurde noch die #Li-18h Probe untersucht. Von dieser Probe wurde bereits der Querschnitt im vorherigen REM-Abschnitt beschrieben (siehe Abbildung 41). Um die im REM eindeutig differenzierbaren Bereiche mit XPS untersuchen zu können, muss ein Tiefenprofil erstellt werden. Hierfür wurde eine Clustergröße von 1000 Ar-Ionen bei 8 keV (bei Betrieb des Aufladungskompensationssystems) gewählt. Jedoch ist nachträglich durch eine separate Messung bekannt geworden (vergl. Kapitel 4.1 Abschnitt „XPS“), dass bei dieser Energie kein großer Vorschub zu erwarten ist. Dennoch wird die Messung gezeigt, da diese Aufschluss über unterschiedliche Oxidationsstufen von Osmium gibt.

Es wurde mit drei unterschiedlichen Sputter-Zeiten gemessen. Die ersten 60 Levels wurden nach jeweils 20 s Ar-Cluster-Beschuss erstellt. Die Levels 60 bis 184 wurden nach jeweils 240 s erstellt und die letzten zehn Levels nach jeweils 10 Minuten. Insgesamt wurde die Oberfläche der Probe somit über 10,3 h geätzt. Im Ausgewerteten Messungsverlauf (Abbildung 46 und Abbildung 47) ist zu erkennen, dass es während der Messung erst nach ca. 3 h zu einer Änderung der Oxidationsstufen kommt. Davor wächst das Osmiumsignal aufgrund von Absputtern leichter Bestandteile an. Röntgen-induzierte Effekte haben sich bei der Referenzmessung jedoch schon nach der fünften Messung abgezeichnet (vergl. Kapitel 4.1).



**Abbildung 46:** Veränderung der #Li-18h Probe unter Ar-Cluster-Sputtern. Sputter-Zeiten: Level 0-59: 20 s, Level 60-184: 240 s, Level 185-194: 10 min. Referenziert wurden die Signale auf das O 1s Signal bei 528,5 eV, da ab Level 5 kein Kohlenstoff-Signal mehr vorhanden ist.

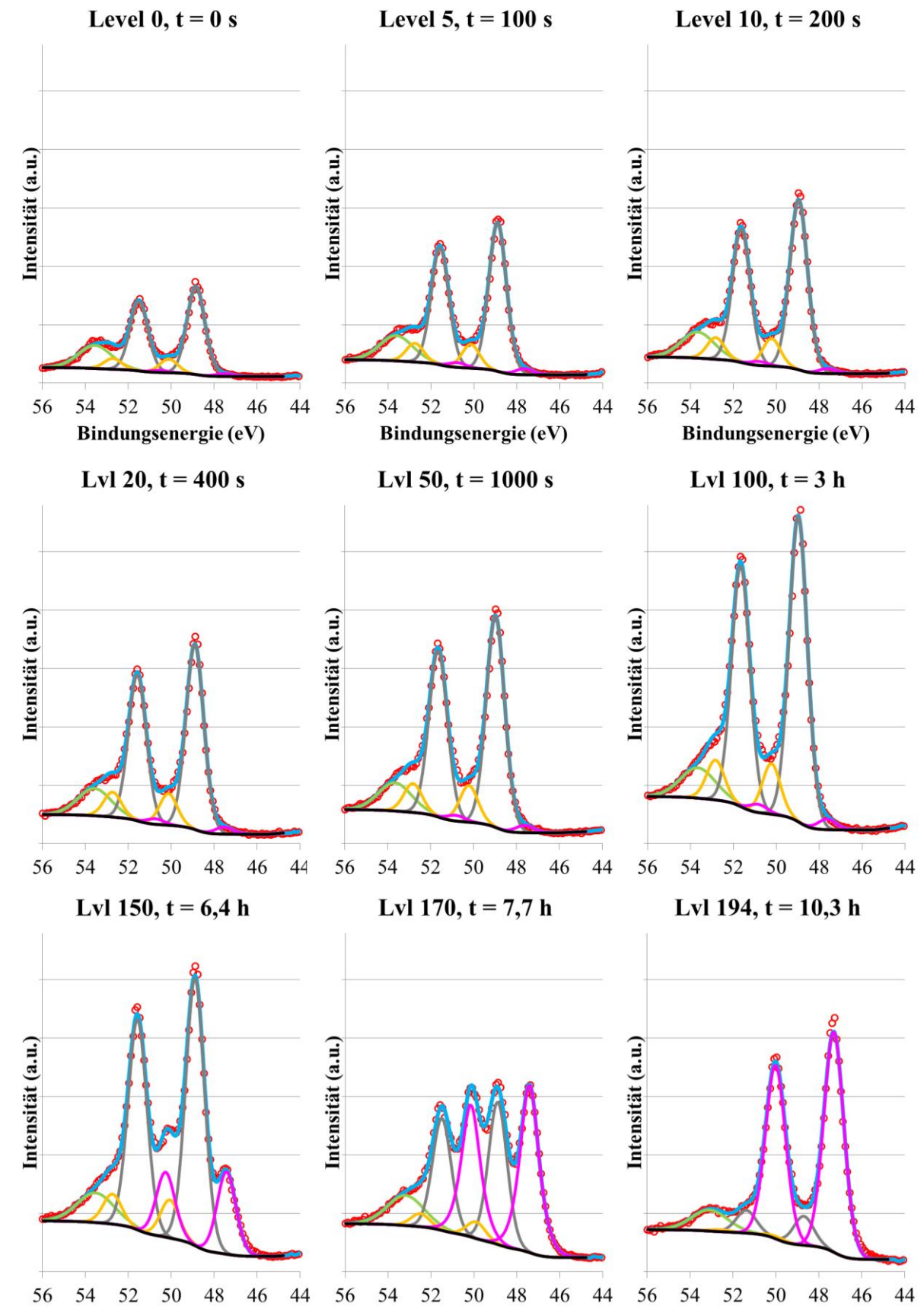


Abbildung 47: Entwicklung des Li 1s und Os 4f Spektrums im Laufe der Sputter-Zeit. Die Intensität aller Diagramme wurde auf das Maximum aus Level 100 normiert.

Bei dieser Probe konnten bereits vor dem ersten Sputtern zwei Osmium-Signale gesehen werden, deren Bindungsenergien deutlich niedriger (50,4 eV und 49,3 eV) ist, als bei allen vorherigen Messungen und Proben. Eine Verschiebung durch eine Aufladung kann ausgeschlossen werden, da die Bindungsenergie für das vorhandene Lithium ( $\text{Li}_2\text{O}$ : 53,7 eV) und aller anderen Signale zutreffen. Außerdem wird auch wieder das O-Signal bei 530,4 eV detektiert, welches aus der zuvor beschriebenen Messung einer Os-O-Li-Verbindung zugeordnet wird. In den ersten 5 Levels wurde auf das C-C Signal bei 285,0 referenziert. Da ab dann kein C-C Signal mehr zu sehen war, wurde als Referenz für alle weiteren Level das Sauerstoff-Signal bei 528,5 eV gewählt. Dieses Signal hat den Vorteil, dass es durch das Sputtern an Intensität zunimmt und die Bindungsenergie sich durch das Sputtern nicht ändert. Ein großer Vorteil bei dieser Messung ist, dass das Lithium-Signal bei 53,7 eV ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) sehr gut von den Osmium-Signalen zu trennen ist (siehe Abbildung 47). Dadurch kann, bis auf Li-Metall, kein weiteres Signal bei geringerer Energie vorhanden sein, welches sich mit den Os-Signalen überlagern könnte. Das bringt einen großen Vorteil für das Entfalten des PEPs.

Es ist durch das Abtragen mit Ar-Cluster-Ionen zunächst ein starker und anschließend ein nahezu gleichmäßiger Anstieg des Signals bei 49,3 eV zu erkennen. Auch das Signal bei 50,4 eV steigt zunächst schwach aber stetig an. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die organischen Deckschichten auf der Reaktionsschicht abgetragen werden. Die kleine Stufe in der Konzentration bei Level 60 kann ein Effekt der längeren Sputter-Zeit sein.

Das ganze ändert sich jedoch ab Level 130 (nach  $\approx 5$  h Sputter-Zeit). Nun steigt die Intensität eines weiteren Os-Signals bei noch niedrigerer Bindungsenergie (47,8 eV) deutlich. Dieses Signal hat auch ein etwas anderes Voigt-Profil, als die übrigen Signale. Da die beiden anderen Os-Signale ca. 10 Levels später an Intensität verlieren und die Gesamtkonzentration nicht weiter steigt, könnte man davon auszugehen, dass hier ein induzierter Effekt vorliegt. Dieser Effekt wird auf die Röntgenstrahlenbelastung zurückzuführen sein. Auch im Sauerstoff-Verlauf wird gleichzeitig eine Änderung wahrgenommen. Die Konzentration der Signale bei 531,5 eV und 530,4 eV sinken, womit eine Sauerstoffreduktion stattfindet, was bei induzierten Effekten auch beobachtet wurde (vergl. Kapitel 4.1). Das würde bedeuten, dass es also nicht daran liegt, dass man nun in tiefere Lagen der Schicht vordringt.

Gegen einen sputter- oder röntgeninduzierten Effekt spricht die Lage der plötzlichen Veränderung. Denn deutliche röntgeninduzierte Veränderungen haben sich schon nach nur zehn Messungen gezeigt (vergl. Kapitel 4.1). Auch findet dieser Umbruch inmitten der Levels bei einer gleichen Sputter-Zeit von 240 s/Level statt. Referenzmessungen haben gezeigt, dass auch nach 6 h Sputterzeit keine Veränderungen bei dieser Energie und Clustergröße gemessen werden (vergl. Kapitel 4.1). Oben wurde bereits angesprochen, dass auch eine Änderung im O 1s PEP zu beobachten ist. Die Zu-, bzw. Abnahme dieser Signale ist zudem sehr linear. Das würde für einen sehr langsamen Vorschub in eine andere Schichtebene sprechen.

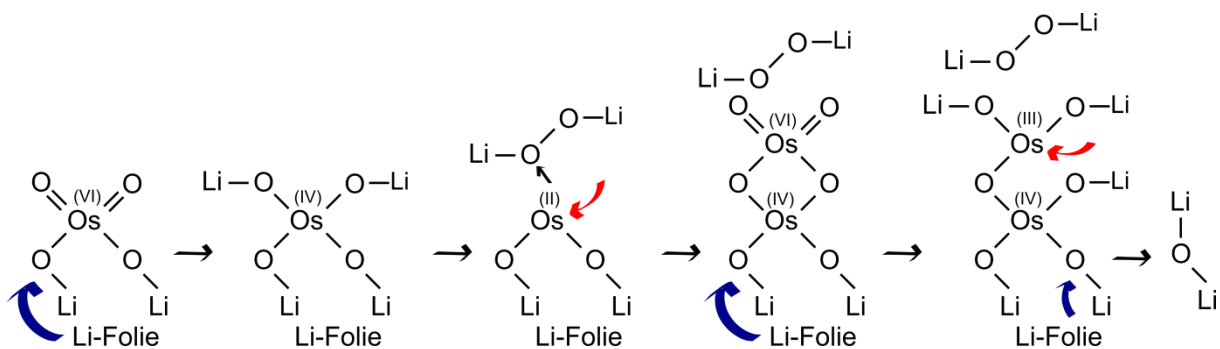
Auch wenn die Ursache der Änderung von den Signalen nicht eindeutig gefunden werden kann, so kann man die Bindungsenergie der Os-Signale dennoch dazu verwenden, um weitere Referenzen für die Oxidationsstufen zu bekommen. Das Os-Signal bei der geringsten Bindungsenergie ist Os-Metall, da hier auch ein leicht anderes Voigt-Profil verwendet wurde. Bei dem Langzeitsputtern von einem mit  $\text{OsO}_4$  behandeltem HOPG (vergl. Kapitel 4.1 Seite 68), wurde auch ein Osmium-Signal mit einem scharfen Voigt-Profil gefunden, welches allerdings bei 50,9 eV liegt. Dies macht einmal mehr deutlich, wie groß der Einfluss der näheren Umgebung auf die Lage des Os-Signals ist.



Der Oxidationszustand der beiden anderen Signale zu bestimmen gestaltet sich durch die ungewöhnliche Energielage schwierig. Deswegen wird hier versucht, ein Weg über die Bindungsenergie­differenz zwischen den Os-Signalen zu finden. Aus vorherigen Messungen ist bekannt, dass die Energiedifferenz  $1,3 \pm 0,2$  eV für Os (II)  $\leftrightarrow$  Os (III) liegt (vergl. Tabelle 11 S. 89). Des Weiteren ist aus der Polyisopren-Messung bekannt, dass die Energiedifferenz zwischen Os (III)  $\leftrightarrow$  Os (IV) ( $0,8 \pm 0,2$  eV) ist. Die Energiedifferenzen aus dieser Messung betragen 1,1 eV [50,4  $\leftrightarrow$  49,3] und 1,5 eV [49,3  $\leftrightarrow$  47,8]. Insofern kann die Zuordnung im Rahmen der Messungenauigkeit auf ein Os (II) und Os (III) mit Hilfe der Energiedifferenzen begründet werden.

Die Zusammensetzung der Schicht, nachdem die organischen Reste abgetragen sind, wird nun Anhand der Konzentration der Li-, O- und der Os-Signale auf mehr als 80 % Li<sub>2</sub>O geschätzt. Vor dem Sputtern ist noch Os (II) und Os (III) vorhanden, welches sehr wahrscheinlich in der Verbindung Os(OLi)<sub>2</sub> bzw. Os(OLi)<sub>3</sub> vorliegt. Dies wird durch das detektierte O-Signal bei 530,0 eV unterstützt, welches so auch in anderen Metalloxiden beobachtet wird (z.B. TiO<sub>2</sub> und ZnO [194–197,199]).

Abschließend kann damit nun die Reaktion von Osmiumtetroxid mit Lithium-Metall wie folgt beschrieben werden. Der  $\text{OsO}_4$ -Dampf wird an der Li-Metall-Oberfläche zuerst zu Os (VI) reduziert (vergl. Abbildung 48). Jedoch bleibt dieser Zustand nicht lange erhalten und es wird durch nachdiffundierendes Lithium das Os (VI) zu Os (IV) reduziert. Wie schnell diese Reaktion stattfindet kann nicht genau festgestellt werden, denn bis die Probe aus der Bedampfungskammer genommen wird, sind bereits vier Stunden, bedingt durch die Spülung, vergangen. So war es nicht möglich höhere Oxidationsstufen als Os (IV) auf der Reaktionsschicht zu detektieren. Je nachdem wie lange und intensiv die Li-Folie dem Dampf ausgesetzt ist, wird die Oberfläche mehr oder weniger dicht mit solchen Os (IV) „Inseln“ besetzt. Dies ist auch abhängig davon, wie gründlich die Li-Folie zuvor gereinigt wurde. Das Os (IV) wird in der Form  $\text{Os}(\text{OLi})_4$  vorgefunden, was mithilfe eines neuen Sauerstoff-Signals bei ca. 530 eV verifiziert werden konnte. Von dem  $\text{Os}(\text{OLi})_4$  kann sich  $\text{Li}_2\text{O}_2$  abspalten und es bleibt ein Os (II) zurück. Mit diesem Os (II) kann nun wieder ein  $\text{OsO}_4$ -Molekül reagieren und dies wieder zu Os (IV) oxidieren. Dieser Keim wird mit der Zeit durch nachdiffundierendes Lithium wieder weiter reduziert. Dadurch stellt sich das säulenartige Wachstum mit einer Art Blumenkohlstruktur als Oberfläche ein, welches im REM beobachtet werden konnte. Das  $\text{Li}_2\text{O}_2$  reichert sich an der Oberfläche an. Da  $\text{Li}_2\text{O}_2$  nicht weiter oxidiert werden kann, ist es durch das  $\text{OsO}_4$  nicht angreifbar. Hat sich mit der Zeit eine Deckschicht von ausreichender Dicke gebildet, findet keine weitere Reaktion mit  $\text{OsO}_4$  mehr statt. Dies erklärt, wieso die Folie auch nach 18 h nur eine Reaktionsschicht der Dicke von 3  $\mu\text{m}$  aufweist. Es kann aber auch sein, dass die Diffusionsgeschwindigkeit von Li nicht ausreicht, um die 3  $\mu\text{m}$  in der Zeit zu überwinden. Nach Entnahme der Probe aus der Bedampfungskammer kann, falls noch reduziertes Osmium für  $\text{OsO}_4$  erreichbar gewesen wäre, dieses nicht mehr oxidiert werden und es tritt der zweite Prozess in den Vordergrund. Das nachdiffundierende Lithium reduziert weiterhin das Osmium, bis schließlich nur noch Os-Metall vorhanden ist. Nun wird aber überwiegend  $\text{Li}_2\text{O}$  gebildet, was zu einer weiteren Ausdehnung der Reaktionsschicht führt. Damit werden vorherige Lagen, die reich an  $\text{Li}_2\text{O}_2$  sind, nach oben gedrückt. Aus diesem Grund wird bei den Tiefenprofilen auch mehr  $\text{Li}_2\text{O}_2$  in oberen und mehr  $\text{Li}_2\text{O}$  in tieferen Schichten gefunden.



**Abbildung 48:** Vereinfachte Darstellung einer möglichen Reaktionskette von  $\text{OsO}_4$  mit Li-Metall. Blaue Pfeile stehen für eine Lithiumdiffusion aus der Li-Folie. Rote Pfeile markieren bevorzugte Angriffspunkte für weitere  $\text{OsO}_4$ -Moleküle.

### 4.2.3 Si-Wafer

Ein Si-Wafer wird oftmals zur Stabilisation und zum besseren Handling von Proben für die Exposition und XPS-Präparation verwendet. Da  $\text{OsO}_4$  eines der stärksten Oxidationsmittel ist, muss überprüft werden, ob nicht auch  $\text{OsO}_4$  mit dem Si-Wafer reagiert.

Dazu wurden zwei 0,5 mm<sup>2</sup> große Si-Wafer Stücke in die Glovebox eingeschleust. Diese wurden deswegen beide in die Glovebox eingeschleust, damit beide die gleiche Umgebung gesehen haben. Denn eine mit  $\text{OsO}_4$  behandelte Probe wird grundsätzlich nur in der Glovebox entnommen, um die Sicherheit zu erhöhen (Siehe 4.2.2 Seite 81 Punkt 1c). In der Glovebox wurde die leicht verschmutzte Oberfläche mit DMC gereinigt. Ein Stück wurde 24 h in die Bedampfungsanlage gelegt. Nach einer vierstündigen Spülung mit Argon, wurde es wieder in die Glovebox transferiert und von dort beide nebeneinander unter Inertgas in das XPS-Spektrometer (K-Alpha-Glovebox) transferiert. Die XPS-Spektren der beiden Proben sind in Abbildung 50 und Abbildung 49 zu sehen. Die Bindungsenergien, Zuordnungen und Konzentrationen sind für beide Proben in Tabelle 12 zusammengefasst. Es fällt auf, dass selbst auf dem nichtbehandelten Wafer ein kleines Os-Signal vorhanden ist. Jedoch ist die Konzentration mit 0,2 und 0,04 At.% verschwindend gering (vgl. Tabelle 12). Die Osmium-Kontamination kann nur durch die daneben liegende Probe kommen. Dies muss während der Transportzeit unter Inertgas geschehen sein, denn während des Einschleusens in das Spektrometer ist der Druck schnell unter  $10^{-3}$  mbar. Unter so einem geringen Druck ist eine Kontamination sehr unwahrscheinlich. Dies beweist einmal mehr, dass keine behandelten und unbehandelten Proben nebeneinander transportiert oder gemessen werden sollten. Neben der Os-Kontamination sind, trotz der gründlichen Reinigung, noch Spuren von Fluor und Phosphor vorhanden.

**Tabelle 12: Elementverteilung des Si-wafers, der in der Glovebox mit DMC gereinigt wurde.**

PEP	Zuordnung	Si-Wafer		Si-Wafer + $\text{OsO}_4$	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
Os 4f	Os (III)	52,1	0,2	52,0	0,2
	Os (IV)	54,1	0,04	53,1	0,2
	Os (VI)			55,6	0,3
Si 2p	Si <sup>0</sup>	99,1	40,9	99,8	30,5
	SiO	101,5	1,1	102,6	1,0
	SiO <sub>2</sub>	103,6	7,6	103,7	6,5
P 2p	P <sup>+</sup> [177,178]	130,8	1,5	131,7	1,5
	PO	133,6	3,3	134,5	2,2
	PF <sub>x</sub>	136,7	1,3	137,6	0,8
C 1s	C-C	285,0	10,0	285,0	16,7
	C-O	286,6	4,5	286,7	9,8
	C=O	288,5	0,7	288,7	1,1
O 1s	C=O	531,0	1,6	531,6	1,8
	SiO <sub>2</sub> , PO, Os-O-C	532,5	26,2	533,2	24,8
	C-O	534,5	0,6		
F 1s	LiF	684,7	0,3	685,5	0,9
	PF <sub>x</sub>	687,4	0,3	687,0	1,9

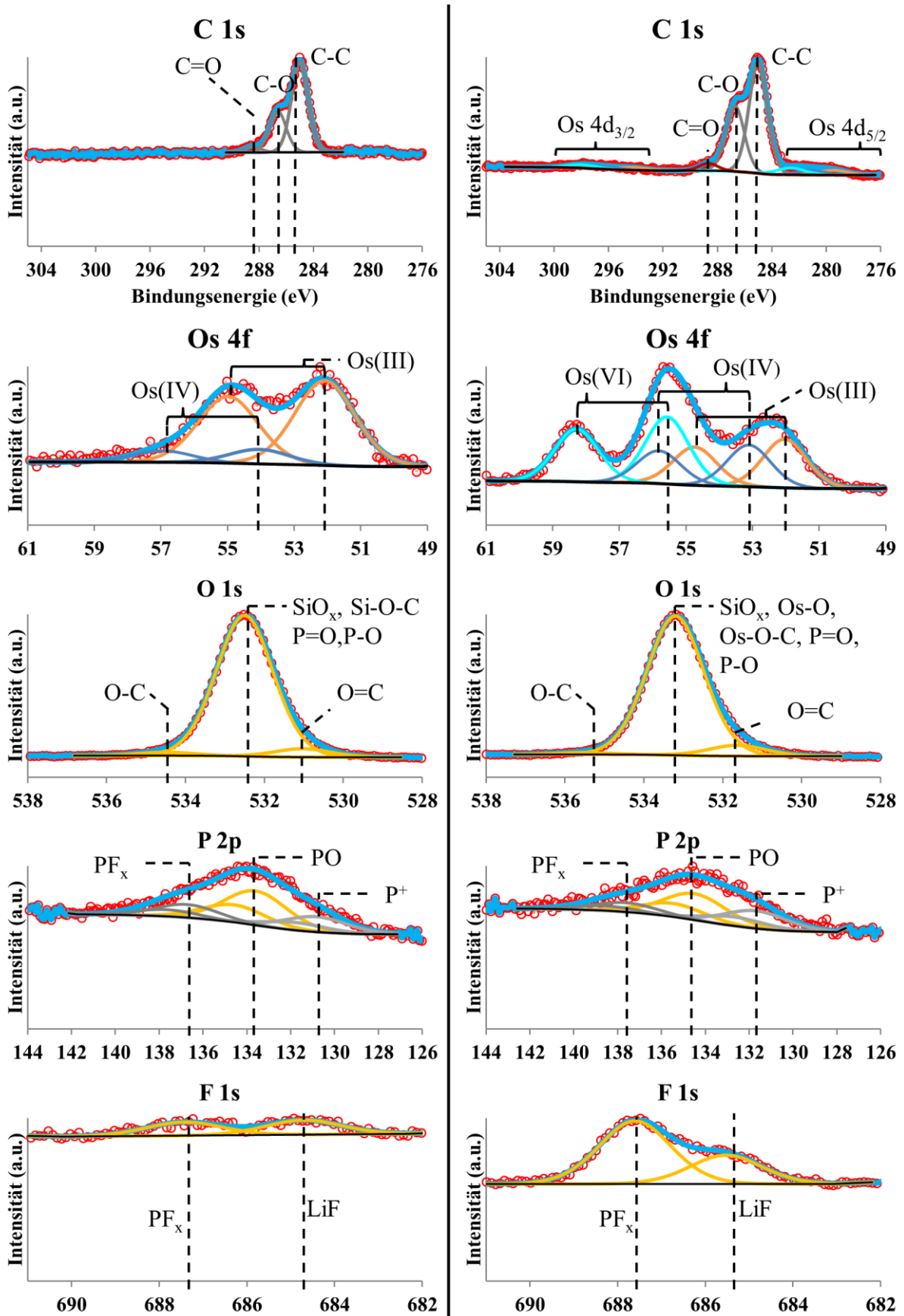
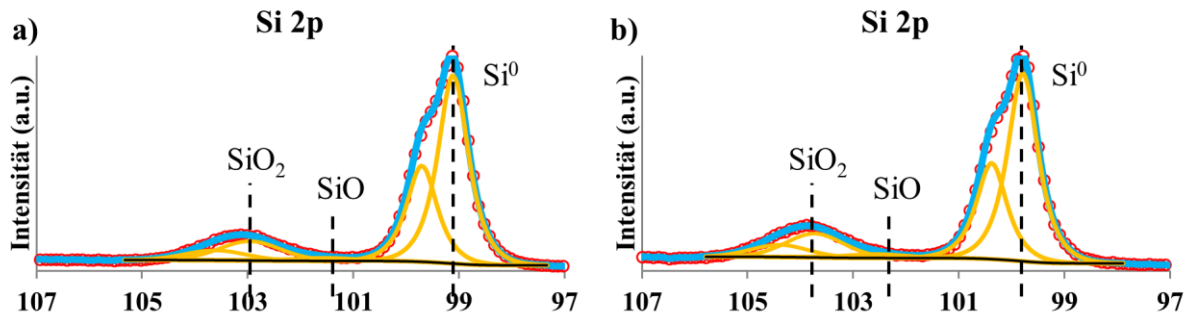


Abbildung 49: links: XPS-Spektren von einem Si-wafer, der zuvor in der Glovebox mit DMC gereinigt wurde. rechts: Si-wafer, der 24 h dem  $\text{OsO}_4$ -Dampf ausgesetzt war. Von Fluor und Phosphor sind nur Spuren vorhanden. Die Konzentration ändert sich auch nach der Behandlung kaum.



**Abbildung 50:** a) Si 2p PEP von einer Si-Waferoberfläche, die zuvor in der Glovebox mit DMC gereinigt wurde und b) von einer Si-Waferoberfläche nach 24 h  $\text{OsO}_4$  Behandlung. Dies zeigt eindeutig, dass die Behandlung mit  $\text{OsO}_4$  keine Oxidation der Si-Oberfläche verursacht.

Eine Kontamination von Kohlenstoff lässt sich alleine schon wegen der Drehschieberpumpe an der Glovebox nicht vermeiden [183]. Die Oberfläche des Si-wafers ist im Allgemeinen aber sehr sauber, denn es wird eine Konzentration von 41 At.% reinem Silizium ( $\text{Si}^0$ ) gemessen. Dass dies  $\text{Si}^0$  ist, kann man auch am Voigt-Profil feststellen. Denn hier musste das L/G-Verhältnis von den üblichen 30 % auf 80 % angehoben werden. Die Oberfläche ist bereits leicht oxidiert, denn ca. 23 At.% sind  $\text{SiO}_2$  und 2,2 At.% sind  $\text{SiO}$ . Die Zuordnung lässt sich überprüfen, indem man die Sauerstoff-Anteile der einzelnen Komponenten aufsummiert. Es sind insgesamt drei Komponenten, die bei der gleichen Sauerstoff-Bindungsenergie von 532,5 eV liegen:

Komponente	Konzentration (At.%)	Faktor	Benötigte O-Konzentration (At.%)
$\text{SiO}$ :	1,1	1	1,1
$\text{SiO}_2$ :	7,6	2	15,2
$\text{PO}$ :	3,3	1	3,3
			$\Sigma$ <u>19,6</u>

Dieser Wert liegt ca. 6 At.% unterhalb des gemessenen Wertes. Allerdings ist im O 1s PEP das C-O Signal im Vergleich zu dem gleichwertigen Signal im C 1s PEP 4 At.% zu klein. Deswegen wird es einige Si-O-C Verbindungen geben. Die Zuordnung der Si-Signale zu  $\text{SiO}$  und  $\text{SiO}_2$  ist mit der Literatur konsistent [199–203].

Bei der behandelten Probe sind drei Os-Signale zu erkennen (Abbildung 50 rechts), die aber ebenfalls eine sehr geringe Konzentration aufweisen (Tabelle 12). Insgesamt sind es gerade einmal 0,7 At.% Osmium. Da die Probe ein weiteres Mal in die Glovebox eingeschleust wurde, hat sich die Kohlenstoff-Kontamination von allen drei C-Komponenten nahezu verdoppelt. Dies ist ein weiterer Beleg für, dass es zu einer Kontamination durch das Öl der Drehschieberpumpe kommt. Die Verunreinigungen von Phosphor und Fluor sind nach wie vor in ähnlicher Konzentration vorhanden.

Trotz der Behandlung ist nach wie vor noch viel  $\text{Si}^0$  vorhanden. Die Konzentration fällt aufgrund der zusätzlichen C-Kontamination aber etwas geringer aus. Somit kann man festhalten, dass  $\text{OsO}_4$  nicht die Oberfläche eines Si-Wafers angreift. Es kommt lediglich zu einer geringen Konzentration von Osmium, deren Stöchiometrie aber nicht bestimmt werden kann. Die Ursache dafür liegt daran, dass der Si-Wafer nicht zu 100% gereinigt werden konnte und noch immer eine Kontamination von Phosphor und Fluor vorhanden war. Die Gesamtkonzentration von Sauerstoff ist fast gleich geblieben. Hier kann man wieder den gleichen Ansatz machen, wie zuvor:

Komponente	Konzentration (At.%)	Faktor	Benötigte O-Konzentration (At.%)
SiO:	1,0	1	1,0
SiO <sub>2</sub> :	6,5	2	13,5
PO:	2,2	1	2,2
Os (III):	0,2	3	0,6
Os (IV):	0,2	4	0,8
Os (VI):	0,3	4	1,2
			Σ <u>19,3</u>

Dabei würde bei Os (III), bzw. Os (IV) angenommen, dass alle Anbindungen jeweils Os-O-x sind. Bei Os (VI) besteht die Möglichkeit, dass es noch bis zu zwei Os=O gibt. Die Referenzmessung von Polyisopren zeigt jedoch, dass das Os=O Signal aber an der gleichen Bindungsenergie liegt (Kapitel 4.2.1 Seite 72), was an der Konzentration nichts ändert. Somit stimmt die benötigte O-Konzentration mit der gemessenen Konzentration bei im Rahmen des Fehlers überein. Allerdings wird auch bei der behandelten Probe ein erheblicher Anteil eines C-O Signal im C 1s PEP gemessen (9,8 At.%). Im O 1s PEP ist aber der dazugehörige Peak nicht vorhanden. Dies gibt ein Hinweis darauf, dass die Kohlenstoffe in der Verbindung Os-O-C sein müssen.

#### 4.2.4 Elektrolyt: LP30

In Kapitel 2.1.3 wurden die Gründe der Bildung einer SEI erläutert und deren Zusammensetzung aus der aktuellen Literatur aufgeführt. Daraus geht hervor, dass die SEI ein Zersetzungsprodukt des Elektrolyten ist. Aus diesem Grund ist es wichtig zu wissen, ob, bzw. in wieweit der Elektrolyt in seiner reinen Form bereits mit  $\text{OsO}_4$  reagiert. Da der Elektrolyt LP30 sich selbst wiederum aus mehreren Komponenten zusammensetzt, wurden diese zuvor einzeln untersucht und behandelt. Die LP30-Bestandteile sind das Leitsalz  $\text{LiPF}_6$  und die Lösemittel Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) im Verhältnis (1:1). Da DMC jedoch an Luft und bei der Trocknung des Elektrolyten restlos verdampft, kann dies nicht separat charakterisiert werden. Bei den unbehandelten Proben ist oft eine Verunreinigung der Oberfläche vorhanden. Man könnte diese durch Ar-Sputtern versuchen zu eliminieren, jedoch wird dabei auch das übrige Material in Mitleidenschaft gezogen, sodass weitere Signale von Zersetzungsprodukten entstehen, die eine Zuordnung nur noch weiter verkomplizieren. Für  $\text{LiPF}_6$  ist dies beispielhaft in der Dissertation von V. Winkler auf Seite 63 zu sehen [13].

##### Leitsalz: $\text{LiPF}_6$

Die XPS Spektren vom reinen und dem  $\text{OsO}_4$  exponierten Leitsalz sind in Abbildung 51 wiedergegeben. Die Bindungsenergien, Zuordnungen und Konzentrationen sind für das reine und mit  $\text{OsO}_4$  behandelte Leitsalz in Tabelle 13 zusammengefasst. Neben dem  $\text{LiPF}_6$  zugeordneten Li 1s Peak bei 58,1 eV sind noch drei weitere Li Komponenten vorhanden. Das Li-Signal bei 56,3 eV kann nur zur Hälfte dem LiF (Li 1s: 55-56 eV, F 1s: 685,0 eV [204–206]) zugeordnet werden, da das zugehörige F-Signal nur 2,4 At.% aufweist. Das Li-Signal, welches sich dort in der Nähe befindet ist  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zuzuordnen (Li 1s: 55,5 eV, O 1s: 532-533 eV [205,206]). Allerdings gibt es dazu nur ein schwaches C 1s Signal

**Tabelle 13:** XPS Ergebnis des reinen und  $\text{OsO}_4$  exponierten Li-Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$ .

PEP	Zuordnung	$\text{LiPF}_6$		$\text{LiPF}_6 + \text{OsO}_4$	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
Li 1s	Li-Metall (52,3 eV)	51,7	6,5		
	$\text{Li}_2\text{O}_2$	54,2	6,7		
	LiF, $\text{Li}_2\text{CO}_3$	56,3	5,4	54,8	4,2
	$\text{LiPF}_x$ , $\text{LiPO}_3$			57,2	24,9
	$\text{LiPF}_6$ , $\text{LiPO}_3$	58,1	11,3		
P 2p	$\text{LiPO}_3$ P 2p <sub>3/2</sub>	135,5	1,4	135,2	1,6
	$\text{LiPF}_6$ , P 2p <sub>3/2</sub>	138,0	7,5		
C 1s	C-C	285,0	8,8	285,0	4,1
	C-O	286,4	1,2	286,6	0,4
	C=O	287,7	0,6	287,7	0,3
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	289,6	0,4	289,6	0,2
O 1s	C=O	531,1	0,1	531,4	0,3
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{LiPO}_3$ (P-O, P=O)	532,8	3,8	532,4	3,6
	$\text{LiPO}_3$ (P-O-P)	533,8	1,2	533,5	1,6
	C-O	535,4	0,2	534,8	0,7
F 1s	LiF	685,7	2,4	685,0	1,2
	$\text{LiPF}_6$	688,2	40,6	687,2	54,2
	F-Anion	689,9	2,0	689,2	3,0

bei 289,6 eV und kein O 1s Signal. Letztendlich sind die drei Li-Komponenten neben dem LiPF<sub>6</sub> Signal nicht wirklich zu erklären. Diese sind wohl ein Artefakt der Pulverprobe und dürfen keine große Beachtung für die Referenzmessung finden. Denn als äußerst kritisch sind die beiden Li-Signale bei den niedrigen Bindungsenergien zu betrachten. Für das Signal bei 51,7 eV kann in der Literatur keine Referenz bei so niedriger Bindungsenergie gefunden werden. Bereits das Signal von Li-Metall liegt bei 52,3 eV [207], was 0,6 eV höher ist. Selbst wenn es im Rahmen der Messungengenauigkeit noch möglich wäre, ist es doch als sehr unwahrscheinlich anzusehen, dass in dem LiPF<sub>6</sub>-Salz reines Li-Metall vorhanden ist. Bei 54,2 eV ist ein weiteres Signal, welches dem von Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Li 1s: 54,7 eV) nahe kommt. Jedoch fehlt hierzu eindeutig das benötigte O-Signal, welches deutlich intensiver sein müsste, als das Hauptsignal im O-Spektrum. Denn für das gemessene Li-Signal von Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> benötigt man auch 6,7 At.% Sauerstoff. Da aber gerade einmal insgesamt nur 5,3 At.% Sauerstoff gemessen wurden, kann dieses Li-Signal bei 54,7 eV nicht für Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stehen. Es ist somit leider ein nicht bestimmbares Signal des Lithiumsalzes. Da die Probe ohne eine OsO<sub>4</sub> behandelte Probe präpariert und gemessen wurde, ist eine Querkontamination auszuschließen.

Die Zuordnung der anderen PEPs ist einfacher. Das C 1s Spektrum ist hauptsächlich durch Kontamination, bzw. durch den Untergrund bedingt. Die Probe ist auf einem REM Kohleklebestreifen präpariert. Es kann sein, dass das Salz nicht dichtgenug auf dem Klebestreifen gepackt war und das C-C Signal dadurch so hoch ist. Es ist lediglich ein kleines Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Signal vorhanden, welches aber ebenfalls im O-Spektrum fehlt. Ebenso ist im F-Spektrum ein Signal bei 690 eV, das F-Anionen oder CF<sub>2</sub> zugeordnet werden könnte (CF<sub>2</sub>: C 1s = 291,2 und F 1s = 689,6 [182,208,209]). Aber es fehlt das Signal im Kohlenstoff Spektrum. Deswegen ist die Zuordnung zu einem F wahrscheinlicher, obwohl dafür die Bindungsenergie etwas niedriger liegt (689 eV [14]). Letztendlich ist ca. 1/5 des Salzes in LiPO<sub>3</sub> bereits zersetzt (Li 1s: 56-57 eV, P 2p<sub>3/2</sub>: 135 eV, O 1s: 532,4 eV (P=O,P-O) und 534 eV (P-O-P) [210–212]). Dabei ist das Verhältnis zwischen (P=O,P-O) zu (P-O-P) 2:1. Dies wird auch in dieser Probe gemessen. LiPO<sub>3</sub> kann durch den Kontakt von LiPF<sub>6</sub> mit Spuren von Wasser entstehen. Dabei entsteht auch sehr giftiger flüchtiger Fluorwasserstoff [213–215]. Aus dieser Messung ist jedoch die Bestimmung der Bindungsenergie für LiPF<sub>6</sub> wichtig. Diese können wie folgt bestimmt werden: *Li 1s = 58,1 eV*, *P 2p<sub>3/2</sub> = 138,0 eV*, *F 1s = 688,2 eV*. Dies wird zum Teil auch in die Literatur bestätigt [204,213], jedoch fehlt hier die Lithium-Bindungsenergie.

Nach der Behandlung mit OsO<sub>4</sub> hat auf den ersten Blick keine Reaktion stattgefunden, denn es fehlt ein Os-Signal im Li 1s und im C 1s Spektrum und eine Zunahme des Sauerstoffs hat auch nicht stattgefunden (vgl. Abbildung 51 rechts). Es hat sich jedoch einiges geändert. Das Li-Spektrum weist nur noch zwei eindeutige Signale auf: LiPF<sub>6</sub> und LiF. Bei genauem Vergleich fällt auf, dass das LiPF<sub>6</sub> Signal zu niedriger Bindungsenergie verschoben hat. Im Phosphor Spektrum fehlt das Hauptsignal des Salzes gänzlich. Auch die Signale im F-Spektrum haben sich um ca. 1 eV verschoben. Das Signal bei 689,4 eV kann hier auch für ein F-Anion stehen [14]. Das LiF-Signal im F-Spektrum ist nahezu verschwunden. Somit hat wohl eine Reaktion mit OsO<sub>4</sub> stattgefunden, ohne dass ein Reaktionsprodukt von dem Leitsalz und dem OsO<sub>4</sub> zurück geblieben ist. Es hat sich auch keine Ablagerung von OsO<sub>x</sub> gebildet. Folglich muss das Reaktionsprodukt, welches OsPO<sub>x</sub> ist, sich im Vakuum verflüchtigt haben oder es ist bereits bei Raumtemperatur gasförmig und beim Spülen der Bedampfungskammer mit Argon ausgewaschen worden. Dass OsO<sub>4</sub> mit Phosphor reagiert, ist bekannt [138,216]. Es gibt nur ein stabiles Osmium-phosphid, das OsP<sub>2</sub>. Dies wird jedoch nur bei sehr hohen Temperaturen aus reinem Osmium-Metall gewonnen [216]. Seltsamerweise hat sich der Anteil des LiPO<sub>3</sub> nicht erhöht, was zu erwarten gewesen wäre.



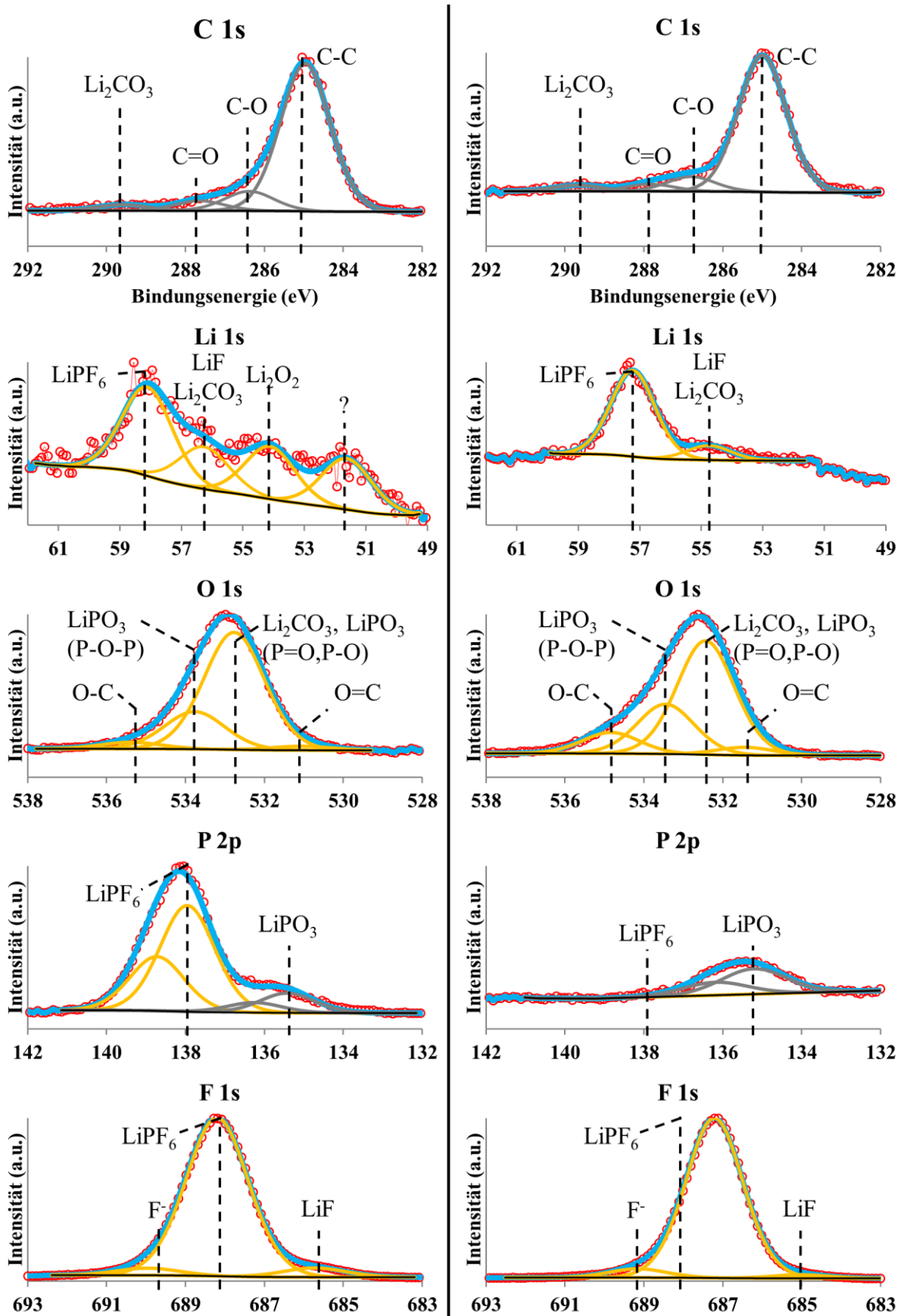
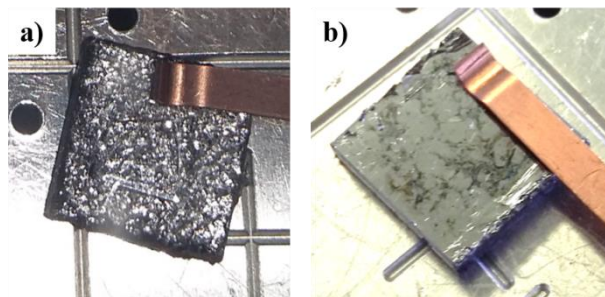


Abbildung 51: XPS-Spektren im Bereich der  $\text{C } 1s$ ,  $\text{O } 1s$ ,  $\text{O } 4f$ ,  $\text{Li } 1s$ ,  $\text{P } 2p$  und  $\text{F } 1s$  Photoelektronenpeaks des reinen Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$ . Links: reines Salz. Rechts: nach einer achtzehnstündigen Behandlung mit  $\text{OsO}_4$ . Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Phosphor und Fluor Spektren auf einander angepasst.

**Ethylencarbonat**

**Abbildung 52:** Mit  $\text{OsO}_4$  behandeltes EC auf einem HOPG. a) vor der XPS Messung. b) nach der XPS Messung.

Die nächste Komponente, die von dem Elektrolyt noch einzeln untersucht werden kann, ist Ethylencarbonat (EC). Zur Probenherstellung wurde EC in einem Ofen auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und mit einer Pipette auf ein Si-Wafer getropft. Die XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Os 4f und O 1s Peaks sind in Abbildung 53 auf der linken Seite (P 2p, F 1s, N 1s und Si 2p zur Vollständigkeit in Abbildung 111) und Bindungsenergie, Zuordnungen und Konzentrationen sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Obwohl der Wafer

komplett mit einigen Tropfen EC bedeckt wurde und eine dicke Schicht zu erkennen war, ist bei der Messung ein starkes Si-Signal vorhanden. Es wird auch Phosphor und Fluor auf der Oberfläche gefunden. Die dazugehörigen Spektren sind in Abbildung 111 auf Seite 199 im Anhang. Das Si-Signal kann nur vom dem Si-Träger stammen. Es wird durch Literaturrecherche den Signalen reines Silizium ( $\text{Si}^0$ :  $99,6\text{ eV}$  [217]),  $\text{Si}_2\text{O}$  ( $100,6\text{ eV}$  [217]),  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $101,5\text{ eV}$  [218]) und  $\text{SiO}_2$  ( $103,2\text{ eV}$  [199,202,203]) zugeordnet. Eine so große Si-Konzentration war nicht abzusehen, denn nach der Kristallisierung des flüssigen ECs war eine geschlossene 1-2 mm dicke EC-Schicht auf dem Si-Wafer vorhanden. Ein direkter optischer Vergleich der EC-Schicht vor und nach der Messung zeigt jedoch, dass sich diese aufgelöst hat (vergl. Abbildung 52). Dies wird von der XPS Messung auch bestätigt, denn der  $\text{CO}_3$  Peak ( $290,7\text{ eV}$ ) zeigt eine sehr geringe Intensität. Dies zeugt von einer sehr dünnen zurückgebliebenen EC-Schicht. Summiert man die Konzentrationen von  $\text{Si}^0$ ,  $\text{SiO}_2$  und dem dazugehörigen Sauerstoff auf, so erhält man ca. 46 At.%. Dies bedeutet, dass fast die Hälfte der Information aus dem Substrat stammt und somit die Schicht nur noch eine Dicke von maximal 5 nm betragen kann.

In einer Test-Messung hat sich gezeigt, dass es zu keiner Reaktion zwischen  $\text{OsO}_4$  und einem Si-Wafer kommt (vergl. Kapitel 4.2.3). Da es aber zu einer schwachen Ablagerung, bzw. Reaktion mit den Verunreinigungen auf der Si-Oberfläche kommt, wurde für die Behandlung mit  $\text{OsO}_4$  eine weitere EC-Schicht auf einem frisch abgezogenen HOPG aufgebracht. Die Behandlungszeit dieser Schicht betrug 24 h. Die XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Os 4f und O 1s Peaks sind in Abbildung 53 (P 2p und F 1s zur Vollständigkeit in Abbildung 111) auf der rechten Seite und Bindungsenergie, Zuordnungen und Konzentrationen in Tabelle 14. Auch diesmal ist ein starkes Signal des HOPG (C-C:  $\text{sp}^2$ ) zu sehen, das auch hier mehr als die Hälfte (55 At.%) der Konzentration ausmacht. Ein Foto der Probe vor und nach der XPS Untersuchung zeigt, dass der größte Teil des ECs sich im Vakuum verflüchtigt hat (Abbildung 52). Im Kohlenstoff-Spektrum fällt auf, dass kein C=O Signal mehr vorhanden ist. Entweder ist das Signal so klein, dass es im Rauschen verloren geht, oder die Probe war so sauber, dass hier keine Verunreinigung vorhanden ist. Dass das  $\text{OsO}_4$  mit der C=O reagiert, ist eher unwahrscheinlich, da in den vorherigen Messungen stets ein C=O Signal vorhanden ist. Es scheint auch der Fall zu sein, dass EC nicht mit  $\text{OsO}_4$  reagiert, da keine Verfärbung der Probe (Abbildung 52a) vorliegt und das Signal bei der gleichen Bindungsenergie ( $290,7\text{ eV}$ ) liegt, wie bei der unbehandelten Probe. Dieses Signal bei  $290,7\text{ eV}$  kann aber auch von dem  $\pi\pi^*$  Übergang des Graphits stammen [182], was in diesem Fall wahrscheinlicher ist. Auffallend ist, dass im C 1s Spektrum kein Os-Signal zu erkennen ist, obwohl ein Signal im Os 4f Spektrum gesehen wird. Ein Vergleich mit der Ergebnistabelle zeigt, dass es lediglich 1 At.% Osmium ist, welches im Rauschen des starken C-C  $\text{sp}^2$  Signals verschwindet, obwohl der Wirkungsquerschnitt für eine Photoionisation bei Osmium um ein zehnfaches höher ist [155]. Im Os 4f

PEP lässt sich das Signal in drei Os-Komponenten unterteilen, deren Bindungsenergie sehr gut mit den zuvor bestimmten Oxidationsstufen +3, +4 und +6 übereinstimmen. Es ist jedoch nicht ganz klar, mit was genau das OsO<sub>4</sub> reagiert haben soll. Folglich kann keine konkrete Aussage darüber getroffen werden, wie die Os-Oxidationsstände genau zustande gekommen sind und wie deren Verbindungen aussehen. Auf der unbehandelten Probe war noch Phosphor und Fluor zu finden. Diese beiden Signale sind in der behandelten Probe nicht mehr vorhanden, da der HOPG frisch abgezogen wurde (vergl. Abbildung 111 Seite 199).

**Tabelle 14:** XPS-Ergebnis des Si-Wafer mit EC-Resten und des mit OsO<sub>4</sub> behandelten EC auf einem HOPG.

PEP	Zuordnung	EC auf Si-Wafer		EC + OsO <sub>4</sub> auf HOPG	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
Os 4f	Os (III) 4f <sub>7/2</sub>			52,6	0,4
	Os (IV) 4f <sub>7/2</sub>			53,7	0,2
	Os (VI) 4f <sub>7/2</sub>			55,4	0,4
Si 2p	Si <sup>0</sup>	99,7	26,9		
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	101,1	0,6		
	SiO <sub>2</sub>	103,4	5,7	103,6	0,6
P 2p	P-O	131,8	1,5		
	POF, PF <sub>x</sub>	135,3	2,8		
C 1s	C-C sp <sup>2</sup>			284,4	55,2
	C-C	285,0	12,0	285,0	14,1
	C-O	286,6	14,9	286,6	10,6
	C=O	288,2	1,2		
	CO <sub>3</sub> (EC), ππ*	290,7	1,5	290,7	1,6
N 1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	400,6	1,2		
O 1s	C=O	532,0	2,1	531,2	2,5
	SiO <sub>x</sub> , POF, Os-O-C, P-O, OsO <sub>x</sub>	533,0	23,1	532,4	8,7
	C-O	534,2	3,5	533,8	5,7
F 1s	POF	686,8	2,3		
	PF <sub>x</sub>	689,0	0,7		

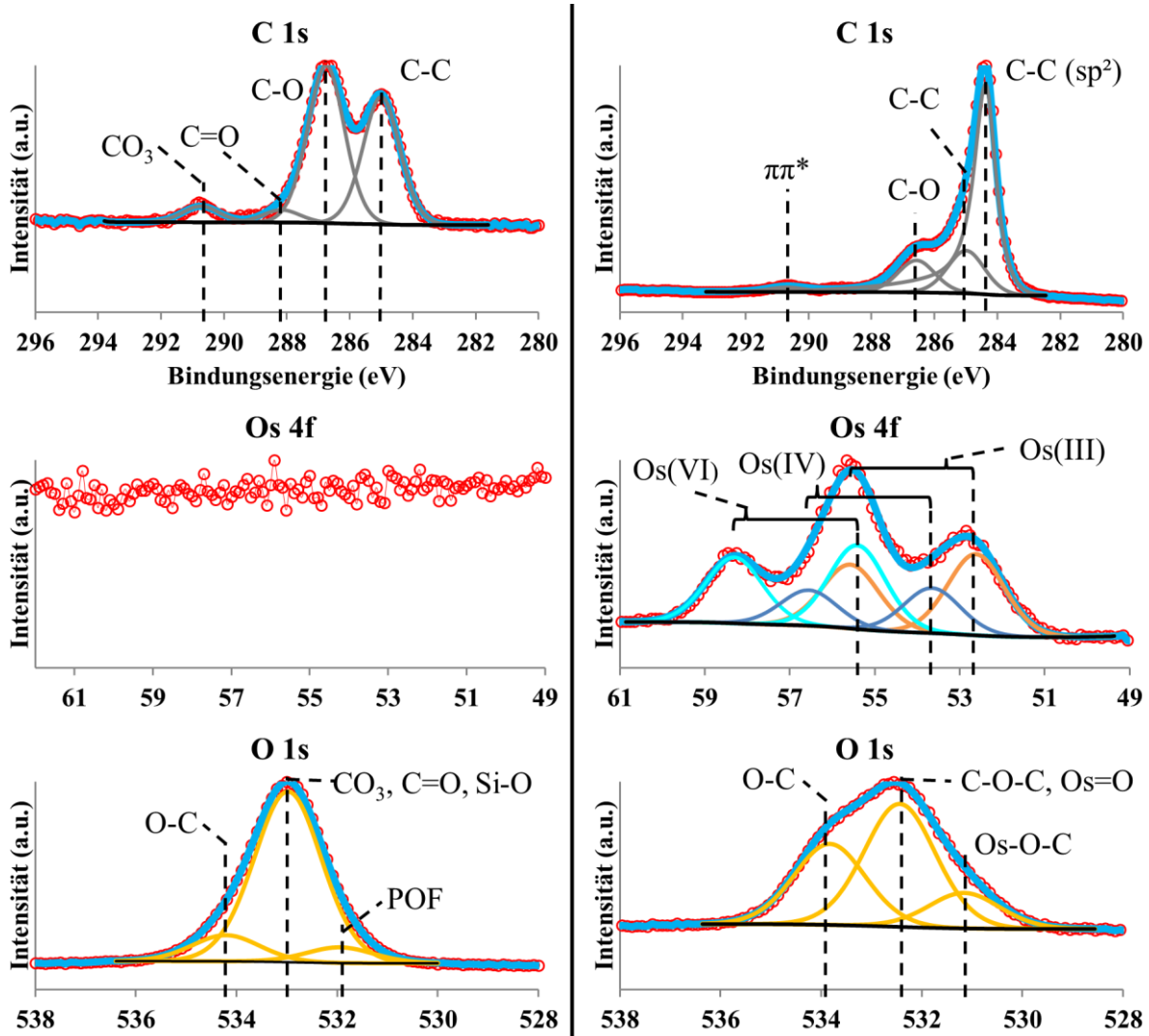


Abbildung 53: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Os 4f und O 1s Photoelektronenpeaks von EC. Links: eine dicke Schicht auf einem Si-Wafer. Rechts eine dicke Schicht auf einem HOPG, welche noch 24 h dem OsO<sub>4</sub>-Dampf ausgesetzt war. Die fehlenden Spektren von P 2p, F 1s, N 1s und Si 2p sind im Anhang auf S. 199 zu finden.

### Elektrolyt LP30

Nachdem nun EC und LiPF<sub>6</sub> einzeln untersucht wurden, wurde das Elektrolyt LP30 untersucht. Die Probenherstellung für die reine und mit OsO<sub>4</sub> behandelte Probe können in Kapitel 3.8 nachgelesen werden. Die XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s PEPs sind in Abbildung 54 und die Bindungsenergie, Zuordnungen und Konzentrationen sind in Tabelle 15. Aus den Spektren des puren Elektrolyten kann man sehen, dass dies hauptsächlich aus LiPF<sub>6</sub> (70 At.%) besteht. Lediglich ein kleiner Teil sind Zersetzungsprodukte in Form von LiPO<sub>3</sub> (10 At.%; Li 1s = 57,9 eV, P 2p<sub>3/2</sub> = 135,8 eV, O 1s = 532,9 eV), LiF (6,2 At.%; Li 1s = 55 – 56 eV, F 1s = 685,0 eV [204]) und LiPOF (P 2p<sub>3/2</sub> = 134,2 eV, F 1s = 687,7 eV [212]). Es kann kein EC gefunden werden, obwohl das neben dem LiPF<sub>6</sub> die Hauptkomponente des LP30 ist. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass sich EC im Vakuum verflüchtigt. Die niedrigere Bindungsenergie (289,8 eV) passt zu Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dessen O- und Li-Komponenten auch vorhanden sind. Die hohe Bindungsenergie (291,5 eV) ist CF<sub>2</sub> (291,5-292 eV, 689-692 eV [182,219,220]), denn dieses Mal ist die F-Komponente in der benötigten Menge vorhanden.

Nun zur behandelten Probe: Schon mit dem bloßen Auge ist eine deutliche Verfärbung der behandelten LP30 Probe zu sehen. Sie zeigt eine deutliche dunkle Färbung. Im direkten Vergleich zur reinen Probe fällt auf, dass wie bei dem Leitsalz das Phosphor-Signal bei 138 eV nahezu verschwunden ist. Neu zu beobachten ist, dass die Fluor-Konzentration um mehr als ¼ abgenommen hat. Auf der Oberfläche werden deutliche Osmium-Ablagerungen gemessen ( $\Sigma$  4,1 At.%). Die Multipletts im Os 4f und des Li 1s Spektrums lassen sich in drei Osmium-Signale und ein Lithium-Signal entfalten. Obwohl für die Anpassung ein weiteres Li-Signal für LiF zur Verfügung gestellt wurde, blieb dessen Signalstärke auf null. Bevor auf mögliche Verbindungen von Osmium eingegangen werden kann, müssen vorerst deren Oxidationsgrade bestimmt werden. Für zwei der Os-Signale ist die Bestimmung recht einfach, da sie bei den aus der Polyisopren-Probe bekannten Bindungsenergien für die Oxidationszustände +4 und +6 liegen. Das dritte Signal ist hingegen nicht so einfach, da es bei einer sehr hohen Bindungsenergie von 58,3 eV liegt. Eine so hohe Bindungsenergie ist in der Literatur für Osmium nicht beschrieben. Ein Os (VII) ist unwahrscheinlich, da der Abstand zu Os (VI) ungefähr der gleiche ist, wie zwischen +4 und +6. Die höchste Bindungsenergie für Osmium, die in der Literatur gefunden werden kann, liegt bei 57,1 eV und ist als Oxidationszustand +8 deklariert [176].

**Tabelle 15: XPS-Ergebnis der reinen und mit OsO<sub>4</sub> behandelten LP30 Probe.**

PEP	Zuordnung	reines LP30		LP30 + OsO <sub>4</sub>	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
Os 4f, Li 1s	Os (IV) 4f <sub>7/2</sub>			53,8	3,3
	Os (VI) 4f <sub>7/2</sub>			55,9	0,5
	Os (VIII) 4f <sub>7/2</sub>			58,3	0,3
	LiF, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	56,3	3,2		
	LiPF <sub>6</sub> , LiPO <sub>3</sub>	57,9	10,2	58,4	17,0
P 2p	LiPOF	134,3	0,5		
	LiPO <sub>3</sub>	135,8	2,0	135,0	10,4
	LiPF <sub>6</sub>	137,8	8,7	137,7	0,3
C 1s	C-C	285,0	5,5	285,0	9,9
	C-O	286,9	1,6	287,1	3,9
	C=O	287,9	0,9		
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	289,8	0,4		
	CF <sub>2</sub>	291,5	0,4	291,1	0,6
O 1s	C=O	531,9	0,8	530,6	0,2
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , LiPO <sub>3</sub> (P=O, P-O), OsO <sub>x</sub>	532,9	4,9	532,5	24,5
	LiPO <sub>3</sub> (P-O-P)	533,9	1,8	533,8	13,4
	C-O	535,3	0,6	534,7	3,8
F 1s	LiF	685,6	3,1	685,4	0,5
	LiPF <sub>6</sub>	688,0	49,8	688,1	12,0
	F-Anion	689,2	4,4		
	CF <sub>2</sub>	690,7	1,1	690,8	0,3

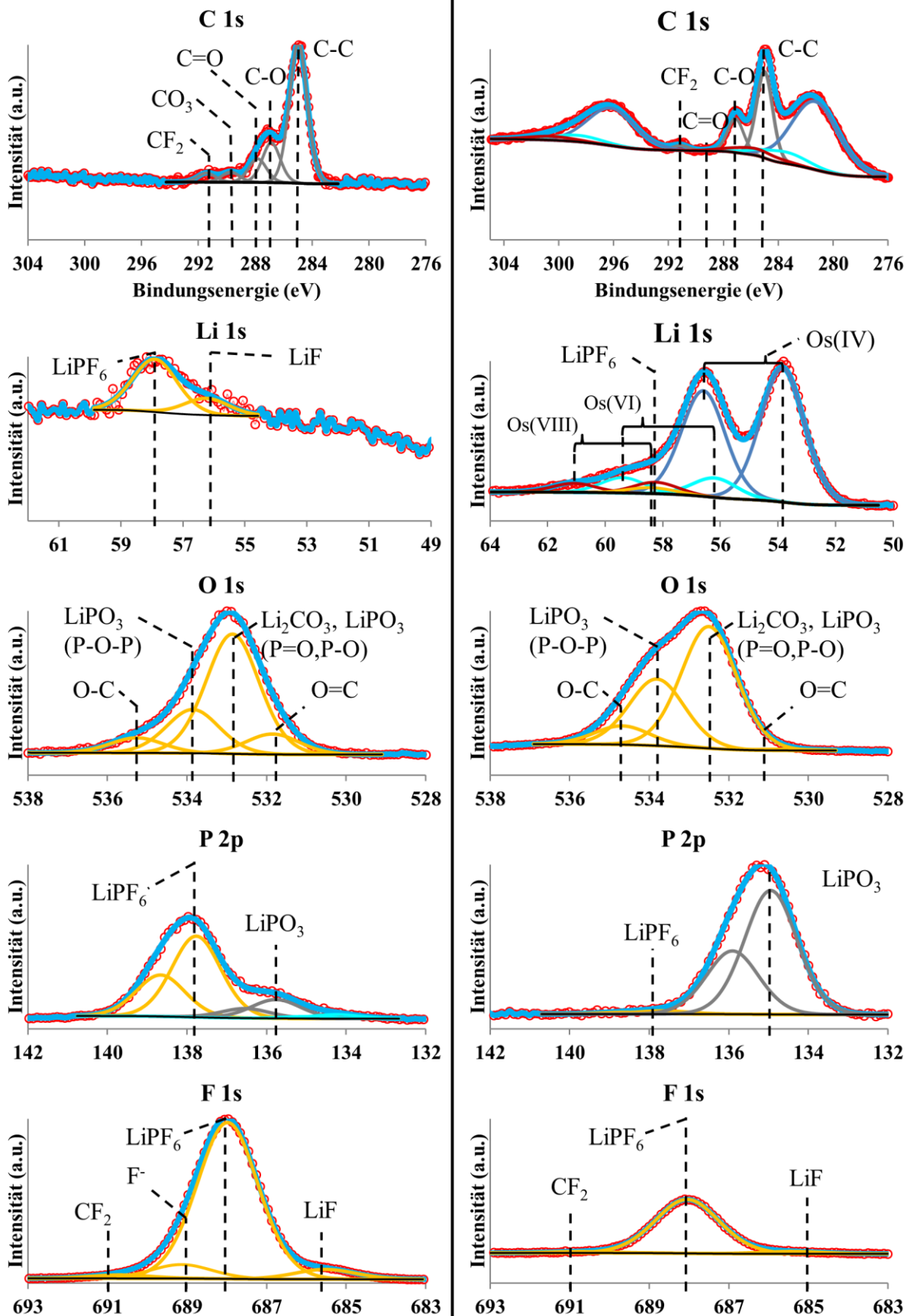


Abbildung 54: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f, Li 1s, P 2p und F 1s Photoelektronenpeaks des Elektrolyten LP30 von Merck®. Links: reines Elektrolyt. Rechts: nach einer achtzehnstündigen Behandlung mit  $\text{OsO}_4$ . Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Intensitäten der P- und F-Spektren auf einander angepasst.

Dieser Oxidationsgrad scheint zuerst jedoch eher unwahrscheinlich zu sein, da man hier  $\text{OsO}_4$  vermutet. Restliches  $\text{OsO}_4$  auf der Probe sollte eigentlich innerhalb der vierstündigen Spülphase mit Argon ausgewaschen werden. Sollte trotzdem ein kleiner Rest auf der Probe vorhanden sein, dann sollte spätestens während des zweistündigen Abpumpens in der Vorvakuumkammer des Spektrometers noch vorhandenes  $\text{OsO}_4$  restlos verdampfen. Das Signal ist auch nicht so klein, dass es ein Fehler in der Anpassung oder ein Rauschen ist. Sollte vielleicht  $\text{OsO}_4$  in den obersten 5 nm eingeschlossen sein? Noch einmal zur Erinnerung: der Elektrolyt war noch nicht hundertprozentig ausgetrocknet, sondern stark viskos. Hier besteht eventuell schon die Möglichkeit, dass einige  $\text{OsO}_4$ -Moleküle in den viskosen Elektrolyt eindiffundiert sind und auch über die Zeit nicht reduziert werden konnten. Diese sind dann in dem Elektrolyten verblieben, als dieser ausgetrocknet ist.

In der Literatur werden neben  $\text{OsO}_4$  aber noch weitere Moleküle diskutiert. So gibt es einige Os (VIII)-Fluor Spezies der Form  $\text{OsO}_{4-x}\text{F}_{2x}$ . Bekannte Formen sind  $\text{OsF}_8$ ,  $\text{OsF}_4\text{O}_2$  und  $\text{OsF}_2\text{O}_3$  [221–224]. In [223] wird für  $\text{OsF}_8$  eine Schmelztemperatur von ca. 34 °C angegeben wird. Somit würden diese Spezies spätestens unter Vakuum abdampfen. Es wird wohl eher doch so sein, dass der getrocknete Elektrolyt mit ein paar  $\text{OsO}_4$  Moleküle dotiert ist.

Der einzige Li-Peak ist bei 58,3 eV. Dieser ist aus vorherigen Messungen schon bekannt und steht für  $\text{LiPF}_6$ , bzw. auch für  $\text{LiPO}_3$ . Dieses Signal hat sich bereits bei der Behandlung des reinen Leitsalzes von seiner Energielage nicht verändert. Jedoch ist auch hier das zu  $\text{LiPF}_6$  gehörige Phosphor-Signal bei 138 eV fast komplett verschwunden. Im Vergleich zum reinen Salz zeigt sich aber dieses Mal eine komplette Umwandlung zu  $\text{LiPO}_3$ , denn die Gesamtkonzentration von Phosphor hat nicht abgenommen. Insgesamt scheint die Intensität des Li-Signals jedoch etwas zu stark zu sein. Denn es sind im Li 1s 17,0 At.%. Das sind knapp 7 At.% zu viel, da die Konzentration im P 2p nur 10,5 At.% beträgt. Im O 1s ist bei dem Signal von (P-O-P) zwar etwas mehr als im P 2p vorhanden, es zählt hier jedoch noch der Anteil von Os=O mit dazu. Das Verhältnis zwischen Phosphor und Sauerstoff ist im benötigten Verhältnis von 1:3 vorhanden.

Der Sauerstoff-Anteil ist im Vergleich zu unbehandelten Proben um mehr als 33 At.% angestiegen. Der Hauptanteil dieses Anstiegs stammt von dem  $\text{OsO}_4$  (16,4 At.%). Ein weiter Teil kommt von dem Einschleusen mit der Drehschieberpumpe an der Glovebox als zusätzliche Kontamination (C-O, 3,1 At.%). Damit ist aber ein zusätzlicher Sauerstoff-Anteil von 13 At.%, dessen Quelle zunächst nicht ersichtlich ist. Wie oben bereits beschrieben, gibt es jedoch die  $\text{OsO}_{4-x}\text{F}_{2x}$ -Spezies. Diese sind jedoch leicht flüchtig, da deren Schmelzpunkt nicht viel höher als die Raumtemperatur ist. Somit kann es sein, dass sich solche Spezies bilden, aber die Probe direkt, beim Bedampfen, Spülen oder im Vakuum verlassen. Dass beim Bedampfen solche Produkte die LP30 Probe verlassen, kann durch eine Verfärbung eines Si-Wafers direkt beobachtet werden (siehe nächster Abschnitt „*Verfärbter Si-Wafer durch LP30 Kontrastierung*“). Eine Desorption im Vakuum wird später durch ToF-SIMS Messungen bestätigt, s. Kapitel 4.4.3. Diese These wird auch durch das drastisch reduzierte F-Signal unterstützt. Denn es fehlen ganze 45 At.% Fluor. Aus der bekannten Formel  $\text{OsO}_{4-x}\text{F}_{2x}$  wird ersichtlich, dass das Verhältnis von F:O=2:1 ist. Somit kann für die fehlende Fluor-Konzentration insgesamt 22,5 At.% Sauerstoff in der Probe freigesetzt worden sein. Davon scheint aber die Hälfte nicht mit der Probe eine im Vakuum stabile Verbindung eingegangen zu sein. Bei der Bildung von  $\text{OsO}_x\text{F}_y$ -Produkten können auch die Oxidationsstufen von +6 und +4 gebildet werden. In diesen Fällen ist es auch möglich, dass einzelne Osmium-Sauerstoff-Brückenbindungen zu z.B. Kohlenstoff (Os-O-C) gebildet werden. Damit muss die Formel zu  $\text{OsO}_x\text{F}_y$  modifiziert werden. In diesen Fällen existiert eine feste Bindung zur Probe und ein

Abdampfen im Vakuum wird unwahrscheinlicher. Gibt es dazu noch einige F-Anbindungen, kann man somit doch die Oxidationsstufe +8 beim Osmium erreichen, ohne dass dieses abdampfen kann.

Durch eine Iterationsmessung an dem mit  $\text{OsO}_4$  behandelten Elektrolyten konnte eine röntgeninduzierte Reduktion der Osmium-Oxidationsstufe gezeigt werden (s. Kapitel 4.1). Dadurch wurde eine Bestimmung der Bindungsenergien für Os (V) = 55,4 eV und Os (VII) = 57,1 eV möglich.

#### **Verfärbter Si-Wafer durch LP30 Kontrastierung**

Nun wird hier noch auf eine Beobachtung eingegangen, die das Verständnis der  $\text{OsO}_4$ -Reaktion weiter erklärt und die These der Abdampfung von  $\text{OsO}_{4-x}\text{F}_{2x}$  unterstützt. Während der Behandlung der LP30 Probe war eine weitere Probe in der Bedampfungskammer vorhanden. Diese war auf einem Si-Wafer platziert. Bei der Entnahme der Probe fiel auf, dass sich dieses Mal der Si-Wafer deutlich verfärbt hatte. Aus diesem Grund wurde die Oberfläche dieses Wafers im Spektrometer untersucht. Hier zeigte sich eine völlig andere Zusammensetzung, als bei dem Si-Wafer, der in Kapitel 4.2.3 untersucht wurde.

Die Bindungsenergie, Zuordnungen und Konzentrationen des verfärbten Si-Wafers sind in Tabelle 16. Die Messung zeigt eine 7-fach höhere Osmium-Konzentration, als im Vergleich zu der Si-Referenzprobe (vergl. Seite 97). Auch hier werden durch die Entfaltung drei Signale gefunden. Diese haben die gleichen Oxidationsstufen, wie bei der LP30-Probe. Das Signal von Os (VIII) ist auch wieder sehr eindeutig zu sehen (Abbildung 55). Ein weiterer großer Unterschied ist die hohe Konzentration von Phosphor ( $\text{PO}_3$ : 9,6 At.%) und Fluor (>22 At.%). Somit hat sich bei der Reaktion zwischen  $\text{OsO}_4$  und dem Elektrolyten wirklich  $\text{OsO}_x\text{F}_y$  und  $\text{OsPO}_y$  gebildet. Dieser flüchtige, aber anscheinend sehr

**Tabelle 16: XPS-Ergebnis eines Si-Wafers, welcher mit der EC Probe gleichzeitig in der Bedampfungskammer lag.**

PEP	Zuordnung	Si-Wafer neben LP30 Exposition	
		Peak BE	Atom %
Os 4f	Os (IV) 4f <sub>7/2</sub>	53,7	4,0
	Os (VI) 4f <sub>7/2</sub>	55,7	0,7
	Os (VIII) 4f <sub>7/2</sub>	57,9	0,4
Si 2p	SiO <sub>2</sub> P2p <sub>3/2</sub>	103,7	1,3
P 2p	PO <sub>3</sub> P2p <sub>3/2</sub>	135,4	9,6
	PF <sub>x</sub> P2p <sub>3/2</sub>	138,4	0,3
C 1s	C-C	285,0	22,0
	C-O	286,9	1,7
	C=O	288,9	0,5
O 1s	C=O	531,5	1,2
	PO <sub>3</sub> (P-O, P=O), SiO <sub>2</sub> , OsO <sub>x</sub> F <sub>y</sub>	532,7	25,3
	PO <sub>3</sub> (P-O-P)	534,0	8,0
	C-O	534,9	1,8
	COOH	536,5	0,9
F 1s	LiF	685,0	0,8
	PF <sub>x</sub>	687,1	3,5
	OsO <sub>x</sub> F <sub>y</sub>	688,4	18,0



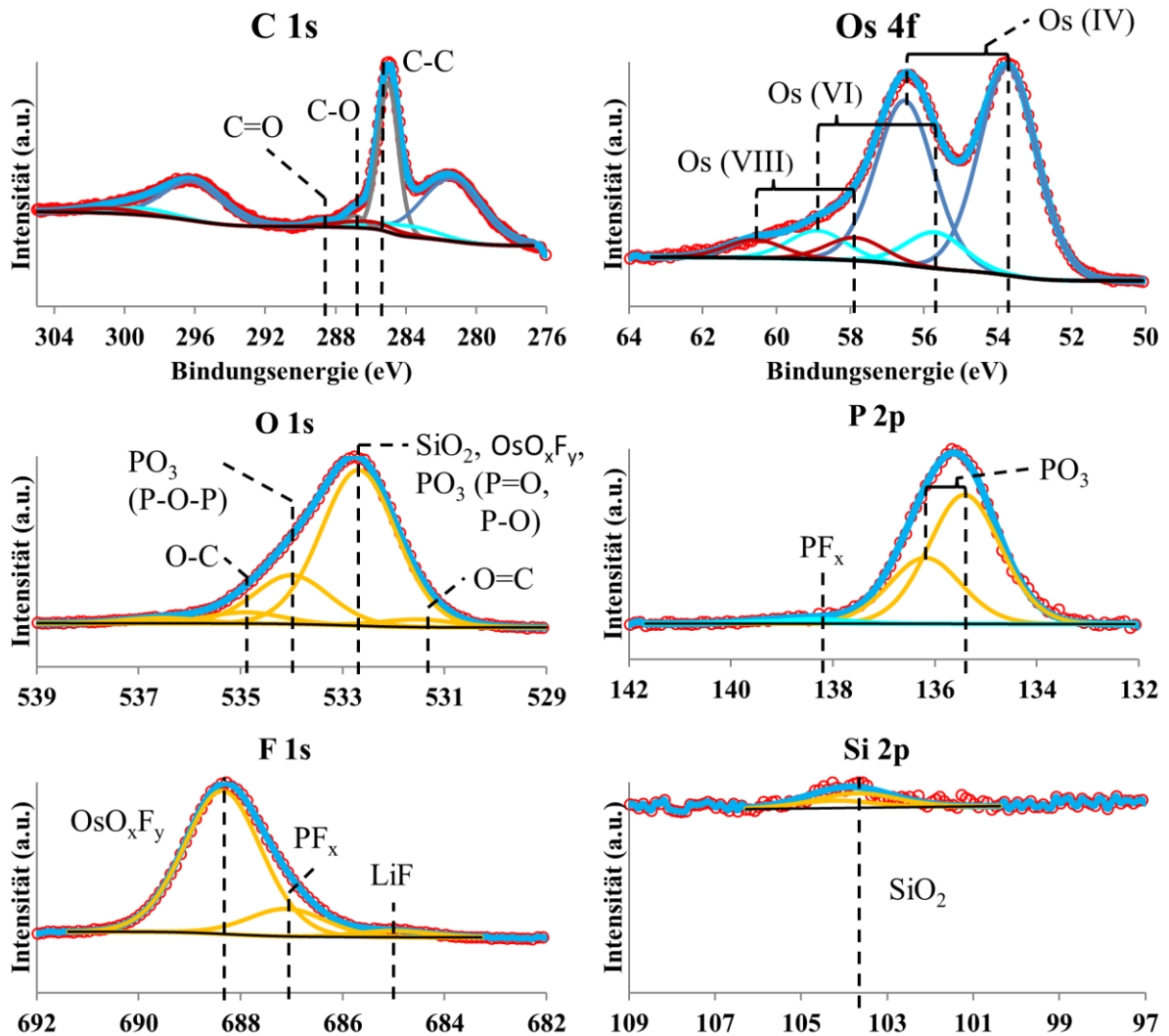


Abbildung 55: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f, P 2p, F 1s und Si 2p PEPs des Si-Wafers, welcher mit der LP30-Probe zeitgleich in der Bedampfungskammer war. Der Si-Wafer ist sehr bedeckt, da nur noch ein sehr schwaches  $\text{SiO}_2$  Signal detektiert wird.

reaktionsfreudige Stoff wurde dann an der Oberfläche des Si-Wafers gebunden. Bei Phosphor muss allerdings die Stöchiometrie von  $\text{PO}_3$  überdacht werden. Denn die gemessene Sauerstoffkonzentration reicht bei dieser Messung nicht aus. In [225] wird beschrieben, dass bei  $\text{P}_2\text{O}_5$  die gleichen Sauerstoff-Bindungsenergien vorliegt, jedoch dort das Verhältnis von (P-O-P) zu (P-O, P=O) bei 1:1,5 liegt. Rechnet man dies entsprechend um, werden bei 534,0 eV auch 9,6 At.% benötigt, aber bei 532,7 eV nur 14,4 At.%. Es werden zwar nur 8 At.% bei 534,0 eV gemessen, das liegt aber noch im Rahmen der Messungenauigkeit. Es liegen aber mit Sicherheit beide Typen vor. Anhand der restlichen Konzentrationen lässt sich folgende Zusammensetzung für die  $\text{OsO}_x\text{F}_y$ -Moleküle errechnen: Zieht man von dem Sauerstoff-Signal bei 532,7 eV die Konzentration von  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{PO}_3$  (bei gleichen Verhältnissen 16,8 At.%) und  $\text{SiO}_2$  (2,6 At.%) ab, so bleibt ein Rest von 5,9 At.%. Insgesamt ist 18,0 At.% Fluor gemessen vorhanden. Legt man die Summenformel der Form  $\text{OsO}_{4-x}\text{F}_x$  zugrunde, würden sich die Konzentrationen wie folgt verteilen:

Komponente	Konzentration (At.%)	Stöchiometrie	O-Konzentration (At.%)	F-Konzentration
Os (IV):	4,0	OsOF <sub>3</sub>	4,0	12
Os (VI):	0,7	OsO <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1,4	2,8
Os (VIII):	0,3	OsF <sub>8</sub>	0	3,2
			Σ 5,4	Σ 18,0

Unter diesen Annahmen lassen sich die Verbindungen OsOF<sub>3</sub>, OsO<sub>2</sub>F<sub>4</sub> und OsF<sub>8</sub> bilden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass OsO<sub>4</sub> das Leitsalz LiPF<sub>6</sub> in LiPO<sub>3</sub> zersetzen kann, wenn das Leitsalz mit einem weiteren Stoff, wie z.B. EC zusammen vorliegt und in einer noch durch DMC leicht feuchten Umgebung ist. Dabei bilden sich auch leicht flüchtige OsO<sub>4-x</sub>F<sub>2x</sub> Moleküle, die eine Fluorverarmung des Elektrolyten hervorrufen. Diese Verbindungen wurden auf einem separaten Si-Wafer wiedergefunden. Es fällt auch auf, dass im F 1s-PEP das LiF-Signal im Vergleich zur unbehandelten Probe abgenommen hat. Da LiF ein wesentlicher Bestandteil der SEI ist, wird im nächsten Abschnitt überprüft, ob OsO<sub>4</sub> mit dem LiF-Salz reagiert.

#### 4.2.5 LiF

Das Leitsalz wurde, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, nicht auf einem Kohlepad bedampft, sondern in einem kleinen aus Kupferfolie geformten Behälter. Erst nach der Bedampfung wurde ein Teil des Salzes auf einen Kohlepad geklebt. Ein Vergleich der XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, O 1s, P 2p und F 1s PEPs (Abbildung 56) des reinen und des behandelten LiF-Salzes lässt keine deutlichen Unterschiede erkennen. Das mit OsO<sub>4</sub> behandelte Salz lässt auch kein Osmium-Signal im Li 1s erkennen. Die Bindungsenergie, Zuordnungen und Konzentrationen von LiF sind in Tabelle 17. Es sind nur leichte Nuancen in der Elementverteilung festzustellen. Demnach bestehen beide Pulver nur aus 50-65 At.% LiF, wobei bei beiden das Fluor-Signal um gut 12 At.% schwächer ist, als das Li-Signal. Neben dem LiF-Hauptsignal wird noch im Li- und F-Spektrum das Signal von LiPF<sub>6</sub> (58 eV, 688 eV) gefunden. Leider wurde es bei dieser Messung versäumt ein Spektrum für Phosphor aufzunehmen. Aber ein Phosphor-Signal war im Übersichtsspektrum nicht vorhanden. Im Li 1s Bereich wird auch ein Signal bei 53,5 eV detektiert. Diese Bindungsenergie ist eigentlich charakteristisch für Li<sub>2</sub>O (53,7 eV, 528,5 eV), jedoch ist dazu kein Sauerstoff-Signal vorhanden. Das gleiche gilt für das gefundene POF-Signal bei 687,2 eV. Hier kann allerdings nicht überprüft werden, ob ein passendes Phosphor-Signal vorhanden wäre. Denn bei diesem Signal wird auch LiPF<sub>x</sub> eingeordnet. Insgesamt kann aber festgehalten werden, dass durch eine Behandlung mit OsO<sub>4</sub> dem LiF-Salz kein Fluor entzogen wird und es zu keiner Osmium- oder Sauerstoffzunahme auf der Probenoberfläche kommt.

Tabelle 17: XPS-Ergebnis von LiF-Salz.

PEP	Zuordnung	reines LiF		LiF + OsO <sub>4</sub>	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
Li 1s	Li <sub>2</sub> O	53,5	4,2	53,4	4,7
	LiF, Li <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,2	37,8	56,1	39,3
	LiPF <sub>6</sub>	58,3	7,9	58,5	8,9
Si 2p	SiO	102,1	0,8	102,1	0,3
	SiO <sub>2</sub>	103,8	0,4	104,0	0,1
C 1s	C-C	285,0	7,7	285,0	6,5
	C-O	286,7	2,0	286,8	1,8
	C=O	288,3	0,6	288,4	0,7
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	289,6	0,3	290,1	0,2
O 1s	C=O	530,3	0,2	530,5	0,1
	SiO <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	532,3	2,2	532,2	1,7
	C-O	534,3	0,7	534,2	0,4
F 1s	LiF	685,6	25,2	685,5	26,5
	POF, LiPF <sub>x</sub>	687,2	6,8	687,1	5,9
	LiPF <sub>6</sub>	688,3	3,3	688,2	3,0

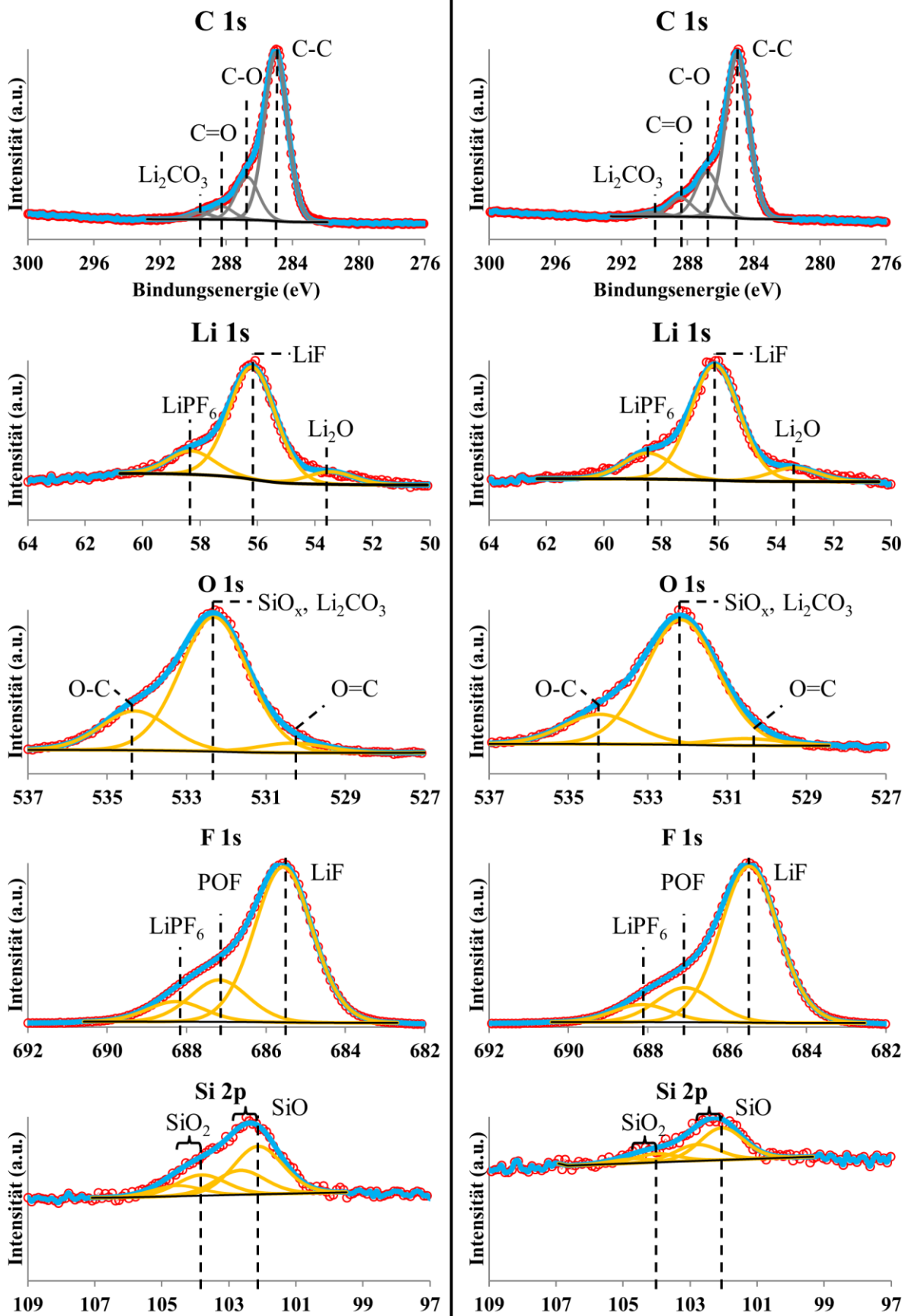
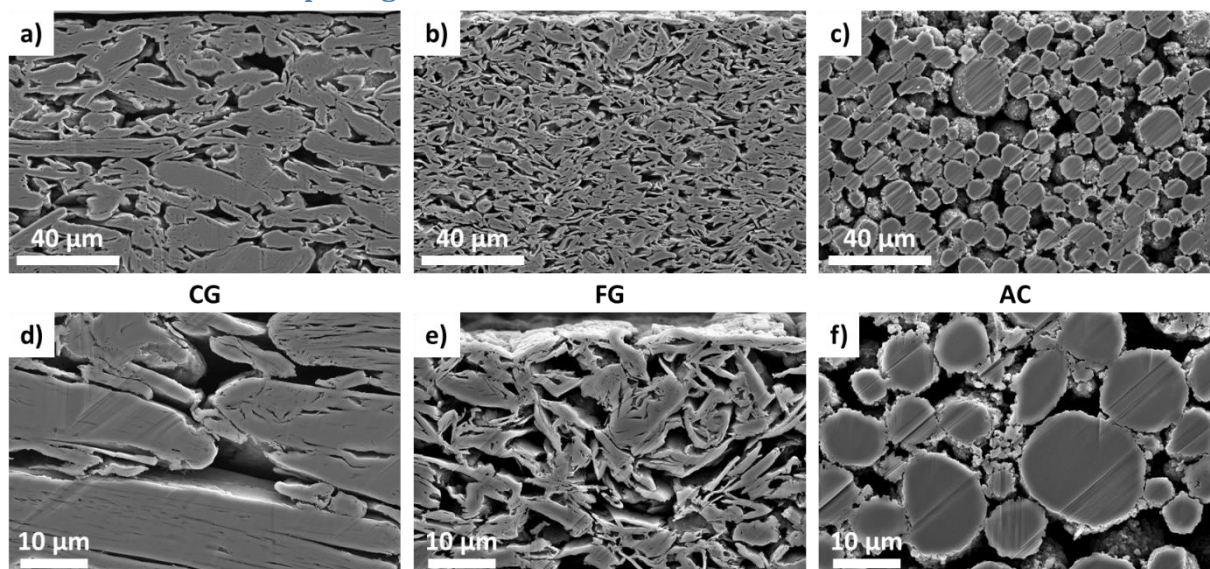


Abbildung 56: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s PEPs von LiF-Salz. Links: reines Salz. Rechts: LiF-Salz mit  $\text{OsO}_4$  behandelt.

### 4.3 Elektrochemisch aktive Oberfläche

In Kapitel 4.2.2 wurde gezeigt, dass  $\text{OsO}_4$  eine starke Reaktion mit Li-Metall zeigt. Bei der Exposition von Graphitelektroden wurde festgestellt, dass sich eine dicke Reaktionsschicht auf Graphitelektroden bildet, wenn die elektrochemische Zelle nicht vollständig entladen wurde. Die Theorie, die sich hinter diesem Phänomen verbirgt, wird in diesem Kapitel erklärt und dazu verwendet, die elektrochemisch aktive Oberfläche (EASA, engl. „*electrochemical active surface area*“) von unterschiedlichen Elektrodenmaterialien zu bestimmen. Dazu wurden drei unterschiedliche Graphitelektroden hergestellt (vergl. Kapitel 3.1 im Abschnitt *Graphitelektroden für die EASA und die SEI*) und untersucht. Die Graphitelektroden unterscheiden sich in den verwendeten Aktivmaterialien: grober Graphit (CG, engl. „*coarse Graphite*“), feiner Graphit (FG) und amorpher Kohlenstoff (AC, engl. „*amorphous carbon*“). Die Bedingungen für die Zyklisierung sind in Kapitel 3.2 Abschnitt *Zyklisierungsbedingungen für die EASA Elektroden* und für die Behandlung mit  $\text{OsO}_4$  in Kapitel 3.3.2 Abschnitt *Graphitelektroden* beschrieben. Bevor es zur Bestimmung der EASA kommt, wird die Morphologie jeder Elektrode untersucht. Teile dieses Kapitels wurden in [160] veröffentlicht.

#### 4.3.1 Elektrodenmorphologie



**Abbildung 57:** REM in-lens Bilder (10 kV) von Querschnitten der Graphitelektroden nachdem diese kalandriert wurden. a) und d) CG, b) und e) FG und c) und f) AC.

Die Vorbereitung von Querschnitten über BIBSC hat sich als äußerst wertvolles Werkzeug erwiesen, um einen Einblick in die Mikrostruktur der hochporösen und zerbrechlichen Elektroden zu erhalten, ohne dabei auffällige Präparationsartefakte zu erzeugen. Abbildung 57 zeigt REM in-lens Bilder von ionengeschliffenen Querschnitten von Graphitelektroden, die 120 µm dick sind. Die Bilder der ersten Reihe zeigen eine Übersicht der Elektrode, die so ausgerichtet ist, dass die zum Separator orientierte Seite oben ist. Die zweite Reihe liefert einen detaillierteren Blick auf die Kohlenstoffpartikel innerhalb der Elektrodenschicht. Offensichtliche Unterschiede in der Elektrodenmorphologie können insbesondere zwischen den flockenartigen Graphiten (Abbildung 57a, b, d und e) und dem sphärischen amorphen Kohlenstoff (Abbildung 57c und f) nachgewiesen werden. Aufgrund ihrer ausgeprägten Anisotropie zeigen die Graphitmaterialien CG und FG eine bevorzugte Orientierung parallel zur Beschichtungsrichtung, die ebenfalls parallel zur Kalandrier-Richtung ist. Entsprechend der feineren Teilchengröße von FG weist die entsprechende Elektrodenschicht optisch kleinere Porenradien auf (Abbildung 57b und e). Unabhängig von der unterschiedlichen Teilchengröße erscheinen die Schichtstruktur und die Porenform beider Graphite sehr ähnlich. Die sphärischen Teilchen des amor-

phen Kohlenstoffs erlebten während des Kalandrierens keine plastische Verformung oder Texturierung, was zu einer offenporigen Struktur mit relativ großen Porengrößen führte (Abbildung 57c und f). Es ist zu erwarten, dass der Elektrolyt die gesamte Anodenschicht bis zum Stromabnehmer leicht durchdringt.

Die Nahaufnahmen in Abbildung 57d) und e) offenbaren die innere Porosität der Graphitpartikel FG und CG. Diese haben eine beträchtliche Menge an sichtbarer Porosität innerhalb der Graphitteilchen. Aus den Querschnitten kann man nicht abschließen, in welchem Ausmaß solche Poren für den Elektrolyten zugänglich sind und eine SEI-Schicht bilden können. Im Gegensatz dazu zeigen AC-Partikel (Abbildung 57f) keine oder nur vernachlässigbare Porosität. Daher sollte die berechnete Porosität nahezu identisch mit der für den Elektrolyt und den Li-Transport verfügbaren Porosität sein. (Für die Gesamtmenge der Porosität vor und nach dem Kalandrieren, Elektrodendichte und Flächenmassenbelastung siehe Ergänzungsteil.)

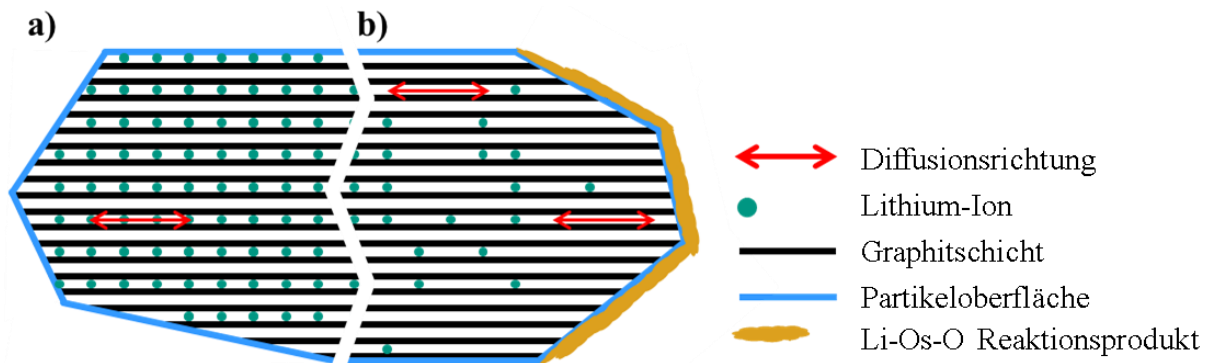
**Tabelle 18: Eigenschaften der vakuumgetrockneten Elektroden vor und nach dem Kalandrieren.**

Bezeichnung	Vor Kalandrieren		Nach Kalandrieren			Massenbelastung (mg/cm <sup>2</sup> )
	Dicke (µm)	Porosität (%)	Dicke (µm)	Porosität (%)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	
CG-50	77	51,9	58	36,4	1,38	7,5
CG-120	140	50,7	120	42,2	1,26	14,1
FG-50	62	58,1	53	52,3	1,06	5,2
FG-120	137	60,0	117	53,9	0,99	10,9
AC-50	75	47,7	63	38,0	1,17	6,9
AC-120	129	48,2	119	42,8	1,06	11,9

Tabelle 18 vergleicht die geometrischen Eigenschaften vor und nach dem Kalandrieren der Kohlenstoffelektroden. Zusätzlich wird die flächige Massebelastung, die nicht durch das Kalandrieren beeinflusst wird, in Bezug auf die Menge des aktiven Materials (93,5 Gew.-%) angegeben. Trotz identischer Mengen der inaktiven Materialien (Bindemittel, Dispersionsmittel, leitfähiges Hilfsmittel) und unmodifizierter Verarbeitung unterscheiden sich die getrockneten Anoden in ihrer inhärenten Porosität, je nach Art des aufgetragenen Kohlenstoffs. Vor dem Kalandrieren ist die Porosität der flockenförmigen groben Graphitelektroden für beide Dickengrade ein wenig über 50%. Im Vergleich dazu führt der feinere Graphit mit einer ähnlichen Morphologie zu einer höheren Porosität (60%). Stattdessen beträgt die Porosität der AC Elektroden aus den sphärischen amorphen Kohlenstoffteilchen unter 50%. Im Verlauf des Kalandrierens wurde die Porosität der Anodenschichten für die AC- und FG-Proben relativ um 10% reduziert. Die höchste Wirkung wurde für die CG-50 Elektrode mit einer Reduktion von bis zu 36% beobachtet, was eine relative Reduktion von zwei Fünftel betrifft, während der relative Reduktionswert der CG-120 Elektrode zu den anderen ähnlich ist.

#### 4.3.2 REM Untersuchungen der OsO<sub>4</sub> kontrastierten Graphitelektroden

Die Reaktion von OsO<sub>4</sub> Dampf mit noch zum Teil geladenen Graphitelektroden ist so intensiv, dass das Lithium aus dem Graphit diffundiert und die Reaktionsprodukte Inseln auf seiner Oberfläche bilden. Da das Reaktionsprodukt fest ist und die Lithiumbeweglichkeit auf der Graphitoberfläche niedrig ist, wird erwartet, dass die Inseln in der Nähe jener Teile der Oberfläche liegen, wo Lithium leicht in das Graphitteilchen deinterkalieren (interkalieren) kann. Dies soll mit der Abbildung 58 ver-

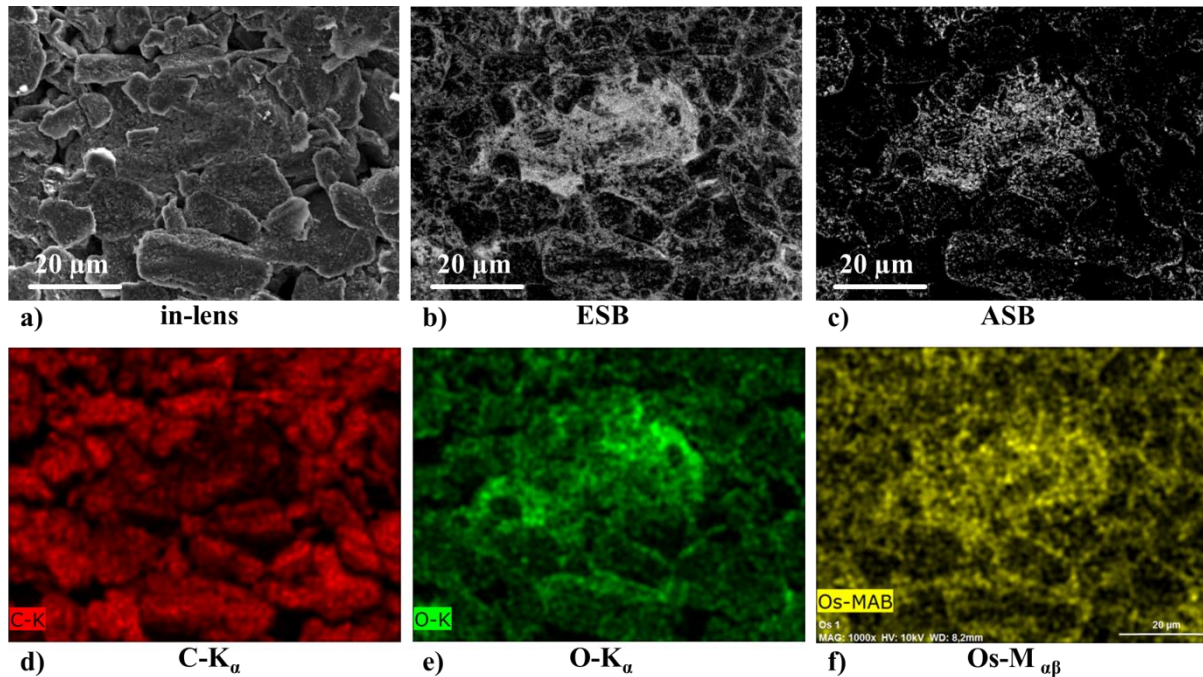


**Abbildung 58:** Theoretische Darstellung eines teilweise geladenen Graphitpartikels. a) vor der Behandlung mit OsO<sub>4</sub>. b) nach der Behandlung mit OsO<sub>4</sub>: es bildet sich an den Kantenflächen (engl. edge-sites) ein Li-Os-O Reaktionsprodukt. Die Basalflächen bleiben hingegen frei.

deutlich werden. Vor der Behandlung mit OsO<sub>4</sub> ist die Restladung gleichmäßig in den Graphitpartikeln verteilt. Dies wird u.a. dadurch erreicht, dass die elektrochemische Zelle mit einem kleinen (C/20) Strom entladen wird. Während der OsO<sub>4</sub> Exposition diffundiert das noch in dem Partikel vorhandene Lithium an die Oberfläche und bildet da ein ähnliches Reaktionsprodukt wie in Kapitel 4.2.2 an der Oberfläche aus. Das Lithium kann aber nur dort an die Oberfläche gelangen, wo die Graphitlagen offen liegen, also an den Kantenflächen (engl. „edge-sites“). Diese Kantenflächen sind also die elektrochemisch aktiven Oberflächen. Aus der Basalebene, also die hexagonale Grundfläche der Graphitstruktur, können keine Li-Atome austreten. Deswegen wird sich auf der Basalebene keine Reaktionsschicht bilden. Daher kann die Verteilung der Reaktionsprodukte als visueller Marker der EASA von Kohlenstoffelektroden für Lithium-Ionen-Batterien dienen.

#### Darstellung von Osmium-Bereichen in ESB- und ASB-Bildern

Die Empfindlichkeit der verschiedenen REM-Detektoren für die osmiumhaltige Reaktionsschicht wird durch Aufzeichnen von REM-Bildern des gleichen Probenbereichs einer mit OsO<sub>4</sub> behandelten Graphitelektrode mit den in-lens-, ESB, ASB und EDX Detektoren getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 59 gezeigt. Der in-lens Detektor (Abbildung 59a) zeigt deutlich die Kanten von Partikeln, aber es können keine Materialkontraste, also auch kein Osmium, nachgewiesen werden. Daher sind die vom in-lens-Detektor gewonnenen Informationen rein topographisch und oberflächensensitiv (siehe Kapitel 2.2.1). Im Gegensatz dazu zeigt der ESB Detektor (Abbildung 59b) Bereiche, die aufgrund der erhöhten Energien der rückgestreuten Elektronen, heller erscheinen. Folglich ist die elementare Zusammensetzung der helleren Bereiche anders. Ähnlich zeigt der ASB Detektor (Abbildung 59c) Bereiche mit hohem Rückstreu-Kontrast. Im Allgemeinen ist der Kontrast aber nicht so deutlich und fein, als im ESB Bild. Zudem sind einige Bereiche, die durch den ESB Detektor heller abgebildet werden, im ASB dunkler oder sogar schwarz dargestellt. Ein Grund dafür ist die Tatsache, dass die Rückstreu-elektronen, die von Partikeln aus einer Pore stammen, den ASB Detektor nicht erreichen können. Die BSE, die in den Akzeptanzwinkel des Detektors fallen, werden von höherliegenden Graphitpartikeln blockiert. Ein weiterer Grund ist, dass die Helligkeit auch von der Dicke der Reaktionsschicht abhängig ist, da die Elektronenausbeute mit steigender Dicke zunimmt. Infolgedessen erscheinen nur die Bereiche mit einer dickeren Reaktionsschicht hell. Durch Vergleich der REM Bilder in Abbildung 59a) bis c) können die aus Kapitel 2.2.1 beschriebenen Informationen durch die Detektoren bestätigt werden:



**Abbildung 59:** REM Analyse der gleichen Probenstelle bei 10 kV mit a) in-lens Detektor, b) ESB Detektor (Filter: 1500 V), c) ASB Detektor und d)-f) EDX Analyse mit den Verteilungen: d) Kohlenstoff, e) Sauerstoff und f) Osmium.

**in-lens Detektor:** Topographische Informationen und Oberflächenkontraste auch von tiefer gelegenen Partikeln.

**ESB Detektor:** Starker Materialkontrast auch von tiefer gelegenen Partikeln und dünner Schichten der Reaktionsprodukte.

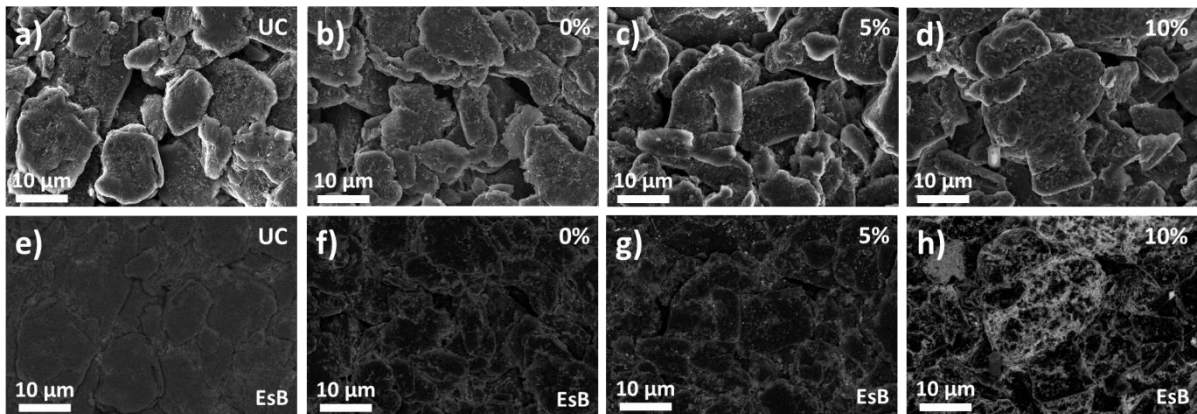
**ASB Detektor:** Materialkontrast von dickeren Schichten der Osmium-Reaktionsprodukte. Allerdings kein Kontrast von tiefer gelegenen Regionen.

Zur Sicherstellung, dass es sich bei den vom ESB und ASB Detektor kontrastierten Regionen auch wirklich um osmiumreiche Gebiete handelt, wurden EDX Messungen dieser Bereiche durchgeführt. Abbildung 59d) – f) zeigt die Verteilung von C, O und Os in eben diesen Bereichen. Die Messungen bescheinigen tatsächlich eine erhöhte Konzentration von Os und O in jenen Regionen, die im ESB und ASB Detektor heller erscheinen. Somit können diese beiden Detektoren zur Sichtbarmachung der Osmium-Reaktionsschicht eingesetzt werden.

### **Bestimmung der Restlademenge**

Da ein Nachweis mit dem ESB und dem ASB Detektor möglich ist, muss noch die benötigte Restladung (SOC, engl. „state of charge“) der elektrochemischen Zelle bestimmt werden. Denn eine zu geringe Restladung resultiert in einer zu dünnen Reaktionsschicht. Umgekehrt verursacht eine zu große Restladung eine zu dicke Reaktionsschicht, wodurch auch angrenzende Bereiche, die nicht zur EASA gehören, bedeckt werden könnten. Zur Bestimmung der geeigneten Restladung wurden die verschiedenen Elektroden (FG, CG und AC) auf einen SOC von 0 %, 5 % und 10 % geladen. Als Referenzmessung wurde eine frische unzyklierte Elektrode (UC, engl. „uncycled“) mit OsO<sub>4</sub> bedampft, so dass eine Reaktion des SBR-Binders mit dem Dampf ausgeschlossen werden kann. Die REM Bilder der mit OsO<sub>4</sub> behandelten CG Elektrode sind in Abbildung 60 dargestellt. Der bildgebende Kontrast am REM musste für die Aufnahme des ESB Bildes der behandelten Referenzelektrode

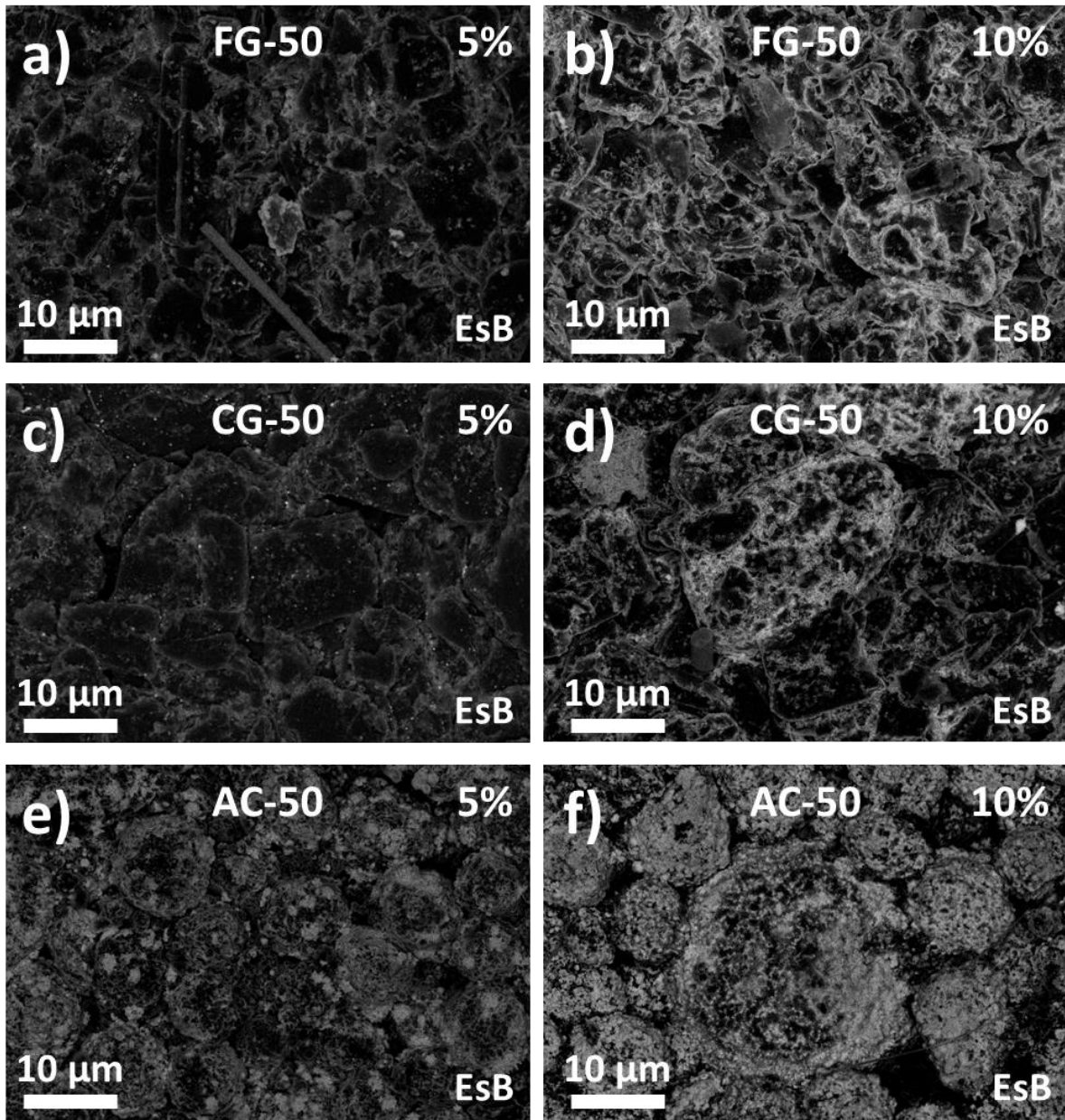




**Abbildung 60:** REM Bilder (10 kV) der CG Elektrode bei unterschiedlicher SOC. a) in-lens Bild der Referenzprobe (UC, engl. „uncycled“) b) – d) in-lens Aufnahmen mit SOC 0 %, 5 % und 10 %. e)-h) sind die dazugehörigen ESB (Filter: 1500 eV) Aufnahmen der oberen Bilder.

(Abbildung 60e) dramatisch erhöht (100 %) werden, um überhaupt ein Signal messen zu können. Für die anderen ESB Aufnahmen wurde ein bildgebender Kontrast von 74 % am REM benutzt. Die Partikeloberflächen der Referenzelektrode enthalten keine helleren Spots, die auf eine Reaktion mit  $\text{OsO}_4$  zurückzuführen sind. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktion von  $\text{OsO}_4$  mit dem SBR Binder keinen Einfluss auf die Kontraste in den ESB und ASB Abbildungen hat und somit diesbezüglich keine Fehlinterpretation vorliegt. Im Gegensatz zur Referenzelektrode sind auf der entladenen Elektrode (SOC 0 %, Abbildung 60d) durchaus stärkere Kontraste, vor allem an den Rändern der Partikel, zu erkennen. Hier kann von einer Reaktion von  $\text{OsO}_4$  mit der SEI auf den Graphit-Partikeln ausgegangen werden (siehe Kapitel 4.4). Die Elektronenausbeute ist an den Rändern der Materialien deutlich erhöht, da zum einen die SEI vorzugsweise die Kanten und Ränder der Partikel bedeckt und zum anderen die Elektronenausbeute an den Rändern erhöht ist. Da der Elektronenstrahl mit einem größeren kontrastierten SEI Volumen an Kanten parallel zum Strahl wechselwirkt, findet an Kanten auch eine größere Ausbeute von BSE statt. Die Elektrode mit einem SOC von 5 % zeigt nur einen leichten Bildkontrastanstieg und die Ausbildung einzelner kleiner Inseln ist zu erkennen (Abbildung 60g). In Abbildung 60h ist die ESB Aufnahme der Elektrode mit einem SOC von 10 % dargestellt. Wie erwartet, zeigt diese den höchsten Bildkontrast von allen. Somit können die Bereiche, in denen die Lithium-Ionen (de-)interkalieren, deutlich sichtbar gemacht werden. Die Bedampfung der Elektrodenoberflächen mit  $\text{OsO}_4$  lässt sich folglich als gute Methode zur Sichtbarmachung der EASA verwenden.

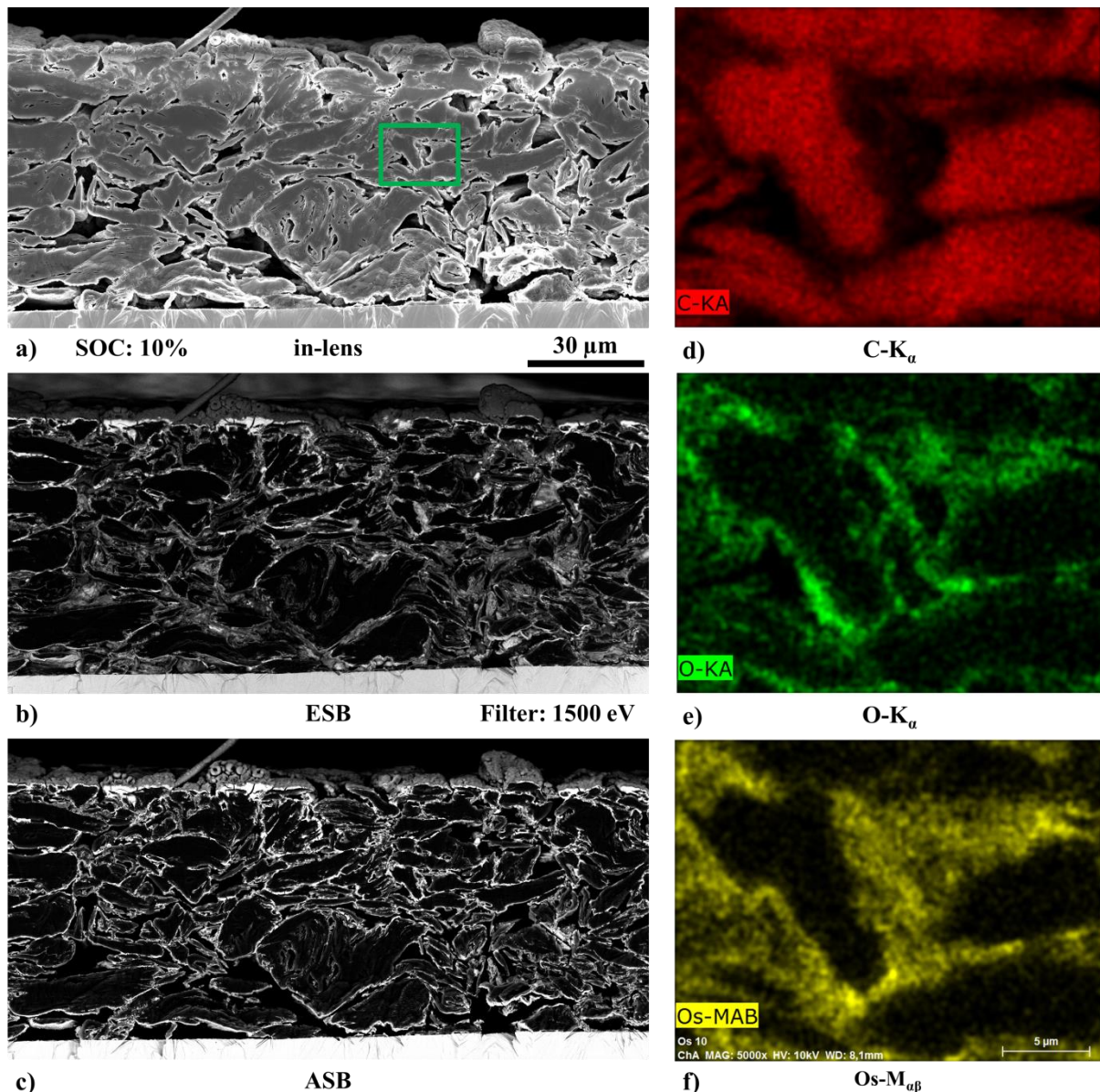
Nachdem gezeigt werden konnte, dass eine Bedampfung der Oberflächen mit  $\text{OsO}_4$  zur Sichtbarmachung der EASA verwendet werden kann, sollen nun die verschiedenen Materialien (CG, FG und AC) untereinander bei den SOC von 5 % und 10 % verglichen werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 61 dargestellt. Die Detektor-Einstellungen waren für alle Messungen gleich. Allerdings musste für die FG-Elektrode mit einem SOC von 5 % der Bildkontrast nachträglich erhöht werden, da die Rohaufnahme sehr dunkel war. Abbildung 61a) bis d) zeigt die zwei Graphitelektroden FG und CG. Beide Oberflächen erscheinen sehr ähnlich, abgesehen von der Tatsache, dass die FG Elektrode mit den kleineren Partikeln ( $d_{50} = 9 \mu\text{m}$ ) einen schwächeren Kontrast aufweist als die CG Elektrode mit den größeren Partikeln ( $d_{50} = 18 \mu\text{m}$ ) (vergl. Tabelle 2). Dies resultiert daher, dass die feinen Partikel eine größere Oberfläche pro Aktivmaterial besitzen, als die Probe



**Abbildung 61:** REM ESB Aufnahmen (10 kV, ESB Filter: 1500 V) der CG, FG und AC Elektroden (50 µm dick) mit (a, c, e) einem SOC von 5 % und (b, d, f) einem SOC von 10 %. Anmerkung: Die Bildhelligkeit in Abbildung a) wurde um 30 % erhöht, um einen vergleichbaren Bildkontrast erreichen zu können.

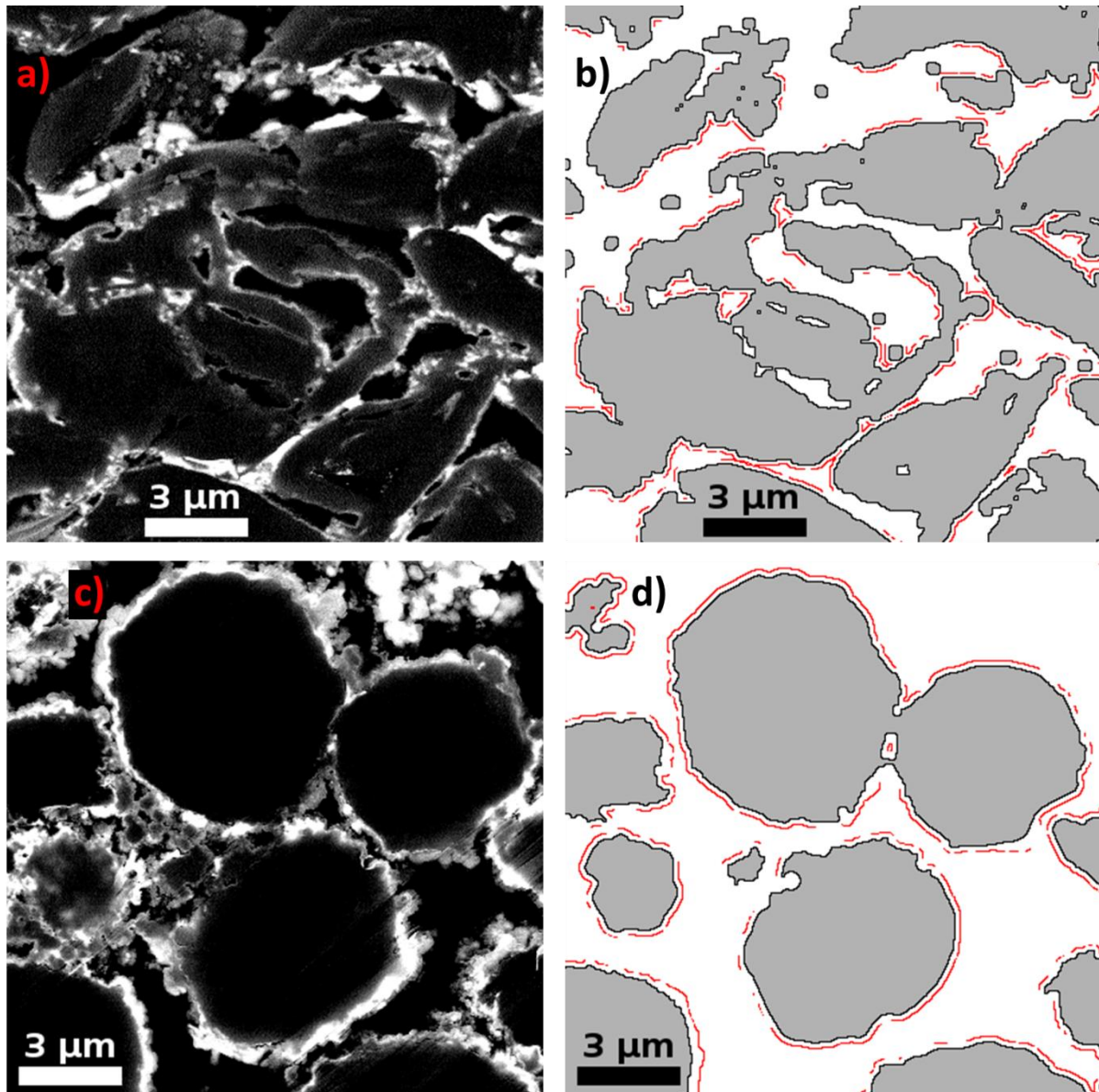
mit dem groben Graphit. Dementsprechend muss mehr Lithium in die Elektrode eingelagert werden, um eine dickere Reaktionsschicht zu erhalten und damit einen besseren Bildkontrast. Aus diesem Grund wird für eine Analyse die SOC von 10 % bevorzugt.

Die Verteilung der Reaktionsschicht erscheint auf der Oberfläche des amorphen Kohlenstoffes viel homogener als auf den Graphitpartikeln (Abbildung 61e und f). Dies entspricht gut den viel kleineren und zufällig orientierten graphitischen Domänen im amorphen Kohlenstoff. Jedoch zeigen auch einige Teile der Oberfläche des amorphen Kohlenstoffes eine geringere Dicke bis keine Osmiumreaktionsprodukte. Dies zeigt, dass auch bei amorphen Kohlenstoffen nicht die gesamte Oberfläche elektrochemisch aktiv ist und für die Lithium (De-) Interkalation nur zum Teil zur Verfügung steht.



**Abbildung 62:** REM Aufnahmen (10 kV) eines Querschnitts mit einem SOC von 10 %. a) in-lens Aufnahme. b) ESB Aufnahme (Filter: 1500 V) c) ASB Aufnahme. Unten ist die Kupfer-Stromableiterfolie zu erkennen. d)-f) EDX Analyse aus dem markierten Bereich in a).

Um herauszufinden, ob die gewählte Bedampfungsdauer von 18 h für eine Reaktion der gesamten Elektrode mit  $\text{OsO}_4$  ausreicht, wurden ebenfalls Querschnitte mittels BIBSC hergestellt (Abbildung 62). In der ESB Aufnahme (Abbildung 62b) ist eine gleichmäßige Verteilung der helleren Bereiche um die einzelnen Partikel zu erkennen, was auf eine komplette Reaktion des  $\text{OsO}_4$  Dampfes mit der gesamten Elektrode hindeutet. Bei der ESB Aufnahme werden insbesondere auch Signale aus den Poren aufgenommen, was für eine Analyse der Reaktionsschicht um die geschnittenen Graphitpartikel herum hinderlich ist. In der ASB Aufnahme (Abbildung 62c) erscheinen die Poren jedoch deutlich dunkler, da die BSE von Graphitpartikeln blockiert werden (siehe auch Detailaufnahme im Anhang Abbildung 116 Seite 203). Dies ist für eine Auswertung der Querschnitte für die Bestimmung der EA-SA von Vorteil. Die EDX Analyse (Abbildung 62d-f) des grün umrahmten Bereiches aus Abbildung 62a) zeigt, dass innerhalb der Graphitpartikel kein Osmium detektiert wird. Insbesondere in der Sauerstoffverteilung kann man erkennen, dass die Reaktionsschicht um die Graphitpartikel lokalisiert ist.



**Abbildung 63:** Ausschnitt der Querschnitte. a) ASB Bild von feinem Graphit. b) ausgewertetes Bild von a. c) ASB Bild von amorphem Kohlenstoff. d) ausgewertetes Bild von c. EASA ist in Rot dargestellt. Die Bilder der kompletten Querschnitte sind im Anhang (S.204 - 206) zu finden.

Zur Berechnung der EASA werden Querschnittsproben durch BIBSC hergestellt und ASB Bilder aufgenommen. Der Kontrast und die Dicke der Reaktionsschicht für einen SOC von 5 % sind zu niedrig, daher werden nur die Proben mit einem SOC von 10 % zur Berechnung verwendet. Aufgrund des hohen Bildkontrastes in den ASB Bildern zwischen den Partikelquerschnitten (grau in Abbildung 63b und d) und der Reaktionsschicht der Proben, kann die Grenze der Teilchen leicht bestimmt werden. Diese Grenzen sind in Abbildung 63b) und d) als schwarze Linien zu erkennen. Um aus diesen Bildern die EASA berechnen zu können, wurde eine Dicke der Reaktionsprodukt-Schicht von 100 nm (rote Linie in Abbildung 63b) angesetzt, was 3 Pixeln im ASB-Bild (bei einer Bildauflösung von  $4096 \times 3072$  Pixel) entspricht. Dieser Wert, der leicht unterhalb des realen Wertes liegt, wurde gewählt, um eine Überschätzung der EASA durch Kanteneffekte und SEI-Kontraste, welche die ganzen Partikel abdecken und nicht nur die EASA, zu umgehen. Das Ergebnis dieser Bildauswertung ist in Abbildung 63b) und d) für einen kleinen Bildausschnitt von den Querschnittsproben zu sehen. Die Gesamten Querschnitte mit den in-lens, ASB und Ergebnisbildern ist im Anhang S.204 - 206 zu finden. Nun wurde das

Verhältnis von roten zu schwarzen Pixeln verwendet, um die EASA der einzelnen Elektroden zu berechnen. Das Ergebnis der Berechnungen ist in Tabelle 19 zusammengefasst.

**Tabelle 19: Ergebnis der EASA Analyse von Querschnittsproben**

Elektrode	Fläche des analysierten Querschnitts	EASA
CG	155 $\mu\text{m}$ $\times$ 59 $\mu\text{m}$	37 %
FG	227 $\mu\text{m}$ $\times$ 27 $\mu\text{m}$	35 %
AC	227 $\mu\text{m}$ $\times$ 55 $\mu\text{m}$	72 %

Die Querschnitte konnten zusätzlich noch zur Berechnung der Porosität  $\phi$  der Proben verwendet werden. Die osmiumhaltige Schicht wächst während der Bedampfung auf der Partikeloberfläche auf. Deswegen wird die EASA zu der Fläche der Poren hinzugezählt. Folglich sind die hell erscheinenden Bereiche in den ASB Aufnahmen daher Bruchteile der ursprünglichen Porosität. Die Porosität lässt sich dann mit der Körnfläche (graue Fläche plus schwarzer Linie in Abbildung 63b) wie folgt berechnen:

$$\phi = 1 - \frac{\sum \text{aller Körnerflächen}}{\text{Querschnittsfläche}} \quad \text{Gl. (11)}$$

Die nach Gl. (11) berechneten Porositäten sind in Tabelle 20 den Werten aus Tabelle 18 gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Werte gut übereinstimmen.

**Tabelle 20: Gegenüberstellung der berechneten Porositäten.**

Probenbezeichnung	Porosität aus Gl. (11)	Porosität aus Tabelle 18
CG-50	34 %	36,4 %
FG-50	54 %	52,3 %
AC-50	46 %	38,0 %

Somit lässt sich folgendes Resultat aus der  $\text{OsO}_4$  Behandlung von nicht komplett entladenen Graphit-elektroden festhalten:

- (1) Reaktion von  $\text{OsO}_4$  mit Restladung führt zu einer Reaktionsschicht auf der Graphitoberfläche.
- (2) Reaktionsschicht kann zur Bestimmung der EASA verwendet werden.
- (3) 10 % Restladung ergibt eine optimale Schichtdicke
- (4) Querschnittsproben mittels BIBSC und ASB Aufnahmen eignen sich für die Analyse
- (5) Ergebnis EASA Kalkulation:
  - a.  $\approx 1/3$  EASA bei Graphit, obgleich grobe oder feine Partikel
  - b.  $\approx 3/4$  EASA bei amorphen Kohlenstoff

### 4.4 Untersuchung der SEI von zyklisierten Graphitelektroden

In Kapitel 2.1.3 wurde die Ursache der bereits im ersten Zyklus auf u.a. Graphit-Anoden gebildeten 'solid electrolyte interphase' (SEI) und der damit verknüpften Kapazitätsverlust von Li-Ionen-Akkumulatoren ausführlich beschrieben. Nicht nur wegen des irreversiblen Ladungsverlustes, sondern auch gerade wegen des positiven Effekts der Passivierung des Graphites gegenüber dem Elektrolyten, wird der ca. 10-15 nm dicken SEI-Schicht eine große Bedeutung zugeschrieben. Aus diesen Gründen ist man sehr daran interessiert, umfassende Informationen über ihr Aussehen, Wachstum und ihre chemische Zusammensetzung zu erhalten. Informationen über chemische Zusammensetzung der SEI wird aufgrund der SEKUNDÄRIONENMASSENSPEKTROMETRIEOberflächensensitivität durch XPS gewonnen. Um eine Vorstellung über das Aussehen der SEI zu bekommen, ist eine bildgebende Methode, wie die Rasterelektronenmikroskopie nützlich. Die SEI kann jedoch nicht einfach ohne weiteres mit dem REM abgebildet werden, da die aus den leichten Elementen aufgebaute SEI einerseits sehr schwachen Materialkontrast gegenüber dem Graphit zeigt und zum anderen der Elektronenbeschuss zu methodeninduzierten Veränderungen führt. Das Resultat ist, dass sich die SEI auflöst, bzw. durch den Energieeintrag regelrecht verdampfen zu scheint (s. Kapitel 4.1, Abbildung 25, Seite 62). Eine mögliche Abhilfe kann die Behandlung mit OsO<sub>4</sub>-Dampf sein. In [16] wurde eine erste erfolgreiche OsO<sub>4</sub>-Behandlung von Graphitelektroden gezeigt, die im Ergebnis zu Kontrastverbesserung sowie zu einer Stabilisierung der SEI unter Messbedingungen führte. Allerdings lag hier der Fokus auf der Charakterisierung von Lithium-Dendritenbildung und Lithium-Abscheidungen. Systematische Untersuchungen zur OsO<sub>4</sub> –Kontrastierung der SEI auf Graphitelektroden wurden nicht durchgeführt. Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich daher mit dem systematischen Studium der Möglichkeiten zur Kontrastierung unterschiedlich zyklisierter Graphitelektroden.

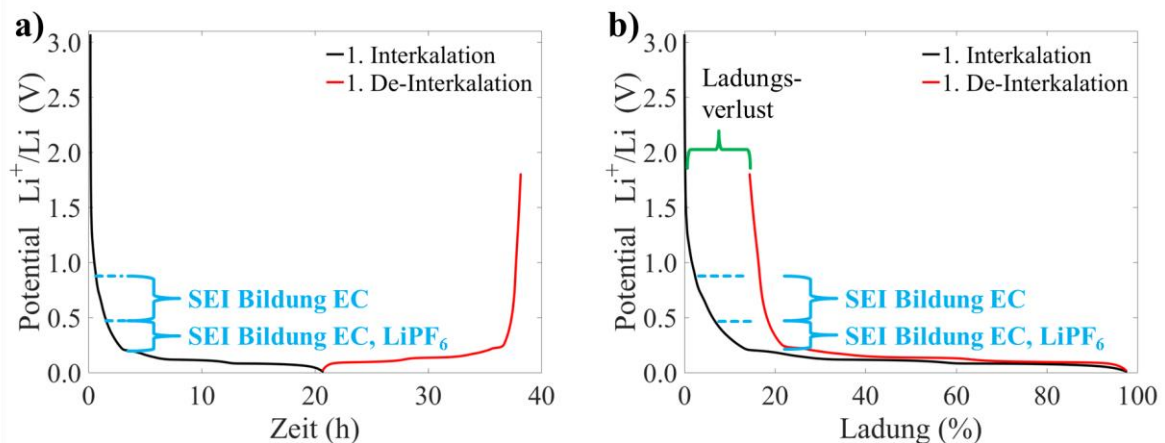
Für die Untersuchung der SEI auf den Graphitelektroden wurden ausschließlich völlig entladene Elektroden verwendet, da sich bei vorhandener Rest-Lithium-Ladung im Graphit durch die Behandlung mit OsO<sub>4</sub> eine dickere Li-Os-Oxid-Schicht auf dem Graphit bilden kann. Dieses Phänomen wurde bereits genutzt, um die EASA zu bestimmen (siehe Kapitel 4.3). Die komplette Entladung der Graphitelektroden wurde erreicht, indem das Potenzial der Halbzellen auf 1,8 V hoch gefahren wurde. Anschließend wurde die Zelle bei dieser Spannung eine Stunde gehalten, bzw. bis der Strom kleiner als 0,01 mA war.

Das primäre Ziel der Bedampfung mit OsO<sub>4</sub> ist eine erhöhte Stabilität der SEI unter dem REM-Elektronenstrahl sowie eine kontrastreichere Abbildung durch die Anbindung von Os-Komponenten an eventuell vorhandene C=C-Doppelbindungen und Lithium innerhalb der SEI. Die reine SEI zeigt nämlich nur einen schwachen Kontrast, trotz nachträglicher Bildbearbeitung (siehe Kapitel 4.1 Abschnitt „REM“). Die reine SEI ist nach dem zweiten Scan bereits nicht mehr vorhanden. Es muss sogar davon ausgegangen werden, dass sie bereits während des ersten Scans zum Teil verschwindet. Nach der Kontrastierung sollte dann neben der SEI-Fixierung auch mittels XPS der Nachweis unterschiedlicher Os-Oxidationsstufen nach Reaktion mit der SEI gelingen und damit Rückschlüsse auf den Aufbau der SEI ermöglicht werden.

Für die Untersuchungen der SEI wurden Halbzellen konstruiert (s. Kapitel 3.2). Dafür wurde das Elektrodenmaterial mit feinem Graphit (FG) aus Tabelle 2 Seite 44 verwendet. Die Zyklierungsbedingungen für die Graphitelektroden sind in der Tabelle 5 (Kapitel 3.8, Seite 60) zusammengefasst. Grundsätzlich haben alle Elektroden eine Formierung durchlaufen. Anschließend wurden verschiedene Anzahlen von Zyklen mit der Stromstärke C/2 gefahren. Die Probenbezeichnung setzt sich von der Anzahl der Zyklen X und der Stromstärke Y in der Form #X<sub>Y</sub> zusammen. Es wurde stets eine Hälfte der

zyklisierte Elektrode mit  $\text{OsO}_4$  behandelt und die andere Hälfte der Elektrode, als Referenz genutzt. Es werden immer parallel die Ergebnisse für die Referenz und die Os-haltige Probe gezeigt. Im XPS und REM wurden die folgenden Graphitelektroden untersucht:

- #2<sub>20</sub>
- #20<sub>2</sub>
- #50<sub>2</sub>
- #100<sub>2</sub>



**Abbildung 64:** Erster vollständiger Ladezyklus einer elektrochemischen Zelle. a) Potential über die Zeit. b) Potenzial über Li-Ionen-Ladung im Graphit. Nach dem ersten Zyklus ist deutlich der Ladungsverlust zu erkennen.

In Abbildung 64 ist der erste vollständige Ladungszyklus des Formierungsschritts mit C/20 abgebildet. Der erste Interkalationsprozess dauert etwas mehr als die eingestellten 20 h (Abbildung 64a). Die SEI Bildung ist deutlich anhand des Kurvenverlaufs zwischen 0,8 und 0,4 V ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) zu erkennen. Denn die Interkalationskurve zeigt für diesen Potentialbereich einen etwas flacheren Kurvenverlauf, als es normalerweise üblich ist (vergl. De-Interkalations-Kurve in diesem Bereich). Die erste Entladung des Graphits benötigt auch nicht mehr die für C/20 eingestellten 20 h, da deutlich weniger Ladung/Li-Ionen aus dem Akkumulator/Graphit entnommen werden können, als zuvor hineingesteckt wurde. Somit ist nach dem ersten vollständigen Zyklus ein Ladeverlust von 15 % zu verzeichnen (Abbildung 64b). Dieser Verlust ist auf die SEI Bildung zurück zu führen. Im Vergleich dazu ist der Ladeverlust im 2. Zyklus mit C/20 unter 2 % (vergl. Abbildung 107 Seite 196).

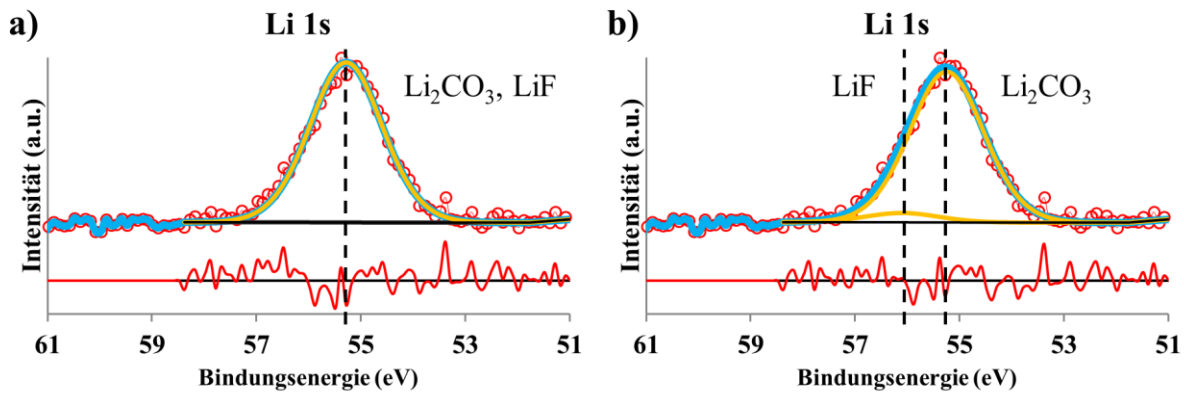
#### 4.4.1 XPS Charakterisierung

Durch die Referenzmessungen in Kapitel 4.2 konnten die folgenden Os-Bindungsenergien für die angegebenen Oxidationsstufen gemessen werden:

**Tabelle 21:** Osmium Bindungsenergien aus den Referenzmessungen.

Oxidationsstufe	0	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8
Bindungsenergie ( $\pm 0,2$ eV)	50,3	51,8	52,8	53,6	54,4	55,8	57,1	58,3

Bevor es zu der Darstellung und Interpretation der eigentlichen XPS Ergebnisse der SEI Untersuchungen kommt, werden zuvor einige einzelne Spektren von Messungen der SEI und deren Entfaltungsmöglichkeiten diskutiert. Dabei sind zwangsläufig die anderen Spektren der Messung von Bedeutung, die jedoch aus Übersichtsgründen nicht explizit an dieser Stelle gezeigt werden. Zum Teil werden im Text Angaben über die Konzentrationen von den Signalen aufgeführt, sofern diese zur Interpretation

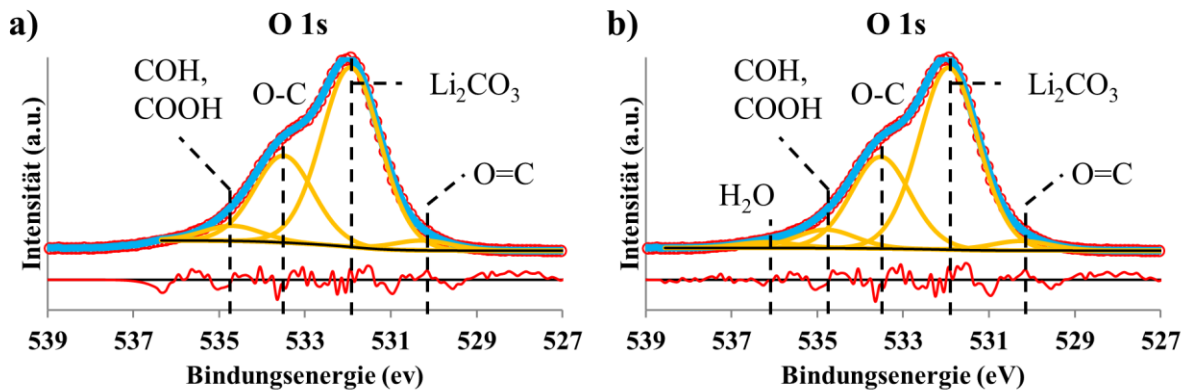


**Abbildung 65:** Mögliche Entfaltungsversionen des Li 1s PEPs für die unbehandelte SEI. In diesem Fall für #2<sub>20</sub>. Das Residuum unterhalb der Grafen ist um den Faktor 2 vergrößert dargestellt. a) mit nur einem Lithium Signal. b) mit zwei Lithium Signalen.

und Argumentation essenziell sind. Die Spektren und Ergebnistabellen mit den Konzentrationen befinden sich in Abbildungen/Tabellen weiter unten in diesem Kapitel, wo die gesamte Messung der Elektrode diskutiert und interpretiert wird. Das Residuum ist für diese Diskussion besonders Wichtig. Aus diesem Grund wird nur hier das Residuum mitangegeben, um die Fitqualität zu demonstrieren.

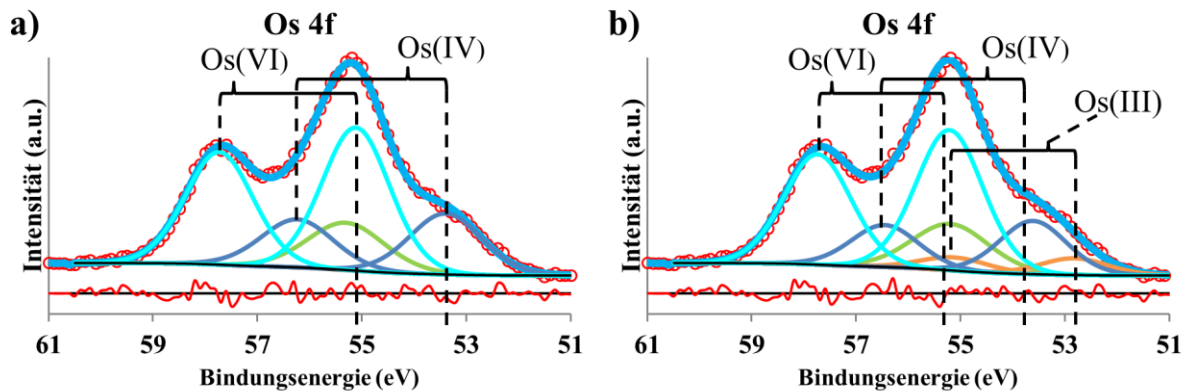
Bereits bei der unbehandelten SEI ist das Spektrum des Li 1s PEPs nicht eindeutig zu entfalten (Abbildung 65). Das Li Spektrum in Abbildung 65 ist von der Probe #2<sub>20</sub> und es entspricht einer Konzentration von 19,2 At.%. Dieses Spektrum lässt sich bereits mit nur einem Signal sehr gut anpassen (Abbildung 65a). Bei dieser Entfaltung ist das Abbe-Kriterium 0,90, also sehr nahe bei der angestrebten Zahl 1 und somit ausreichend gut (Abbe Kriterium s. Kapitel 2.4.1, Abschnitt „Abbe“). Diese Bindungsenergie von 55,3 eV dieses Signals wird Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (55,5 eV) zugeordnet. Aus dem F 1s-Spektrum der Probe geht jedoch hervor, dass eine geringe Konzentration (1,4 At.%) von LiF vorhanden ist. Denn das Signal von LiF lässt sich im F 1s Spektrum eindeutig von den anderen Signalen trennen und es gibt auch keine Überlagerung von anderen Bindungen bei der Bindungsenergie von 685 eV. Aus diesem Grund wurde für die zweite Entfaltung ein weites Li-Signal bei der Bindungsenergie von LiF (56,0 eV) eingefügt und die Signalintensität so angepasst, dass diese mit der Konzentration von dem Fluor-Signal übereinstimmt. Das Resultat ist in Abbildung 65b) zu sehen. Das Li-Signal von LiF ist sehr schwach. Im Vergleich mit dem Residuum geht dieses Signal darin verloren, d.h. das Signal geht im Rauschen unter. Das Signal von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> liegt nun bei der Bindungsenergie von 55,2 eV. Im Vergleich zur vorherigen Entfaltung hat sich das Abbé-Kriterium von 0,90 auf 0,95 zwar verbessert, aber der Wert für den normalisierten  $\chi^2$ -Test wurde schlechter. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass der Signalebereich überbestimmt ist. Da die Signale von LiF und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> laut Literatur lediglich 0,5 eV auseinander liegen, ist bei so einer geringen Konzentration ein Trennen der Signale nicht möglich. Des Weiteren wird bei der mit OsO<sub>4</sub> bedampften Probe erst recht keine Trennung mehr möglich sein, da die Intensität von Osmium um ein vielfaches stärker ist. Aus diesen Gründen wird nur ein Li-Signal für LiF und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verwendet und der LiF-Anteil wird aus dem Fluor-Signal bestimmt. Das Gleiche gilt für geringe Konzentrationen von LiPOF oder LiPF<sub>x</sub>, die oft gefunden werden, aber stets unter einem Atomprozent liegen.





**Abbildung 66:** Mögliche Entfaltungsversionen des O 1s Signals für die reine SEI ab 20 Zyklen mit C/2. Im Speziellen ist hier das O 1s Signal von #50<sub>2</sub> gezeigt. Das Residuum unterhalb der Grafen ist um den Faktor 10 vergrößert dargestellt. a) mit vier Signalen und dem Entfaltungsbereich von 527 - 536,5 eV. b) mit fünf Signalen und dem Entfaltungsbereich von 527 - 538,5 eV.

Als nächstes wird der Signalbereich O 1s von der unbehandelten SEI genauer betrachtet. Diskutiert wird am Beispiel des O 1s Spektrums der Probe #50<sub>2</sub> (Abbildung 66). Es wird aber bereits bei der Probe #20<sub>2</sub> ein leichter Auslauf des O 1s Spektrums zu höheren Bindungsenergien beobachtet. Das Problem hierbei ist, dass bei Bindungsenergien höher als die C-O Bindung bei 533,5 eV keine verlässliche Zuordnung mehr vorgenommen werden kann. Es tritt jedoch stets ein Signal bei 534,7 eV bei den unbehandelten SEI Proben auf. In der Literatur wird dieser Bindungsenergie Sauerstoff in Alkoholgruppen (C-OH) zugeordnet [226]. Unterstützt wird diese Zuordnung mit Hilfe von Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie. An anderer Stelle wird auch ein O 1s  $\pi^*$ -Übergang von Carbonsäuren (COOH) bei der Bindungsenergie von 534,5 eV erwähnt [227]. In der Dissertation von Winkler, in der auch die SEI mit XPS charakterisiert wurde, ist das Signal bei 534,7 eV einem C-O (Polymer) zugeordnet [13], die nicht näher beschrieben werden. Diese Bindungen könnten in der SEI durch die Zersetzung des EC vorhanden sein, deswegen ist ein Signal bei der Bindungsenergie 534,7 eV berücksichtigt worden. Bei noch höhere Bindungsenergien ist eigentlich nur noch Wasser möglich [226]. Wasser sollte aber bei dem Vakuum von  $10^{-8}$  mbar im Spektrometer restlos verdampfen. Aus diesem Grund wird auch in [226] von chemisch adsorbiertem Wasser gesprochen. Dies ist allerdings höchst unwahrscheinlich gerade in Bezug auf die SEI. Dennoch werden für die Entfaltung des O 1s nun zwei Ansätze verfolgt. Für den ersten Ansatz wurde der gleiche Energiebereich zur Entfaltung angenommen, wie bei der formierten Probe (#20<sub>2</sub>) (Abbildung 66a). In diesem Fall sind die bisherigen vier Sauerstoff-Komponenten ausreichend. Bei dieser Anpassung ist ein stärkerer Anstieg des Untergrunds zu verzeichnen, als dies bei den Messungen zuvor der Fall ist. Es ist auch zu erkennen, dass das Signal noch zu höheren Bindungsenergien kleiner wird. Dies ist ein Hinweis dafür, dass der Energiebereich, über den gefittet wird, vergrößert werden muss. Wird nun der Energiebereich bis zu 538,5 eV für den zweiten Ansatz erweitert, ist aber eine Entfaltung mit nur vier Sauerstoff-Komponenten nicht mehr möglich (Abbildung 66b). Die Komponente bei 535,8 eV liegt im Energiebereich wie es für adsorbiertes Wasser gefunden wird. Die Ursache hierfür kann nicht eindeutig geklärt werden. Denn das Vorkommen von Wasser ist sehr unwahrscheinlich, insbesondere in Verbindung mit dem Elektrolyten LP30 müsste vorhandenes Wasser sofort mit LiPF<sub>6</sub> abreagieren ( $\text{H}_2\text{O} + \text{LiPF}_6 \rightarrow 2 \text{HF} + \text{LiF} + \text{POF}_3$  [214]). Nach dem Ausbau der Elektroden wurden diese ausschließlich in der Glovebox und unter Schutzgas gehalten, um Reaktionen mit Wasser/Sauerstoff aus der Luft zu vermeiden. Das Signal von H<sub>2</sub>O ist auch sehr schwach und liegt im Bereich von wenigen zehnteln Atomprozent. Eine



**Abbildung 67:** Mögliche Entfaltungsversionen des Os 4f Signals bei der behandelten SEI. Hier ist der Signalbereich von #50<sub>2</sub> gezeigt. Das Residuum unterhalb der Graphen ist um den Faktor 2 vergrößert dargestellt. Der Entfaltungsbereich ist für beide Variationen von 51 – 60,5 eV. a) mit zwei Dubletts. b) mit drei Dubletts.

weitere Erklärung für ein Signal bei ca. 536 eV ist ein Auger-Signal (KLL) von Natrium [150]. Im Übersichtsspektrum ist aber kein Na 1s PEP bei 1070 eV erkennbar. Eine leichte Na-Kontamination kann jedoch im Übersichtsspektrum nicht erkennbar sein. Sollte dies eine Na-Kontamination sein, ist es allerdings sehr unwahrscheinlich, dass diese bei allen mehrfachzyklierten Elektroden auftritt (#20<sub>2</sub>, #50<sub>2</sub> und #100<sub>2</sub>) aber nicht bei der rein formierten Probe #2<sub>20</sub>. Im Vergleich zu der ersten Variante verläuft der Untergrund nun wieder so flach wie bei den Messungen zuvor. Das hat auch zur Folge, dass die Konzentrationen der vorherigen Signale um wenige Atomprozent ansteigen. Für die Komponente C-O stimmt die höhere Konzentration besser mit der gemessenen C-O Konzentration aus dem C 1s Signal überein. Aus diesem Grund wird der Signalbereich des O 1s nach der zweiten Variante mit dem erweiterten Energiebereich und dem fünften Signal entfaltet.

Ebenfalls näher betrachtet wird der Energiebereich von Li 1s/Os 4f für OsO<sub>4</sub> behandelte SEI-Oberflächen (Abbildung 67). In Abbildung 67a wurde der Bereich mit zwei Osmium-Dubletts gefittet. Anhand des Residuums ist zu erkennen, dass dies sehr gut mit der gemessenen Intensität übereinstimmt. Die Osmium-Signale sind bei den Bindungsenergien 55,1 eV und 53,3 eV. Diese Signale lassen sich nicht eindeutig auf die bekannten Osmium-Oxidationsstufen +3, +4 oder +6 aus den Referenzmessungen zuordnen (s. Tabelle 21). Müsste dennoch eine Zuordnung erfolgen, so wäre eine Zuordnung von 55,1 eV zu Os (VI) mit einem Abstand von -0,5 eV und 53,3 eV zu Os (IV) mit einem Abstand von 0,3 eV. Die Zuordnung von Os (IV) ist zwar im Rahmen der Messungenauigkeit vereinbar, jedoch ist der Peak-zu-Peak-Abstand von Os 4f<sub>7/2</sub> zu Os 4f<sub>5/2</sub> um 0,5 eV größer, als bei den Referenzmessungen.

Für einen Ansatz mit drei Komponenten mit der Vorgabe bei den Bindungsenergien für die bekannten Osmium-Oxidationsstufen, wird eine auf das Residuum und Abbé-Kriterium bezogene gleichwertige Lösung gefunden (Abbildung 67b). In diesem Fall sind die Peak-zu-Peak-Abstände aller Signale untereinander besser vergleichbar, als auch zu den Referenzmessungen. Die Konzentration von Os (VI) hat sich im Vergleich zur ersten Entfaltung nicht verändert. Lediglich die Konzentration der Komponente Os (IV) wird in zwei Komponenten aufgeteilt. Außerdem ist die Intensität des Li-Signals (grüne Linie: LiF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) leicht gesunken. Dies resultiert in einer ca. 5 At.% geringeren Konzentration. Diese passt nun deutlich besser zu den gemessenen C 1s und O 1s Konzentrationen. Aus diesen genannten Gründen muss das Multiplett mit drei Dubletts entfaltet werden, die jedoch fest bei den

bekanntes Bindungsenergien platziert wurden. Lediglich die Intensität konnte während der Kalkulation von dem Programm Avantage angepasst werden.

### **Probe #2<sub>20</sub>**

Nachdem nun im Vorfeld die Problematik der Signalentfaltung behandelt und sich für eine Variante festgelegt wurde, werden nun die Ergebnisse der unterschiedlich oft zyklisierten Elektroden dargestellt und diskutiert. Die XPS-Spektren der SEI im Bereich der C 1s, Os 4f, Li 1s, O 1s, P 2p und F 1s PEPs sind in Abbildung 68 auf der rechten Seite und Bindungsenergie, Zuordnungen und Konzentrationen in Tabelle 22. Aus den Messergebnissen der SEI lässt sich entnehmen, dass die SEI, die sich nach den zwei Formierungszyklen gebildet hat, fast 20 At.% Lithium enthält. Das Lithium befindet sich hauptsächlich in der Verbindung von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. LiF wird lediglich zu einem geringen Anteil von 1,4 At.% im F 1s gefunden. Somit ergibt sich der Anteil von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu 53 At.% und LiF von 2,8 At.%. Der gefundene Anteil ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur [12,228]. Die Konzentration von LiF ist nach der Formierung noch recht gering, wenn man bedenkt, dass in der Literatur angegeben wird, dass sich Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch den Kontakt mit HF in LiF umwandeln kann [12]. Die größte Konzentration von LiF wird jedoch in der Nähe der Graphitoberfläche vermutet [12,94,100].

**Tabelle 22: XPS-Ergebnisse für die SEI der Probe #2<sub>20</sub> vor und nach der Kontrastierung mit OsO<sub>4</sub>.**

PEP	Zuordnung	SEI #2 <sub>20</sub>		SEI #2 <sub>20</sub> + OsO <sub>4</sub>	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
Os 4f/ Li 1s	Os (III)			52,8	0,1
	Os (IV)			53,8	0,2
	Os (VI)			55,3	0,5
	LiF, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55,3	19,5	54,9	20,2
P 2p	POF	134,0	0,2	134,2	0,1
	LiPO <sub>3</sub>	136,6	0,7	136,9	0,7
C 1s	C-C (sp <sup>2</sup> )	284,4	2,5	284,4	0,7
	C-C (sp <sup>3</sup> )	285,0	4,8	285,0	8,0
	C-O	286,4	10,9	286,4	5,1
	C=O, -O-C-O- [182]	287,1	2,3	287,0	2,7
	O-C=O	288,4	2,8	288,8	4,2
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	290,0	9,7	290,0	9,3
	CF <sub>2</sub> , π-π*	291,5	0,8		
O 1s	C=O	530,3	2,0	530,2	0,6
	POF, LiPO <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , OsO <sub>x</sub>	531,9	26,4	532,1	36,2
	LiPO <sub>3</sub> , C-O	533,5	11,2	533,8	5,7
	COOH	534,8	0,8	535,0	0,5
F 1s	LiF	684,8	1,4	685,1	1,1
	LiPOF	686,8	3,8	687,3	3,8
	CF <sub>2</sub>	688,4	0,3	688,8	0,4

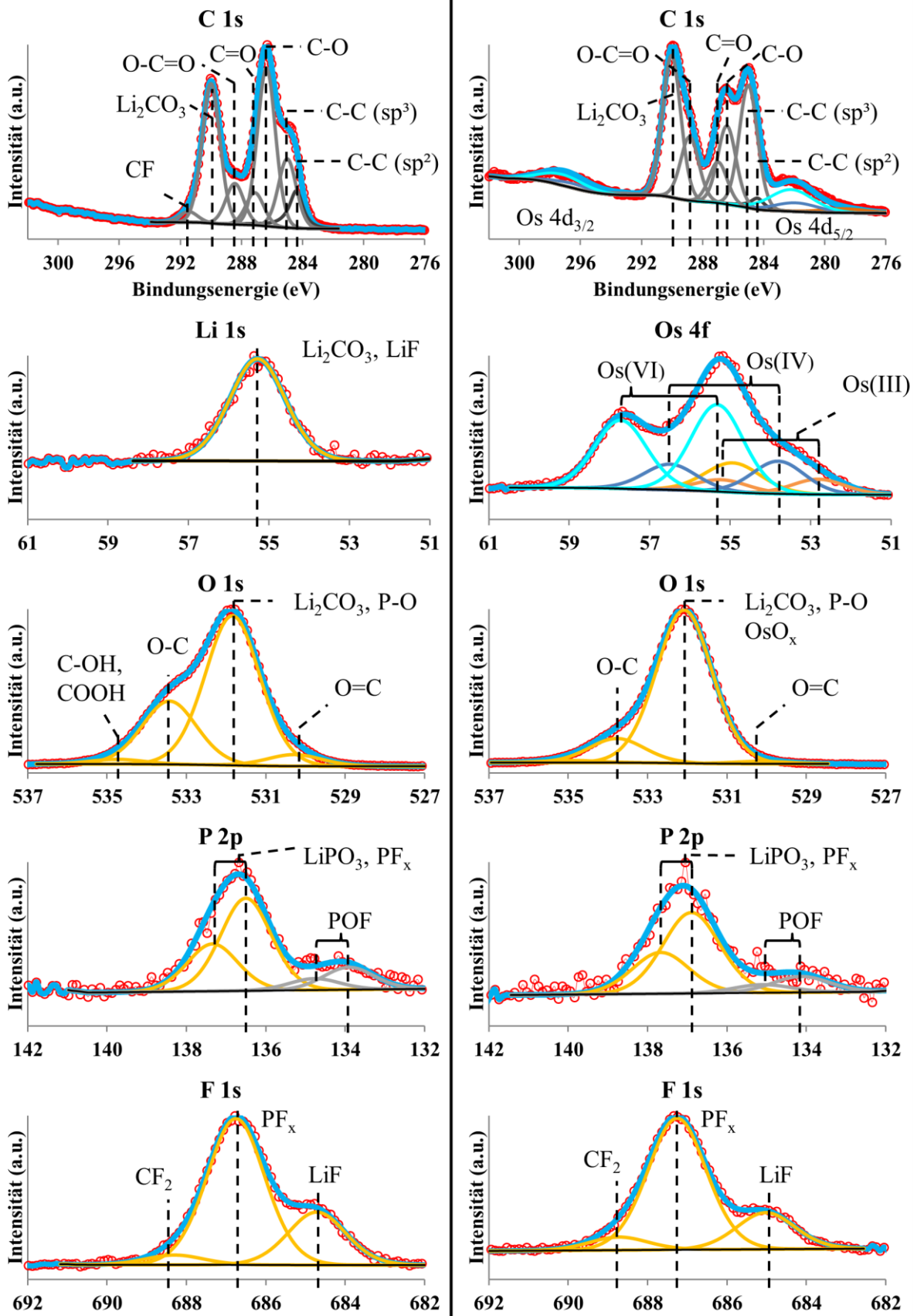


Abbildung 68: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, O 1s, Os 4f, P 2p und F 1s PEPs von der SEI der Probe #2<sub>20</sub>. Links: unbehandelte SEI. Rechts: mit OsO<sub>4</sub> kontrastierte SEI. Das C1s Spektrum wird vom Os 4d Dublett überlagert.

Es könnte also möglich sein, dass die SEI schon so dick ist, dass die Bereiche, die reich an LiF sind, so tief liegen, dass sie von XPS nicht mehr erfasst werden. Allerdings wird nach der Formierung noch ein kleines Graphit-Signal (C-C (sp<sup>2</sup>)) gemessen. Das bedeutet, dass die SEI noch nicht an allen Stellen auf dem Graphit eine Dicke von ca. 8 nm erreicht hat (XPS-Informationstiefe). Es kann aber trotzdem nicht ausgeschlossen werden, dass die SEI an manchen Stellen schon deutlich dicker als 10 nm ist und sich an diesen Stellen auch in tieferliegenden Schichten mehr LiF befindet.

Neben den beiden Hauptbestandteilen von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und LiF sind viele organische Komponenten vorhanden (C-C/C-H, C-O, C=O, O-C=O, COOH und COH). Insgesamt haben diese Verbindungen einen Anteil von fast 35 At.%. Wie diese untereinander Verknüpft sind und wie lang die vorhandenen Kohlenwasserstoffketten sind, kann allein durch XPS Messungen nicht bestimmt werden. Lediglich ein kleiner Teil von ≈5 At.% sind LiPOF<sub>x</sub> und LiPF<sub>x</sub> Bestandteile. Im C 1s Spektrum wird ca. 1 At.% CF<sub>2</sub> gefunden, das dem Binder PVDF zugeordnet wird. Der Anteil von CF<sub>2</sub> ist im F 1s Peak deutlich geringer. Demzufolge ist der Peak bei 291,5 eV nicht ausschließlich dem CF<sub>2</sub> des Binders zuzuschreiben, sondern es muss ein Teil von dem π-π\* Übergang von dem Graphit sein. Eigentlich hat das Signal von π-π\* eine deutlich breitere Halbwertsbreite, als die anderen Kohlenstoff-Signale. Aber durch das CF<sub>2</sub> Signal ist das Trennen dieser beiden Signale nicht mehr möglich.

Die mit OsO<sub>4</sub> behandelte SEI weist eine Konzentration von gerade einmal 0,8 At.% Osmium auf. Der Hauptanteil ist Os (VI) mit 0,5 At.%. Die Gesamtkonzentration von Sauerstoff ist von 40,6 At.% auf 43,0 At.% gestiegen. Das entspricht einem Anstieg von 2,4 At.%. Bezogen auf die Osmium-Konzentration ergibt dies ein Verhältnis von 1:3. Dies liegt im Rahmen der Messungenauigkeit. Die Hauptbestandteile der SEI, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und LiF, scheinen von dem OsO<sub>4</sub> nicht angegriffen worden zu sein. Die Konzentrationen sind für Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 57,5 At.% und LiF 2,2 At.% und weichen nur gering von der unbehandelten Probe ab. Diese Abweichung kann auch abhängig von dem Messbereich sein. Es wird auch weiterhin die gleiche Konzentration von LiPOF und LiPF<sub>x</sub> gefunden. Sowohl im Phosphor-Signal, als auch im Fluor-Signal. Bei der Referenzmessung von LiPF<sub>6</sub> ist das Phosphor-Signal bei 138 eV nach der Behandlung mit OsO<sub>4</sub> nicht mehr aufgetaucht. Dies kann hier ebenso wenig beobachtet werden, wie eine Reduktion der Fluor Konzentration, wie sie bei dem behandelten LP30 vorgefunden wird. Folglich müssen Phosphor und Fluor fest in der SEI gebunden vorliegen.

Eine deutliche Veränderung ist in den Konzentrationen von C-C, C-O, C=O und O-C=O Verbindungen zu verzeichnen. Die Gesamtkonzentration von Kohlenstoff ist bei beiden Messungen ungefähr gleich geblieben 20,6 At.%. Es hat lediglich eine Umverteilung der Bindungen stattgefunden. Im Falle von C-O hat sich die Konzentration um 5 At.% auf die Hälfte reduziert. Dies gilt sowohl für das Signal im C 1s, als auch im O 1s. Dafür hat sich die Konzentration von C-C um diesen Betrag erhöht. Wieso es allerdings durch die Behandlung mit OsO<sub>4</sub> zu einer Abnahme von C-O und zu einer Erhöhung von C-C kommt, ist unklar.

Für C=O wird keine eindeutige Veränderung beobachtet. Die Konzentration von C=O ist im C 1s gleich geblieben, während die Konzentration im O 1s auf unter 1 At.% gesunken ist. Dies scheint unvereinbar zu sein. Doch die Bindungsenergie einer C=O Bindung (Carbonylgruppe:  $\overset{R}{C} = O$ ) ist nicht von einer Bindungsenergie einer R-O-C-O-R Bindung zu unterscheiden [182]. Dies lässt vermuten, dass durch die Behandlung von OsO<sub>4</sub> eine Sauerstoffanbindung an C=O zu O-C-O stattfindet, was aber nicht sein kann. Denn OsO<sub>4</sub> wird oft dazu verwendet, um Ketone an komplexen Kohlenstoffmolekülen zu erzeugen [229]. Ketone enthalten eine Carbonylgruppe, deren Reste aber organisch sein müssen. Meist sind dies Kohlenstoffatome:  $\overset{C}{C} = O$ . Durch das Messen einer Reaktionsgeschwindigkeit

keit und das Aufstellen einer Ratengleichung konnten Singh et al. zeigen, dass  $\text{OsO}_4$  nicht mit Ketone direkt reagiert [230], sondern erst durch eine Übergangsreaktion mit einem  $\text{OH}^-$ -Molekül eine C=C Bindung gebildet wird, die schließlich mit  $\text{OsO}_4$  reagiert. Dies ist in wässrigen Lösungen möglich. Im Falle der in dieser Arbeit durchgeführten Bedampfung jedoch auszuschließen. Sollte ein Ketone an einem Benzolring vorhanden sein, spricht man von einem Phenolat. Hier wurde eine Reaktion von  $\text{OsO}_4$  mit dem Phenolat beobachtet [231], allerdings kann nur an den C-Atomen in ortho- und para-Stellung eine höhere Elektronendichte vorliegen. Folglich kann nur dort eine negative Partialladung lokalisiert werden. Daher kann auch nur an diesen Stellen eine elektrophile Substitution durch  $\text{OsO}_4$  erfolgen. Folglich bleibt auch hier das Ketone unberührt [231]. Anhand diesen Beobachtungen muss grundsätzlich eine  $\text{OsO}_4$  Reaktion mit einer alleinstehenden C=O Bindung ausgeschlossen werden. Es ist daher unklar, wieso ein abfallendes C=O Signal im O1s beobachtet wird.

Der Anstieg von Carboxylgruppen (O-C=O) durch die  $\text{OsO}_4$  Behandlung ist plausibel. Damit werden  $\text{OsO}_4$  Moleküle in die aus der SEI bestehenden Kohlenstoff-Ketten eingebaut und bilden dort Carboxylgruppen. Dies trägt zu einem Anstieg beim Sauerstoff-Signal der Bindungsenergie von 532,1 eV bei. Weiterhin fällt auf, dass im C 1s Spektrum kein  $\text{CF}_2$  Signal mehr vorhanden ist. Da immer noch ein Graphit-Signal gemessen wird, müsste der Binder ( $\text{CF}_2$ ) nach wie vor zu sehen sein. Da dieses Signal jedoch nur 0,2 At.% betragen würde, geht es im Signalrauschen unter.

**Probe #50<sub>2</sub>**

Für die mehrfach zyklisierten Graphitelektroden #20<sub>2</sub>, #50<sub>2</sub> und #100<sub>2</sub> zeigt sich im Vergleich zur nur formierten Graphitelektrode ein leicht verändertes XPS-Ergebnis. Da sich das Ergebnis der Graphitelektroden #20<sub>2</sub>, #50<sub>2</sub> und #100<sub>2</sub> aber untereinander nur leicht unterscheidet, wird das Ergebnis nur an der Probe #50<sub>2</sub> exemplarisch diskutiert. Die Ergebnisse aller Elektroden werden anschließend in Diagrammen für die reine SEI und der behandelten SEI gegenübergestellt. Die Bindungsenergie, Zuordnungen und Konzentrationen der SEI von der Probe #50<sub>2</sub> sind in Tabelle 23. Die dazugehörigen XPS-Spektren der SEI im Bereich der C 1s, Os 4f, Li 1s, O 1s, P 2p und F 1s PEPs sind in Abbildung 69 auf der rechten Seite. Die Elektroden, die mehrfach zyklisiert wurden, haben eine etwas geringere Li-Konzentration ( $\approx 16$  At.%). Das muss aber nicht grundsätzlich bedeuten, dass die gesamte SEI weniger Lithium enthält. Denn durch das mehrfache Zyklisieren wird die SEI dicker. Das LiF, welches in der SEI

**Tabelle 23: XPS-Ergebnisse für die SEI der Probe #50<sub>2</sub> vor und nach der OsO<sub>4</sub> Exposition.**

PEP	Zuordnung	SEI #50 <sub>2</sub>		SEI #50 <sub>2</sub> + OsO <sub>4</sub>	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
Os 4f/ Li 1s	Os (III)			52,8	0,1
	Os (IV)			53,6	0,2
	Os (VI)			55,2	0,5
	LiF, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55,5	13,1	55,2	20,3
	LiPF <sub>x</sub>	57,2	4,9		
P 2p	POF	134,1	0,1	134,4	0,1
	LiPO <sub>3</sub>	136,6	0,7	137,0	0,8
	LiPF <sub>6</sub>	138,3	0,2		
C 1s	C-C (sp <sup>2</sup> )	284,4	0,0		
	C-C	285,0	3,9	285,0	9,2
	C-O	286,6	10,3	286,5	7,0
	C=O	287,5	3,6	287,1	2,0
	O-C=O	288,7	4,6	288,8	3,6
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	290,2	8,2	290,1	9,2
	CF <sub>2</sub>	291,7	2,0		
	unbekannt	292,6	1,8		
O 1s	C=O	530,3	1,1	530,3	0,6
	POF, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , LiPO <sub>3</sub> , OsO <sub>x</sub>	532,0	19,9	532,2	33,0
	C-O, LiPO <sub>3</sub>	533,6	14,7	533,9	6,9
	C-OH, COOH	534,7	3,6	535,0	0,6
	H <sub>2</sub> O	535,8	1,4		
F 1s	LiF	684,8	0,8	685,1	1,4
	POF, LiPF <sub>x</sub>	686,8	3,8	687,3	4,4
	LiPF <sub>6</sub>	688,1	1,1		
	CF <sub>2</sub>	689,3	0,4	689,1	0,3

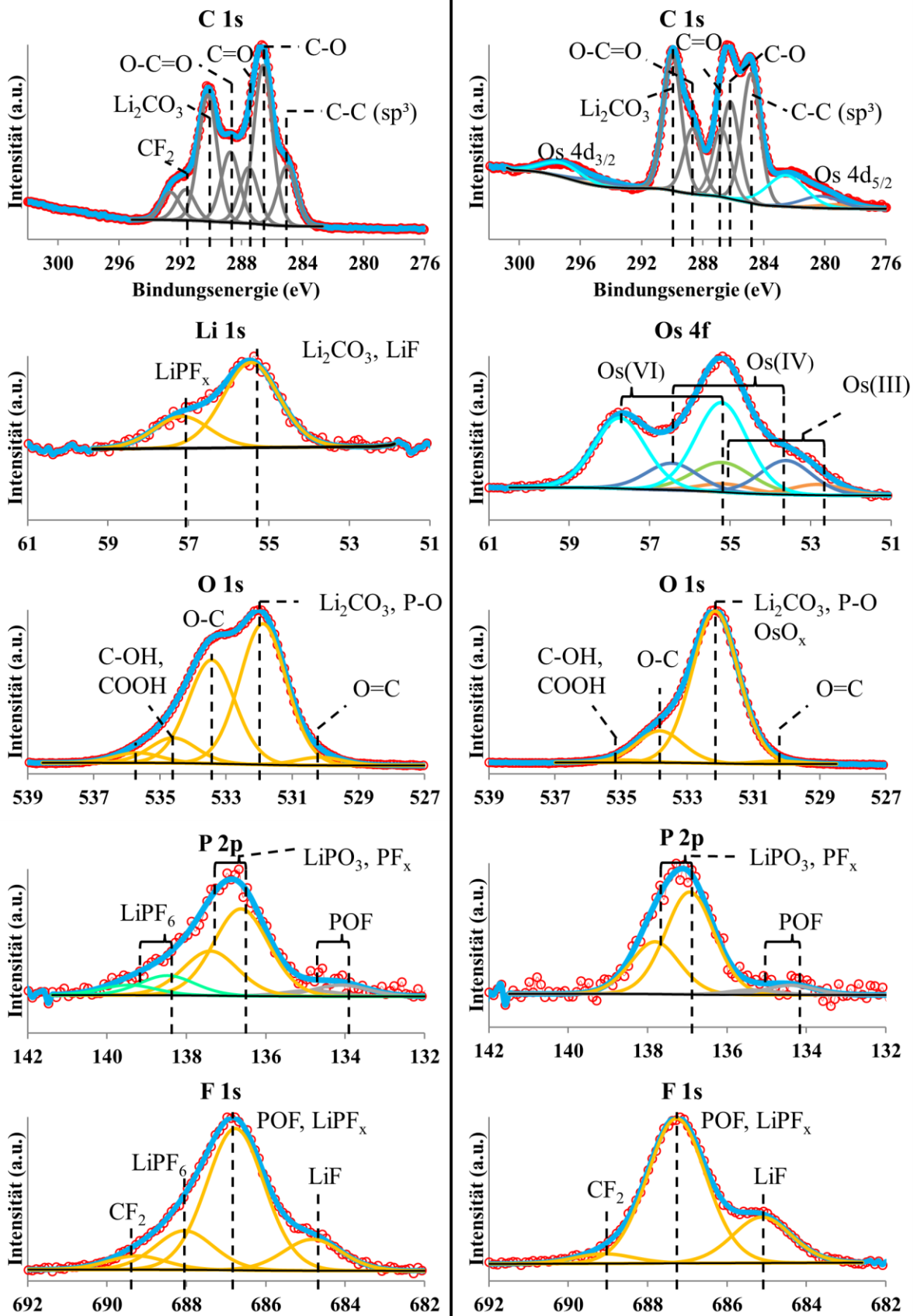


Abbildung 69: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, O 1s, Os 4f, P 2p und F 1s Photoelektronen-peaks der Probe #50<sub>2</sub>. Links: unbehandelte SEI. Rechts: mit  $\text{OsO}_4$  behandelte SEI.



mit steigender Zyklenzahl gebildet wird, befindet sich jedoch in Graphitnähe [102,232]. Der organische Anteil der SEI ist mehr der Elektrolytseite zugewandt [102,232]. Aufgrund der geringen Informationstiefe von XPS wird hauptsächlich der Bestandteil des organischen Teils der SEI gemessen und der Großteil des LiF ist womöglich nicht erfasst. Deswegen zeigt sich eine allgemein reduzierte Li-Konzentration. Der LiF-Anteil im F 1s Spektrum ist dem der formierten Probe identisch. Das bestätigt die Vermutung von Edström et al. [102], dass es auch LiF-Kristalle in den oberen Schichten der SEI gibt.

Eine neue Beobachtung ist die Messung eines Li-Signals bei 57,1 eV und P-Signals bei 138.3 eV. Diese Signale werden  $\text{LiPF}_x$ , also Elektrolytresten zugeordnet. Obwohl die Elektroden genauso wie die formierte Elektrode gewaschen wurden, sind solche Rückstände gemessen worden. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Oberfläche der SEI rauer, vielleicht sogar porös ist und sich der Elektrolyt davon schlechter entfernen lässt, bzw. in den Poren verbleibt. Die Existenz von Poren auf mehrfachzyklisierten Elektroden wird durch spätere REM Untersuchungen bestätigt (s. Kapitel 4.4.2 Abschnitt „Probe #50<sub>2</sub>“). Eine erhöhte Porosität der SEI zur Elektrolytseite hin, wird auch von An et al. diskutiert [12]. Diese äußere organische Schicht kann weiteren Reduktion unterzogen werden, so dass sich ihre Morphologie sogar während eines Zyklus ändern kann [12]. Die erhöhte Rauigkeit der Probe kann auch die Ursache dafür sein, dass ein leicht erhöhter Anteil von organischen Resten (C=O, O-C=O) gefunden wird, denn dann ist die Oberfläche im Vergleich zu einer glatten Probe größer. Da die oberen Schichten der SEI aus organischen Bestandteilen besteht, wird durch die Rauigkeit der organische Anteil verstärkt.

Im C 1s Spektrum wird im Vergleich zur formierten Probe kein Graphit-Signal mehr gemessen. Jedoch wird eine erhöhte Konzentration von  $\text{CF}_2$  vorgefunden. Sogar oberhalb der Bindungsenergie von  $\text{CF}_2$  (291,7 eV) wird noch ein weiteres Signal bei 292,6 eV gemessen. Laut Lock et al. wird ein Signal bei 293,6 eV  $\text{CF}_3$  zugeordnet [182], was im Vergleich zu dem hier gemessenen Signal nochmals 1,0 eV höher liegt. Da keine Abnahme des  $\text{CF}_2$  Signals zu verzeichnen ist, kann ein Aufbrechen der Binderketten und damit eine Zersetzung von  $\text{CF}_2$  zu  $\text{CF}_3$  ausgeschlossen werden. Folglich müsste sich durch eine fortschreitende Elektrolytzersetzung  $\text{CF}_3$  gebildet haben. Es ist aber nicht nachvollziehbar, dass bei einer erhöhten Zyklenzahl  $\text{CF}_3$  gebildet wird. Dies wird in gängiger Literatur auch nicht in Erwägung gezogen [12,102,103]. Ein weiterer Hinweis, dass dieses Signal nicht von  $\text{CF}_3$  stammt, gibt das F-Signal. Denn es wird hier kein Anstieg der Konzentration des Fluorsignals bei 688,1 eV beobachtet. Folglich kann eine Zuordnung zu  $\text{CF}_3$  durch die vorherige Diskussion nicht vollzogen werden. Bei dieser Bindungsenergie ist auch das Signal des  $\pi\pi^*$ -Übergangs von Graphit zu erwarten. Aber es wird zum einen keine Graphit Komponente bei 284,4 eV gesehen und zum anderen müsste das  $\pi\pi^*$ -Übergangssignal eine deutlich breitere FWHM haben, als die übrigen Kohlenstoff-Signale. Dies ist aber ebenfalls nicht der Fall. Folglich bleibt das Signal ohne eine konkrete Zuordnung.

Das O 1s Spektrum wird ebenfalls eine weitere Komponente bei einer vergleichsweise sehr hohen Bindungsenergie von 535,8 eV gemessen. Bereits im einleitenden Teil dieses Kapitels (S. 127) wurde im Detail diskutiert, wieso dieses Signal mit berücksichtigt wird. Der Hauptgrund hierfür war eine deutlich besserer Verlauf des Untergrunds, sodass die gemessene Konzentrationen von C-O im O 1s und C 1s besser übereinstimmen. Bei dieser Bindungsenergie wird von chemisch adsorbiertem Wasser gesprochen [226]. In der Realität sollte jedoch kein Wasser in der SEI oder auf deren Oberfläche vorhanden sein. Denn vorhandenes Wasser zersetzt sich Verbindung mit dem Elektrolyten sofort. Außerdem wurde die Elektrode stets unter Schutzgas bewegt, sodass eine Kontamination mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeschlossen werden kann.

Nach der Behandlung mit  $\text{OsO}_4$  zeigt sich im Wesentlichen das gleiche Ergebnis, wie bei der formierten Probe. Die Anzahl der Signale in den PEPs P 2p, C 1s und F 1s haben sich wieder reduziert. Das bedeutet, dass kein  $\text{LiPF}_6$  und keine  $\text{CF}_2$ -Komponente mehr gefunden wird. Auch im O 1s PEP ist die Komponente mit der hohen Bindungsenergie bei 536 eV nicht mehr vorhanden. Die Konzentration der organischen Verbindungen (C-O, C=O, O-C=O) haben sich diesmal alle verringert und es gibt keinen Anstieg der Carboxylgruppen zu verzeichnen. Die Konzentration des O 1s Signals bei 532,2 eV ist aber wieder um das 1,6-fache auf 33 At.% angestiegen. Dies liegt unter anderem daran, dass der Anteil von Lithium-Carbonat gestiegen ist. Dies steht im direkten Zusammenhang mit dem Abdampfen von organischen Verbindungen. Dadurch wird mehr anorganisches Lithiumcarbonat freigelegt. Es kann allerdings keine Aussage darüber getroffen werden, ob die organischen Verbindungen während des Bedampfungsprozesses oder im Vakuum des Spektrometers sich verflüchtigen.

##### **Vergleich der unbehandelten zur $\text{OsO}_4$ kontrastierten SEI aller Elektroden**

Von allen vier Proben (#2<sub>20</sub>, #20<sub>2</sub>, #50<sub>2</sub> und #100<sub>2</sub>) wurden jeweils an drei Stellen XPS-Spektren aufgenommen. Aus den insgesamt 12 Messpunkten wurde je ein Mittelwert für die SEI vor und nach der Behandlung mit  $\text{OsO}_4$  gebildet. Dies kann unternommen werden, da alle Proben gleichzeitig in der  $\text{OsO}_4$  Kontrastierungskammer waren und gemeinsam in das Spektrometer eingeschleust wurden. Somit kann ein Unterschied in der Kontrastierung und durch Kontamination ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse für jeden Photoelektronenpeak sind in den Diagrammen in Abbildung 70 zusammengeführt. In der abgebildeten Standardabweichung ist ausschließlich die Schwankungen der Konzentration und Bindungsenergie aus den quantifizierten XPS-Spektren berücksichtigt worden. Es ist somit keine Fehlerangabe für die Quantifizierung. Denn damit müsste der Fehlerbalken von Lithium bei der behandelten SEI deutlich größer sein.

Die eingezeichnete Standardabweichung zeigt, dass es nur bei Fluor und Phosphor zu größeren Schwankungen kommt. Dies liegt an Elektrolytrückständen, die lokal und von Probe zu Probe variieren können. Die Fluor- und Phosphor-Signale von  $\text{LiPF}_6$  Rückständen können nach der Exposition nicht mehr gemessen werden. Die  $\text{LiPF}_x$  Signale sind nach der Exposition zu höheren Bindungsenergien verschoben. Ein Hochenergieshift bedeutet immer eine höhere Oxidationsstufe, bzw. mehr elektronenziehende Nachbarn. Dieser Shift in den F 1s und P 2p PEPs ist nicht so groß, dass dies für eine höhere Oxidationsstufe ausreicht. Folglich muss das ein elektronenziehender Effekt aus näherer Umgebung sein, der sich auf diese Bindungen auswirkt. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich Moleküle der Form  $\text{OsO}_x\text{F}_y$  bilden (vergl. Kapitel 4.2.4) und abdampfen, die eine Veränderung des Verhältnisses von Fluor in  $\text{LiPF}_x$  hervorruft, was schließlich den Shift verursacht.

Die Abnahme der C-O Komponente wird in beiden Photoelektronenpeaks (C 1s und O 1s) vorgefunden. Wenn es durch  $\text{OsO}_4$  zu weiteren Sauerstoff-Kohlenstoff Bindungen kommt, müsste allerdings ein Anstieg zu verzeichnen sein. Stattdessen wird stets eine Abnahme beobachtet. Da das C-C Signal in gleicher Weise steigt, lässt dies im Umkehrschluss eine Sauerstoffreduktion an Kohlenstoff-Verbindungen vermuten. Der Grund hierfür ist die Umwandlung von Lithium-alkyl-Carbonaten in Lithium-Carbonate, wobei bei der Umwandlung auch  $\text{CO}_2$  entstehen kann, der die Probe verlässt. Dies wird durch die glatteren Oberflächen (s. REM Untersuchungen Kapitel 4.4.2) der exponierten Proben bestätigt. Die erhöhte Konzentration von dem Sauerstoff-Signal bei  $\approx 532$  eV steht auch für anorganischen Verbindungen, wie  $\text{LiPO}_3$  und  $\text{OsO}_x\text{R}$ . Die Änderung der Lithium-Carbonate und der an Osmium gebundene Sauerstoff ist für den Anstieg der Sauerstoff-Konzentration im O 1s bei 532 eV von ca. 10 At.% verantwortlich.

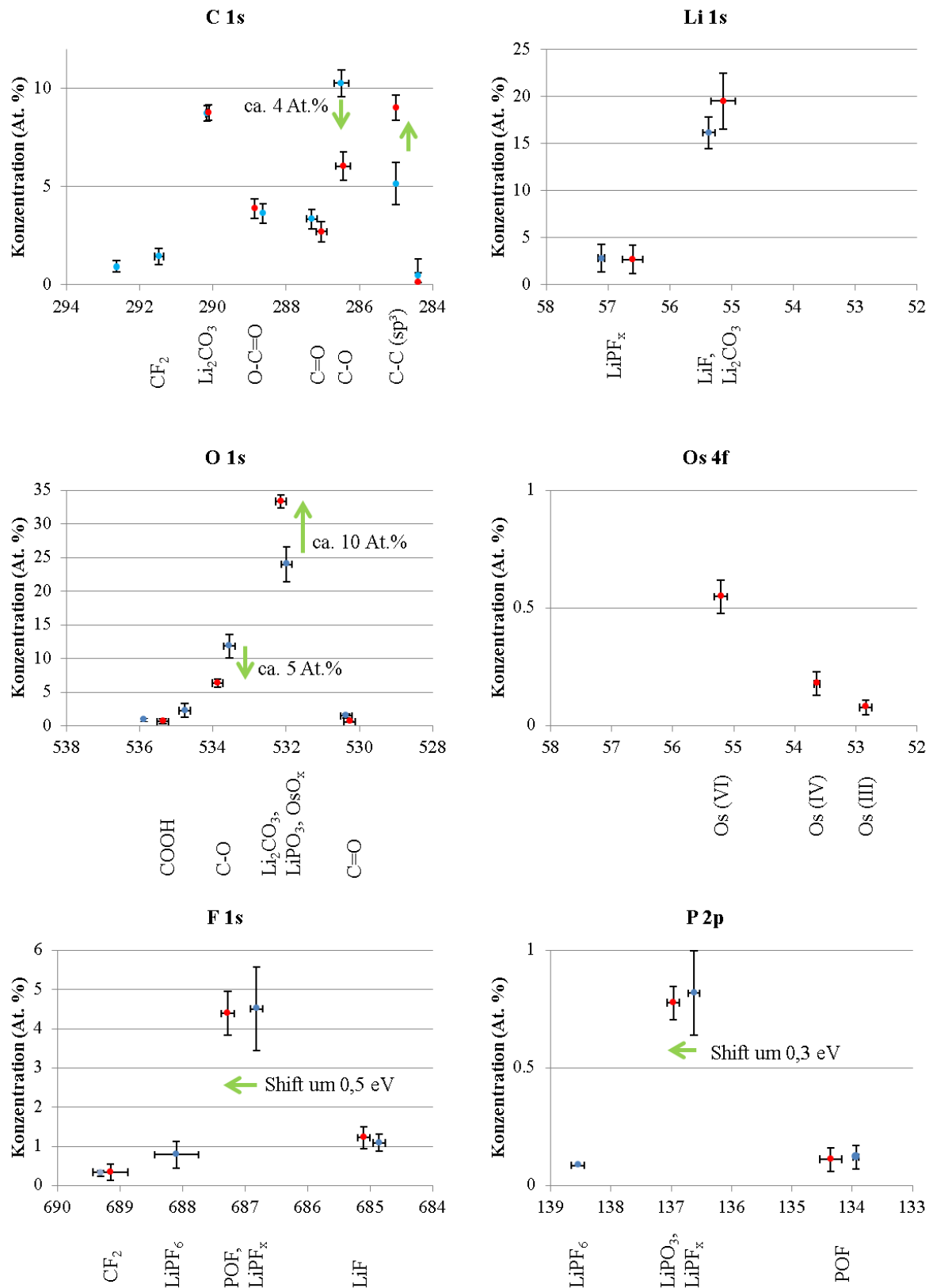


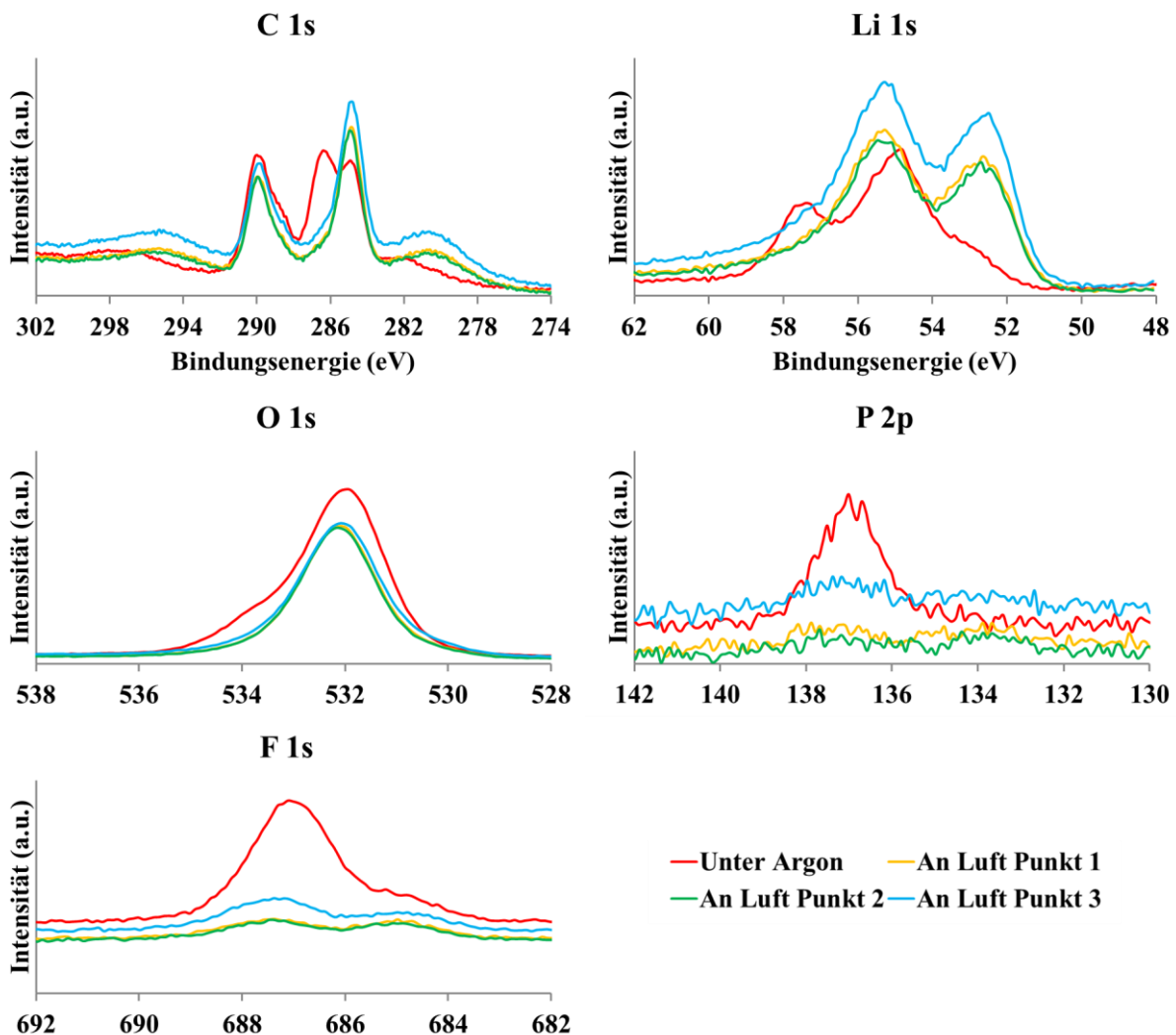
Abbildung 70: Mittelwerte der ermittelten Bindungsenergien für die Photoelektronenpeaks der Proben #2<sub>0</sub>, #20<sub>2</sub>, #50<sub>2</sub> und #100<sub>2</sub> mit der ermittelten Standardabweichung aus insgesamt 12 Messpunkten. In Blau: die reine SEI. In Rot: die mit OsO<sub>4</sub> behandelte SEI. Die Zuordnung der Peaks ist unterhalb des jeweiligen Diagramms.

Die beiden einzigen Verbindungen, welche keine Veränderungen durch die Behandlung erfahren, sind  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{LiF}$ . Dies hat sich auch bei den Referenzmessung von  $\text{LiF}$  in Kapitel 4.2.5 gezeigt. Das  $\text{C } 1s$  Signal von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ist nach der Behandlung genauso intensiv. Deren  $\text{Li}$ -Signale sind bei gleicher Bindungsenergie eingezeichnet und steigen etwas an. Dies wird aber der deutlich schlechteren Bestimmung durch das überlagernde  $\text{OsO}_4$  Signal zugeschrieben.

#### **OsO<sub>4</sub> kontrastierte Probe in Kontakt mit der Raumluft**

Bei den mit  $\text{OsO}_4$  Kontrastierten Proben kommt die Vermutung auf, dass diese in der Umgebungsluft gelagert oder transportiert werden können. Dazu wurde die mit  $\text{OsO}_4$  Exponierte Probe #50<sub>2</sub> eine Woche lang in einem luftdichtem Gefäß mit Umgebungsluft gelagert. Die Proben wurden in einem dichten Gefäß gelagert, damit eine Kontamination der Raumluft mit  $\text{OsO}_4$  vermieden wird.

Nach einer Woche wurde die Probe erneut an drei Messpunkten gemessen. In Abbildung 71 sind die PEPs von der unter Argon transportierten Probe (rot) mit den drei Messpunkten der an Raumluftgelagerten Probe zusammen abgebildet. Es sind eindeutige Änderungen in allen PEP zu erkennen. Der dritte Messpunkt weicht etwas in der Osmiumkonzentration von den beiden anderen Punkten ab.



**Abbildung 71:** Vergleich der mit  $\text{OsO}_4$  exponierten Probe #50<sub>2</sub> bei einem Transfer unter Argon und der Lagerung über eine Woche in einem abgeschlossenen Gefäß mit Umgebungsluft. Die Messungen wurden nicht normiert.

Deswegen wurde zum direkten Vergleich der Konzentrationen die Photoelektronenpeaks des Messpunktes 1 entfaltet. Die Bindungsenergie, Zuordnungen und Konzentrationen sind in Tabelle 24 direkt dem Ergebnis der gleichen Probe unter Argon gegenübergestellt. Ein Vergleich zeigt, dass die Organischen Komponenten (C-O, C=O, O-C=O) deutlich abgenommen haben. Auch die Fluor- und Phosphor-Konzentrationen sind geringer. Durchaus interessant zu beobachten ist, dass die Osmium-Konzentration gestiegen ist. Dabei ist die Konzentration von Os (III) und Os (IV) angestiegen und die Konzentration von Os (VI) gesunken. Desweiteren wird eine neue höhere Oxidationsstufe Os (VII) vorgefunden. Dies ist eigentlich zu erwarten, da Osmium an der Raumluft zu  $\text{OsO}_4$  (Os (VIII)) oxidiert werden kann und dann in die Umgebungsluft desorbieren kann. Da die Gesamtkonzentration von Osmium gestiegen ist, kann eine derartige desorbierung nur vermutet und nicht bestätigt werden. Der fehlende organische Teil der SEI ermöglicht ein Messen in tiefere Schichten der SEI. Dies ist der Grund, weshalb die Osmium-Konzentration gestiegen ist. In diesen tieferen Schichten ist die Oxidationsstufe im Allgemeinen niedriger.

Letztendlich zeigt dieses Experiment, dass auch die mit  $\text{OsO}_4$  exponierte SEI unter Argon transportiert werden muss, da an der Oberfläche deutliche Veränderungen stattfinden.

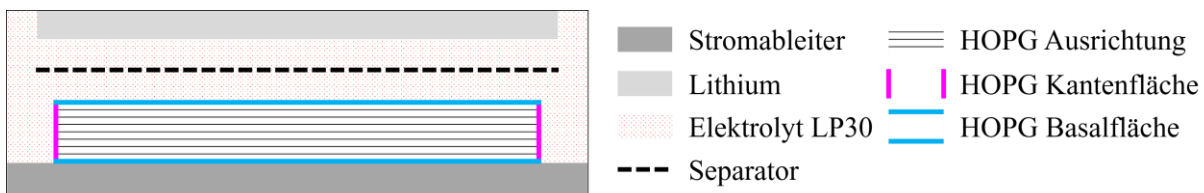
**Tabelle 24:** XPS-Ergebnisse für die SEI der  $\text{OsO}_4$  exponierten Probe #50<sub>2</sub> vor und nach der Lagerung an Raumluft.

PEP	Zuordnung	SEI #50 <sub>2</sub> + OsO <sub>4</sub> (Argon)		SEI #50 <sub>2</sub> + OsO <sub>4</sub> an Luft	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
Os 4f/ Li 1s	Os (III)	52,8	0,1	52,6	1,0
	Os (IV)	53,6	0,2	53,8	0,4
	Os (VI)	55,2	0,5	55,9	0,2
	Os (VII)			57,4	0,1
	LiF, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55,2	20,3	55,3	26,7
P 2p	POF	134,4	0,1	134,1	0,1
	LiPO <sub>3</sub>	137,0	0,8	137,5	0,4
C 1s	C-C	285,0	9,2	285,0	14,2
	C-O	286,5	7,0	286,4	2,5
	C=O	287,1	2,0	287,4	0,9
	O-C=O	288,8	3,6	288,7	2,4
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	290,1	9,2	290,0	8,8
O 1s	C=O	530,3	0,6	530,4	2,1
	POF, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , LiPO <sub>3</sub>	532,2	33,0	532,3	35,2
	C-O, LiPO <sub>3</sub>	533,9	6,9	534,1	2,6
	C-OH, COOH	535,0	0,6		
F 1s	LiF	685,1	1,4	685,1	1,1
	POF, PF <sub>x</sub>	687,3	4,4	687,6	1,3
	CF <sub>2</sub>	689,1	0,3	689,1	0,2

##### Sputterversuche

Das Erstellen von XPS Sputtertiefenprofilen an Graphitelektroden, um einen Elementverlauf der SEI zu erhalten ist möglich, aber nicht sinnvoll. Denn die  $\text{Ar}^+$ -Ionen treffen in einem Winkel von  $30^\circ$  auf die Probe. Dadurch wird lediglich die Oberfläche der oberen Graphit-Partikel abgetragen. Die Oberflächen, die in Poren liegen und durch den flachen Einfallswinkel verdeckt sind, werden nur zum Teil abgetragen (s. Kapitel 2.4.2). Die Poren innerhalb des Sputterbereichs bieten zudem noch die Möglichkeit, dass sich hier eine Redepositionen des abgetragenen Materials bilden. Bei den XPS-Messungen hat dies zur Folge, dass es eine Mischung der Signale von noch intakter SEI und mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen beschossener SEI kommt. Das macht eine korrekte Interpretation von Tiefenprofilen unmöglich. Außerdem wurde 2005 von Edström et al. festgestellt, dass durch das Sputtern (Durchschnittliche Energie der  $\text{Ar}^+$ -Ionen von 4 eV) der SEI weiteres LiF gebildet wird [102].

Um dennoch die Auswirkungen der  $\text{OsO}_4$ -Kontrastierung mittels Sputtertiefenprofilierung zu studieren, wurden zwei HOPG-Substrate zyklisiert (Abbildung 72). Da das Verhältnis der aktiven Oberfläche (Kantenfläche) zu Aktivmaterial eines HOPGs kleiner ist als zu einem Standard-Graphitaktivmaterial ( $D_{50} \approx 10\mu\text{m}$ ), wurde ausschließlich ein Strom von C/20 genutzt. Insgesamt sind mit jedem HOPG 10 Zyklen gefahren worden.



**Abbildung 72: Zentrales Element der elektrochemischen Zelle einer HOPG Zyklisierung. Der Elektrolyt umgibt den HOPG komplett.**

##### HOPG-Referenzprobe – Basaloberfläche

Es ist sehr verwunderlich, dass die unbehandelte Probe trotzdem eindeutig einige Osmium-Signale zeigt. Dieses Osmium kann nur von der behandelten Probe stammen. Folglich muss diese Kontamination während der Präparation auf dem XPS-Probenträger erfolgt sein. Durch die Os-Signale ist ein sauberes trennen der Li-Signale nicht mehr möglich. Da die Zyklisierung mehr als einen Monat in Anspruch genommen hat, wird die Probe trotzdem untersucht. Zusätzlich zur reinen Oberflächenanalyse erfolgten noch ein Tiefenprofil auf der Basalebene und eins auf der Kantenseite. Die Bindungsenergien, Zuordnungen und Konzentrationen der SEI von der Basalebene sind in Tabelle 25. Auch wenn die Osmium-Konzentration der Signale nur 0,3 At.% beträgt, so ist ein deutliches Signal im Li 1s/Os 4f Photoelektronenpeak zu sehen (vergl. Abbildung 73). Nach den zehn Zyklen ist die SEI auf der Basalebene bereits so dicht, dass kein Graphitsignal bei 284,4 eV gefunden wird. Die größten Bestandteile der SEI auf der Basalebene sind  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ca. 35 At.%), LiF (ca. 6 At.%) und organische Komponenten (C-O und C=O: ca. 20 At.%). Im Vergleich zu den Graphitelektroden ist der POF-Anteil um das 6-fache größer. Mit 1,8 At.% ist die Konzentration aber vergleichsweise gering. Es muss allerdings die Möglichkeit eingeräumt werden, dass dies durch die Os-Kontamination bedingt ist. Obwohl kein Binder benutzt wurde, ist trotzdem ein  $\text{CF}_2$  Signal (ca. 1 At.%) vorhanden. Das zeigt, dass durch die Elektrolytzersetzung C-F Verbindungen entstehen. Folglich können nicht alle  $\text{CF}_2$  Signale nur auf den Binder PVDF zurückzuführen sein. Nach fünfmaligem Sputtern mit der Clusterquelle (8 kV, ca. 1000  $\text{Ar}^+$ -Ionen/Cluster, 10 s/Level) ist ein deutliches Graphitsignal vorhanden (vergl. Abbildung 73

und Tabelle 25 rechts). Die Konzentration der organischen Verbindungen und  $\text{LiPF}_x$  haben abgenommen. Der anorganische Anteil, wie  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ist gleich geblieben. Bereits nach fünf Messungen erscheint ein Osmium-Signal der Oxidationsstufe zwei, die auf eine röntgeninduzierte Schädigung zurückzuführen ist. Die Referenzmessung zu induzierter Röntgenstrahlungsschädigung (s. Kapitel 4.1) hat gezeigt, dass in den ersten fünf Messungen sich das Os Signal nicht so dramatisch ändert. Bei diesem Sputterversuch zeichnet sich eine solche Änderung schon ab dem vierten Level ab (vergl. Abbildung 74). Diese Änderung wird auch auf röntgeninduzierte Schädigung zurückgeführt. Deswegen kann über die Os-Oxidationsstufen in dem Sputterprofil keine Aussagen getroffen werden und es kann lediglich die Gesamtkonzentration von Osmium betrachtet werden. Die Os-Gesamtkonzentration steigt über die Sputterzeit nur leicht an. Auch LiF zeigt einen leichten Anstieg um 0,4 At.%. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass durch Ar-Ionen-Ätzen (durchschnittlich 4 eV/Ar [102]) weiteres LiF aus Elektrolytresten entstehen kann [102], wofür auch die abnehmenden Signale von  $\text{LiPF}_x$  im F 1s und P 2p Diagramm sprechen (vergl. Abbildung 74).

**Tabelle 25: XPS-Ergebnistabelle für die Basal-Fläche nach 10 Zyklen C/20 ohne  $\text{OsO}_4$  Exposition. Oberfläche und nach 50 s  $\text{Ar}^+$  Sputtern**

PEP	Zuordnung	HOPG Basalebene		+ 50 s $\text{Ar}^+$ Sputtern	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
Os 4f, Li 1s	Os (II)			51,5	0,2
	Os (III)	52,9	0,3	52,4	0,3
	Os (IV)	53,5	0,3	53,2	0,3
	Os (VI)	55,4	0,2	55,3	0,1
	LiF, $\text{Li}_2\text{CO}$	55,9	11,6	55,5	11,1
	$\text{LiPF}_x$	56,9	9,7	56,7	9,3
P 2p	LiPOF	134,0	0,6	133,6	0,7
	$\text{LiPF}_x$	137,1	0,6	137,0	0,5
C 1s	C-C ( $\text{sp}^2$ )	284,4	0,0	284,4	12,9
	C-C ( $\text{sp}^3$ )	285,0	15,5	285,0	7,4
	C-O	286,3	5,9	286,3	4,7
	C=O	287,3	5,9	287,3	4,0
	O-C=O	289,0	1,8	289,0	1,9
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	290,4	6,0	290,3	6,5
	$\text{CF}_2$	291,3	0,0	291,3	0,4
O 1s	C=O	530,7	1,1	530,5	1,5
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	532,2	25,2	532,0	26,6
	C-O	534,0	7,6	533,9	5,0
	COOH	535,8	0,4	535,9	0,4
F 1s	LiF	685,2	3,1	685,1	3,5
	$\text{LiPF}_x$ , POF	687,4	3,6	687,4	2,4
	$\text{CF}_2$	688,9	0,6	688,7	0,3

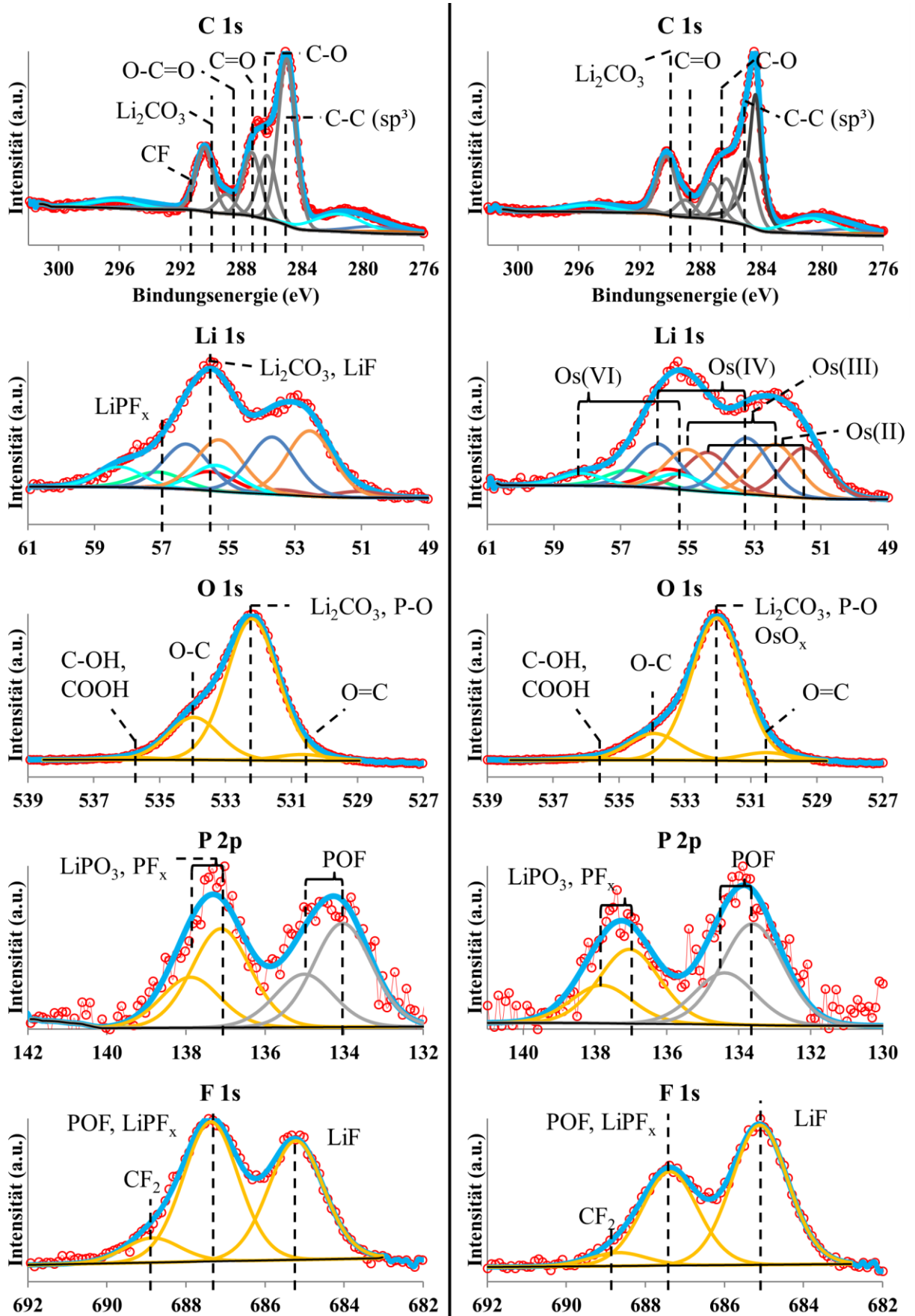
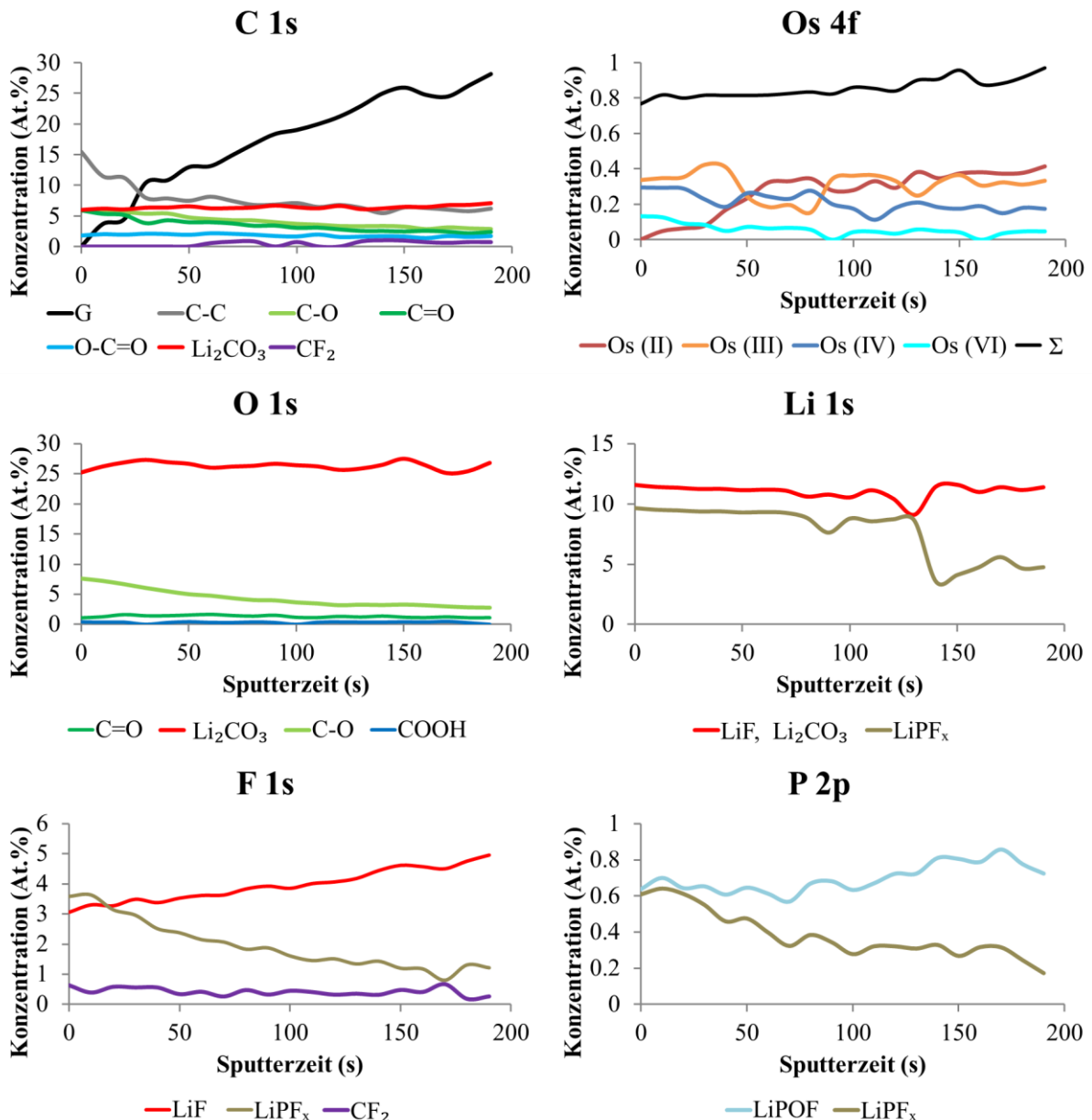


Abbildung 73: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s PEPs von der SEI auf der Basalfläche eines HOPGs ohne  $\text{OsO}_4$  Exposition. Links: Oberfläche. Rechts: Nach 50 s  $\text{Ar}^+$ -Sputtern (8 kV, Clustergröße: 1000).





**Abbildung 74:** Sputtertiefenprofil (8 kV, Clustergröße: 1000) von der Basalfläche des HOPGs. Dargestellt sind die Verteilungen der Photoelektronenpeaks im C 1s, Os 4f, Li 1s, O 1s, F 1s und P 2p.

Obwohl eine weiter induzierte Osmium-Reduktion durch eine längere Mess- und Sputterzeit hervorgerufen wird, wurden 15 weitere Levels je 10 s Sputterzeit aufgenommen, um vor allem die Verteilung der anderen Elemente zu erhalten. Der Verlauf der Signale ist in Abbildung 74 abgebildet. Daraus ist zu entnehmen, dass die SEI immer weiter verdünnt wird, da die Graphit-Konzentration stets ansteigt. Es ist auch ein leichter stetiger Anstieg von LiF und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vorhanden. Dies hängt zum Teil mit der Clustergröße zusammen. Denn mit der Clusterquelle werden die anorganischen Bestandteile fast gar nicht abgetragen. Dass organische Verbindungen abgetragen werden, erkennt man deutlich am C-O Signal im O 1s. Nach insgesamt 190 s sind die Elektrolytreste fast komplett verschwunden. Denn im F 1s und P 2p erkennt man eine kontinuierliche Abnahme der Konzentration. Im P 2p ist man fast an der Nachweisgrenze von 0,2 At.% angelangt. Da auf der Oberfläche Osmium enthält, darf man dem dazugehörige Li-Signal nicht hundertprozentig trauen. Denn bis nach 130 s wird gar keine Abnahme verzeichnet und dann sinkt die Konzentration plötzlich auf die Hälfte. Das verdeut-

licht abermals den geringen Wirkungsquerschnitt von Lithium, weshalb selbst kleine Signalunterschiede durch die Quantifizierung große Ausmaße annehmen. Im Os 4d Bereich ist zu den Osmium-Signalen noch zusätzlich eine Summe eingezeichnet, welche die Gesamtkonzentration aller Os-Signale darstellt. Es ist dadurch leichter zu erkennen, dass die Gesamtkonzentration nur leicht ansteigt und es zu einer röntgeninduzierten Reduktion der Oxidationsstufen +6 und +4 zu +2 kommt.

##### HOPG-Referenzprobe - Kantenfläche

Da zur Messung von der Kantenfläche (EASA) der HOPG um 90° gekippt werden muss, muss dieser anders montiert werden. Dazu muss die Probe aus dem Spektrometer K-Alpha<sup>+</sup> mit dem Transfer-Modul wieder zurück in die Glovebox transportiert werden. An der Kantenfläche wurden zwei Messpunkte gemessen. Die Bindungsenergien, Zuordnungen und Konzentrationen der beiden Messpunkte sind in Tabelle 26. Der erste Messpunkt weist eine deutlich geringere Konzentration an Osmium auf, als der zweite Punkt. Bei dem Einstellen der Messpunkte ist dies aber nicht bekannt und es wurde festgelegt, dass von dem zweiten Punkt ein Sputterprofil erstellt wird. Der erste Punkt konnte nachträglich nicht mehr einem Sputterprofil unterzogen werden, da dieser im Sputterbereich (2x2 mm) des zweiten Punktes lag. Bei einem Vergleich der Oberflächenmessungen der Punkte zeigt sich jedoch, dass bei Punkt 2 die Osmiumkonzentration und die C-C Konzentration höher liegen und dass

**Tabelle 26: Ergebnistabelle der XPS-Messungen für die Punkte von der Kantenfläche. Punkt 2 wurde mit der Clustergröße von 1000 Ar-Ionen bei 8 kV gesputtert.**

PEP	Zuordnung	Kantenfläche Pkt. 1		Kantenfläche Pkt. 2 Oberfläche		Pkt. 2 +50 s Ar <sup>+</sup> Sputtern	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
Os 4f, Li 1s	Os (0)					49,9	0,1
	Os (II)			50,7	0,3	51,0	0,3
	Os (III)	51,6	0,14	51,6	0,2	52,1	0,2
	Os (IV)	53,4	0,05	53,6	0,3	54,0	0,2
	LiF, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55,6	26,3	55,9	23,0	56,0	27,2
	LiPF <sub>x</sub>	56,2	6,9	57,1	5,5	58,0	4,2
P 2p	POF	133,6	2,9	133,9	2,1	133,9	1,9
	LiPF <sub>x</sub>	136,5	0,6	137,3	1,3	137,4	1,1
C 1s	C-C (sp <sup>2</sup> )					284,4	0,1
	C-C (sp <sup>3</sup> )	285,0	7,9	285,0	13,3	285,0	6,6
	C-O	286,6	1,9	286,3	1,2	286,3	1,7
	C=O	287,3	2,1	287,3	2,3	287,3	1,4
	O-C=O	289,0	1,0	288,4	0,4	289,0	0,6
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	290,0	0,6	289,9	0,9	290,4	1,4
	CF <sub>2</sub>					291,3	0,2
O 1s	Li <sub>2</sub> O	528,7	0,2	528,8	0,5	528,8	1,4
	C=O	531,0	2,4	531,4	4,2	531,3	4,2
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , POF	531,6	12,2	532,0	10,2	532,2	9,6
	C-O	533,1	3,2	533,4	2,8	533,3	2,3
	COOH	534,3	0,6	534,3	1,0	534,5	0,8
F 1s	LiF	685,1	26,5	685,5	23,1	685,5	29,9
	LiPF <sub>x</sub> , POF	687,3	3,3	687,6	5,6	687,8	4,7
	CF <sub>2</sub>	688,5	1,3	689,1	0,4	689,5	0,4

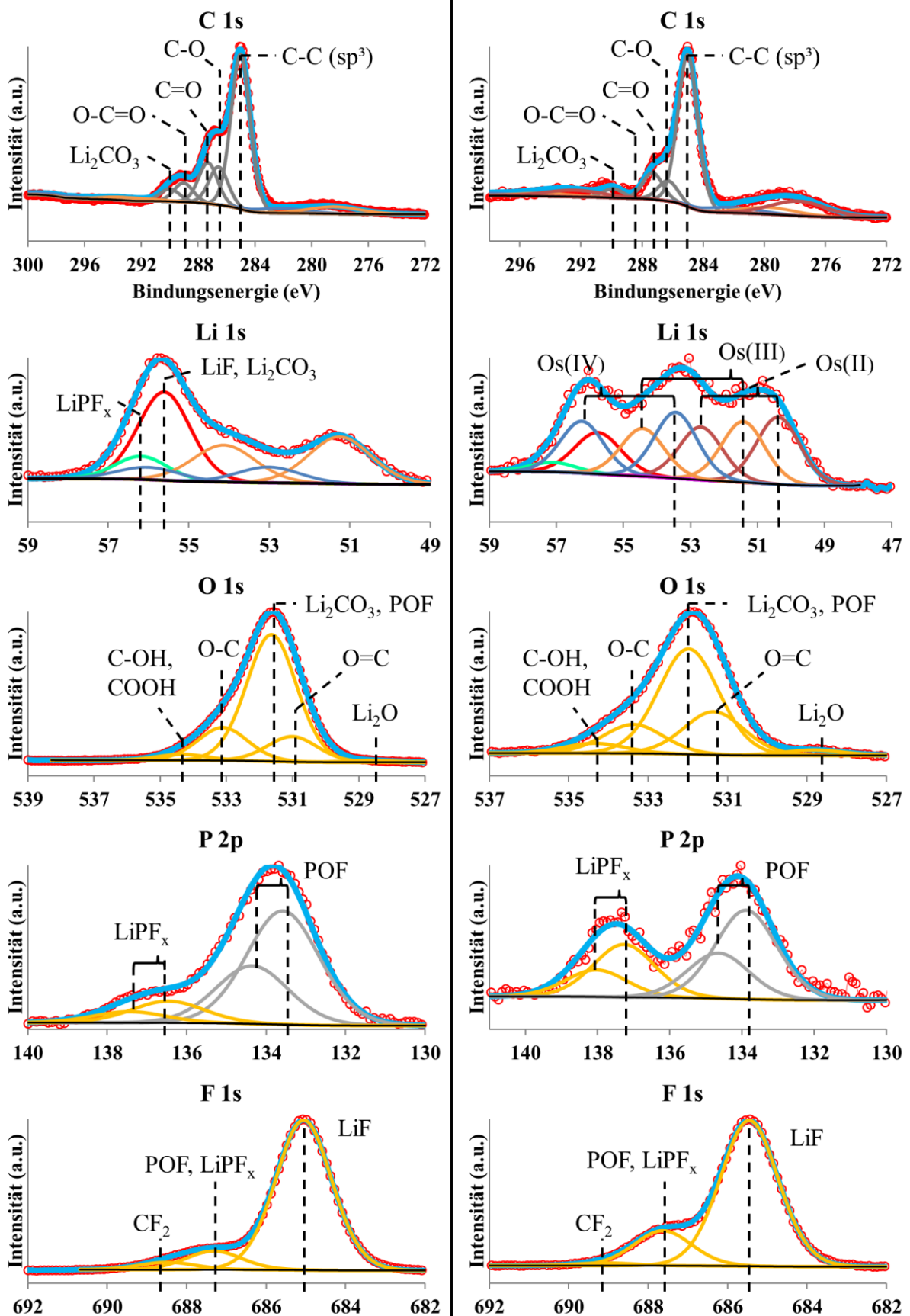


Abbildung 75: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s PEPs von der SEI auf der Kantenfläche eines HOPGs ohne OsO<sub>4</sub>. Links: Oberfläche des ersten Messpunktes. Rechts: Oberfläche des zweiten Messpunktes, der anschließend gesputtert wurde (8 kV, Clustergröße: 1000).

auf der Oberfläche auch eine Oxidationsstufe +2 vorgefunden wird. Es wird nun unterscheiden sich in vier wesentlichen Punkten von der Basalebene:

- (1) Der LiF-Anteil liegt bei ca. 45 At.% (ca. 6-7 At.% auf der Basalebene). Diese Konzentration wird vor allem durch das F-Signal gestützt, dass im Gegensatz zum Li-Signal nicht durch ein weiteres Signal überlagert wird.
- (2) Im O 1s Photoelektronenpeak wird bei 528,5 eV ein Signal detektiert. Dieses Signal ist charakteristisch für Li<sub>2</sub>O.
- (3) Die Konzentration von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist mit gerade einmal ca. 3 At.% viel geringer. Das ist am besten am C 1s Signal bei 290 eV zu erkennen.
- (4) Die Konzentration von POF ist größer (9 At.%), als auf der Basalebene und damit deutlich größer, als es für die SEI auf den Graphitelektroden gemessen wurde. Da die Oberfläche nun aber fünf Tage älter ist, kann dies ein Indiz dafür sein, dass dies durch die Osmium-Kontamination bedingt ist.

Die Ursache und Bedeutung des neuen Li<sub>2</sub>O Signals auf der Kantenfläche muss etwas genauer erörtert werden. Denn dieses Signal ist eindeutig nicht auf der Basalebene und auch nicht bei den behandelten Graphitelektroden gemessen worden (s. Tabelle 23 und Tabelle 25). Das dazugehörige Li-Signal ist bei der geringen Konzentration von 1,5 At.% viel zu klein und geht aufgrund der Os-Signale im Untergrund verloren. Da dieses Produkt aber nicht auf der elektrochemisch inaktiven HOPG Basalebene oder den Graphitelektroden vorgefunden wird, muss es mit der Lithium-Diffusion in HOPG auf den Kantenfläche (EASA) in Zusammenhang stehen. Da die Diffusionswege für ein Li-Ion in HOPG deutlich länger sind, kann trotz einer Entladung des HOPGs auf ein Potential von 1,8 V (Li<sup>+</sup>/Li) eine gewisse Restladung im Innern vorhanden sein. Da die Probe jedoch bereits mit Osmium verunreinigt ist, ist es so, dass die verbleibende Restladung im HOPG mit dem OsO<sub>4</sub> reagiert hat. Folglich hat sich an der Kantenfläche eine Reaktionsschicht wie bei den Kontrastierungen für die EASA-Kalkulation gebildet (vergl. 4.3). Die Referenzmessung an Li-Metall hat zudem gezeigt, dass bei der Reaktion von Lithium mit OsO<sub>4</sub> reichlich Li<sub>2</sub>O gebildet wird (vergl. 4.2.2). Dies ist eine Bestätigung dafür, dass die Lithium-Ionen den HOPG nur an der Kantenfläche verlassen können.

Im Vergleich zu der Basalfläche hat sich die Anzahl der Osmium-Signale nicht geändert, jedoch sind die Bindungsenergien zu niedrigeren Werten verschoben. Da die Bindungsenergien der anderen Signale stimmen, insbesondere das von LiF/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kann eine Verschiebung durch eine Aufladung ausgeschlossen werden. Eine Os (VI) Komponente konnte nicht mehr gemessen werden und ein Os (II) Signal ist bei dem Messpunkt 2 (höhere Os-Verunreinigung) auch auf der Oberfläche zu sehen. Das bedeutet, dass Os (VI) durch das Austretende Lithium reduziert wird.

Da auf der Kantenoberfläche Li<sub>2</sub>O, mehr LiF und weniger Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gefunden wird als auf der Basaloberfläche, findet hier eine andere, bzw. eine vermehrte Elektrolytreduktion statt. Dies wird von XPS Untersuchungen eines HOPGs von Peled et. al bestätigt [233]. Das kann zum Teil mit den vielen Li-Ionen zusammenhängen, die an der Kantenfläche durch die SEI diffundieren müssen. Im Vergleich zu Standardgraphitpartikel in der Größenordnung von  $D_{50} = 10 - 20 \mu\text{m}$  im Durchmesser, hat HOPG eine deutlich kleinere elektrochemisch aktive Oberfläche pro Gewicht des Aktivmaterials. Dadurch müssen einige Millionen Li-Ionen mehr durch die gleiche Fläche einer SEI. Das beansprucht die SEI deutlich stärker. Es ist bekannt, dass durch die Deinterkalation von Li-Ionen aus dem Graphit Bestandteile der SEI abgelöst, bzw. umgewandelt werden [18,234]. Das sind überwiegend metastabile Lithium-Alkyl-Carbonate, die in stabilere anorganische Bestandteile, wie LiF umgewandelt werden. Dies kann

durch die vorliegenden XPS-Messungen bestätigt werden, da sehr viel LiF und deutlich weniger organischen Verbindungen (C-O, C=O), insbesondere keine Carboxylgruppen (O=C=O) und wenig Carbonate vorgefunden werden.

Auch von der Kantenebene wurde ein Sputtertiefenprofil (8 kV, Clustergröße: 1000) erstellt. Die Sputterzeit wurde jedoch auf 30 s/Level erhöht, um die Röntgenbelastung pro Sputterzeit zu reduzieren. Das Tiefenprofil nach fünfmaligem Sputtern ist im Detail neben der Probenoberfläche in im Anhang Seite 200 dargestellt. Die Spektralanalyse in Tabelle 26 und die Diagramme in Abbildung 76 zeigen, dass die einzige Kontamination, die entfernt wird C-C/C-H Verbindungen sind. Im Os 4f PEP erscheint wieder ein weiteres Osmium-Signal bei 49,9 eV. Die Bindungsenergie liegt jedoch etwas niedriger, als bei dem Os (0) Signal, was bei der Referenzmessung (röntgeninduzierte Schädigung

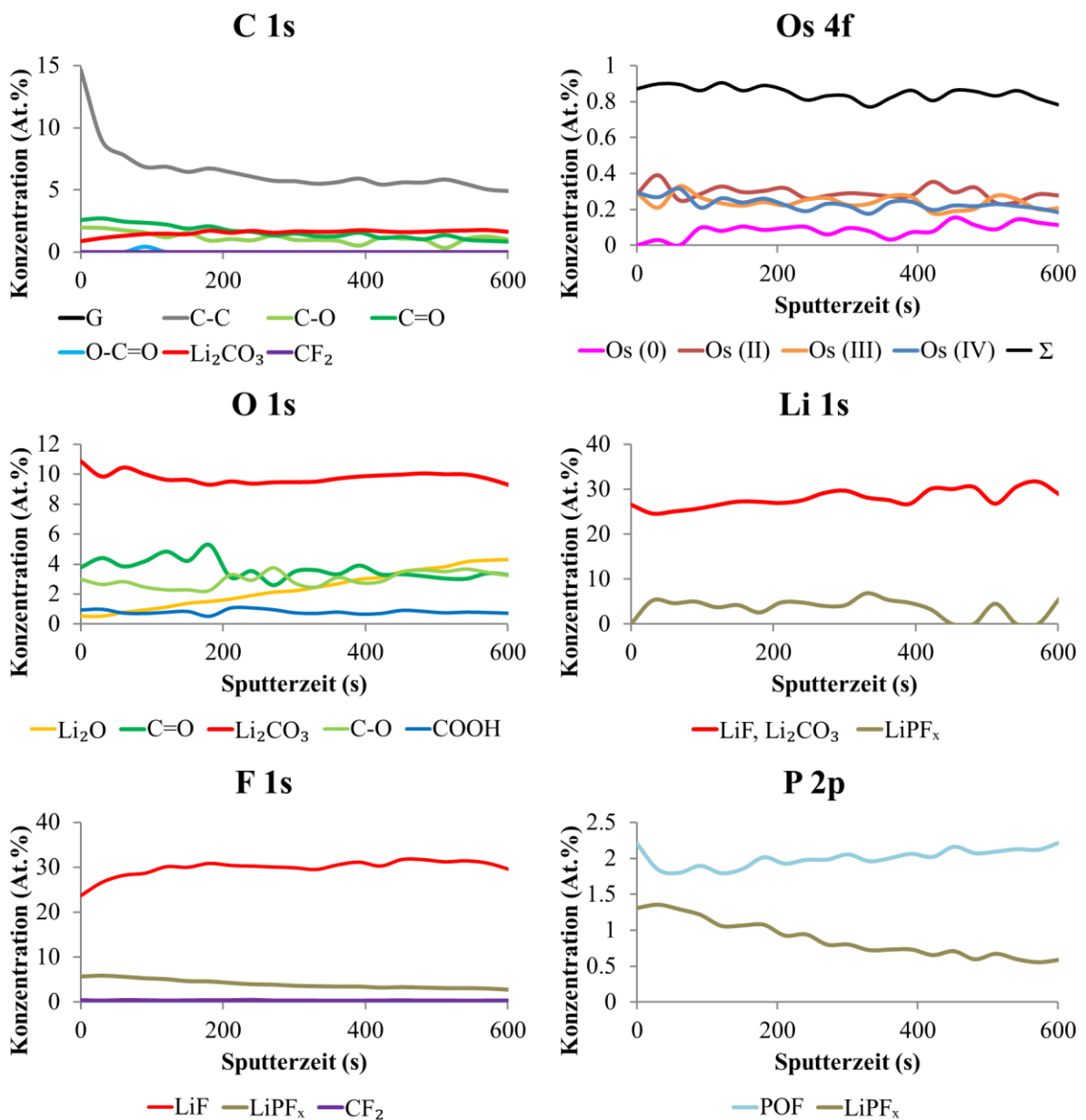


Abbildung 76: Sputtertiefenprofil (8 kV, Clustergröße: 1000) von der Kantenebene des HOPGs. Dargestellt sind die Verteilungen der Photoelektronenpeaks im C 1s, Os 4f, Li 1s, O 1s, F 1s und P 2p.

Kapitel 4.1, Tabelle 10 Seite 87).

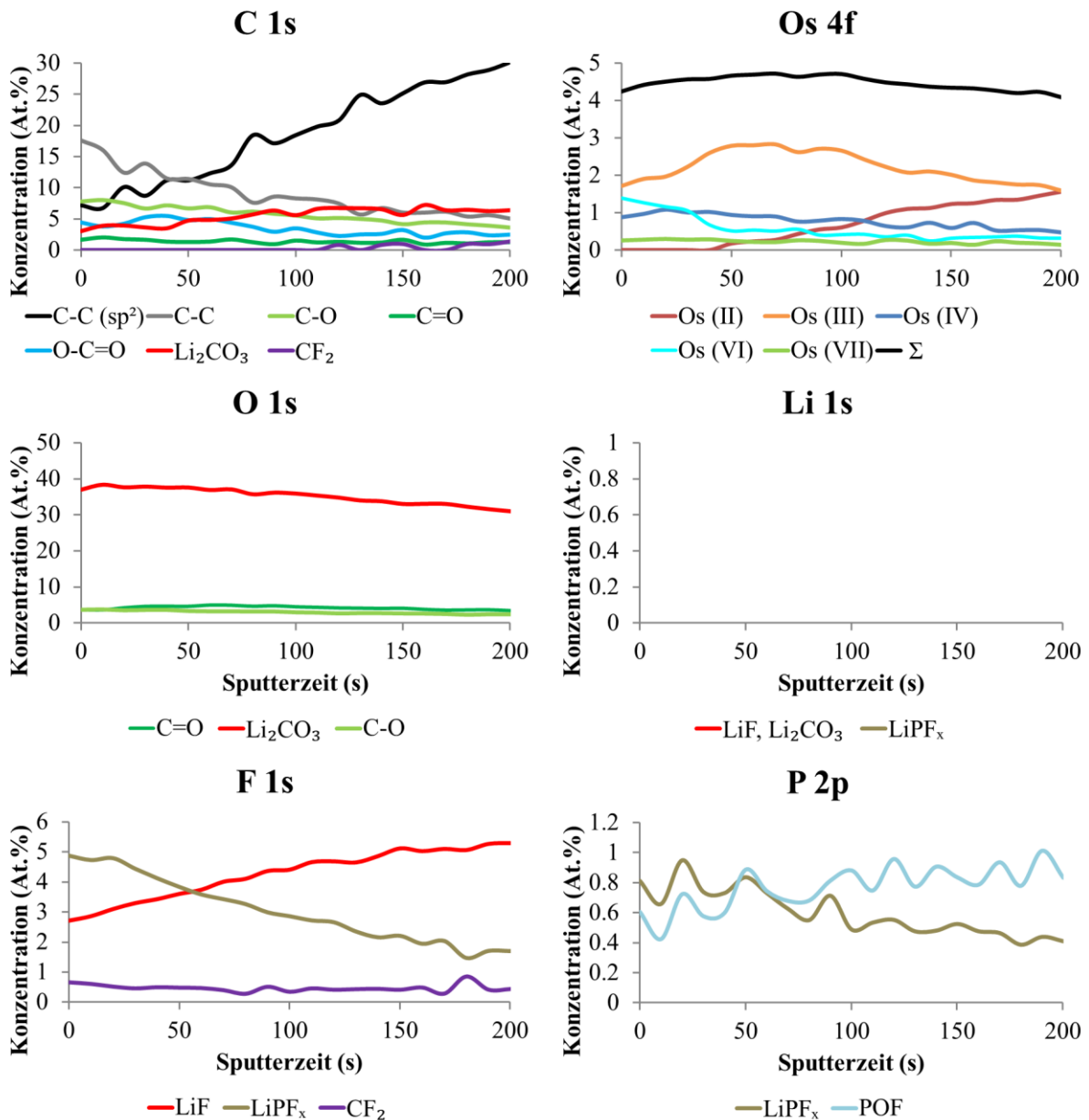
Nach 150 s Sputtern ist außerdem der Anteil von  $\text{Li}_2\text{O}$  gestiegen. Dies könnte ebenfalls eine sputter-induzierte Reaktion (linearer Verlauf des Signals im O 1s Diagramm in Abbildung 76) sein. Für das  $\text{Li}_2\text{O}$  Signal wurde dies z.B. bei dem Sputterversuch des  $\text{Li}_2\text{O}_2$  Salzes (s. Kapitel 4.1 Seite 66) gezeigt. Da hier jedoch kein  $\text{Li}_2\text{O}_2$  vorhanden war, wird durch das Sputtern weiteres  $\text{Li}_2\text{O}$  freigelegt, welches sich durch die Reaktion von Restladung mit dem Osmium gebildet hatte. Den Tiefenprofilen in Abbildung 76 ist weiterhin zu entnehmen, dass das LiF Signal im F 1s Diagramm nur die ersten 5 Level (bis 150 s) ansteigt und dann bei ca. 30 At.% stagniert. Nach 150 s sind auch keine weiteren Änderungen bei den anderen Elementen zu erkennen. Das zeigt, dass mit der großen Clustergröße kein essenzieller Vorschub in tiefere Schichten von anorganischen Materialien zu erwarten ist. Das einzige Signal, dass sich noch ändert ist im P 2p Diagramm. Aber es liegt auch hier eine induzierte Änderung des Signals von  $\text{LiPF}_x$  in  $\text{LiPOF}$  vor.

#### HOPG $\text{OsO}_4$ exponiert - Basaloberfläche

Für den mit  $\text{OsO}_4$  behandelten HOPG sind die gleichen Messungen auf der Basalebene und Kantenfläche durchgeführt worden. Die Spektren der Photoelektronenpeaks von der Basalfläche sind im Anhang Seite 201. Die Bindungsenergien, Zuordnungen und Konzentrationen in Tabelle 27. Im Vergleich zu der SEI, die lediglich mit  $\text{OsO}_4$  kontaminiert war sind die Konzentrationen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und LiF

**Tabelle 27: Ergebnistabelle der XPS-Messungen des HOPGs auf der Basalfläche. Oberfläche und nach 50 s Sputtern (8 kV, Clustergröße: 1000).**

PEP	Zuordnung	HOPG + $\text{OsO}_4$		HOPG + $\text{OsO}_4$	
		Basal		Basal +50 s Sputtern	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
Os 4f	Os (II)			51,7	0,2
	Os (III)	52,5	1,7	52,8	2,9
	Os (IV)	53,7	0,9	54,2	1,0
	Os (VI)	55,2	1,4	55,8	0,5
	Os (VII)	56,4	0,3	57,0	0,3
P 2p	POF	133,8	0,6	134,2	0,9
	$\text{LiPF}_x$	136,7	0,8	137,6	0,9
C 1s	C-C ( $\text{sp}^2$ )	284,4	10,5	284,8	6,9
	C-C ( $\text{sp}^3$ )	285,0	15,0	285,4	13,3
	C-O	286,3	7,2	286,7	6,5
	C=O	287,9	1,8	287,7	2,0
	O-C=O	289,0	4,5	289,3	4,4
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	289,9	2,4	290,3	5,5
	$\text{CF}_2$			291,7	0,2
O 1s	C=O	530,3	3,7	530,7	4,8
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	531,7	37,2	532,3	38,5
	C-O	533,9	3,7	534,6	3,4
F 1s	LiF	684,8	2,7	685,4	3,7
	$\text{LiPF}_x$	687,0	4,9	687,7	3,9
	$\text{CF}_2$	688,9	0,7	689,5	0,5



**Abbildung 77:** Sputtertiefenprofil (8 kV, Clustergröße: 1000) von der Basalebene des mit OsO<sub>4</sub> behandelten HOPGs. Dargestellt sind die Verteilungen der Photoelektronenpeaks im C 1s, Os 4f, Li 1s, O 1s, F 1s und P 2p.

vergleichbar. Auf der Basalebene zeigt sich aber eine deutlich erhöhte Osmium-Konzentration von insgesamt 4-5 At.%. Aufgrund dieser hohen Osmium-Konzentration (max. Intensität bei über 60k Counts/s) konnte kein Li-Signal mehr bestimmt werden, da das Rauschen bereits zwischen 1.000 und 1.500 Counts/s liegt. Anhand des F 1s-Signals für LiF und des C 1s-Signals für Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird eine Konzentration von ca. 12 At.% Lithium benötigt. Dies entspricht gerade einmal einer Signalintensität von ≈950 Counts/s. Aus diesem Grund wurden keine Li-Signale für die Entfaltung berücksichtigt. Neben den für Osmium bekannten Oxidationsstufen (+2: 50,4 eV; +3: 52,6 eV; +4: 53,8 eV und +6: 55,3 eV) wurde noch eine weitere bei 56,5 eV gemessen. Da die Bindungsenergie 1,7 eV niedriger ist, als die höchste Bindungsenergie für Os (VIII) bei der behandelten Referenzprobe LP30 und 1,2 eV über der Bindungsenergie von Os (VI) liegt, wird dieses Signal der Osmium-Oxidationsstufe +7 zugeordnet. Verschiedene publizierte Fluorooxoosmate der Oxidationsstufe +7 (*OsO<sub>3</sub>F*, *OsO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>*, *OsOF<sub>5</sub>*, und *OsF<sub>7</sub>*) wurden von Shorafa und Seppelt untersucht und die Oxidationstufen mussten zum Teil korri-

giert werden [235]. So ist  $OsO_3F$  +8 und  $OsO_2F_3$  ist eine gemischte Valenz aus +6 und +8 [235]. Lediglich  $OsOF_5$  konnte als Oxidationsstufe +7 bestätigt werden, da  $OsF_7$  nicht reproduziert werden konnte [235]. Reaktionen von Osmium mit Lithium konnte Betz und Hoppe blauschwarze  $Li_5[OsO_6]$  Kristalle nachweisen, die eine Oxidationsstufe +7 besitzen und aus  $Li_2O$  gewonnen werden [185]. Diese Kristalle disproportionieren bei geringen Mengen Wasser zu Osmate (VI) und  $OsO_4$  [187]. Auch wenn die stabilen Formen des Osmium (VII) selten sind, kann es insbesondere möglich sein, dass  $Li_5[OsO_6]$  auf der Oberfläche entsteht. Die Intensität ist vergleichsweise klein, hebt sich aber deutlich vom Untergrund ab. Die Konzentration liegt auf der Oberfläche bei 0,3 At.% und sinkt während des Sputterprozesses (8 kV, Clustergröße: 1000) auf die Hälfte ab (vergl. Abbildung 77). Weiterhin ist an dem Tiefenprofil in Abbildung 77 zu erkennen, dass sich Os (VI) und Os (IV) anfangs in Os (III) reduziert werden. Aber ab 50 s Sputterzeit alle drei Oxidationsstufen in Os (II) reduzieren. Zum ersten Mal wird auch eine leichte Änderung der Gesamtkonzentration von Osmium gemessen. Dies zeigt, dass es neben der sputterinduzierten Reduktion auch zu einem kleinen Materialabtrag kommt. Denn das Graphitsignal steigt immer stärker an, was für eine dünner werdende  $OsO_4$  exponierte SEI spricht. Die Ursache des steigenden LiF Signals kann darin begründet sein, dass es zu einer Umwandlung von Elektrolytresten kommt (Edström et al. bei durchschnittlich 4 eV/Ar [102]), oder dass durch das Abtragen der organischen Komponenten mehr LiF freigelegt wird.



**HOPG OsO<sub>4</sub> exponiert - Kantenfläche****Tabelle 28:** Ergebnistabelle der XPS-Messungen des HOPGs auf der Kantenfläche. Oberfläche und nach 50 s Sputtern (8 kV, Clustergröße: 1000).

PEP	Zuordnung	HOPG mit OsO <sub>4</sub> Kante		HOPG mit OsO <sub>4</sub> Kante +50 s Sputtern	
		Peak BE	Atom %	Peak BE	Atom %
	Os (0)			50,7	0,7
	Os (II)			51,3	0,5
	Os (III)	52,7	1,8	52,2	1,7
	Os (IV)	53,7	0,9	53,4	0,6
	Os (VI)	55,8	0,4	55,6	0,4
	P 2p	POF	135,4	5,4	134,6
LiPF <sub>x</sub>		139,0	0,3	138,8	0,2
C 1s	C-C (sp <sup>2</sup> )	284,4	1,1	284,4	3,8
	C-C (sp <sup>3</sup> )	285,0	12,9	285,0	4,4
	C-O	286,4	5,4	286,3	2,5
	C=O	287,3	2,0	287,4	0,1
	O-C=O	288,8	0,8	288,9	1,1
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			289,9	0,1
	CF <sub>2</sub>			291,9	1,2
O 1s	C=O	530,4	0,4	530,3	0,8
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , POF	532,5	21,8	532,0	15,0
	C-O	534,6	2,0	534,0	1,5
F 1s	LiF	685,3	32,2	685,1	53,8
	LiPF <sub>x</sub>	688,1	8,6	687,3	4,3
	CF <sub>2</sub>	689,0	4,1	688,4	3,5

Zur Entfaltung des Os 4f und Li 1s PEPs werden keine Lithium-Signale berücksichtigt, da durch die Osmium-Signalstärke die Lithiumsignale im Rauschen verschwinden (s. Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation von Lithium und Osmium Kapitel 2.4.2). Die mit OsO<sub>4</sub> kontrastierte SEI auf der Kantenfläche (EASA) zeigt eine ähnliche Osmiumkonzentration wie die Basalfläche. Der größte Unterschied ist wieder in den Konzentrationen von LiF und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. So wird auf der OsO<sub>4</sub> kontrastieren Kantenfläche kein Lithium-Carbonat vorgefunden, sondern ein deutlich erhöhter Anteil von LiF, dessen F 1s Signal bei über 30 At.% liegt (s. Tabelle 28, Diagramme im Anhang Seite 202). Trotz des Sputterns wird kein O 1s Signal bei 528,5 eV detektiert, welches für Li<sub>2</sub>O steht. Dieses Signal wird im Gegensatz zu der Kantenfläche der Referenzprobe aber nicht beobachtet. Folglich ist dieser HOPG besser entladen, da durch die OsO<sub>4</sub> Behandlung sonst eine vorhandene Lithium-Restladung aus dem Graphit diffundiert wäre und eine Reaktionsschicht (Hauptbestandteil: Li<sub>2</sub>O, s. Kapitel 4.2.2) auf der Oberfläche gebildet hätte. Die vorhandenen Osmium-Signale auf der Oberfläche lassen sich in die Oxidationsstufen +3, +4 und +6 einordnen. Durch das Sputtern (8 kV, Clustergröße: 1000) wird wieder die Organik abgetragen, wodurch ein stetiger Anstieg der Osmiumkonzentration zu beobachten ist (s. Abbildung 78). Im Os 4f Diagramm ist wieder der röntgeninduzierte Effekt zu beobachten (s. Kapitel 4.1), da die Os (II) und Os (0) Signale erst mit der Zeit entstehen. In den vorherigen Messungen wurde angemerkt, dass der Anstieg der Konzentration von LiF darin begründet liegt, dass es zu einer Umwandlung von Elektrolytresten kommt, was Edström et al. bei Clustersputtern mit einer durchschnittlichen

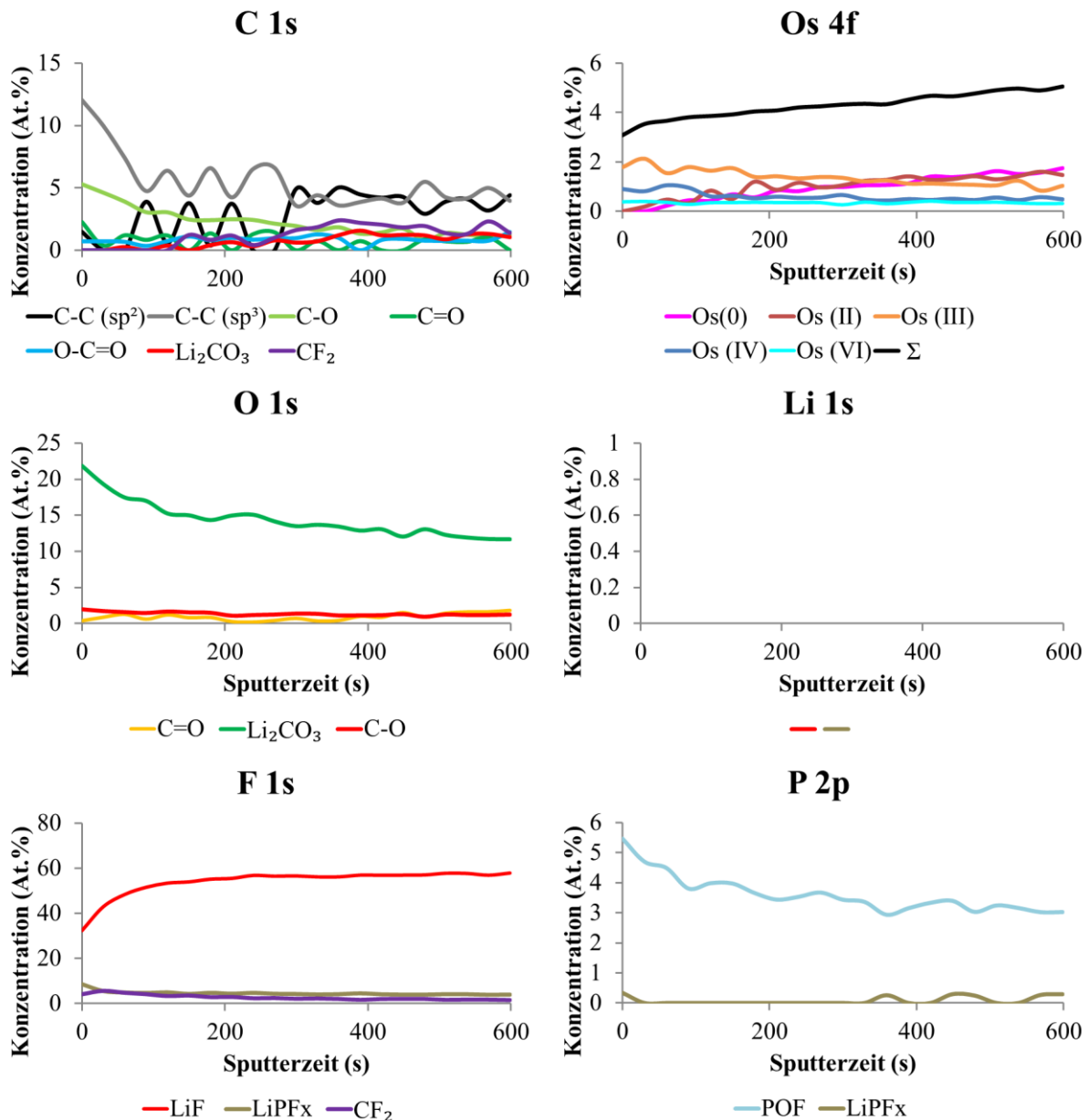


Abbildung 78: Sputtertiefenprofil (8 kV, Clustergröße: 1000) von der Kantenfläche (EASA) des mit OsO<sub>4</sub> behandelten HOPGs. Dargestellt sind die Verteilungen der Photoelektronenpeaks im C 1s, Os 4f, Li 1s, O 1s, F 1s und P 2p.

Energie von 4 eV/Ar beobachtete [102]. Da bei dieser Messung allerdings keine Elektrolytreste gefunden werden, aber gleichzeitig trotzdem ein Anstieg des LiF Signals im F 1s beobachtet wird, muss dies auf das Abtragen der organischen Komponenten zurückzuführen sein. Somit wird nicht LiF erzeugt, sondern mehr LiF freigelegt.

Zusammenfassend kann für XPS-Messungen an den Standardgraphitelektroden (#2<sub>20</sub>, #20<sub>2</sub>, #50<sub>2</sub> und #100<sub>2</sub>)/HOPG die folgenden Punkte festgehalten werden:

- (1) Die SEI besteht zu mehr als die Hälfte aus LiF und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Dabei haben die Messungen an einem HOPG ergeben, dass der LiF-Anteil an der Kantenfläche deutlich größer ist.
- (2) Bis zu 100 Zyklen hat sich keine Veränderung in der SEI gezeigt.
- (3) SEI ist entgegen von einigen Referenzen [228,233] frei von Li<sub>2</sub>O.
- (4) In den Poren (s. REM Messungen im nächsten Abschnitt) sind noch Elektrolytreste vorhanden.
- (5) Durch die Behandlung in OsO<sub>4</sub> Dampf haben Änderungen in der SEI stattgefunden.
  - a. Umwandlung von Lithium-alkyl-Carbonaten in Lithium-Carbonat. Durch diese Reaktion wird sehr wahrscheinlich CO<sub>2</sub> frei, was jedoch nicht direkt gemessen und nachgewiesen werden kann.
  - b. Verringerung der Konzentration von C-O Verbindungen
  - c. Anstieg der Konzentration von C-C/C-H
  - d. Verschwinden des Phosphor- und Fluorsignals von LiPF<sub>6</sub>, wie es bei dem reinen Leitsalz LiPF<sub>6</sub> oder dem Elektrolyten LP30 gefunden wird.
  - e. Die Exponierten Elektroden sind nicht geschützt gegenüber Umgebungsluft.
- (6) In den Standardgraphitelektroden ist der gemessene organische Anteil der SEI größer, als bei einem HOPG. Insbesondere auf der Kantenfläche konnten fast keine organischen Reste mehr nachgewiesen werden. Dies hängt mit der erhöhten Belastung der SEI durch die Lithium-Diffusion zusammen.

Im Gegensatz zu den Referenzproben verursacht die Behandlung von Standardgraphitelektroden/HOPG mit OsO<sub>4</sub>:

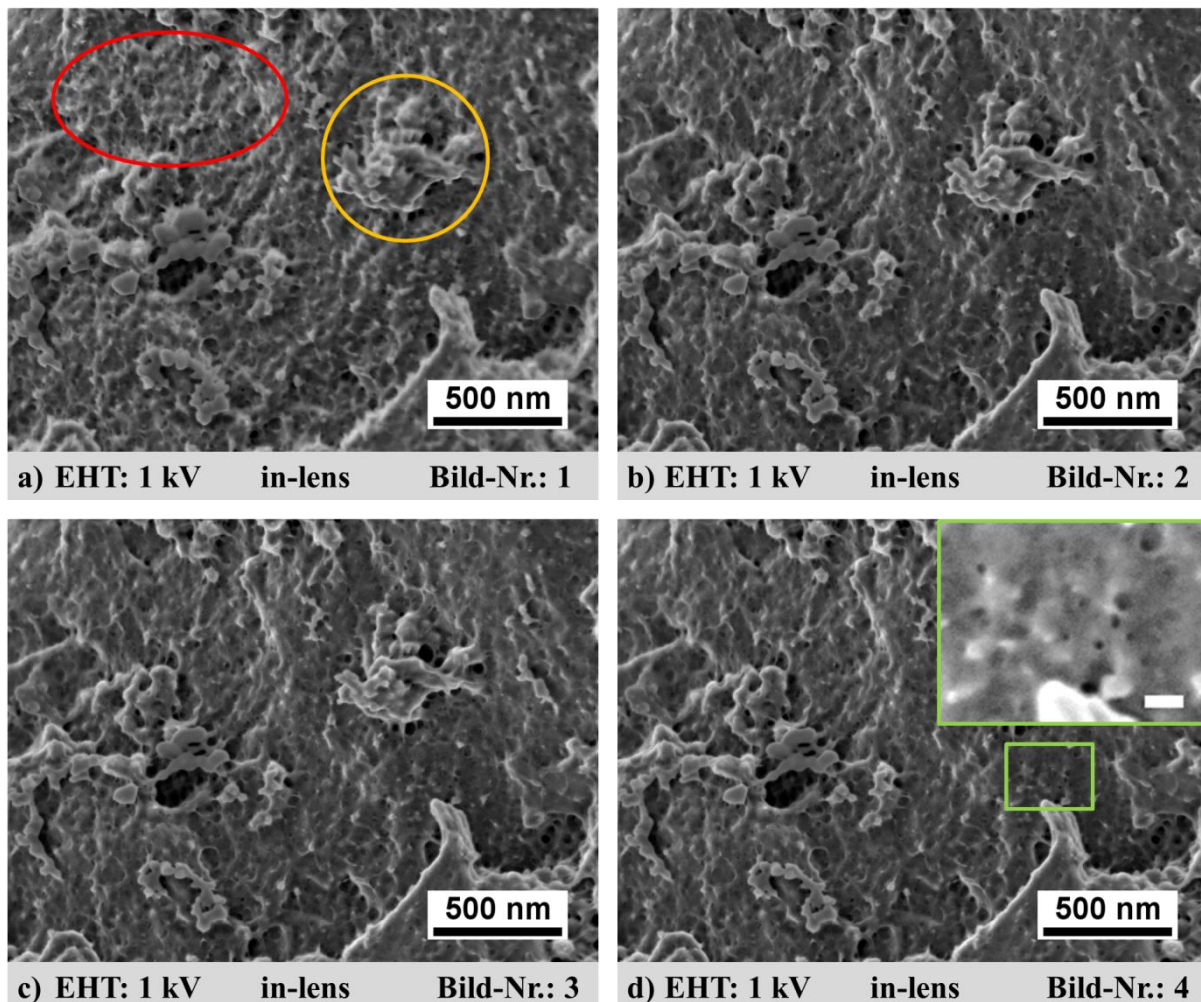
- (1) Keine Abnahme der LiPF<sub>x</sub> Signale (im F 1s und P 2p).
- (2) Es wird im Gegensatz zu der Li-Folie kein Li<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Signal nachgewiesen. Das bedeutet, dass es keine freien Li-Ionen in der SEI gibt. Eine Ausnahme ist hier ein HOPG, der durch vorhandene Restladung Li<sub>2</sub>O an der Oberfläche bildet.

##### 4.4.2 REM Untersuchungen an den zyklisierten Graphitelektrodenoberflächen

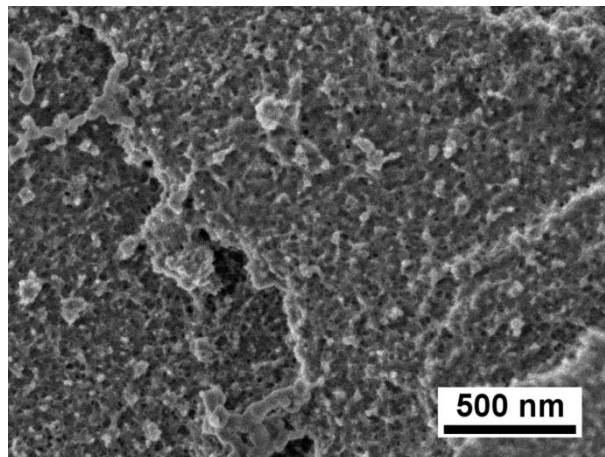
Die zuvor mittels XPS untersuchten Graphitelektroden #2<sub>20</sub>, #20<sub>2</sub>, #50<sub>2</sub> und #100<sub>2</sub> wurden unter Luftausschluss in das REM transportiert und charakterisiert. Auf den nächsten Seiten werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt und diskutiert. Es wurden stets Aufnahmen mit dem in-lens Detektor bei Beschleunigungsspannungen (EHT) zwischen 1 kV und 10 kV und unterschiedlichen Vergrößerungen erfasst, um die bestmögliche bildgebende Mikroskop-Einstellung für die SEI zu erreichen. Für die reine SEI wurde ein sehr kleiner Probenstrom von 168 pA gewählt, um die Schädigung der SEI so gering wie möglich zu halten. Bei den mit OsO<sub>4</sub> behandelten Proben wurde zum in-lens Bild außerdem noch zeitgleich ein ESB Bild aufgenommen. Für die Aufnahme von ESB Bildern ist entweder ein größerer Elektronenstrahlstrom oder/und eine langsame Rastergeschwindigkeit (min. 40 s/Bild) nötig, da die Elektronenausbeute zum einen durch die Detektorgeometrie, bzw. -position und zum anderen durch das angelegte Potenzial am ESB-Gitter sehr gering ist. Aus diesem Grund sind auch ESB Aufnahmen bei den unbehandelten Proben nicht möglich.

##### Probe: reine Formierung (#2<sub>20</sub>)

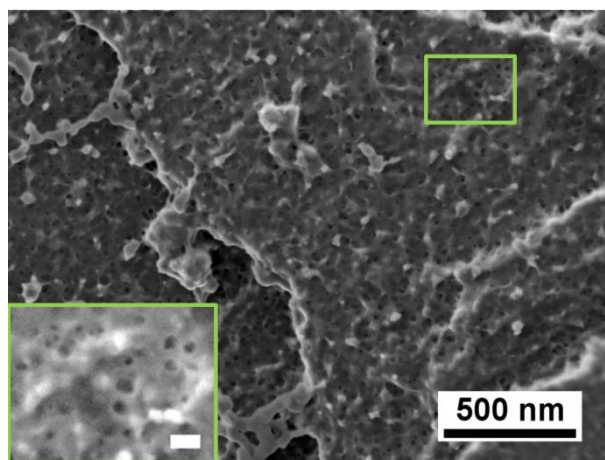
Für die SEI nach den zwei Formierungsschritten (#2<sub>20</sub>) wurden für die Aufnahmen nicht nur die Be-



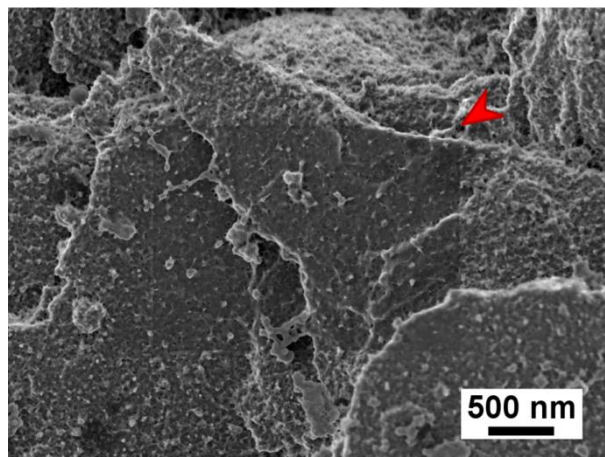
**Abbildung 79:** REM-Aufnahmen von der Oberfläche eines Graphitpartikels der #2<sub>20</sub> Elektrode. a) Bild 1 mit einer Aufnahmedauer von 10,3 s. Roter Kreis: leichte schwammartige Strukturen. Orangener Kreis: bereits kleine Poren. b)-d) Bild 2 bis 4 mit ebenfalls 10,3 s Aufnahmedauer. Grün umrahmtes Bild: Vergrößerung des grünen Bildbereichs in d mit Skalenbalken von 50 nm.



a) EHT: 1 kV in-lens Bild-Nr.: 1



b) EHT: 1 kV in-lens Bild-Nr.: 2



c) EHT: 1 kV in-lens Bild-Nr.: 3

**Abbildung 80: REM-Aufnahmen von der Oberfläche eines Graphitpartikels der #2<sub>20</sub> Elektrode. a) deutlich schnellere Rastergeschwindigkeit von (410 ms/Bild). b) Rastergeschwindigkeit von 10,3 s/Bild, mit teilvergrößertem Bereich (Grün umrahmt. Weißer Skalenbalken: 50 nm). c) Größerer Bereich des Partikels. Der rote Pfeil markiert die rechte obere Ecke des Bereichs in a+b .**

schleunigungsspannung zwischen 1 kV und 10 kV variiert, sondern auch die Rastergeschwindigkeit. Das Bild, welches eine noch relativ gut erhaltene SEI auf einer Graphitoberfläche zeigte, konnte bei einer mittleren Rastergeschwindigkeit von 10,4 s/Bild und einer Beschleunigungsspannung von 1 kV erzielt werden (Abbildung 79a). Das Bild zeigt noch viele schwammartige Strukturen (roter Kreis), die in dem zweiten Bild (Abbildung 79b) mit gleicher Aufnahmezeit zum Großteil nicht mehr vorhanden sind. Bereits im ersten Bild sind an dickeren Stellen kleine Poren in der SEI zu erkennen (orangener Kreis). Diese Poren werden von Bild zu Bild (Abbildung 79b-d) größer. Es entstehen vor allem über die gesamte Oberfläche verteilt noch weitere Poren, die in der Größenordnung von einigen 10 nm sind. Diese sind in der komprimierten, im Gegensatz zu den original Bildern, nicht gut zu erkennen. Deswegen wurde in Abbildung 79d) nochmals ein kleiner Bildbereich (grüner Rahmen) vergrößert und mit erhöhter Helligkeit dargestellt, sodass die kleinen Poren gut zur sichtbar werden.

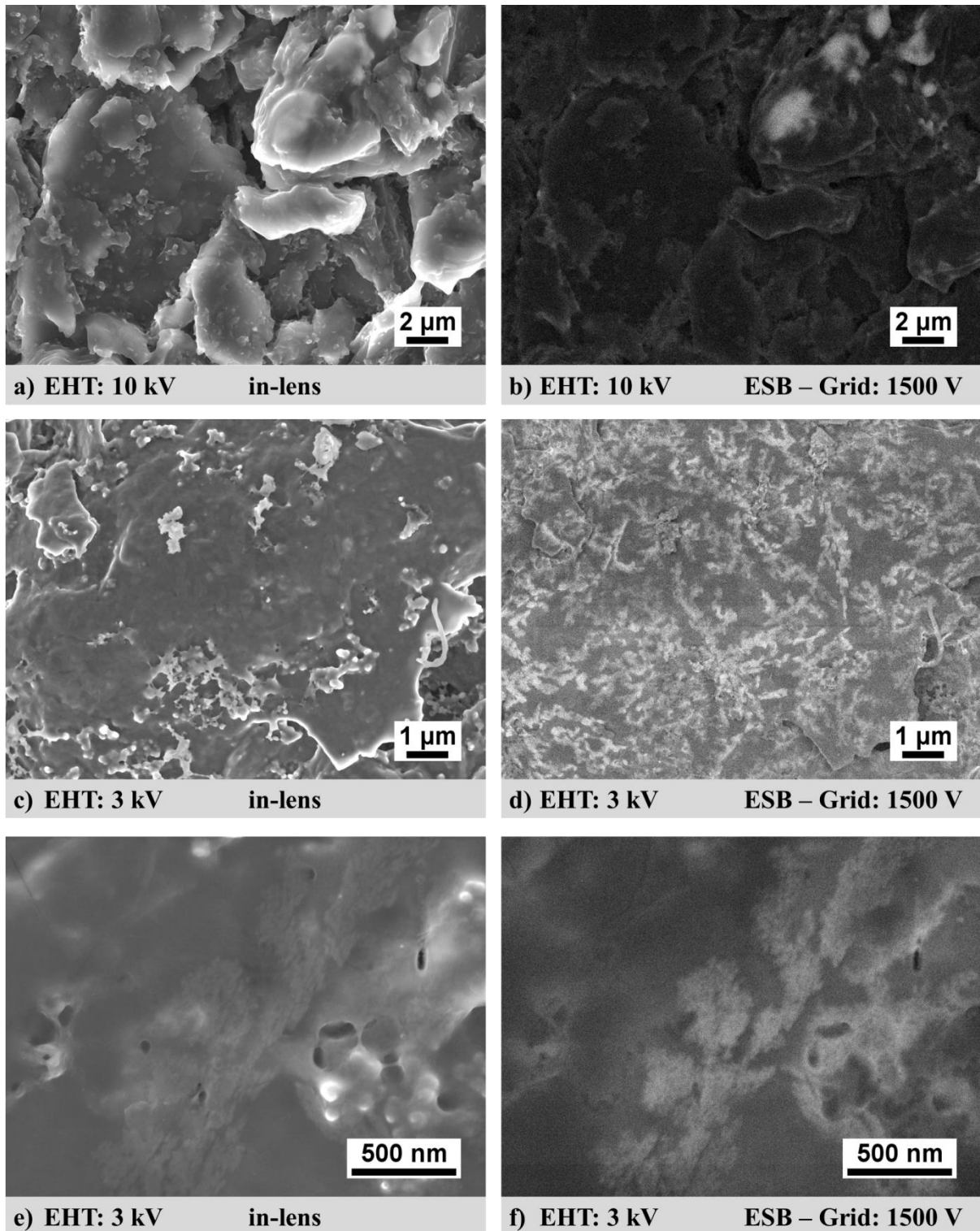
Wenn die Rastergeschwindigkeit deutlich schneller eingestellt ist (410 ms/Bild), erscheint die Oberfläche nochmals rauer, da eine Vielzahl von feinen Strukturen zum Vorschein kommen (Abbildung 80a). In Originalgröße (1024 x 768 px) erscheint das Bild allerdings sehr verrauscht und es gehen viele Details verloren. Bei einer besseren Bildqualität (10,3 s/Bild) sind jedoch bereits viele dieser kleinen und feinen Strukturen im zweiten Bild verschwunden. Folglich ist ein Großteil der SEI nicht mehr vorhanden. Auch dieses Mal werden wieder viele kleine Poren sichtbar (grüner Bildbereich in Abbildung 80b). Beim Herauszoomen kann man den zuvor abgebildeten Bereich deutlich erkennen (Abbildung 80c). Der rote Pfeil markiert die rechte obere Ecke des Bildbereichs in a) und b).

Diese Messungen zeigen eindeutig, dass es

nicht möglich ist, ein einziges Bild der SEI auf Graphitoberflächen aufzunehmen, ohne dass sich bereits einige Strukturen aufgelöst haben. Bei erhöhter Rastergeschwindigkeit erscheint die Oberfläche deutlich rauer, es ist somit mehr von der ursprünglichen SEI erhalten. Aufgrund der schlechteren Bildqualität gehen aber viele Details verloren. Die SEI ist damit unter dem Elektronenstrahl sehr instabil, was bereits in Kapitel 4.1 gezeigt wurde. Bereits nach wenigen Bildaufnahmen hintereinander ist nahezu der blanke Graphit zuerkennen, was auf eine äußerst dünne SEI schließen lässt. Die vielen kleinen Poren in der SEI, die bei den Bildaufnahmen zum Vorschein kommen, werfen einige Fragen auf. Sind diese Poren in tieferliegenden Schichten der SEI von vorneherein vorhanden, oder sind diese durch die Einwirkung des Elektronenstrahls entstanden? Diese Poren könnten die Kanäle in der LiF Schicht der SEI sein, durch die die Li-Ionen durchdiffundieren. Doch diese Kanäle müssen nach einer Monte-Carlo-Simulation von Takenaka et al. nur  $\approx 2,3 \text{ \AA}$  breit sein [103]. In der Matrix von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , die von polaren  $-\text{CO}_3$  Gruppen von organischen Salzen umgeben ist, werden diese Kanäle von nichtpolaren  $-\text{C}_2\text{H}_2$  (oder  $-\text{C}_3\text{H}_6$ ) Gruppen geformt [103]. Diese nichtpolaren Gruppen können durch die Einwirkung des Elektronenstrahls zerlegt werden und dampfen von der Probenoberfläche ab. Dadurch werden diese Kanäle mit zunehmender Bestrahlungsdauer mehr und mehr frei gelegt. Weiterhin ergibt die Monte-Carlo-Simulation in [103], dass die Elektrolyt-Lösungsmittelmoleküle (EC) beträchtlich in das Innere der SEI-Schicht eindringen, aber die Anzahl allmählich abnimmt, wenn sie der Graphitanodenoberfläche näher kommen. Dementsprechend können die abgebildeten Poren den Li-Ionen-Leitbahnen in der SEI entsprechen.

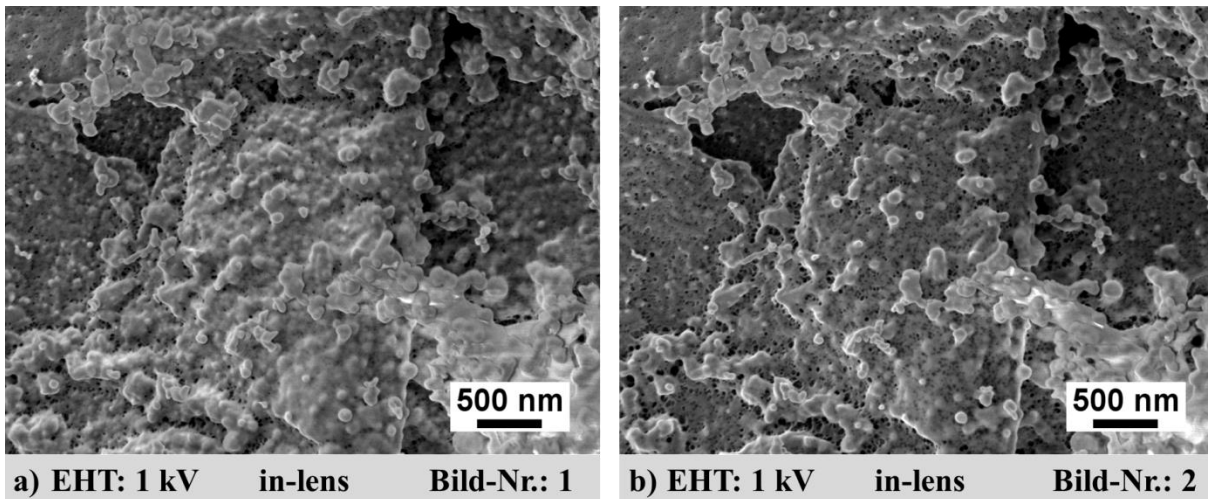
Von der mit  $\text{OsO}_4$  behandelten #20 Elektrode wurden ebenfalls Bilder mit Beschleunigungsspannungen zwischen 1 kV bis 10 kV aufgenommen. Der Probenstrom ist, wie bei der unbehandelten SEI 168 pA. Nach jedem Bildeinzug wurde die untersuchte Probenstelle geändert, da auch bei der behandelten Probe eine Elektronenstrahlschädigung nicht ausgeschlossen werden kann. Im Gegensatz zu der unbehandelten SEI liefert bei der behandelten SEI nicht 1 kV sondern die Beschleunigungsspannungen 10 kV und 3 kV die aussagekräftigeren Bilder (Abbildung 81). Bei 10 kV erscheinen im ESB Bild nur einzelne Bereiche der Elektrode heller. Diese Bereiche sind eine dickere Schicht auf dem Graphitpartikel und haben einen stärkeren Kontrast im ESB Bild. Dies ist auf eine erhöhte Anzahl an Rückstreuелеktronen zurückzuführen, das wiederum für eine höhere Osmium-Konzentration in diesen Bereichen spricht. Diese Bereiche ähneln stark den Bildern von nicht ganz entladenen Elektroden, die genutzt wurden, um die EASA von Graphitpartikeln zu bestimmen (Kapitel 4.3). Da diese Bereiche äußerst selten und nur an einzelnen Partikeln auf der Elektrode zu finden sind, sind dies Graphitpartikel, die nicht ganz entladen wurden. Dies kann passieren, wenn durch die Volumenexpansion beim Laden und anschließende Kompression/Schrumpfung beim Entladen der Kontakt zu anderen Graphitpartikeln unterbrochen wird. Diese Volumenzunahme von  $\text{C}_6$  zu  $\text{LiC}_6$  beträgt 10 %, was 1993 von Ohzuku et al. mittels XRD Messungen nachgewiesen wurde [236]. Winter et al. weist für einen HOPG in 1 M  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  in EC/DMC (1:1) eine 7 % Expansion nach [237].

Ein völlig anderes Bild stellt die Graphitoberfläche in den ESB Bildern bei 3 kV dar (Abbildung 81d+f). Darin sind über die Graphitoberfläche gleichmäßig verteilte hellere Bereiche zu erkennen. Bei der Beschleunigungsspannung von 3 kV ist man nun deutlich oberflächensensitiver. Durch das ESB-Potential von 1,5 kV ist es aber auch möglich, dass nicht nur Osmium einen helleren Kontrast erzeugt, sondern auch Fluor. Folglich können die abgebildeten helleren Strukturen in den ESB Bildern (Abbildung 81d) und f) auch LiF-Bereiche sein. Es fällt auf, dass diese hellen Strukturen aber auch im inlens Bild (Abbildung 81e) zu erkennen sind. Da diese Strukturen sehr nahe an der Oberfläche sind, kann eine EDX-Messung hier nicht weiterhelfen, da die Röntgensignalausbeute in den oberen 100 nm viel zu schwach ist.



**Abbildung 81:** REM Bilder von Graphitpartikeln auf der mit  $\text{OsO}_4$  behandelten Elektrode #2<sub>20</sub>. Die Bilder sind alle mit einem Probenstrom von 168 pA aufgenommen. a) + b) In-lens + ESB Bild bei 10 kV. c) + d) In-lens und ESB Bild bei 3 kV. e) + f) In-lens und ESB Bild mit gleicher Vergrößerung, wie die Bilder der unbehandelten Probe.

Für ein aussagekräftiges Mapping mit genügend Counts müssten zudem einige 100 Frames bei einem deutlich höheren Strom von 2-5 nA eingezogen werden. Doch mehrere Einzelaufnahmen der gleichen Stelle zeigen, dass die mit  $\text{OsO}_4$  behandelte SEI diesen lange Belastung durch den Elektronenstrahl nicht standhält und diese sich sichtbar verändert. Im Gegensatz zur unbehandelten SEI entstehen, bzw. sind auch bei mehrmaligem Bildeinzug keine Poren in der SEI. Insgesamt ist durch

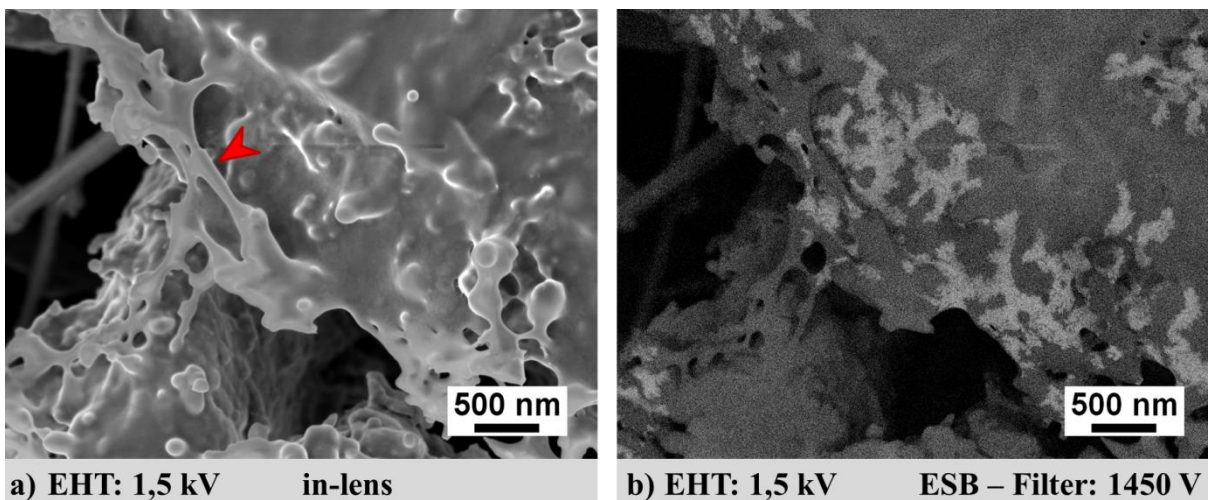


**Abbildung 82:** In-lens Bilder von Graphitpartikeln mit einer SEI nach #20<sub>2</sub>. a) Erstes Bild (10,3 s/Bild) der SEI. b) Zweites Bild von der gleichen Stelle.

die OsO<sub>4</sub> Behandlung aber bereits die dünne SEI nach der Formierung deutlich stabiler unter dem Elektronenstrahl. Dadurch kann der ESB Detektor zur Analyse genutzt werden.

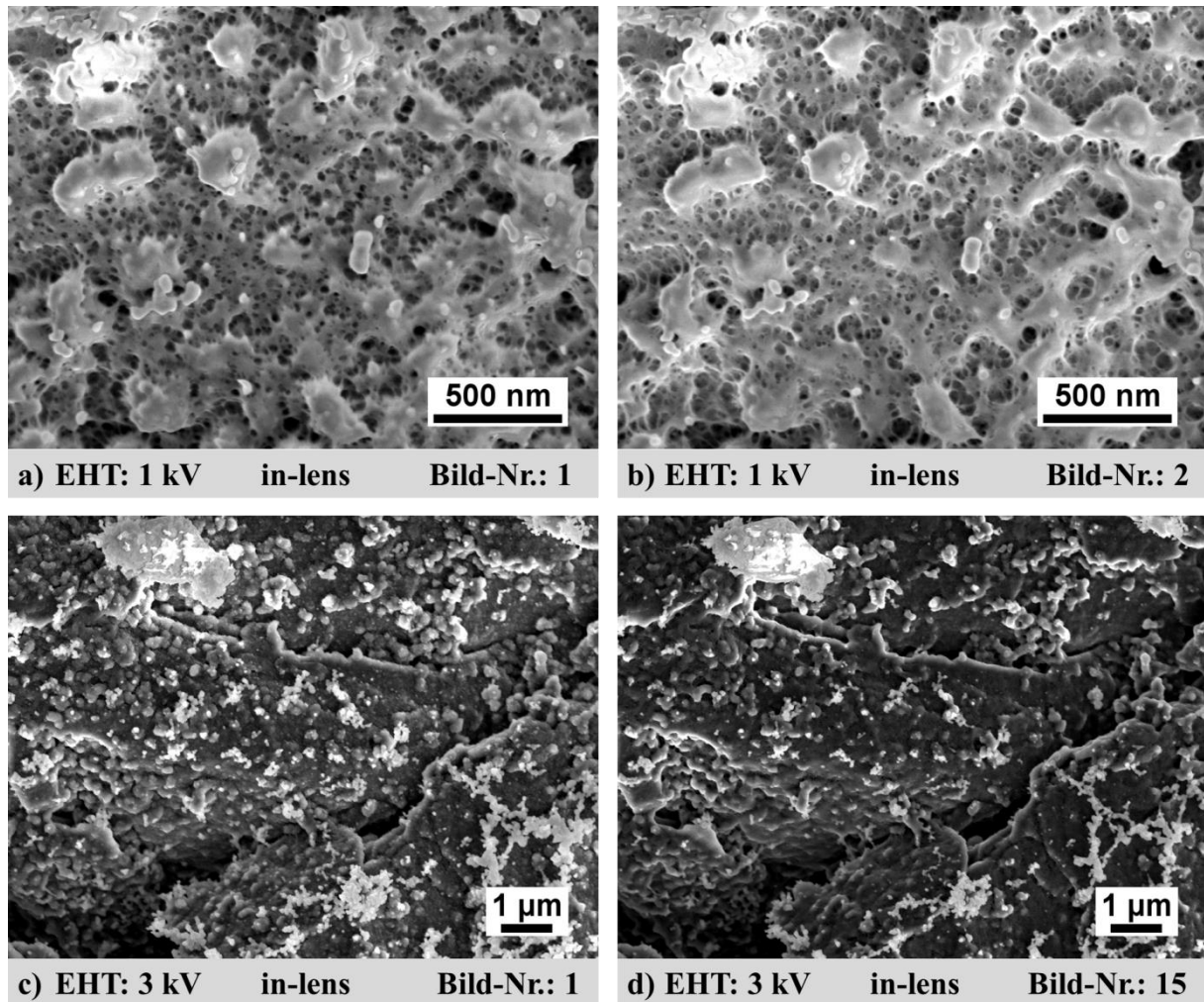
**Probe: #20<sub>2</sub>**

Die SEI der #20<sub>2</sub> Elektrode zeigt schon eine etwas dichtere Struktur, vergl. Abbildung 82a). Auch bei schnelleren Rastergeschwindigkeiten als 10,3 s/Bild sind keine schwammartigen Strukturen, wie auf der unbehandelten SEI zu erkennen. Die mit OsO<sub>4</sub> behandelte SEI weist bereits im ersten Bild wieder kleine Poren von einigen 10 nm Durchmesser auf. Ein weiterer Unterschied zu der unbehandelten SEI ist, dass auf der Oberfläche viel mehr kleinere Kristalle vorhanden sind. Dies sind die LiF-Kristalle, die durch die weitere Elektrolytzersetzung gebildet wurden. Jedoch sind auch nach einem weiteren Bild-einzug (Abbildung 82b) wieder viel mehr Poren vorhanden, die auch schon mal 100 nm groß sein können. Diese größeren Poren werden vor allem an den Kantenflächen der Partikel vorgefunden. Die Größe der LiF-Kristalle ist ebenfalls ein wenig kleiner geworden. Es ist aber möglich, dass nicht der LiF-Kristall selbst geschrumpft ist, sondern dass dieser noch mit organischen Bestandteilen der SEI bedeckt war, die durch die Einwirkung des Elektronenstrahls verdampft sind. Somit ist bei 1 kV der Energieeintrag in den oberen Schichten auch für die mit OsO<sub>4</sub> behandelte SEI zu groß und es treten



**Abbildung 83:** a) In-lens und b) ESB Bild von einer Kante eines Graphitpartikels der OsO<sub>4</sub> behandelten Elektrode #20<sub>2</sub>. Die rote Markierung zeigt auf neu beobachtete Strukturen.





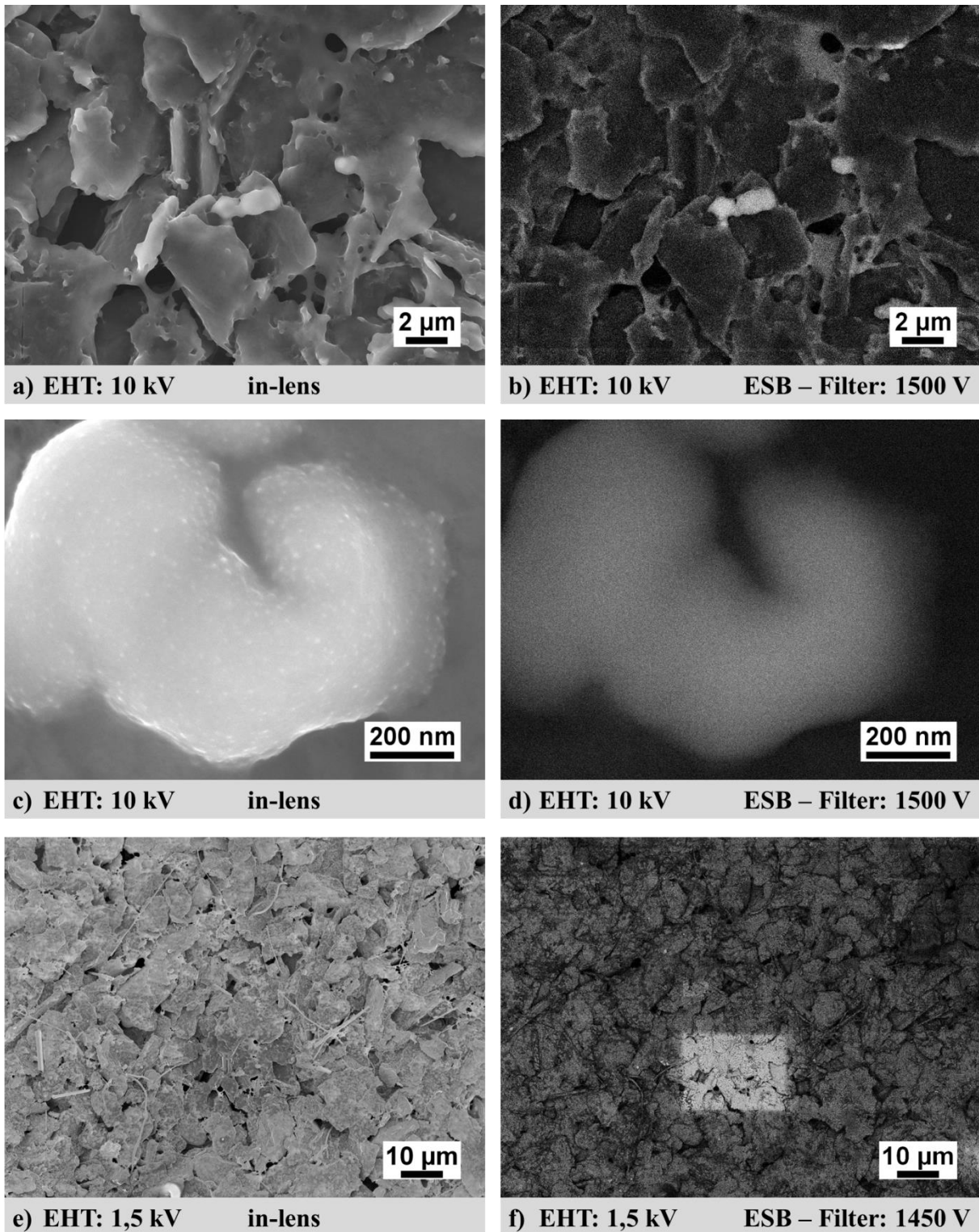
**Abbildung 84:** SEI in-lens Bilder der unbehandelten Probe #50<sub>2</sub>. a) erstes Bild eines stark porösen Bereichs. b) Zweites Bild des Bereichs in a. c) Erstes Bild eines anderen Bereichs d) Bildnummer 15 des Bereichs in c.

Veränderungen in der Morphologie auf. Damit ist eine erhöhte Stabilität durch die OsO<sub>4</sub> Behandlung bei niedrigen Beschleunigungsspannungen nicht deutlich zu erkennen.

Die behandelte SEI der Elektrode #20<sub>2</sub> zeigt im ESB wieder die gleichen Strukturen (Abbildung 83), wie die formierte Probe. Die einzige neue Beobachtung, die gemacht wird, sind faden-, bzw. netzartige Strukturen auf der Kantenseite von einigen Graphitpartikeln (roter Pfeil Abbildung 83a). Im ESB Bild erscheint diese Struktur aber nicht heller, sodass diese Struktur frei von Osmium und Fluor ist. Somit kann auch ausgeschlossen werden, dass es sich um Li-Dendriten handelt, denn dann hätte eine OsO<sub>4</sub>-Reaktion stattgefunden [16].

### Probe #50<sub>2</sub>

Die unbehandelte Probe #50<sub>2</sub> weist zum ersten Mal zwei unterschiedliche Morphologie der SEI auf, die bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen (1 kV und 3 kV) beobachtet werden können (Abbildung 84). Die beobachtete SEI bei 1 kV, die sich deutlich von den bisher beobachteten SEI Strukturen bei 1 kV unterscheidet, hat eine deutlich porösere Struktur (Abbildung 84a). Diese Poren in der SEI passen zu der Aussage von An et al., dass die Oberfläche zur Elektrolytseite eine größere Porosität und geringere Dichte haben muss [12]. Die poröse Struktur wird durch leichte organische Komponenten gebildet, die während des Betriebs des Akkumulators mit Elektrolyt gefüllt sind. Das



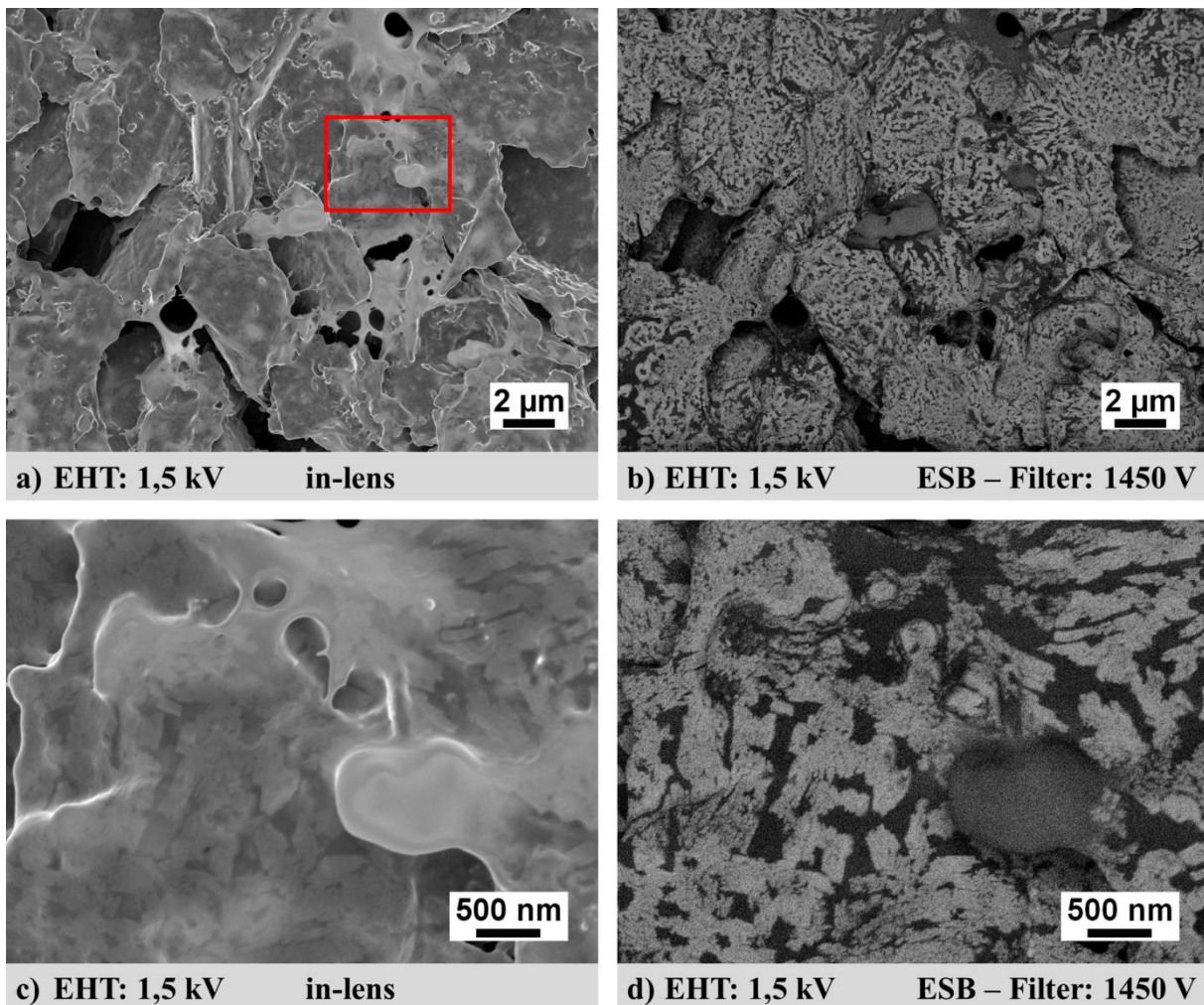
**Abbildung 85: #50<sub>2</sub> mit OsO<sub>4</sub> behandelt. a) und b) bei 10 kV. c) + d) Nahaufnahme eines bei 10 kV hellerscheinenden Partikels. e) + f) Übersichtsaufnahme mit 1,5 kV.**

zweite direkt im Anschluss aufgenommene Bild (Abbildung 84b) zeigt auch, dass die Struktur sehr instabil gegenüber dem Elektronenstrahl ist, da die Struktur sichtlich geschrumpft ist und die Poren gewachsen sind.

Die zweite Sorte der SEI (bei 3 kV) ist zu den zuvor beobachteten Strukturen vergleichbar (Abbildung 84c). Es wird keine amorphe Struktur mehr abgebildet. Die Ursache hierfür ist die höhere Elektronen-

strahlenergie, die die Strukturen bereits während der ersten Bildaufnahme zerstört. Bei 3 kV sind wieder die Kristalle auf der Oberfläche zu sehen, die einen helleren Kontrast geben. In diesem Bereich sind auch nur wieder kleinste Poren von einigen 10 nm im Durchmesser zu erkennen. Abbildung 84d) zeigt den gleichen Bereich nach 15 weiteren Bildaufnahmen. Es hat sich die Anzahl der Poren vervielfacht. Die Porengröße hat sich hingegen nicht geändert. Die Kristalle auf der Oberfläche sind, wie bei der #20<sub>2</sub> Probe, durch den Energieeintrag des Elektronenstrahls kleiner geworden. Es ist bei den Bildern von 3 kV aber nicht nachvollziehbar, ob durch die erhöhte Elektronenenergie eine schwammartige Struktur vorhanden war und sich bereits während der ersten Bildaufnahme aufgelöst hat.

Nach der Reaktion mit OsO<sub>4</sub> sind keine vergleichbaren porösen Strukturen der SEI bei 1 kV zu beobachten. Die Probenoberfläche sieht überall gleich aus. Folglich ist durch die Reaktion mit OsO<sub>4</sub> die Porenstruktur zerstört worden, denn durch die Reaktion ist die Oberfläche im Allgemeinen glatter geworden. Es sind weder poröse Strukturen noch kleinere LiF-Kristalle auf der Oberfläche zu erkennen. Es zeigen sich wieder die gleichen Unterschiede in ESB Bildern für die unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen bei 10 kV und 1,5 kV (Abbildung 85). Bei der hohen Elektronenenergie erscheinen nur vereinzelt Bereiche heller. Diese kann man dazu nutzen, um nicht vollständig entladene Partikel zu finden. Eine Nahaufnahme von einem heller erscheinenden Partikel zeigt, dass im in-lens Bild wieder eine etwas rauere Oberfläche zu erkennen ist (Abbildung 85c). Diese Oberfläche ähnelt sehr stark den Strukturen von der mit Osmium behandelten Li-Folie (Kapitel 4.2.2). Dies ist ein weiterer Hinweis, dass an dieser Stelle eine erhöhte Li-Konzentration vorhanden war, die aus dem Graphitpartikel stammen muss. Nachdem die Beschleunigungsspannung auf 1,5 kV reduziert wurde, kann man im ESB Bild (Abbildung 85f) jedoch eindeutig den mit der hohen Beschleunigungsspannung untersuchten Bereich erkennen. Dieser erscheint deutlich heller. Bei genauerem Betrachten ist dieser Bereich auch im in-lens Bild (Abbildung 85e) ausfindig zu machen. Hier wirkt der Bereich eher etwas dunkler. Der hellere Kontrast im ESB zeigt, dass sich auf der Oberfläche ein Teil der SEI verflüchtigt hat. Denn es erreichen mehr Elektronen die LiF-Zone, bevor sie durch eine Wechselwirkung einen Teil ihrer Energie abgeben. Folglich ist die Ausbeute der Rückstreuelektronen, die noch das Potential vom ESB Filter passieren können, in diesem Bereich höher, sodass dieser Bereich heller erscheint. Diese Bilder zeigen, dass selbst die behandelte SEI nicht gänzlich vor Elektronenstrahlenschäden geschützt ist, sondern sich der organische Teil der SEI weiterhin verflüchtigt.



**Abbildung 86:** #50<sub>2</sub> mit OsO<sub>4</sub> behandelt. a) und b) ist der gleiche Bereich wie in Abbildung 85 a. c) und d) Höhere Vergrößerung von dem rot markierten Bereich aus a.

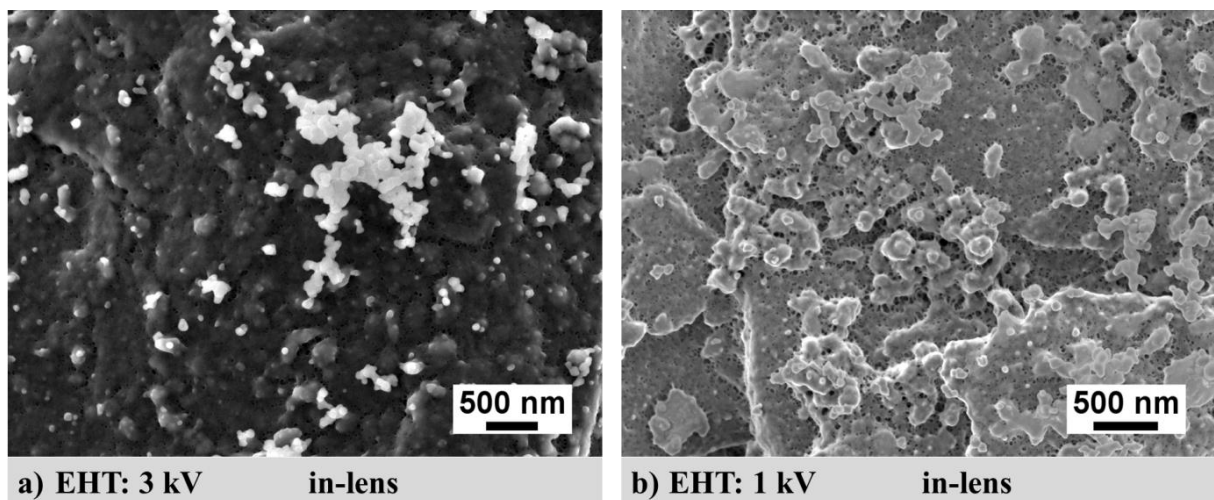
In Abbildung 86a) und b) wurde anschließend genau der gleiche Bereich, wie in Abbildung 85a) und b) nur mit einer geringeren Elektronenenergie abgebildet. Nun ist zu erkennen, dass die Graphitpartikel mit etwas belegt sind, dass hier einen deutlich helleren Kontrast erzeugt. Diese Strukturen konnten vorher nicht beobachtet werden, da die BSE aus diesen tieferen Schichten durch die Wechselwirkung mit dem organischen „Belag“ zu viel Energie verlieren, um noch das Potenzial des ESB Filters zu überwinden. Nachdem nun die organischen Bestandteile der SEI durch Einwirkung des Elektronenstrahls dezimiert sind, können diese Strukturen nun beobachtet werden. Der Bedeckungsgrad der Graphitpartikel ist über 80 %. Die Schicht, die den Kontrast bei 1,5 kV erzeugt, muss so dünn sein, dass diese keine erhöhte Wechselwirkung bei 10 kV hat und somit keinen deutlichen Anteil an Rückstreuelektronen erzeugt. Auffallend ist, dass genau die beiden Partikel, welche bei 10 kV hell erscheinen, bei 1,5 kV eher dunkler zu sehen sind. Das lässt im Umkehrschluss folgern, dass die Bereiche mit erhöhter Osmium-Konzentration in tieferliegenden Schichten zu finden sind. Dazu wurde nochmal ein Bild mit höherer Vergrößerung aufgenommen (Abbildung 86c und d). Im in-lens Bild sind keine Poren zu erkennen, wenngleich schon mehrmals mit dem Elektronenstrahl über die Stelle gerastert wurde. Im ESB Bild wird die schollenartige Bedeckung der Graphitpartikel mit LiF nochmals deutlich.

**Probe #100<sub>2</sub>**

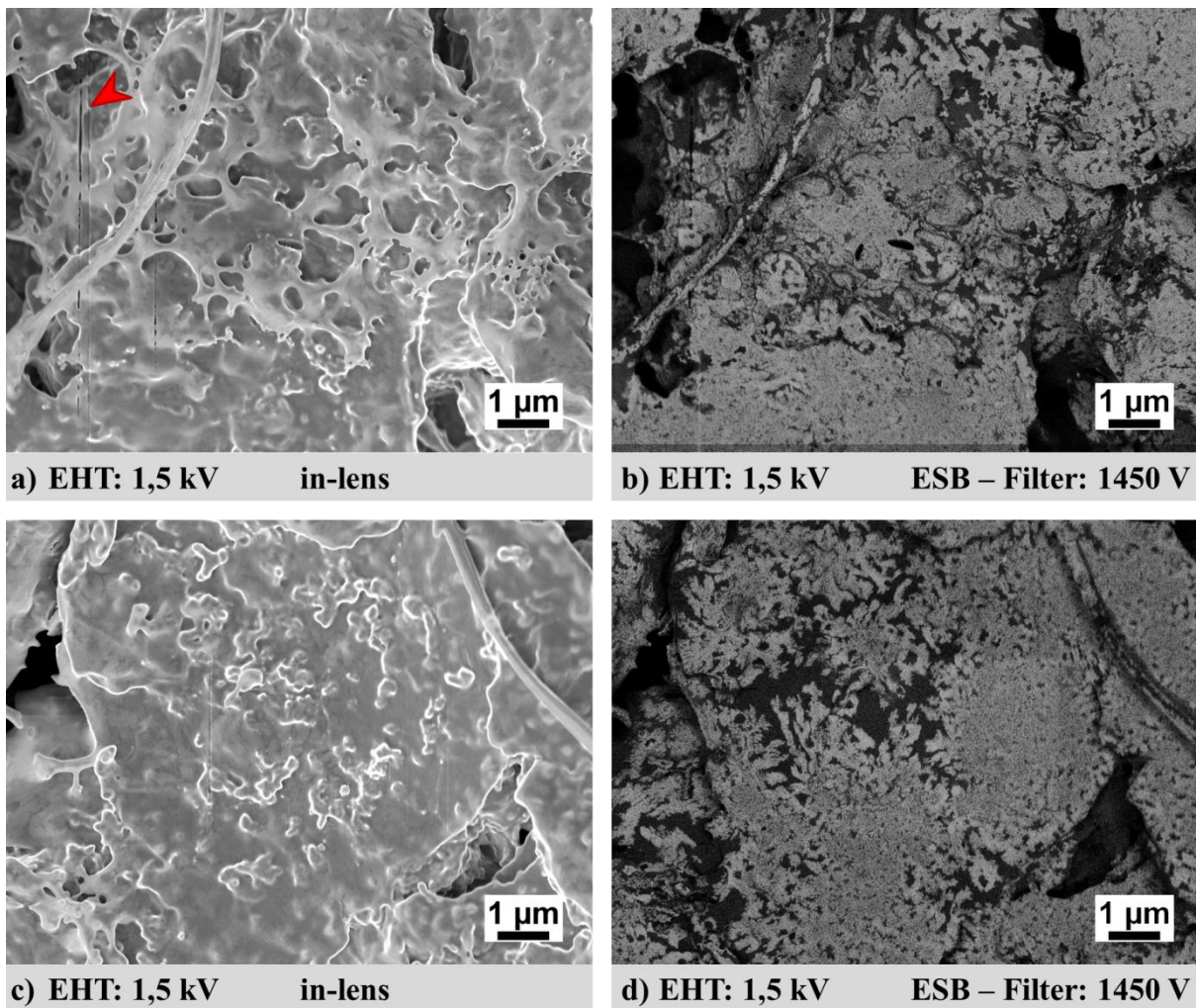
Die SEI von der in dieser Arbeit am häufigsten zyklisierte Elektrode #100<sub>2</sub> zeigt keine gravierende Änderung im Vergleich zu der nur halb so oft zyklisierten Elektrode #50<sub>2</sub>. Ein Vergleich mit den Zyklen-Daten aus den galvanostatischen Messungen zeigt, dass ab 50 Zyklen kaum mehr ein Ladungsverlust zu erkennen ist (s. Anhang S. 196). Es sind wieder die gleichen zwei unterschiedlichen Strukturen der SEI bei den unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen (1 kV und 3 kV) zu erkennen. Bei 3 kV können im in-lens Bild deutlich hellere Kristalle auf Graphitpartikel und die kleinen Poren (10-40 nm) gesehen werden (Abbildung 87a). Bei 1 kV zeigen diese Kristalle im in-lens keinen anderen Kontrast, sie können aber anhand ihrer Form auf dem Graphit lokalisiert werden (Abbildung 87b). Ebenfalls sind bei 1 kV deutlich poröse Strukturen erkennbar. Besonders große Poren befinden sich zwischen Graphitpartikel (Abbildung 87b mittig).

Dass sich die LiF-Kristalle im in-lens bei 1 kV nicht so deutlich im Kontrast abheben, ist ein Hinweis dafür, dass diese noch mit organischen Material überdeckt sind. Denn bei den Bildern, die mit 3 kV aufgenommen sind, ist nicht nachvollziehbar, ob durch die erhöhte Elektronenenergie diese poröse Struktur vielleicht vorhanden war und sich bereits während der ersten Bildaufnahme aufgelöst hat.

Auf der mit OsO<sub>4</sub> behandelte #100<sub>2</sub> Elektrode können bei 10 kV keine helleren Bereiche auf der Elektrodenoberfläche gefunden werden. Bei 1,5 kV sind Bereiche zu finden, die ein Netzwerk von Fäden auf der Oberfläche besitzen (Abbildung 88a). Im ESB Bild sind die helleren Bereiche sowohl auf den Fäden, als auch auf der Graphitoberfläche zu erkennen (Abbildung 88b). Diese hellen Schichten bedecken nun über 90 % der zu sehenden Graphitoberfläche. Es wird Abbildung 88c) noch ein weiterer Bereich gezeigt, in dem keine Fäden vorhanden sind. Die behandelte SEI zeigt sich im Vergleich zur behandelten SEI der #50<sub>2</sub> Probe aber deutlich rauer. Die kleinen Erhebungen ähneln stark den LiF-Kristallen auf der unbehandelten SEI. Im ESB-Bild (Abbildung 88d) lässt sich aber kein Kontrastunterschied zum Rest erkennen.



**Abbildung 87:** REM Bilder der SEI auf Graphitpartikeln der #100<sub>2</sub> Probe. a) LiF Kristalle heben sich bei 3 kV ab. b) Poröse Struktur bei 1 kV.



**Abbildung 88:** #100<sub>2</sub> mit OsO<sub>4</sub> behandelt. a) und b) Bereich mit vielen fadenartigen Strukturen. Der rote Pfeil weist auf Strahlenschäden hin, die beim Einstellen der Bildschärfe im Reduzierten Fenstermodus entstanden sind. c) und d) Fandenfreie Graphitoberfläche.

#### **Schlussfolgerung REM**

Diese REM Messungen zeigen, dass sich die unbehandelte SEI sehr instabil verhält. Vor allem, wenn die SEI nur wenige Zyklen (bis 20 Zyklen) alt ist, da die SEI dann noch sehr dünn ist. Dennoch können Aufnahmen bei 1 kV und 3 kV gemacht werden. Diese zeigen zwar mit Sicherheit nicht mehr die ursprüngliche SEI, sie können aber dabei helfen, eine Vorstellung von der SEI zu erhalten. Besonders bei 3 kV können kleine Kristalle auf der Graphitoberfläche dargestellt werden. Da diese kleinen Kristalle etwas stabiler unter Elektronenbeschuss sind, sind dies höchstwahrscheinlich LiF-Kristalle. Die Größe dieser Kristalle ist zu klein, sodass keine EDX-Analyse an den Kristallen vorgenommen werden kann, um die Zusammensetzung der Kristalle zu bekommen. Bei 1 kV zeigt sich ein ganz anderes Bild der SEI. Es wird jedes Mal eine viel porösere Struktur mit Porengrößen von bis zu 120 nm (ab 50 Zyklen) vorgefunden. Die Ursache ist, dass bei 1 kV die organische Struktur der SEI noch besser in Takt ist. Folglich ist der Energieeintrag bei 3 kV schon so hoch, dass es zu einer Zersetzung und Verflüchtigung der organischen Komponenten kommt, sodass die SEI ein anderes Bild ergibt.

Nach der Behandlung mit  $\text{OsO}_4$  kann keine so poröse Struktur der SEI mehr gefunden werden. Die Oberfläche der Graphit Partikel wirkt vielmehr geglättet. Folglich wird durch die  $\text{OsO}_4$  Exposition eine irreversible Veränderung der Struktur von der SEI hervorgerufen. Die größte Reaktion mit  $\text{OsO}_4$  findet in Bereichen statt, in denen eine erhöhte Li-Konzentration vorhanden war. Dieses Lithium stammt meist aus nicht ganz entladenen Graphitpartikeln. Diese Bereiche können am besten mit dem ESB Detektor bei 1,5 kV Filterspannung und einer Beschleunigungsspannung von 10 kV lokalisiert werden. Jedoch wird bei diesen Energien der Primärelektronen die organischen Bestandteile der SEI weiterhin beschädigt. Folglich ist eine vollständige Stabilisation des organischen Teils der SEI durch die  $\text{OsO}_4$  Behandlung nicht erfolgt. Unterhalb von 3 kV wird mehr und mehr ein hellerer Belag auf der Graphitoberfläche im ESB Detektor sichtbar. Besonders gut zur Geltung kommt diese Schicht im low-loss-Modus (s. Kapitel 2.2.1, ESB Detektor) bei einer Beschleunigungsspannung von 1,5 kV und einer Filterspannung von 1450 V, wenn zuvor bei höheren Beschleunigungsenergien die organischen Komponenten zerstört wurden. Die Zusammensetzung dieser Schicht kann jedoch über den ESB Detektor nur vermutet werden. Schwerere Atome führen zu einer erhöhten Helligkeit im low-loss-Modus. Allerdings kann das bei 1,5 kV auch Fluor sein. Demzufolge wird die helle Schicht in den ESB Bildern  $\text{LiF}$  zugeordnet. Dass dies sehr wahrscheinlich der Fall ist, wird durch die XPS Ergebnisse unterstützt. Denn ein Anteil von 0,8 At.% Osmium kann nicht für so eine flächendeckende Aufhellung verantwortlich sein. Abschließend kann also festgehalten werden, dass das Osmium hauptsächlich mit Li-Resten in der SEI reagiert.

**4.4.3 Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie**

Eine Untersuchungen der SEI mit dem XPS und REM haben gezeigt, dass es trotz einer Osmiumtetroxid Behandlung der SEI währenddessen zu Schädigungen der SEI Produkte, bzw. zu einer Änderung des Oxidationszustandes von Osmium kommt (4.4.1 und 4.4.2). Weiterhin kann durch die XPS Ergebnisse nicht gänzlich geklärt werden, mit welchem Teil der SEI, abgesehen von Li-Resten, OsO<sub>4</sub> reagiert. Aus diesem Grund wird die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie (ToF-SIMS) als eine weitere oberflächensensitive Messmethode zur Untersuchung der mit OsO<sub>4</sub> behandelten SEI herangezogen. An dem ToF-SIMS Spektrometer ist zusätzlich die Möglichkeit gegeben, Messungen bei Tieftemperaturen durchzuführen. Da bei ToF-SIMS Messungen Material von der Probe abgetragen wird, empfiehlt es sich eine Elektrode mit einer etwas dickeren SEI zu verwenden. Deshalb wurde eine Graphitelektrode nach 50 Zyklen untersucht (Name: #50<sub>2</sub>-Cryo, Zyklierungsbedingungen s. Kapitel 3.6). Die Messungen wurden sowohl an unbehauelter SEI, als auch an mit OsO<sub>4</sub> behauelter SEI durchgeführt. Für die Charakterisierung und Diskussion der ToF-SIMS Messungen werden die in Tabelle 29 aufgelisteten Massen von Sekundärionen verwendet. Diese Sekundärionen sind die häufig gemessene Fragmente, die bei dem Sputterprozess von Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> mit der SEI entstanden sind. Bei der Interpretation der Fragmente muss man bedenken, dass diese auch durch den Sputterprozess entstehen können und gar nicht in dieser Stöchiometrie in der SEI selbst vorliegen.

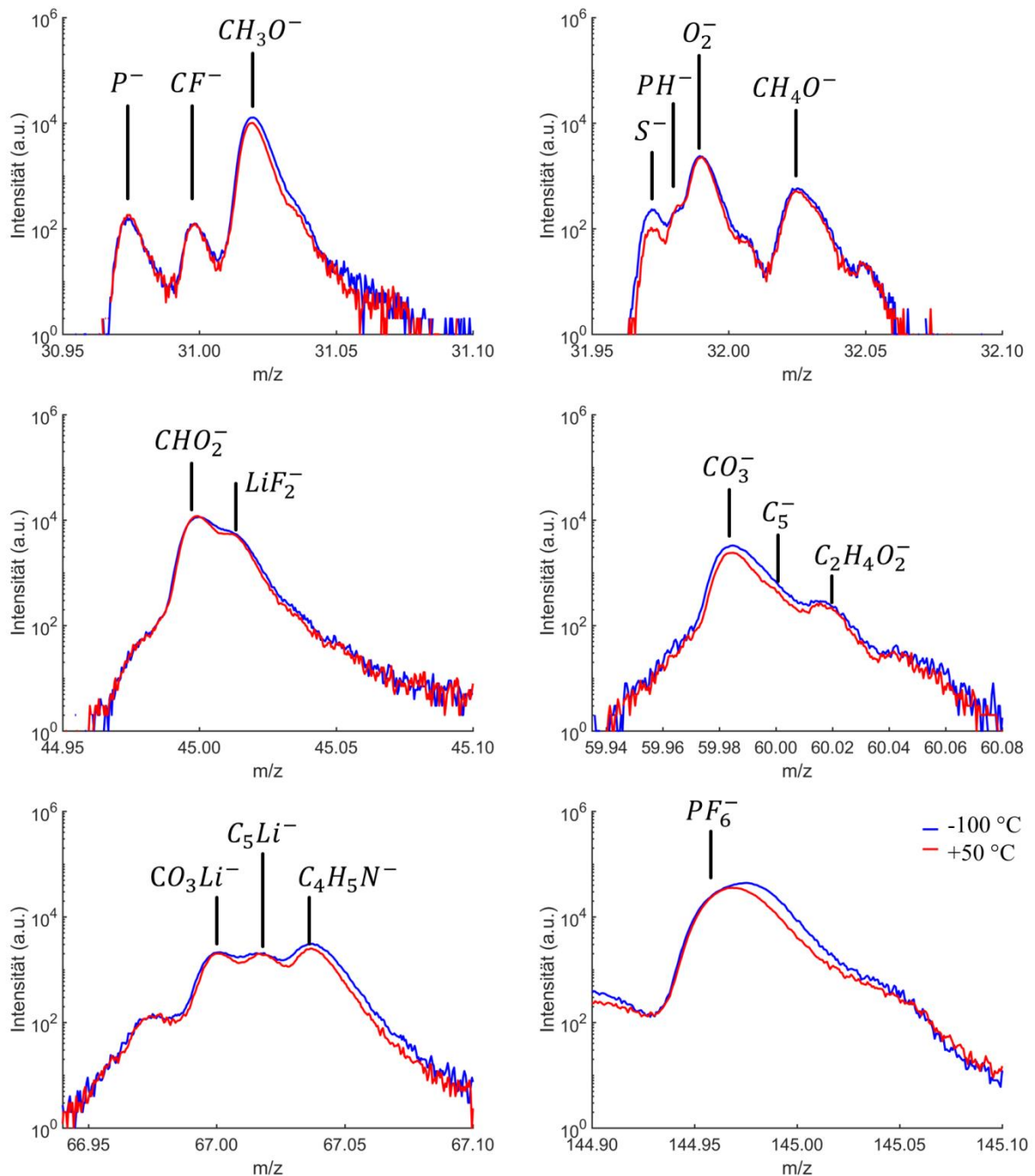
**Tabelle 29: Zusammenstellung der Massen von einfach negativ geladenen Sekundärionen der ToF-SIMS Spektren von SEI Oberflächen.**

Ionen (neg.)	m/z	Ionen (neg.)	m/z	Ionen (neg.)	m/z
Li	7,017	P	30,975	OsPH	223,942
O	15,997	CF	31,000	OsO <sub>2</sub>	223,950
F	19,000	CH <sub>3</sub> O	31,019	C <sub>18</sub> H <sub>2</sub> Li	225,041
C <sub>2</sub>	24,002	S	31,973	OsOPH	239,937
LiF	26,012	PH	31,982	OsO <sub>3</sub>	239,945
P	30,975	O <sub>2</sub>	31,990	OsO <sub>3</sub> Li <sub>3</sub>	260,995
O <sub>2</sub>	31,991	CH <sub>4</sub> O	32,027	OsOF <sub>3</sub>	264,952
LiO <sub>2</sub> H	40,014	CHO <sub>2</sub>	44,998	OsCP <sub>2</sub>	265,909
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	57,034	LiF <sub>2</sub>	45,013	OsOHF <sub>3</sub>	265,960
PO <sub>2</sub>	62,966	CO <sub>3</sub>	59,986	OsC <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	265,979
CO <sub>3</sub> Li	67,000	C <sub>5</sub>	60,003	OsOP <sub>2</sub>	269,904
CH <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Li	69,017	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,023	OsC <sub>6</sub> <sup>6</sup> Li	269,978
C <sub>6</sub>	72,005	CO <sub>3</sub> Li	67,002	OsOP <sub>2</sub> H	270,912
Os	191,959	C <sub>5</sub> Li	67,019	OsO <sub>3</sub> P	270,919
OsO <sub>2</sub>	223,940	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	67,048	OsC <sub>6</sub> Li	270,980
OsO <sub>3</sub>	239,960	PF <sub>6</sub>	144,968		

**Cryo-Messung der unbehauelten SEI**

Eine zusätzliche Möglichkeit des Spektrometers ist, dass Proben während der Messung aktiv gekühlt oder geheizt werden können. Diese Option wurde ausgenutzt, um zu untersuchen, ob bereits das Vakuum eine Veränderung durch Desorption von Bestandteilen der Oberfläche oder der SEI verursacht. In diesem Fall sind besonders die kleineren Massen von Interesse, da sich diese Moleküle zuerst im Vakuum verflüchtigen würden. Dazu wurde die Probe vor dem Vakuum eingefroren und bei -





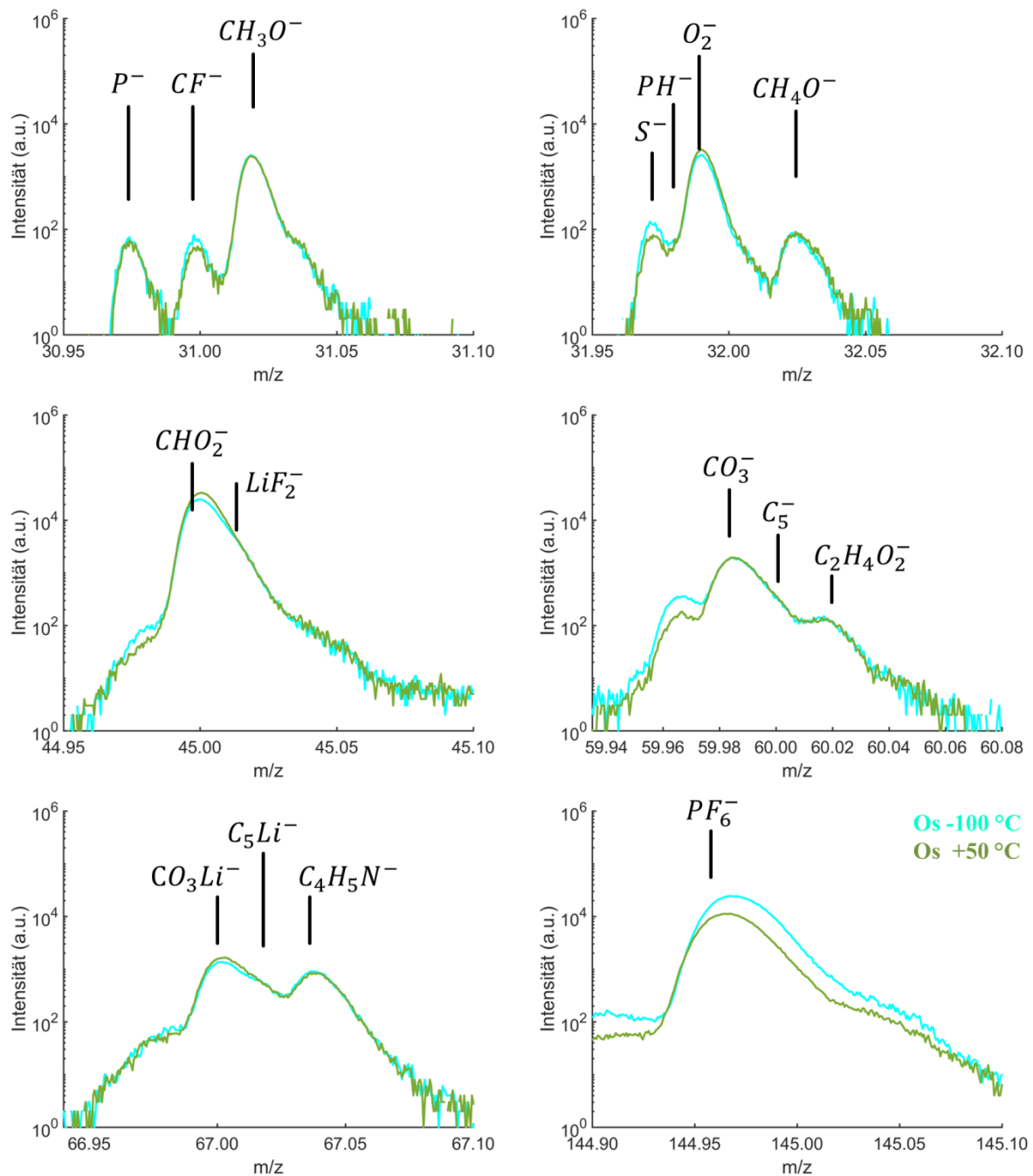
**Abbildung 89:** ToF-SIMS Spektren für charakteristische Sekundärionen-Massen der SEI. Blau: Messung bei  $T = -100\text{ °C}$  gekühlt. Rot: Messung bei ebenfalls  $-100\text{ °C}$ , nachdem 60 min auf  $+50\text{ °C}$  geheizt wurde.

$100\text{ °C}$  gemessen. Anschließend wurde eine weitere Messung bei  $-100\text{ °C}$  an derselben Stelle durchgeführt, nachdem diese eine Stunde auf  $+50\text{ °C}$  geheizt wurde (Messprotokoll mit Temperaturbeschreibung s. Kapitel 3.6). Das Heizen auf  $+50\text{ °C}$  und die Zeitspanne von 60 min soll eine mögliche Desorption von SEI Komponenten gewährleisten. Die anschließende Messung wurde wieder bei  $-100\text{ °C}$  durchgeführt, um Effekte bei unterschiedlich gemessenen Temperaturen ausschließen zu können.

Die Spektren in Abbildung 89 zeigen, dass es lediglich einen geringen Unterschied in den Intensitäten gibt. Die geringen Unterschiede sind bei den Sekundärionen  $S^-$ ,  $CO_3^-$ ,  $C_4H_5N^-$  und  $PF_6^-$  festzustellen. Bei Schwefel stellt sich allerdings grundsätzlich die Frage, woher dieser überhaupt stammt. Denn

#### 4.4 Ergebnisse und Diskussion - Untersuchung der SEI von zyklisierten Graphitelektroden

es ist weder Schwefel im Elektrolyten noch bei der Elektrodenherstellung verwendet worden. Dies muss also eine Kontamination sein, die aus der Glovebox oder der Elektrodenherstellung stammt. Die Intensität der Komponente  $CO_3^-$  ist etwas geringer, da hier nur noch das  $Li_2CO_3$  zurück bleibt und EC Reste abdampfen, was auch bei der Referenzmessung von EC im XPS beobachtet werden konnte (s. Kapitel 4.2.4 Abschnitt „Ethylencarbonat“). Da aber die Signalintensitäten weitestgehend übereinstimmen kann man daraus ableiten, dass das Vakuum keine signifikanten Veränderungen an der unbehandelten SEI verursacht.



**Abbildung 90:** ToF-SIMS Spektrenbereiche für charakteristische Sekundärionen-Massen der mit  $OsO_4$  kontrastierten SEI bis 145 m/z. Türkis: auf  $-100\text{ °C}$  gekühlt. Grün: Messung bei  $-100\text{ °C}$  nachdem 60 min auf  $+50\text{ °C}$  geheizt wurde.

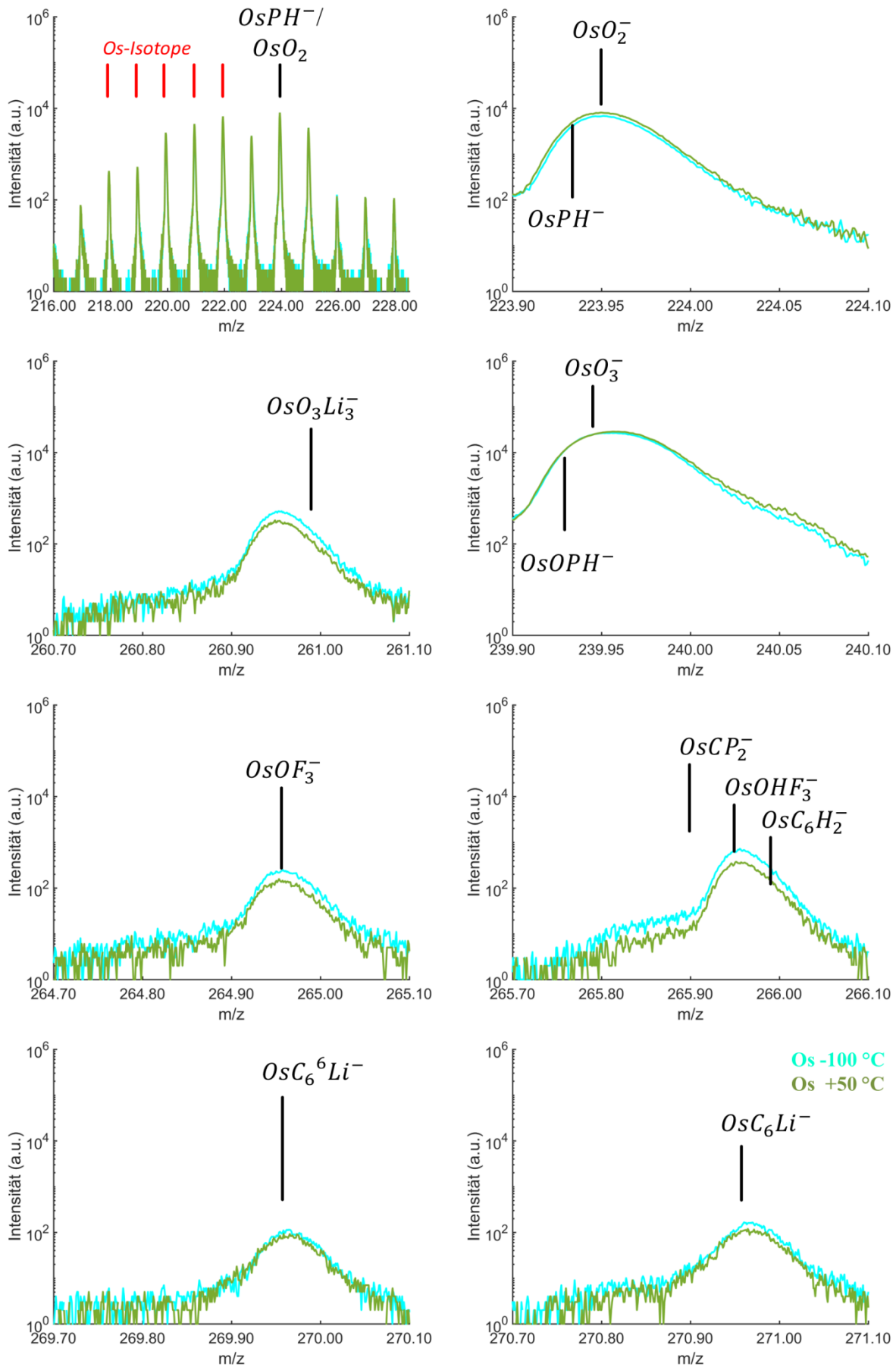


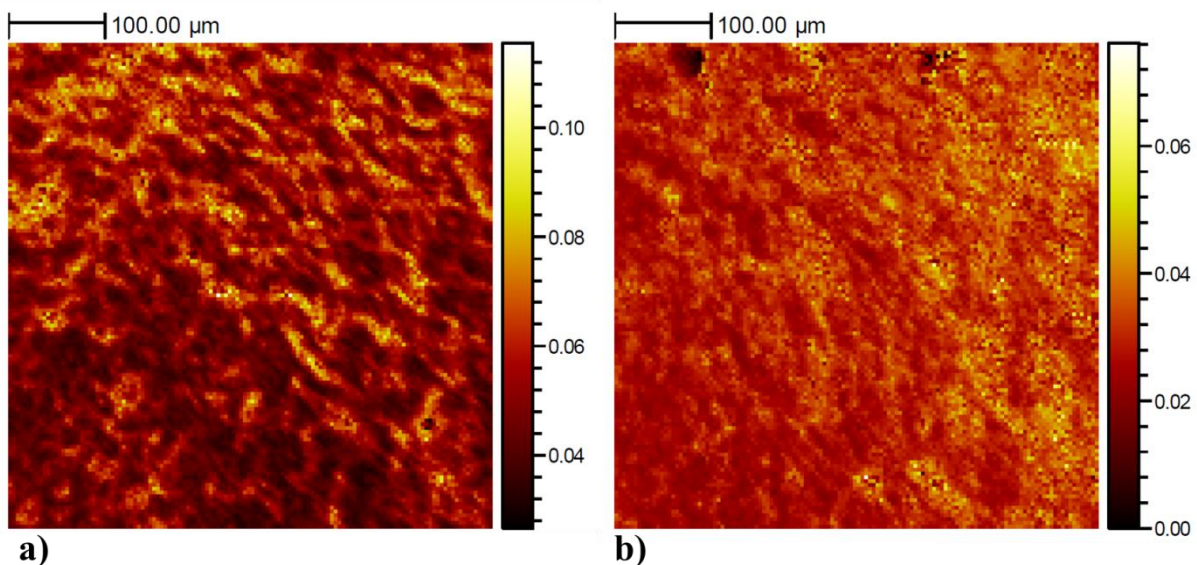
Abbildung 91: ToF-SIMS Spektrenbereiche ab 216 m/z für die mit  $OsO_4$  behandelte Probe. Türkis: auf  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Grün: auf  $+50\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt.

##### Cryo-Messung der mit OsO<sub>4</sub> behandelten SEI

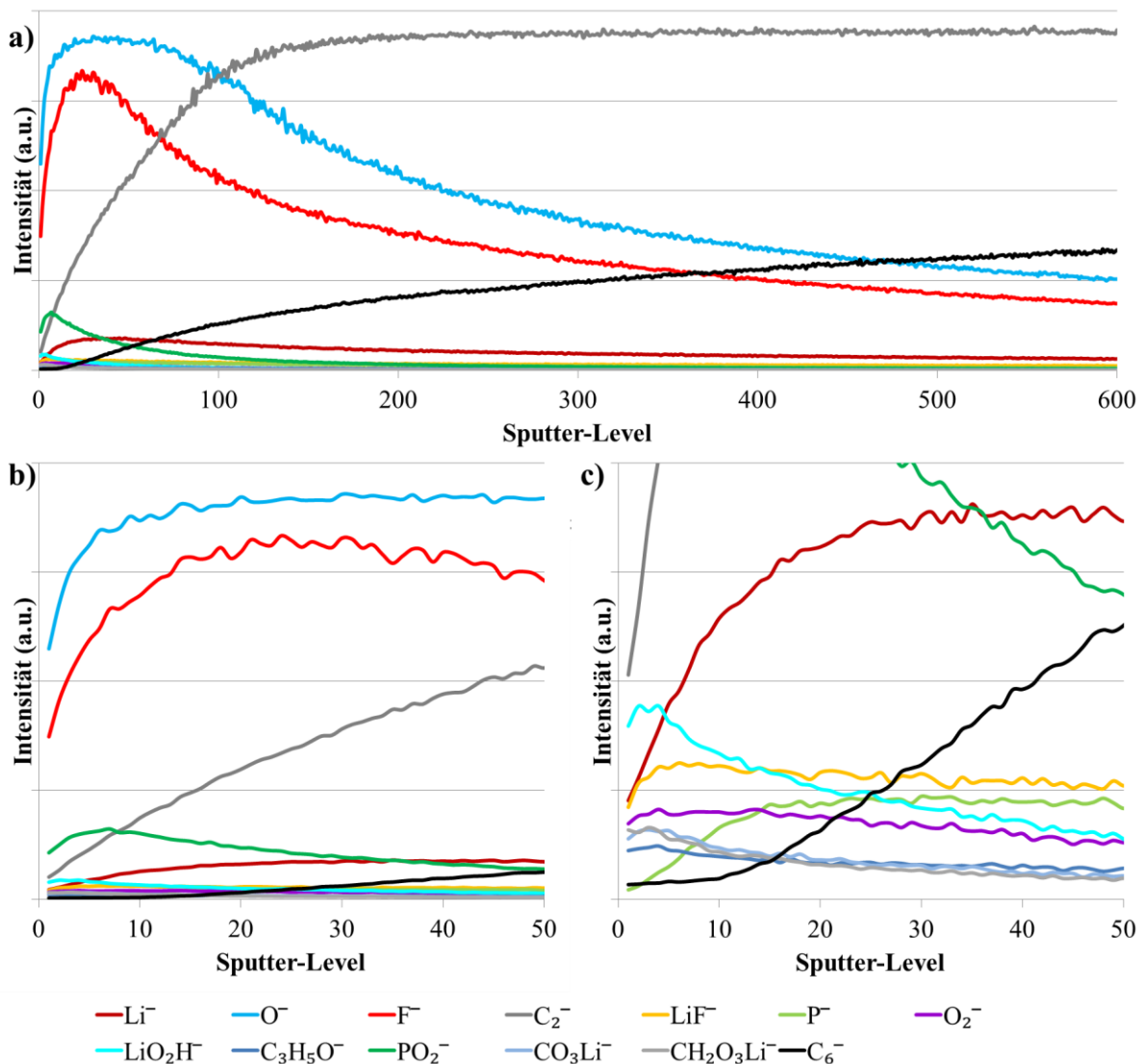
Die gleichen Messungen und Temperaturverlauf wurden auch für die mit OsO<sub>4</sub> behandelte Elektrode gemessen. Die Spektren zeigen bei  $PF_6^-$  eine Abnahme der Intensität von fast 50 % (s. Abbildung 90). Auch die Signale von Osmium-Fluor-Komponenten zeigen eine leichte Abnahme der Intensitäten (s. Abbildung 91). Das bestätigt die zuvor aufgestellte Vermutung, dass bei der OsO<sub>4</sub> Kontrastierung und im Vakuum OsO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>-Komponente die Probe verlassen (s. Kapitel 4.2.4 Abschnitt „Verfärbter Si-Wafer durch LP30 Kontrastierung“). Die Abnahme von der  $PF_6^-$ -Komponente bei kontrastierten Graphitelektroden in Kombination mit dem Wissen, dass die Oberfläche der OsO<sub>4</sub> kontrastierten Proben deutlich glatter erscheinen (s. Kapitel 4.4.2), zeigt, dass Leitsalzreste vor allem in den Poren der unbehandelten SEI schlechter desorbieren können. Insbesondere dazu bleibt die Intensität bei Os-P-Komponenten absolut identisch. Besonders auffallend ist, dass es definitiv keine Intensitätsänderung bei  $CO_3^-$  gibt. Entweder es ist nur noch anorganisches Lithium-Carbonat und kein EC mehr auf der Probe vorhanden, oder OsO<sub>4</sub> zersetzt EC. Dass OsO<sub>4</sub> EC zersetzt oder angreift, ist eher unwahrscheinlich, da keine Verfärbung von EC nach der OsO<sub>4</sub> Exposition beobachtet wird (s. Kapitel 4.2.4 Abbildung 52 Seite 104). Somit muss noch vorhandenes EC während der OsO<sub>4</sub> Exposition desorbiert sein. Dies würde auch die deutlich glattere Oberfläche der exponierten SEI in den REM Aufnahmen erklären.

##### Sputtertiefenprofil der unbehandelten SEI

Nachdem die Messung bei der Temperatur von +50 °C abgeschlossen war, wurde innerhalb des Messbereichs ein Tiefenprofil gemessen (s. Kapitel 3.6, Abschnitt „Angaben Tiefenprofilmessungen“). Da die durchschnittliche Partikelgröße aber nur 20 µm beträgt, wird somit auch über Poren gesputtert. Somit wird es Bereiche geben, die stärker und welche, die schwächer abgetragen werden. Dieses Problem, welches beim Sputtern über Poren auftritt, wurde bereits in Kapitel 2.4.2 auf Seite 37. Das gesamte Tiefenprofil der SEI ist in Abbildung 93a) zu sehen. Dabei sind die Intensitäten untergrundkorrigiert. Es ist schwierig festzustellen, wie viel Vorschub durch das Sputtern mit Cs<sup>+</sup>-Ionen in der SEI zu erwarten ist. Dies wird zudem noch dadurch erschwert, dass die chemische Fragmentverteilung durch die raue Oberfläche nicht gleichmäßig ist (vergl. Abbildung 92). Deswegen kann hier

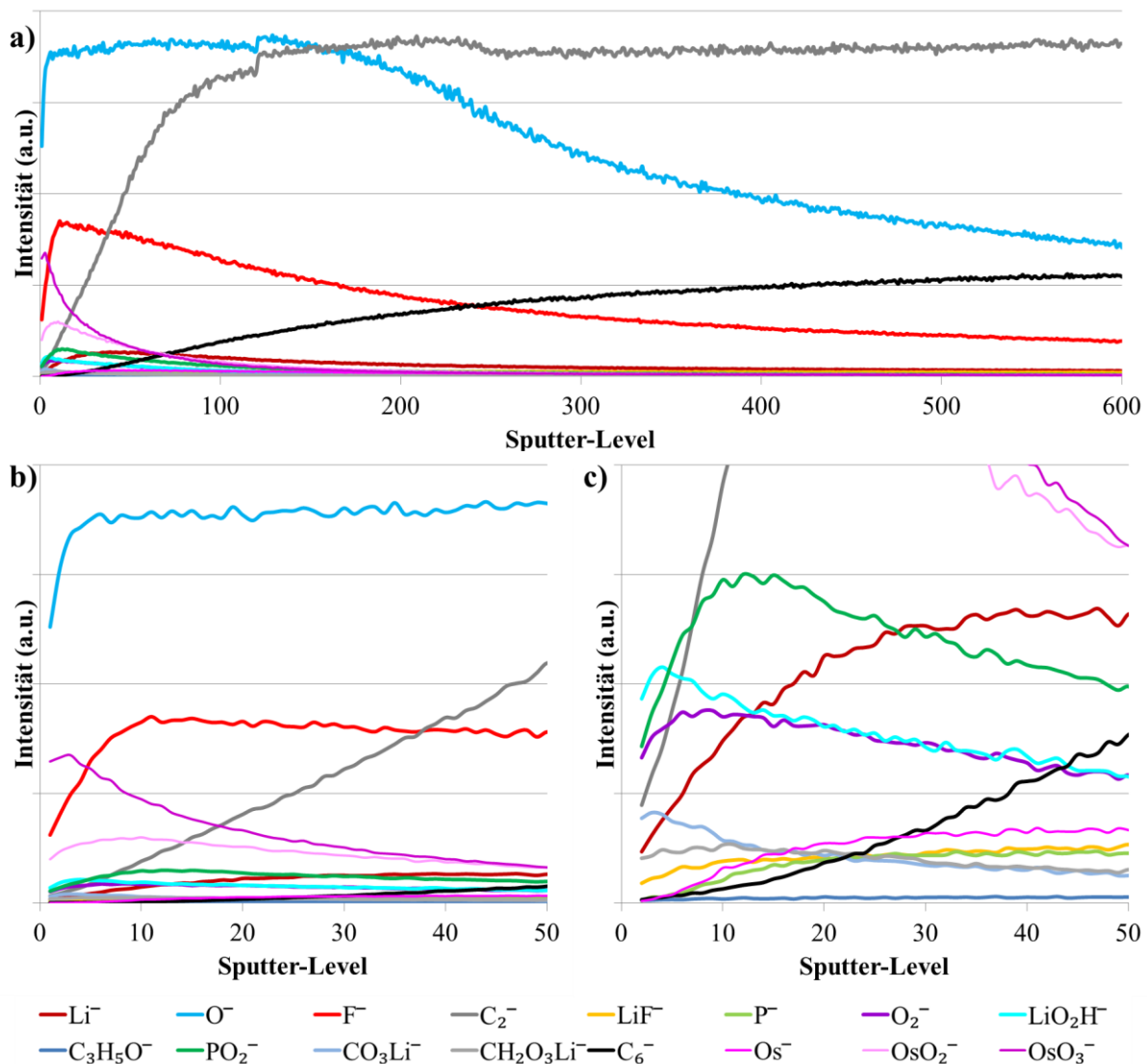


**Abbildung 92:** Laterale chemische Fragmentverteilung von  $PF_6^-$  normalisiert auf die Gesamtintensität (500 µm x 500 µm). a) unbehandelte SEI. b) OsO<sub>4</sub> exponierte SEI. Die Detektion von  $PF_6^-$  Fragmenten ist bei der exponierten Probe deutlich geringer.



**Abbildung 93: ToF-SIMS Sputtertiefenprofil ( $CS^+$  500 eV) von der SEI #50<sub>2</sub>-cryo Probe. a) gesamtes Tiefenprofil. b) erste 50 Level. c) Signale der ersten 50 Level mit geringer Intensität.**

nur eine ungefähre Abschätzung erfolgen, welche Level für eine Verteilung innerhalb der SEI berücksichtigt werden können. Es fällt auf, dass ca. bei Level 10 die  $C_6^-$  Komponente an Intensität gewinnt. Somit wird ab diesem Zeitpunkt ein Mischsignal von bereits abgetragener SEI und noch vorhandener SEI in den Poren gemessen. Die Fluor-Intensität hat ca. bei Level 30 ihr Maximum erreicht. Folglich wird bis Level 30 noch vermehrt durch die SEI gesputtert, denn aus XPS-Ergebnissen ist bekannt, dass sich  $LiF$ -Schichten in tieferen Regionen auf den Graphitpartikeln befinden (Kapitel 4.4.1). Bei Level 150 erreicht das Sekundärion  $C_2^-$  seine Maximale Intensität. daran kann man erkennen, dass die SEI auf den flachen Partikeloberflächen fast vollständig abgetragen. Lediglich aus den Poren, die weniger schnell abgetragen werden, wird noch ein Signal von SEI-Rückständen erzeugt. Um nun aus diesen Daten Hinweise auf die Zusammensetzung der SEI zu bekommen, darf man lediglich nur die ersten 10 Levels genau analysieren. Der Verlauf bis 30 Levels kann unter Umständen aber auch noch weitere Hinweise geben. Dies wird durch das  $C_6^-$ -Signal unterstützt, dass ab Level 30 die schwachen Signale der SEI übersteigt. Der Anstieg der  $LiF^-$  Komponente vor dem  $C_6^-$  Komponente zeigt, dass der Graphit mit einer  $LiF$  Schicht belegt ist, die in den REM ESB Low-Loss Aufnahmen zu erkennen sind.

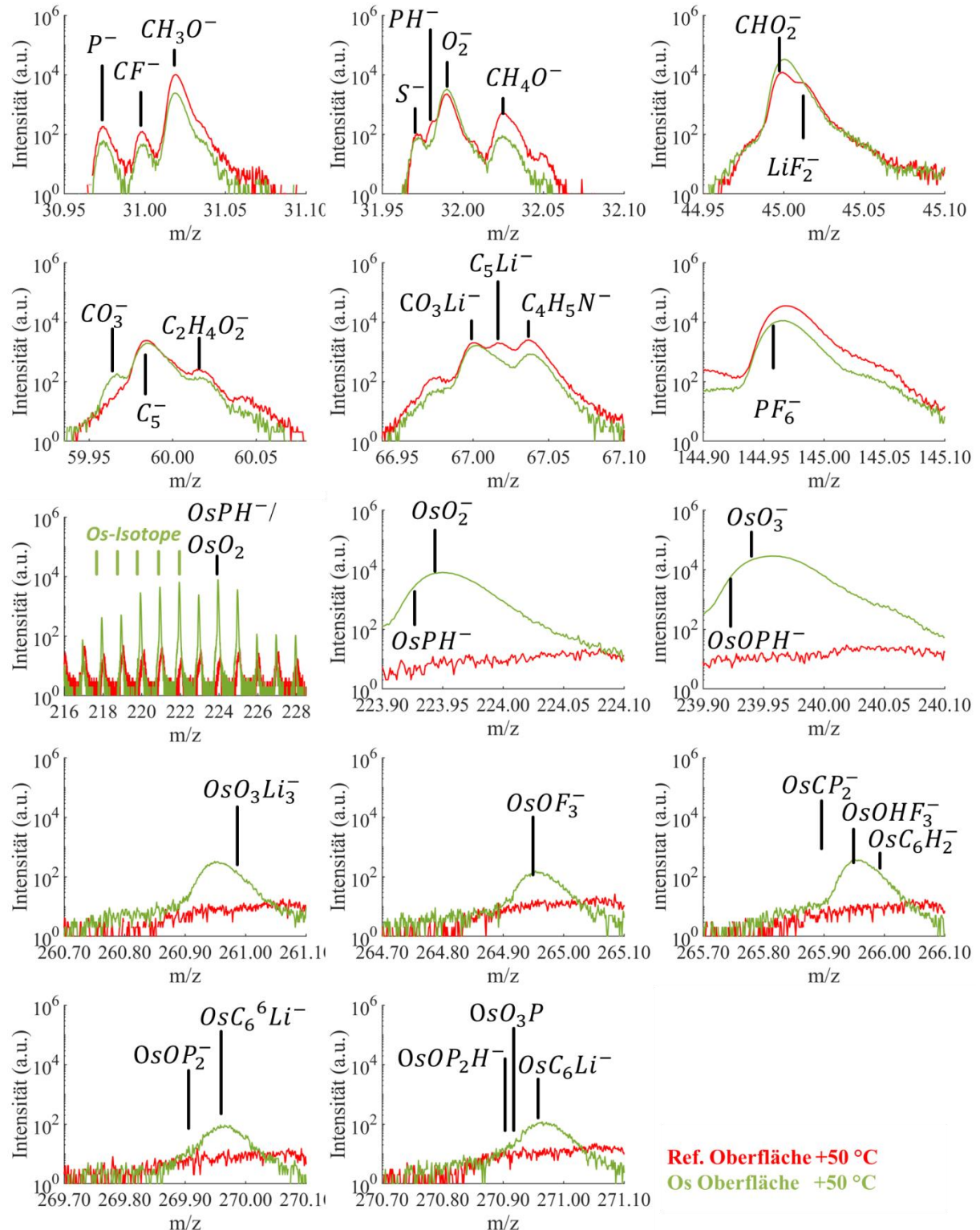


**Abbildung 94:** ToF-SIMS Tiefenprofil ( $Cs^+$ , 500 eV) von der SEI #50-cryo Probe, die mit  $OSO_4$  behandelt wurde. a) gesamtes Tiefenprofil. b) erste 50 Level. c) Signale der ersten 50 Levels mit geringer Intensität.

Hierzu ist dieser Bereich des Tiefenprofils der unbehandelten SEI noch einmal genauer in Abbildung 93b) und c) gezeigt. Die intensivsten Signale, die von der SEI stammen sind  $O^-$ ,  $F^-$ ,  $PO_2^-$ ,  $C_2^-$  und  $LiO_2H^-$ . Dies zeigt, dass die SEI in den oberen Schichten aus einer organischen Schicht aufgebaut (Lithium-alkyl-Carbonate, C-O-Komponenten) ist. Dies bestätigt nochmals die vorangegangenen XPS und REM Messungen. Die  $P^-$  und  $F^-$  Signale weisen auch darauf hin, dass es Leitsalzrückstände in der organischen Schicht gibt (s. auch Abbildung 92a). Diese können in den durch die REM Messungen bekannten Poren der organischen Schicht vorhanden sein (s. Kapitel 4.4.2). In den XPS Messungen wurde außerdem noch eine hohe Konzentration an  $Li_2CO_3$  gemessen. Im Detail-Diagramm (Abbildung 93c) erkennt man vier relativ schwache Signale, welche auf  $Li_2CO_3$  hinweisen ( $LiO_2H^-$ ,  $C_3H_5O^-$ ,  $CO_3Li^-$  und  $CH_2O_3Li^-$ ). Da durch den Beschuss von Primär-Ionen jedoch nur Fragmente erzeugt werden, können bei ToF-SIMS Messungen generell keine Konzentrationen abgeleitet werden. Da vor allem die Intensität von dem Signal  $LiO_2^-$  sehr früh beginnt abzunehmen (Level 5), kann man hieraus ableiten, dass  $Li_2CO_3$  hauptsächlich in den oberen Schichten der SEI vorhanden ist.

**Sputtertiefenprofil der OsO<sub>4</sub> exponierten SEI**

Auch von der mit OsO<sub>4</sub> behandelten Probe wurde nach dem Heizen auf +50 °C ein Tiefenprofil erstellt (Abbildung 94). Im Vergleich zur unbehandelten Probe bleibt das O-Signal bis in viel tiefere Level vorhanden. Dies ist eine Bestätigung der Sauerstoffanreicherung durch OsO<sub>4</sub>. In dem Verlauf des C<sub>6</sub><sup>-</sup> Signals kann dieses Mal keine scharfe Kante, so wie bei der unbehandelten Probe erkannt werden. Das Maximum des F<sup>-</sup> Signals ist schon bei Level 10 (Level 30 bei SEI) und das Maximum des C<sub>2</sub><sup>-</sup> Sig-



**Abbildung 95: Vergleich der ToF-SIMS Spektren von der reinen SEI (rot) und mit OsO<sub>4</sub> exponierten SEI (grün).**

nals schon bei 120 (Level 180 bei SEI) erreicht. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass die SEI im Allgemeinen etwas dünner durch die Behandlung mit  $\text{OsO}_4$  geworden ist. Dafür sprechen auch die SEM Bilder der mit  $\text{OsO}_4$  behandelten Probe (4.4.2 z.B. Abbildung 86 S. 162), die eine deutlich glattere Oberfläche zeigen.

Besonders häufig zu beobachten sind  $\text{OsO}_3^-$  Ionen.  $\text{OsO}_2^-$  Ionen werden weniger und  $\text{Os}^-$  Ionen nur in sehr geringen Mengen detektiert. Dies bestätigt, dass die niedrigen Oxidationszustände von Osmium aus den XPS Messungen in Kapitel 4.4.1 durch einen röntgeninduzierten Effekt entstanden sind. Aus dem Tiefenprofil ist weiterhin zu entnehmen, dass die Signale  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_2^-$  und  $\text{P}^-$  kleiner sind als bei der unbehandelten SEI. Daraus kann man folgern, dass nach der Behandlung mit  $\text{OsO}_4$  weniger Leitsalzzurückstände auf der Probe zu finden sind. Folglich findet wie bei der Bedampfung der Referenzprobe von LP30 eine Sublimation von  $\text{OsO}_x\text{F}_y$  und  $\text{OsO}_x\text{P}_y$  Produkten statt (s. Kapitel 4.2.4). Eine so drastische Abnahme konnte jedoch nicht in den XPS Messungen der mit  $\text{OsO}_4$  behandelten SEI beobachtet werden. Es kann auch sein, dass größere Fragmente mit Osmium entstehen, was eine Reaktion von P und F mit  $\text{OsO}_4$  bestätigen würde. Deswegen werden die Spektren der Oberfläche von der reinen SEI und der mit  $\text{OsO}_4$  behandelten SEI in Abbildung 95 gegenübergestellt.

##### Vergleich der Spektren von der mit $\text{OsO}_4$ exponierten und unbehandelten SEI

Bei einem direkten Vergleich der Intensitäten der exponierten und unbehandelten SEI nach dem Heizen fällt auf, dass die Signale von  $\text{P}^-$  und  $\text{PH}^-$  Ionen bei der exponierten SEI schwächer sind (s. Abbildung 95). Auch die Carbonat-Anteile ( $\text{CO}_3^-$ ) sind reduziert. Ob Osmium jedoch eine Verbindung mit Phosphor eingeht kann nicht einwandfrei festgestellt werden, denn die Masse-Ladungsverhältnisse von  $\text{PH}^-$  und  $\text{O}_2^-$  liegen sehr dicht beieinander ( $\Delta = 0,008 \text{ m/z}$ ). Da das Signal bei höheren Masse-Ladungsverhältnissen breiter wird, kann bei  $\text{OsO}_2^-$  und  $\text{OsO}_3^-$  nicht eindeutig bestimmt werden, ob noch ein  $\text{OsPH}^-$  und  $\text{OsOPH}^-$  Signal darunter liegt, oder nicht.

Im Gegensatz zu Phosphor kann bei Fluor eindeutig gezeigt werden, dass es Osmium-Fluor-Fragmente gibt. Zum Beispiel gibt es ein  $\text{OsOF}_3^-$  Signal und ein  $\text{OsOHF}_3^-$  Signal.  $\text{OsOF}_3$  ist ein eigenständiges Signal, da es kein  $^{191}\text{Os}$ -Isotop gibt. Neben dem  $\text{OsOHF}_3^-$  Signal liegt bei einem etwas geringeren Masse-Ladungsverhältnis das  $\text{OsCP}_2^-$  Signal. Es ist jedoch eindeutig zu sehen, dass dieses Signal nicht vorhanden ist.

Es wird auch eine eindeutige Veränderung bei 260,956 m/z gesehen. Dazu kann aber kein passendes Signal zugeordnet werden. Das Signal für  $\text{OsO}_3\text{Li}_3^-$  liegt zu weit weg, als dass es für eine eindeutige Zuordnung herangezogen werden könnte. Dies ist vielmehr das Signal von den Isotopen  $^{188}\text{OsOF}_3$  und  $^{187}\text{OsOHF}_3$ .

##### Vergleich der Spektren nach dem Sputtern

Der obere Vergleich zwischen Referenz und  $\text{OsO}_4$  behandelte Probe wird auch an der Fläche nach dem Sputtern durchgeführt. Diese Spektren sind in Abbildung 96 zu sehen. Bis zu einem Masse-Ladungs-Verhältnis von 145 sind wieder etwas größere Unterschiede bei  $\text{PH}^-$ ,  $\text{LiF}_2^-$ ,  $\text{CO}_3\text{Li}^-$  und  $\text{PF}_6^-$  Fragmente zu erkennen. Die mit Osmium behandelte Probe zeigt die  $\text{OsOF}_3^-$  und  $\text{OsOHF}_3^-$  Signale. Jetzt ist allerdings ein zusätzliches Signal bei 265,90 m/z vorhanden, das  $\text{OsCP}_2^-$  zugeordnet werden könnte. Allerdings tritt dieses Signal auch bei der unbehandelten Probe auf, was im Falle eines  $\text{OsCP}_2^-$  Signals nicht der Fall sein dürfte. Deswegen wird dies ein etwas größerer Cluster z.B.



aus  $C_xO_yH_z$  (mit  $x \gg y > z$ ) sein. Ein neues Signal welches auch bei beiden Proben auftritt, ist bei 225,04 m/z. Dieses Signal kann  $C_{18}H_2Li^-$  zugeordnet werden.

Abschließend kann festgehalten werden, dass auf jeden Fall Fluor in Verbindung mit Osmium detektiert wird, was auf eine solche Verbindung in der mit  $OsO_4$  behandelten SEI hinweist. Zudem scheinen

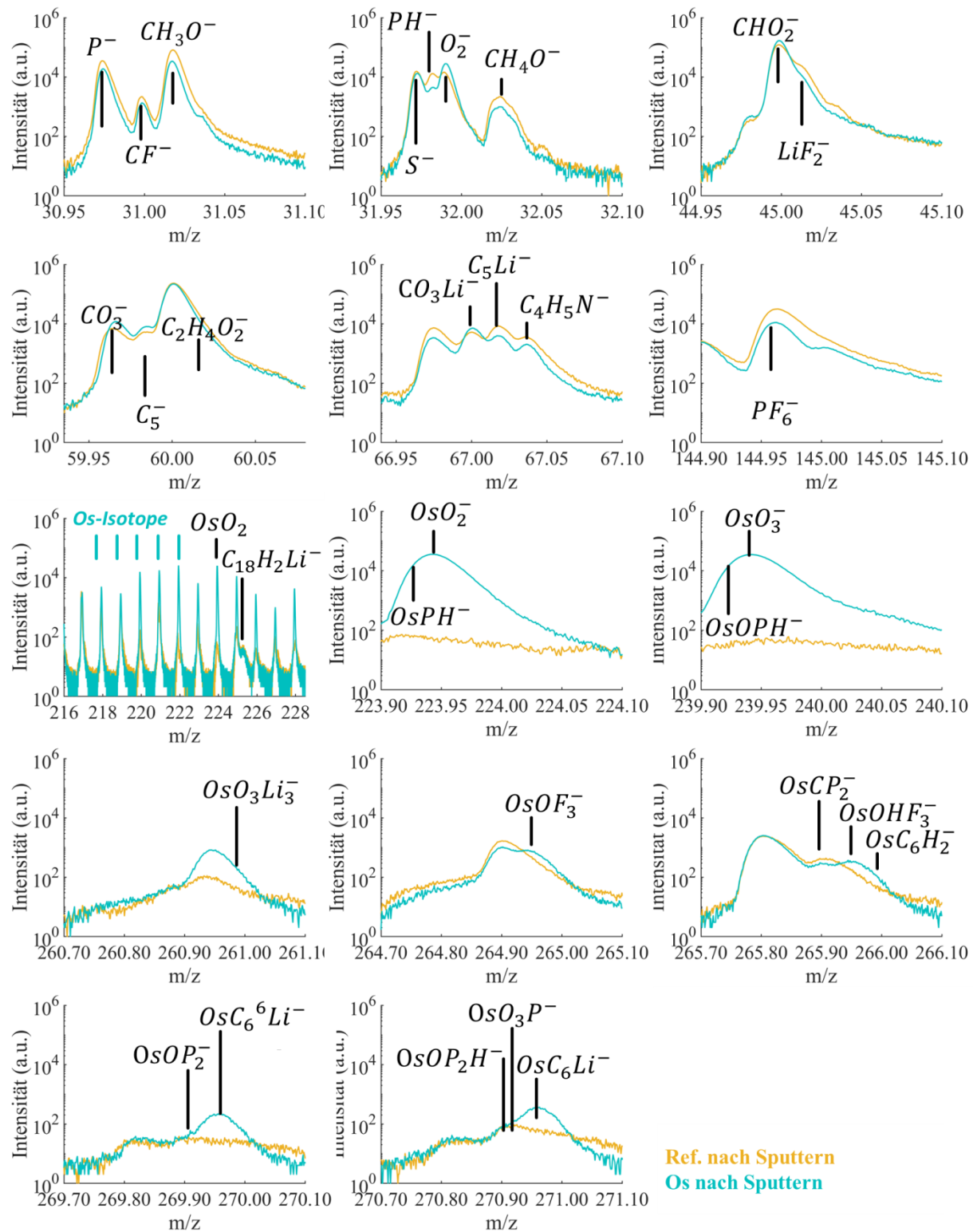


Abbildung 96: Vergleich der ToF-SIMS Spektren von der reinen SEI (Ocker) und mit  $OsO_4$  behandelten SEI (Türkise) nach dem Sputtern.

$\text{OsO}_x\text{F}_y$  Komponente sich von der Probenoberfläche zu verflüchtigen, was aus dem Vergleich der Cryo-Messung vor und nach dem Heizen hervorgeht. Dies unterstützt auch die XPS Messung von einer Si-Wafer-Oberfläche, die nach der Exponierung von der Referenzprobe des Elektrolyten LP30 mit  $\text{OsO}_x\text{F}_y$  Komponenten bedeckt war (s. Kapitel 4.2.4 Abschnitt „*Verfärbter Si-Wafer durch LP30 Kontrastierung*“). Da die Intensität des  $P^-$  Signals und auch das  $PH^-$  Signals bei der behandelten Probe schwächer ist, muss dieser Phosphor in Verbindung mit anderen Cluster die Probe verlassen. Ein direkter Nachweis von Phosphor-Osmaten ist auch mit den ToF-SIMS Spektren nicht eindeutig zu bestätigen, da es eine Überlagerung mit sauerstoffhaltigen Osmaten gibt.

## 4.5 Binder- und Leitrußverteilung

Wie wichtig Binder und Leitruß in Elektroden sind, ist in 2.1.4 beschrieben. In diesem Kapitel werden bekannte Analyseverfahren (EDX und ESB) dazu verwendet und optimiert, welche es ermöglichen die Verteilung beider Komponenten in Graphitelektroden graphisch darzustellen und zu analysieren. Als Bindemittel wird in den Elektroden PVDF verwendet. Das darin enthaltene Fluor dient als Marker um das Bindemittel zu lokalisieren. Die Verteilung des Binders und Leitrußes wird an speziell hergestellten 400 µm dicken Graphitelektroden gemessen, die bei unterschiedlichen Trocknungsraten gefertigt wurden (Fertigung siehe Kapitel 3.1). Dass es eine Bindermigration bei unterschiedlichen Trocknungsraten gibt, haben Baunach et al. [116] und Jaiser et al. [117] gezeigt. Daher sollte eine ungleichförmige Verteilung gefunden werden. Teile dieses Kapitels wurden bereits in [238] und [239] veröffentlicht.

### 4.5.1 EDX

Die quantitative EDX-Analyse stellt hohe Anforderungen an den Zustand der Probe (s. auch Kapitel 2.2.3). Homogene Zusammensetzung, flachpolierte Oberflächen und Stabilität unter dem Elektronenstrahl sind Hauptanforderungen, um genaue Informationen über die Probenzusammensetzung zu erhalten. Im Gegensatz dazu repräsentieren die Batterieelektroden tatsächlich ziemlich grobe und poröse Filme, bei denen Partikel von einer dünnen Schicht eines empfindlichen Polymerbindemittels bedeckt sind. Ein Hauptziel der Untersuchungen war daher, herauszufinden, unter welchen Bedingungen EDX geeignet ist, nützliche und zuverlässige Ergebnisse hinsichtlich der Verteilung des Binders in getrockneten Elektrodenfilmen zu liefern. Dazu wurden wieder mittels BIBSC Querschnittsproben von den 400 µm dicken Elektroden hergestellt (siehe Kapitel 3.7). Denn die Analyse der Oberfläche und Schnittstelle des Elektrodenfilms liefert nur Informationen über zwei extreme Positionen. Um mehr Einblick in die Mechanismen der Bindemittelwanderung sowie die Steigung des Gradienten zu erhalten, die sich zwischen den potentiellen Extrema entwickelt, ist eine zusätzliche Untersuchung des Elektrodenfilmquerschnitts zwingend erforderlich. Die Standarddicke eines Elektrodenfilms mit etwa 70 µm ist im Vergleich zur mittleren Graphitteilchengröße von nahezu 20 µm relativ dünn. Um die Effekte der Bindemittelmigration herzustellen, wurden offensichtliche Querschnitte von etwa 400 µm dicken Elektroden untersucht. Die EDX Messungen wurden mit dem Hyper-Mapping Modus (s. Kapitel 2.2.2) aufgenommen.

Ein Auszug aus dem untersuchten Querschnitt der HDR Probe (hohe Trocknungsgeschwindigkeit, engl. „*high drying rate*“) wird zusammen mit der entsprechenden EDX Falschfarbkarte in Abbildung 97a) bzw. c) dargestellt. Die lokale Dicke der kalibrierten Elektrode beträgt 364 µm. Zur Vermeidung einer Kantenrundung beim Ionenfräsen wurden die Proben durch einen 100 µm dickes Deckglas (sichtbar am oberen Teil des REM-Bildes) geschützt. Der obere Teil der Bilder repräsentiert die Elektrodenoberfläche und der untere Teil ist die Grenzfläche zum Stromsammler. Die Kupferfolie, die früher an der Grenzfläche befestigt war, wurde vor dem Ionenfräsen entfernt, um eine Wiederablagerung von Cu auf den Querschnitt zu vermeiden. Die Größe der EDX Flächen betrug 1000 x 1300 px ( $t_{EDX-Messung} = 8,5 h$ ). Abbildung 97b) zeigt einen Ausschnitt der untersuchten Fläche des Querschnitts der LDR Probe (niedrige Trocknungsgeschwindigkeit, engl.: „*low drying rate*“), die nach der Kalandrierung eine Dicke von 384 µm aufweist. Aufgrund der höheren Dicken gegenüber der Probe HDR wurde die Größe der EDX Fläche auf 1000 x 1400 px und damit auch die Messzeit auf 9,2 h erhöht. Neben den in Abbildung 97 dargestellten Bereichen wurden in der gleichen Weise weitere Bereiche untersucht, um eine zuverlässigere Datenbasis für die nachfolgende Quantifizierung zu erhalten. Diese Bereiche sind im Anhang auf den Seiten 207 und 208 zu finden.

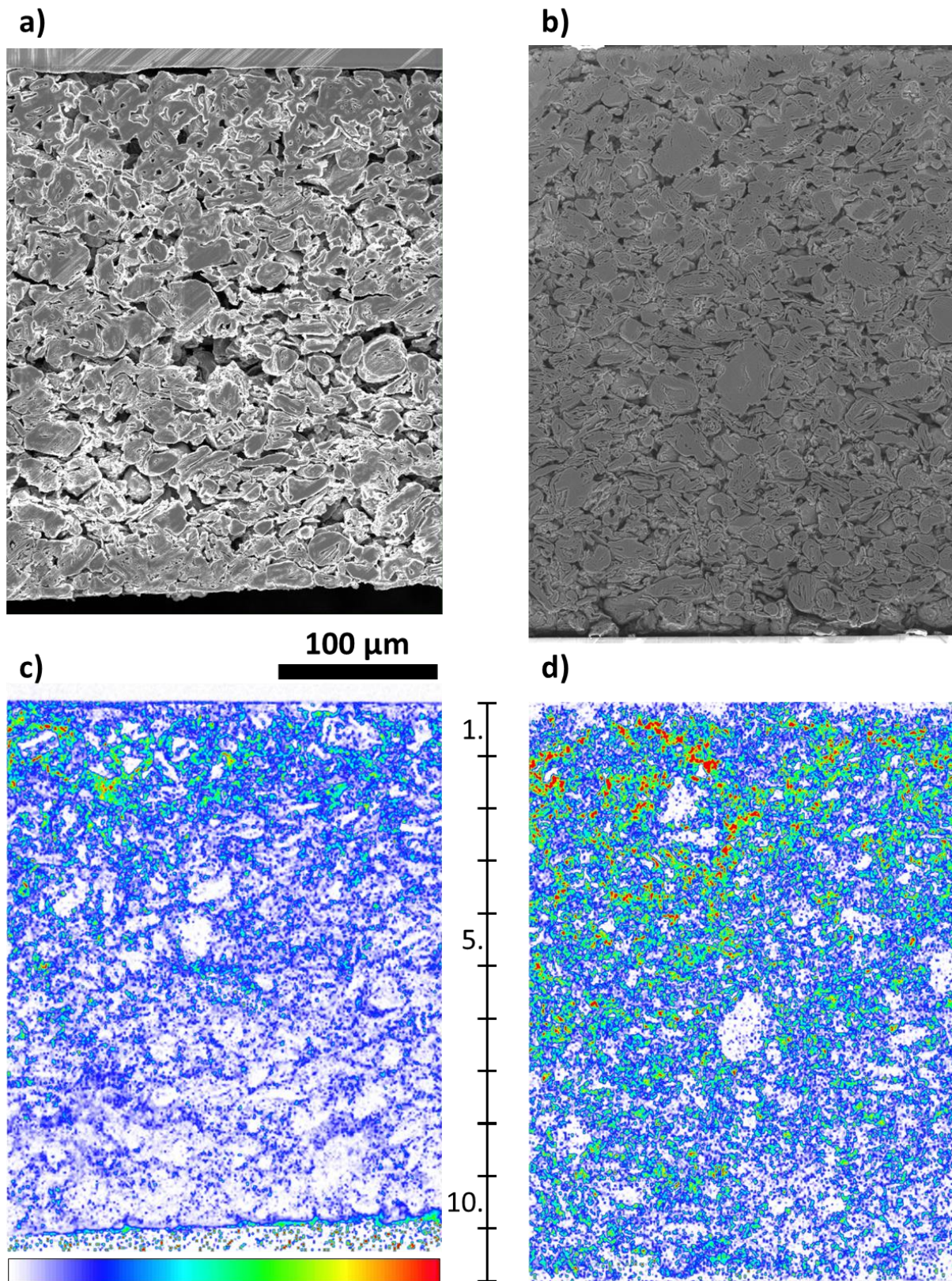


Abbildung 97: REM Aufnahmen von den Querschnitten. a) in-lens Bild HDR-Probe. b) in-lens Bild LDR-Probe. Ausrichtung der Bilder: oben = Elektrodenoberfläche, unten = Schnittstelle zum Stromabnehmer. c) resultierende Falschfarben-Karten für die F-Konzentrationen: HDR und d) LDR. Der Farbcode reicht von 0 At.% (weiß) bis 45 At.% F (rot). Die Skala zwischen c) und d) zeigt die Position der Teilbereiche an.

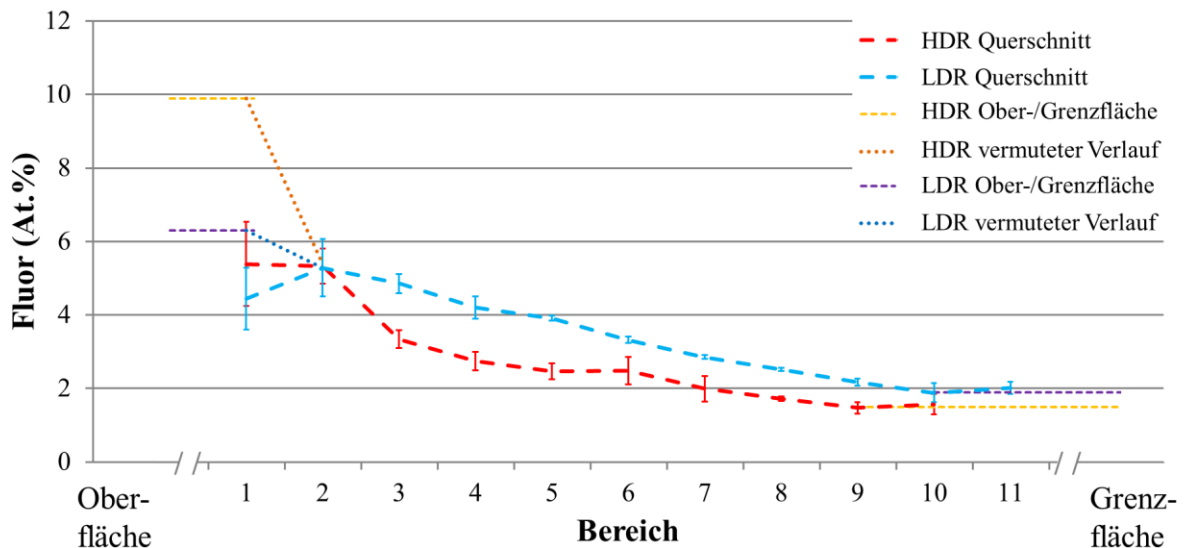


Abbildung 98: Fluorkonzentration in den Teilbereichen.

Nach der Messung wurde jede EDX-Karte unter den gleichen Bedingungen quantifiziert (Hintergrundanpassung und Anzahl der Elemente). Die resultierenden Falschfarben-Bilder der Fluorverteilung für die Proben HDR und LDR sind in Abbildung 97c) und d) gezeigt. Es ist offensichtlich, dass die Fluorkonzentration - und folglich die Menge an Bindemittel - für beide Proben von der Grenzfläche zur Oberfläche zunimmt. Für die schnell getrocknete Probe (HDR) sammelt sich der Hauptanteil des Bindemittels nahe der Oberfläche, während in Richtung zur Grenzfläche weit verbreitete Bereiche sichtbar werden (weiße Bereiche in Abbildung 97c). Im Vergleich dazu ist deutlich zu erkennen, dass für die langsam getrocknete Probe (LDR) der Bindemittelgradient nicht so steil ist und neben der Grenzfläche wesentliche Mengen an Bindemittel vorliegen (Abbildung 97d).

Um den Bindemittelgradienten quantitativ zu charakterisieren, wurde die gesamten EDX Flächen in Blöcke gleichgroßer Teilbereiche von der gesamten Breite und 120 px Höhe geteilt. Dies führte zu 10 Teilbereichen für HDR und 11 Teilbereiche für die dickere LDR Probe. Der erste Teilbereich beginnt an der Oberfläche der Elektrode, wie durch die Skala zwischen Abbildung 97c) und d) angedeutet ist. Für jeden Teilbereich wurde der durchschnittliche Fluorgehalt über das Summenspektrum bestimmt und in Abbildung 98 aufgetragen. Da diese Verteilung ein Mittelwert aus zwei Messungen je Probe repräsentiert, wurde dem Mittelwert ein Fehlerbalken unter Berücksichtigung der Ergebnisse von den zwei getrennten Messungen hinzugefügt (Fehlerbalken in Abbildung 98). Die ersten und die letzten Teilbereiche enthalten gemischte Informationen von Querschnitt und Hintergrund, wo sich kein Material befindet. Dies ist ein Grund, dass der Fehler am oberen Rand etwas größer ausfällt. Da die abgeleiteten Informationen aus diesen Teilbereichen irreführend sind, werden diese für die weitere Interpretation nicht berücksichtigt. In [240] wurden EDX Messungen auch von der Ober- und Grenzfläche von genau derselben Elektrode durchgeführt und ausgewertet. Die Auswertung hat für die Oberfläche 8,9 At.% (HDR) und 6,3 At.% (LDR) sowie für die Grenzfläche 1,5 At.% (HDR) und 1,9 At.% (LDR) ergeben und wurden in Abbildung 98 implementiert. Diese Messungen bestätigen den Wert im unteren Bereich des Querschnitts. Da die Elektrodenoberfläche aber im Gegenteil zur Unterseite keine ebene Fläche darstellt ist der Fehler zur Oberseite groß. Der Verlauf müsste dem in Abbildung 98 eingezeichneten Linie gelten. Abbildung 98 bestätigt, dass die Bindemittelkonzentration kontinuierlich von der Oberfläche zur Grenzfläche für beide LDR- und HDR-Elektrodenproben abnimmt. Da der Integralbindemittelgehalt beider Proben identisch ist (gleiche Schlickerzusammensetzung), sollte

auch die Fläche unterhalb der beiden Kurven ähnlich sein - was tatsächlich der Fall ist, wenn man die Messungen der Ober- und Grenzfläche miteinbezieht.

Im Querschnitt zeigt die HDR-Probe einen geringeren F-Gehalt als die LDR-Probe - mit Ausnahme der Region in der Nähe der Oberfläche. Hier nimmt der F-Gehalt im Falle der HDR-Probe rasch zu und nähert sich dem hohen F-Gehalt der Oberfläche an. Der Verlauf von Oberfläche zur Grenzfläche zeigt einen exponentiellen Abfall für die HDR Probe. Die LDR Probe hingegen zeigt im Querschnitt näherungsweise einen linearen Verlauf.

Für die EDX Messungen muss aber berücksichtigt werden, dass diese für dünne Schichten eher ungenau sind (s. Kapitel 2.2.3 Abschnitt „EDX Analyse“). Zudem kommt noch dazu, dass der Binder nur in den Poren des Querschnitts vorhanden sein kann. Aber für poröse Proben ist die EDX Analyse nicht optimiert. In Bereichen, in denen mehr Leitruß vorhanden ist, hat der Binder eine größere Angriffsfläche. Deswegen wird in Leitruß-Bereichen sehr wahrscheinlich auch ein deutlich höherer F-Gehalt gemessen (s. nächstes Kapitel), da dort auch Binder in tieferen Regionen und damit im Haupt-Anregungsbereich liegt. Ob die fluorreichen Bereiche auch einen erhöhten Leitrußanteil vorweisen kann alleine mit EDX Messungen nicht festgestellt werden.

Vorteile der EDX Messungen sind:

- (1) einfach durchzuführende Messung.
- (2) der Bereich der pro Analyse gemessen wird, überspannt mehr als 250  $\mu\text{m}$  des Querschnitts.
- (3) die Ergebnisse können gut dargestellt werden.

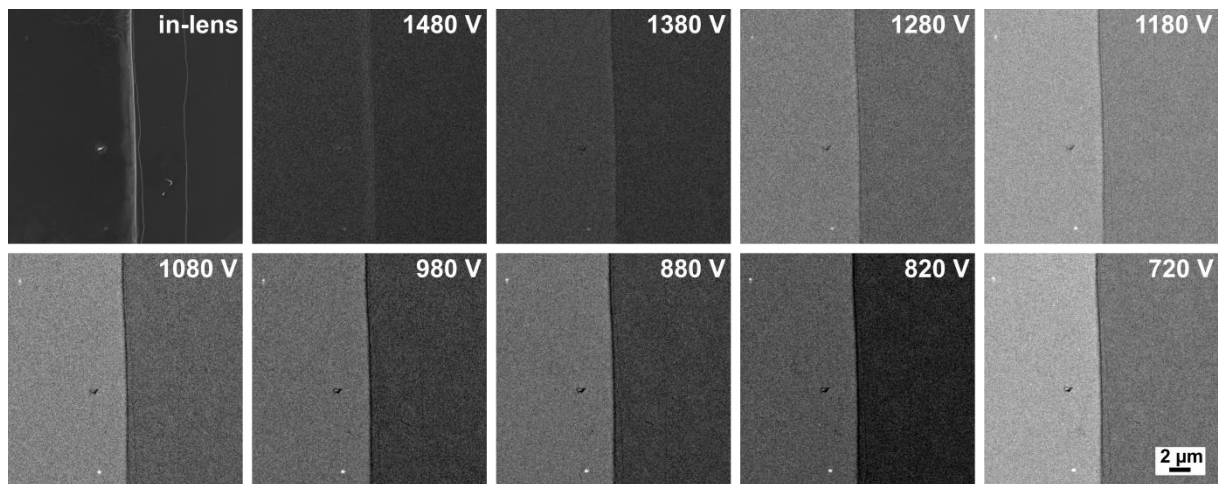
Nachteile der EDX Analyse sind:

- (a) eine geringe lokale Auflösung.
- (b) es kann nicht zwischen Leitruß und Graphit unterschieden werden.
- (c) dünne Schichten des Binders sind schlecht zu messen.
- (d) poröse Strukturen eignen sich nicht optimal für EDX Analysen.

#### 4.5.2 ESB

Da eine Unterscheidung von Leitruß und Graphit mit dem EDX nicht möglich ist, wird nun mit ESB Untersuchungen versucht eine Unterscheidung von fluorreichen Bereichen und Leitruß-Agglomerationen bildlich darzustellen.

Um dies zu erreichen, muss zuerst die richtige Kombination von  $E_{\text{PE}}$  und die ESB Filterspannung identifiziert werden, damit ein ausreichender Kontrast zwischen Bereichen unterschiedlicher Elementzusammensetzung erzielt wird. Dazu wurde eine Referenzprobe mit bekannter lokaler Verteilung hergestellt. Da die Identifizierung verschiedener Phasen durch den ESB Detektor nur auf der unterschiedlichen Ausbeuten von rückgestreuten Elektronen bei einer bestimmten Kombination von Primärelektronenenergie und ESB Filterspannung basiert, können Phasen mit sehr ähnlichen Elektronenausbeuten nur schlecht unterschieden werden. Dies ist besonders problematisch für Proben, die aus mehreren Phasen bestehen, da eine einzige Kombination aus  $E_{\text{PE}}$  und ESB Filter höchstwahrscheinlich keinen optimalen Kontrast zwischen allen Phasen bietet.

**Referenzprobe**

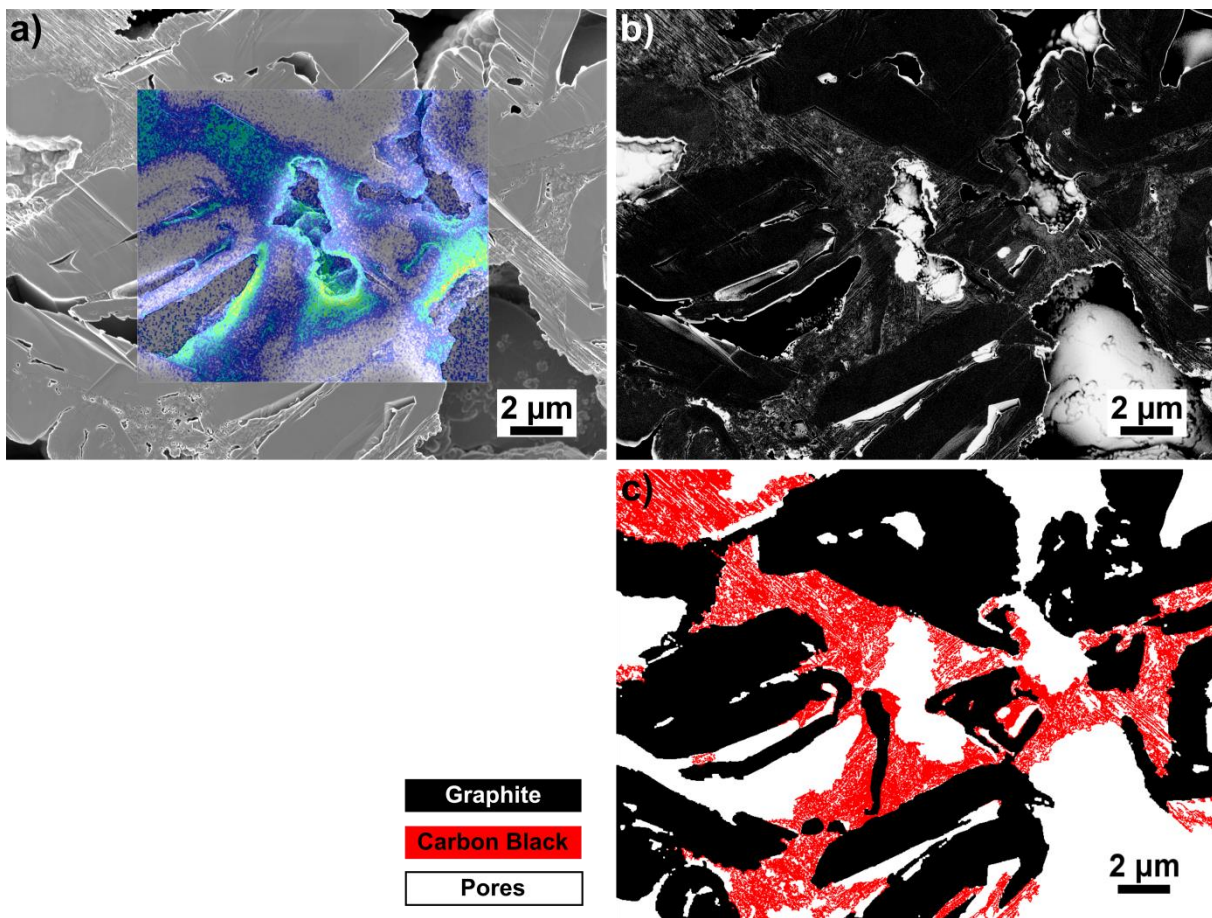
**Abbildung 99: REM ESB Aufnahmen der Referenzprobe: HOPG mit PVDF bei unterschiedlichen ESB Filterspannungen.**

Die ESB Filterspannung, die eingestellt werden muss, hängt von der verwendeten  $E_{PE}$  sowie der Materialzusammensetzung ab. Eine passende Konfiguration muss zuerst auf einer Referenzprobe herausgefunden werden. Dazu wurde ein HOPG teilweise mit PVDF belegt (Präparation s. Kapitel 3.8). Um die geeigneten experimentellen Parameter zu finden, wurde die ESB Filterspannung von 1500 V (Maximum) in 20 V Schritten auf 700 V reduziert, während  $E_{PE}$  bei 1,5 keV und  $I = 2 \text{ nA}$  festgehalten wurde.  $E_{PE}$  wurde bei 1,5 kV festgehalten, da die ESB Aufnahmen normalerweise in einem low-loss Modus verwendet wird (s. Kapitel 2.2.1 Abschnitt „ESB Detektor“) und die maximale ESB Filterspannung 1500 V beträgt. Die BSE Ausbeute ist für Lichtelemente eher gering, daher muss die Rastergeschwindigkeit langsam sein und der Strahlstrom auf mindestens 2 nA gesetzt werden. Dies beansprucht die Probe sehr, sodass dies bei empfindlichen Proben nicht angewendet werden kann. Aber im low-loss-Modus ist der Kontrast auch für den fluorbedeckte Bereich des HOPGs nicht gut (s. Abbildung 99). Die Detektion von BSEs steigt dramatisch an, wenn die ESB Filterspannung 100 eV unterhalb von  $E_{PE}$  reduziert wird. Infolgedessen muss die Bildkontrasteinstellung am SEM während der Messungen stets angepasst werden, da man sonst schwarze Bilder für eine hohe ESB Filterspannung und weiße Bilder für niedrigere ESB Filterspannungen erhalten würde.

Abbildung 99 zeigt eine Folge von ESB Aufnahmen mit der Graphitregion rechts und der PVDF Beschichtung auf der linken Seite. Die tatsächliche ESB Filterspannung wird in der oberen rechten Ecke angezeigt. Durch Vergleich der Bilder von Abbildung 99 ist es offensichtlich, dass der Kontrast zwischen den beiden Bereichen im low-loss Modus (1480 V und 1380 V) extrem niedrig ist, auch wenn die Bildkontrasteinstellung am Mikroskop maximal ist. Die Kontrastdifferenz zwischen beiden Bereichen nimmt zu, wenn die Netzspannung von 1480 auf 820 V reduziert wird. Bei 820 V kann der mit PVDF beschichtete Bereich des HOPGs als heller Bereich wahrgenommen werden, während der frei liegende HOPG fast schwarz ist. Die Kontrastzunahme bei 820 V ist so stark, dass der Kontrast des Mikroskops reduziert werden muss, um eine Überbelichtung zu vermeiden. Wird die Netzspannung weiter reduziert (unter 820 V) steigt die Elektronenausbeute beider Seiten, aber mehr für den Kohlenstoffbereich, was zu einem reduzierten Bildkontrast zwischen den beiden Bereichen untereinander führt. Der physikalische Grund hinter dieser Elektronenausbeute ist die unelastische Wechselwirkung von Primärelektronen mit K-Schalenelektronen des Fluors. Die Bindungsenergie für ein F K 1s-Elektron beträgt 696,7 eV [241,242]. Nach dem unelastischen Stoßprozess ist die Gesamtenergie des

Primär- und des K 1s-Elektrons  $E_{PE} = 696,7 \text{ eV} = 803,3 \text{ eV}$ , für  $E_{PE} = 1,5 \text{ keV}$ . Diese Energie wird von diesen beiden Elektronen geteilt. Allerdings steigt die Wechselwirkung mit dem Material bei niedrigeren Energieelektronen an, was bedeutet, dass der mittlere freie Weg dieser Elektronen reduziert wird [243] und die meisten dieser Elektronen werden vom Material absorbiert. Auch wenn diese beiden Elektronen das Material ohne Wechselwirkung verlassen, ist die Energie zu niedrig, um das Potential des ESB Filters zu überwinden. Aus diesem Grund nimmt die Helligkeit des fluorreichen Bereichs weniger stark zu als der Graphitbereich, wenn die ESB Filterspannung unterhalb von 820 V liegt. Es resultiert somit ein maximaler Bildkontrast zwischen Graphit und PVDF bei einer ESB Filterspannung von 820 V. Daher wird diese Spannung für die Querschnittsmessungen verwendet.

#### Bewertung der ESB Aufnahmen von den Querschnitten



**Abbildung 100: Hochauflösender Bereich der HDR Probe. a) in-lens Aufnahme mit der EDX Karte. b) ESB Aufnahme bei  $E_{PE} = 1,5 \text{ keV}$  und 820 V auf dem ESB Filter. c) Analysiertes ESB Bild mit Graphitpartikeln in Schwarz, Ruß in Rot und Poren in Weiß.**

Vor der Messung des gesamten Querschnitts wurde eine hochauflösende EDX Messung, eine in-lens und eine ESB Aufnahme von derselben Region aufgenommen. Mit diesen Aufnahmen wird überprüft, ob der EDX Nachweis von fluorreichen Regionen auch hellen Bereichen in der ESB Aufnahme entspricht (Abbildung 100). Sowohl die EDX Falschfarbentabelle, als auch das ESB Bild zeigen, dass einige Bereiche zwischen den Graphitpartikeln mehr Fluorid, d.h. Bindemittel, enthalten. Allerdings bietet das ESB Bild eine deutlich bessere Detailauflösung. Die Querschnitte der Graphitteilchen erscheinen im ESB Bild wie erwartet dunkel (Abbildung 100b), während die Oberflächen der Graphitpartikel (in



einigen Poren und an den Kanten) sehr hell erscheinen. Dies deutet darauf hin, dass sie vollständig mit PVDF überzogen sind. Jedoch können auch weitere Effekte zu der erhöhten Elektronenausbeute an Partikeloberflächen und Kanten beitragen. In Frage kommen:

1. Kanteneffekt
2. Materialredeposition
3. Fluorreiche Regionen.

Um den ersten Effekt einordnen zu können, muss man wissen, dass der ESB Detektor ein in-lens Detektor ist. Für einen in-lens Detektor ist bekannt, dass scharfe Kanten an der Oberfläche aufgrund des Akzeptanzwinkels heller erscheinen [244,245]. Dies führt zu einem oberflächensensitiven Bild. Weniger intensiv ist dieser Effekt auch in einigen Teilen von in-lens Bildern zu erkennen (vgl. Abbildung 100a, 87a, 88a).

Eine Materialredeposition erfolgt grundsätzlich während des BIBSC Prozesses. Das beim Ionenpolieren zerstäubte Material kann sich zu einem Teil in den Poren der Probe wieder ansammeln. In der Regel hat das wieder abgeschiedene Material eine geringere Dichte. Infolgedessen sollte die BSE Ausbeute niedriger sein. Jedoch wurde eine dünne Glasplatte vor der Anode angeordnet, um eine glatte Kante zur Verbesserung des Polierergebnisses zu schaffen (siehe Kapitel 3.7). Ermöglicht wird dadurch jedoch eine Silicium-Redeposition. EDX Messungen zeigten aber keinen Beweis für eine Silizium-Redeposition. Es besteht allerdings die Möglichkeit, dass die Aufnahmen wiederum nicht oberflächenempfindlich genug sind. Sollte trotzdem Silizium vorhanden sein, ist die Menge sehr niedrig und bildet daher nur eine dünne Schicht auf der Oberfläche. Die ESB Aufnahmen sind viel empfindlicher gegenüber kleinen Änderungen/Schwankungen in der Zusammensetzung an der Oberfläche als die EDX Detektion. So kann eine kleine Siliziummenge in den Bildern eine höhere Helligkeit erzeugen, die bei der Bildinterpretation berücksichtigt werden muss. Allerdings sollte solch ein Effekt intensiver für Poren sein, die sich in der Nähe des Glaswafers befinden (oberer Teil in den Bildern der Querschnitte). Es konnte aber keine Veränderung der Helligkeit für Poren in der Nähe der Oberfläche (näher an dem Glasplättchen) im Vergleich zu Poren in der Nähe der Schnittstelle (weit weg zum Schutzglas) beobachtet werden.

Die ersten beiden beschriebenen Effekte können daher nicht ausschließlich für die erhöhte Helligkeit von Kanten und Poren verantwortlich sein. Daher muss die Helligkeit auch ein erhöhter F-Gehalt widerspiegeln. Vergleicht man die Poren und Kanten eines ganzen Querschnitts (Abb. 5), so kann daraus geschlossen werden, dass alle Graphitpartikel mit einer dünnen PVDF Schicht bedeckt / beschichtet sind.

Aus der ESB Aufnahme (Abbildung 100b) lassen sich hellgraue Bereiche zwischen den Graphitpartikeln ausmachen. Bei höherer Vergrößerung ist zu erkennen, dass diese Bereiche nicht homogen grau sind und dass sie aus Rußpartikeln bestehen. Aus der EDX Falschfarbenkarte ist zu entnehmen, dass die Leitrußbereiche mehr Fluor enthalten als die Oberflächen der Graphitteilchen. Das bedeutet, dass die kleinen Rußpartikel auch mit PVDF bedeckt sind. Der Grund für die höhere Konzentration ist, dass die charakteristische Röntgenstrahlung über ein relativ großes Wechselwirkungsvolumen (etwa 15 Kubikmeter siehe Kapitel 2.2.3) verfügt, welches zur Analyse beiträgt. Das Wechselwirkungsvolumen umfasst in Agglomerationen von Ruß mehr Fluor, als im Vergleich zu dem Wechselwirkungsvolumen an einer beschichteten Graphitpartikeloberfläche. Infolgedessen haben Leitrußbereiche in EDX Falschfarbenbildern eine höhere Fluor-Konzentration. In ESB Aufnahmen erscheinen die Bereiche im Vergleich zur geschnittenen Oberfläche der Graphitpartikel ebenfalls heller.

Nachdem die Interpretation der Kontraste für Querschnitte verstanden ist, können die Bilder analysiert werden. Daher werden die Bilder in ein Bildverarbeitungsprogramm (GIMP v. 2.8) geladen und manuell mit Farben markiert: Querschnitte des Graphits sind schwarz, die Leitrußbereiche sind rot und die Poren sind weiß markiert. Die manuelle Markierung ist notwendig, da die Graustufeninformation z.B. des Graphits nicht gleichmäßig ist und es zu Überlappungen mit anderen Teilen des Bildes kommt. Darüber hinaus erscheinen in der ESB Aufnahme tiefe Poren der Elektrode und kleine Poren im Ruß schwarz. Die analysierte ESB Aufnahme von Abbildung 100b) ist in Abbildung 100c) gezeigt. Die manuelle Markierung macht die Analyse und Interpretation der ESB Aufnahmen sehr zeitintensiv. Darüber hinaus ist die manuelle Markierung sehr fehleranfällig. Die größten Schwierigkeiten bei der Auswertung bereiten die Poren der Graphitelektrode. Eine Lösung für dieses Problem wäre, die Poren mit einem Material mit ausreichendem Materialkontrast zu füllen, um es von den anderen Elektrodenkomponenten zu unterscheiden. Außerdem sollte dieses Material auch noch eine gute Elektronenleitfähigkeit besitzen, um ein Aufladen während der SEM Messungen zu verhindern. Hinzu kommt noch, dass es auch noch eine niedrige Viskosität besitzen sollte, um die Infiltration von kleinen Poren zu ermöglichen. ELASTOSIL RT 601 (Wacker), ein Silikonkautschuk, der auch als Verkapselungsmaterial für die Elektronik verwendet wird, entspricht nahezu ideal diesen Anforderungen. Daher wird dies als Infiltrationsmaterial gewählt.

Zusätzlich zu der erleichterten Identifizierung von Poren hat die Infiltration auch noch weitere Vorteile. Da der Siliziumkautschuk auch die kleinen Poren zwischen den Rußpartikeln infiltriert, wird die Rußstruktur für den BIBSC Prozess stabilisiert und der Zerfall von Rußpartikel-Agglomerationen wird

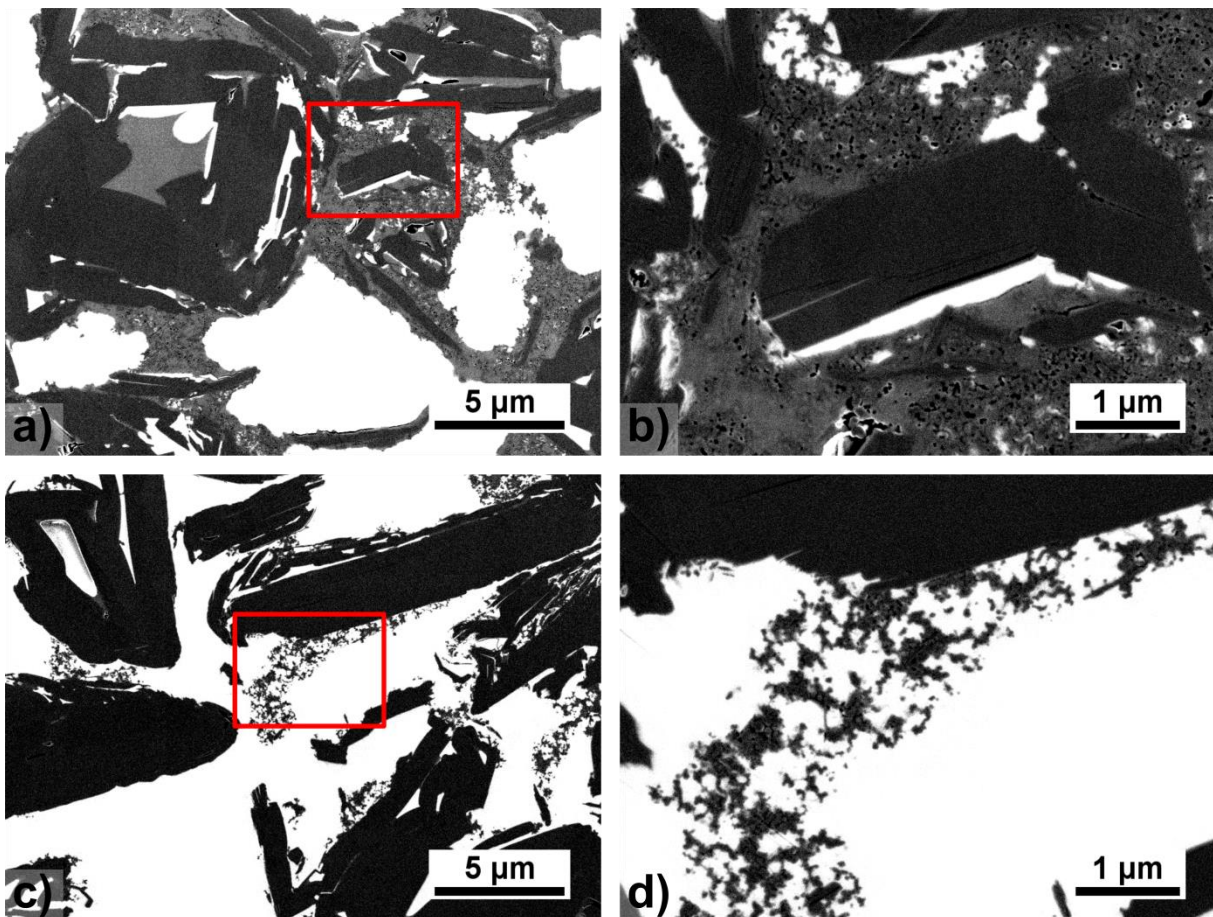


Abbildung 101: REM ESB Aufnahmen ( $E_{PE}$ : 1,5 keV, Filter: 1500 V) der mit Silikonkautschuk gefüllten Graphitelektrode a) Bereich in der Nähe der Oberfläche. b) höhere Vergrößerung der roten Fläche in a. c) Region im unteren Drittel. d) höhere Vergrößerung aus c.

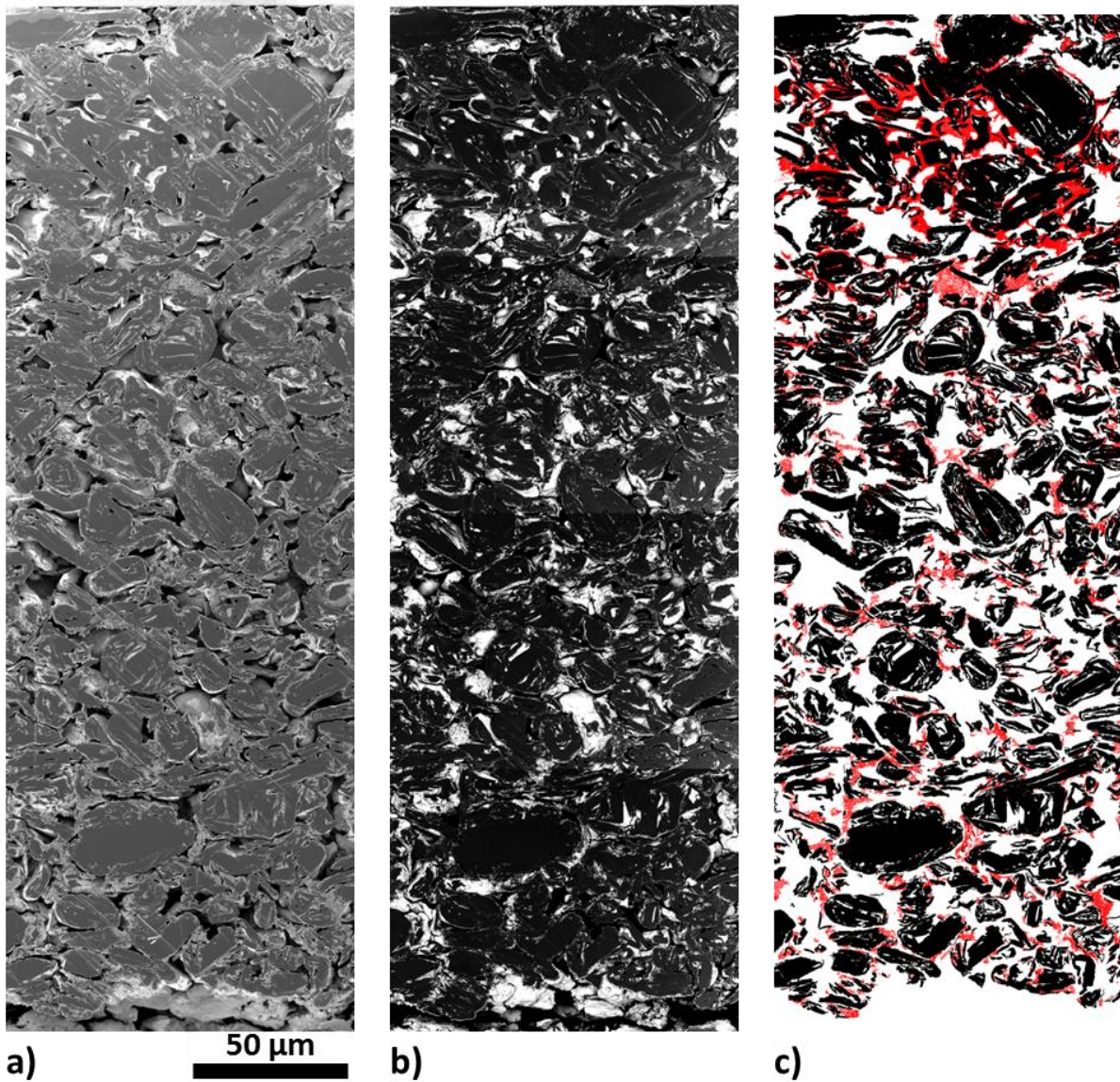
vermieden, wenn dieser durch den Fräsprozess den Kontakt zu Graphitpartikel verliert. Der entscheidende Vorteil der Infiltration des Siliziumkautschuks ist die nun mögliche automatisierte Auswertung der ESB Aufnahmen. Realisiert wurde diese automatische Auswertung durch ein selbst geschriebenes MATLAB® Programm. Die manuelle Auswertung wird mit dem automatisierten im Anhang auf Seite 209 verglichen. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse der automatisierten MATLAB® Auswertung mit der manuellen Markierung vergleichbar sind. Die automatisierte Auswertung kann sogar als genauer betrachtet werden. Denn es markiert auch kleine Strukturen, was bei manueller Markierung nicht möglich ist (erhöhter Zeitaufwand, Definition einer Grenze für kleinste Agglomeration). Allerdings gibt es auch einen Nachteil der Infiltration. Durch den hohen Kontrast des Infiltrationsmaterials ist es auch im ESB Bild nicht mehr möglich, die dünnen PVDF Strukturen auf der Oberfläche von Graphitpartikeln (zuvor in den Poren beobachtet) zu analysieren.

Die infiltrierten Proben wurden mit der BIBSC Technik geschnitten und mit dem ESB Detektor, unter Verwendung der gleichen Einstellungen wie bei den ungefüllten Proben zuvor, gemessen. In den ESB Bildern der infiltrierten Proben erscheint der Silikonkautschuk sehr hell (Abbildung 101). Sogar kleine Poren zwischen Rußpartikeln werden wie gewünscht infiltriert (Abbildung 101d). In diesen Aufnahmen wird ein großer Vorteil des ESB Detektors deutlich: Viel feinere Strukturen können im Vergleich zu regulären ASB Bildern aufgelöst werden. In Abbildung 101 ist zu erkennen, dass die Graphitquerschnitte sowie die Rußregionen etwa die gleiche Helligkeit wie die nicht infiltrierten Proben haben. In dem oberen Teil der Bilder, d.h. näher an der Oberfläche der Anode, ist die Menge an Ruß höher (Abbildung 101a). Bei höherer Vergrößerung ist zu sehen, dass kleine Poren (schwarz im ESB-Bild) zwischen den Rußpartikeln vorhanden sind, die nicht infiltriert sind. Diese Poren sind höchstwahrscheinlich nicht mit Silikonkautschuk gefüllt, da ihr Porenraum abgegrenzt ist, d.h. diese Poren sind dem Harz nicht zugänglich und daher auch nicht für den Elektrolyten. Dies ist möglich, weil die Ruß-Agglomerate in diesen Bereichen sehr dicht gepackt sind, so dass Porenöffnungen durch PVDF Binder verschlossen werden können. Ein Hinweis darauf ist, dass die porösen Strukturen im Ruß von soliden Strukturen umgeben sind. Diese erscheinen in einem etwas helleren Grau, z.B. in der unteren rechten Ecke von Abbildung 101b). Abgeschlossene Poren (innere Porosität) können auch in einigen Graphitpartikeln gesehen werden. Der Effekt kann daher verwendet werden, um die innere Porosität der Elektrode oder der Graphitpartikel zu bestimmen. In dem näher am Stromabnehmer liegenden Bereich (Abbildung 101c) haben die Ruß-Agglomerationen einen offenen Porenraum und sind daher von Silikonkautschuk umgeben (Abbildung 101d). Auffällig ist, dass der Bildkontrast von dem Ruß in diesen Bereichen deutlich dunkler ist (Abbildung 101d). Dies deutet auf eine geringere Binderkonzentration in unteren Bereichen der Elektrode hin.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass sich sowohl der Ruß als auch das PVDF Bindemittel auf die Oberseite der Elektrodenschicht bewegt. Das Bindemittel scheint vor allem in den Rußbereichen enthalten zu sein. Die hohe Menge an Bindemittel in diesen Bereichen führt zu einer Versiegelung der Poren für den Elektrolyt.

#### **Quantifizierung der Leitrußverteilung in den Querschnitten**

Um die Wirkung der Trocknungsgeschwindigkeit auf die Ruß- und Porenverteilung zu untersuchen, wurden Aufnahmen von Elektrodenquerschnitten, die die gesamte Elektrodendicke bedeckten, entweder manuell (nicht infiltrierte Probe) oder automatisch (infiltrierte Probe) in Graphit, Ruß und Porenbereiche eingeteilt, wie zuvor für Abbildung 100c beschrieben. Zur Quantifizierung wurde ein Satz von Bildern eines 110 µm breiten Teils der LDR- und HDR-Probe aufgenommen. Die in-lens und

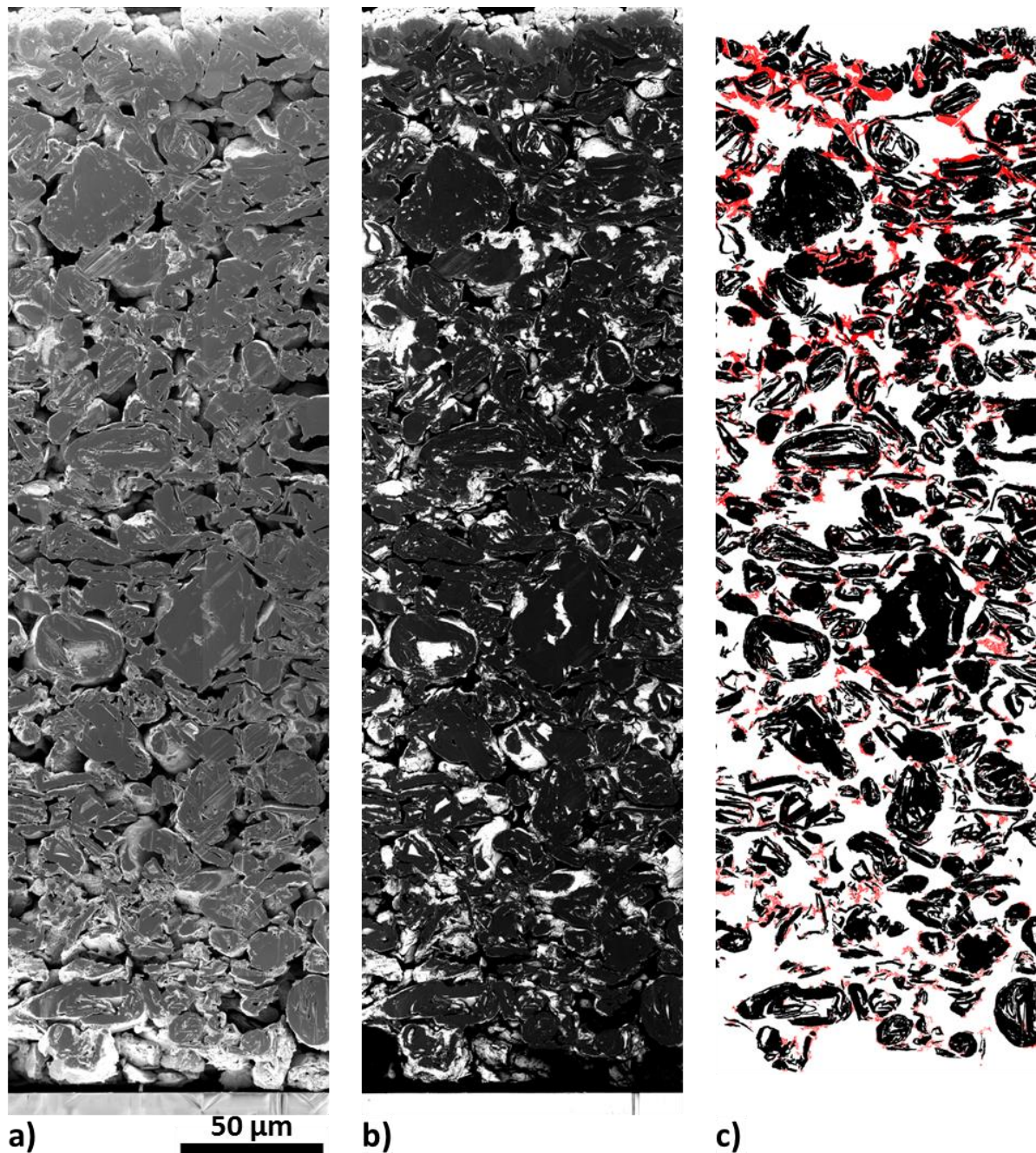


**Abbildung 102: REM Aufnahmen der HDR Probe. a) in-lens Bild, b) ESB Bild, c) manuell analysierte Verteilung. Die Gesamtelektrodendicke dieses Abschnitts beträgt ca. 334 µm.**

ESB Aufnahmen jeder Probe wurden zu einem hochauflösenden Bild von etwa 4.060 x 12.000 px für die HDR Probe (Abbildung 102 und Abbildung 104a-d) und 4.060 x 14.000 px für die LDR Probe (Abbildung 103 und Abbildung 104e-h) zusammengefügt.

Zur Quantifizierung wurden die markierten Bilder in horizontale Bereiche von 33,5 µm Höhe (entsprechen 1.200 Pixel) aufgeteilt. Für jeden der Schnitte wurden die relativen Anteile von Graphit und Poren durch Zählen der Farbpixel mithilfe von MATLAB® berechnet. Der dem Ruß zugeschriebene Pixelbereich wurde ebenfalls berechnet und wie folgt gewichtet:

Rußpartikel können nur im Porenraum und zwischen Graphitpartikeln gefunden werden. Dieser Porenraum unterscheidet sich aufgrund der Partikelgrößen des Graphits erheblich von einem horizontalen Schnitt zum nächsten. Daher ist der Rußanteil nicht mit der Gesamtfläche des horizontalen Schnitts verbunden, sondern mit dem vorhandenen Porenbereich des aktuellen Schnitts. Diese Gewichtung wurde zur Kompensation verschiedener Porosität vorgenommen. Die Porosität eines Schnitts entspricht der Summe aus der weißen und roten Fläche.



**Abbildung 103:** REM Aufnahmen der LDR Probe. a) in-linsen Bild, b) ESB Bild, c) manuell analysierte Verteilung. Die Gesamtelektrodenendicke dieses Abschnitts beträgt 390 µm.

Die relative mittlere Menge an Ruß (von Oberfläche zu Schnittstelle) pro Schnitt/Bereich wird für die nicht infiltrierte Proben in Abbildung 105a) und für die infiltrierte Proben in Abbildung 105b) gezeigt. Es ist ersichtlich, dass die Verteilung von Ruß für unterschiedliche Trocknungsbedingungen variiert. Eine höhere Menge an Ruß kann in der Nähe der Elektrodenoberfläche (Teilbereich 1-3) im Vergleich zur Mitte und der Grenzfläche zum Stromsammel der Elektrode gefunden werden. Die Wirkung ist für die HDR Probe stärker ausgeprägt und wird durch die nicht infiltrierte (manuelle Auswertung) und infiltrierte (automatische Auswertung) wiedergegeben. Die Unterschiede zwischen den beiden Auswertungstechniken sind statistischen Variationen des Querschnittsbereichs zwischen der infiltrierte und nicht infiltrierte Probe sowie einer genaueren Berechnung des Rußes für die infiltrierte Probe zuzuschreiben. Der verbesserte Kontrast und die automatisierte Auswertung

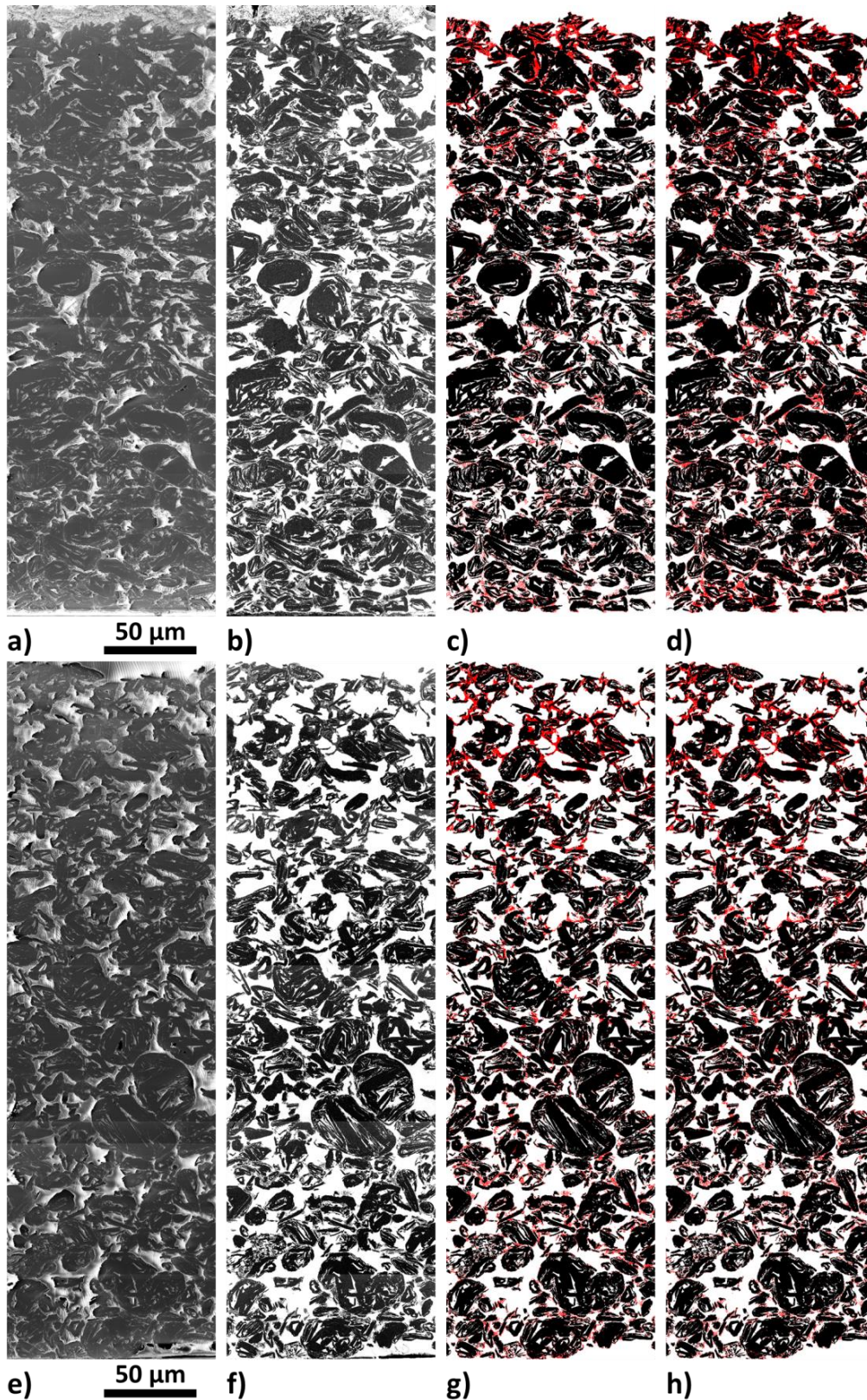
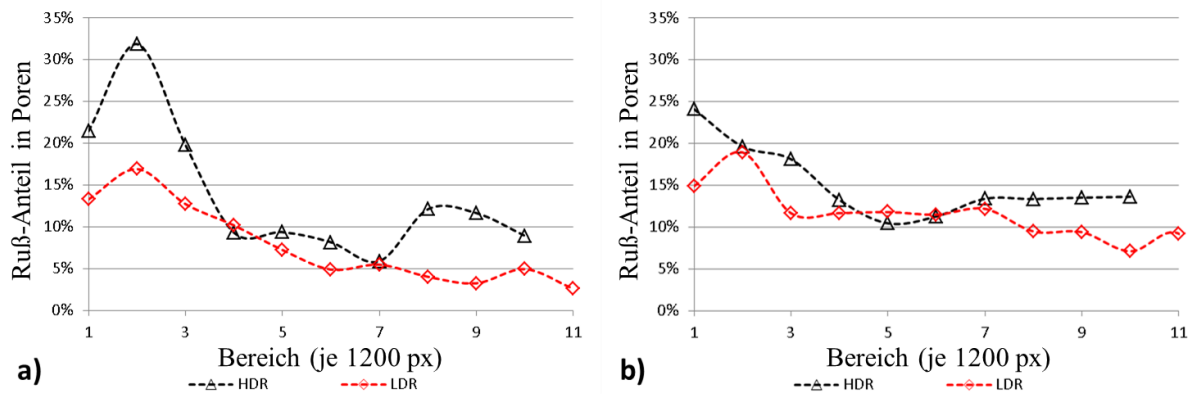


Abbildung 104: REM Aufnahmen mit Auswertungen der (oben) HDR und (unten) LDR Proben.

HDR: a) in-linsen Bild, b) ESB-Bild, c) manuell analysierte Verteilung, d) MATLAB® analysierte Verteilung. Die Gesamtelektrorendicke dieses Abschnitts beträgt etwa 330 µm.

LDR Probe: e) in-lens Bild, f) ESB Bild, g) manuell analysierte Verteilung, h) MATLAB® analysierte Verteilung. Die Gesamtelektrodenstärke des Abschnitts beträgt etwa 385 µm.



**Abbildung 105: Vergleich der HDR und LDR Probe und ihre Rußverteilung in Poren. a) der nicht infiltrierten Proben. b) der infiltrierten Proben, die mit MATLAB® berechnet sind.**

ermöglicht es, feinere Details zu analysieren. Ferner verringert die nahezu flache Oberfläche des infiltrierten Querschnitts den Fehler des Zählens von Ruß, der sich nicht genau in der Schnittebene des Querschnitts befindet.

Im Folgenden wird erklärt, was die Ursache sein kann, warum sich besonders bei hohen Trocknungsraten Ruß in den oberen Teilen der Elektrode ansammelt. Zu Beginn des Trocknungsprozesses sind die gesamten Bestandteile der Elektrode noch im Lösemittel verteilt. Zuerst kann das Lösungsmittel nur von der Folienoberfläche verdampfen. Dabei verliert die aufgebrauchte Schicht an Volumen und wird dünner. Dadurch sinken die Graphitpartikel vorerst nur in dem oberen Drittel der aufgebrauchten Schicht ab. Dabei sammeln die Graphitpartikel die im Lösungsmittel verteilten Rußpartikel auf und es bilden sich große Ruß-Agglomerationen. Da sich in einer Flüssigkeit jedoch eine Gleichverteilung der Rußpartikel einstellen möchte, findet bei der weiteren Trocknung/Schrumpfung gleichzeitig eine Diffusion der Rußpartikel von oben (viele Partikel/Volumen) nach unten (weniger Partikel/Volumen) statt.

Bei einer hohen Trocknungsgeschwindigkeit ist der Verlust an Lösungsmittel von der Oberfläche so stark, dass eine Rückdiffusion von Lösungsmittel aus den unteren Bereichen die Ruß-Agglomerationen nicht mehr auflösen kann und damit sind die Rußpartikel nicht mehr mobil. Während die Beweglichkeit von Ruß und Bindemittel in Bereichen weiter weg von der Oberfläche aufrechterhalten wird, da dort die Elektrode noch sehr feucht ist. Die Folge ist, dass sich die oberen 50 µm der Elektrode verfestigen und durch weiteren Lösemittelverlust weiter absinken und weitere Rußpartikel aufsammeln können. In diesem Zustand können sogar noch weitere Rußpartikel und gelöste Bindemittel aus unteren Bereichen durch Konvektion und Kapillarkräfte zu oberen bereits getrockneten Bereichen der Elektrode transportiert werden. Da die Stromsammelseite bei den 400 µm Elektroden sehr weit von der Oberfläche entfernt ist, ist es wahrscheinlicher, dass die Ruß- und Bindemittelwanderung aus den zentralen Teilen der Elektrodenschicht stammt. Dies kann erklären, dass die niedrigste Rußkonzentration um den Teilbereich 5 (vergl. Abbildung 105b) herum beobachtet wird. Wenn sich die Trocknungsgeschwindigkeit aufgrund der erhöhten Diffusionslänge und des Partialdrucks des Lösungsmittels von oben nach unten der Elektrode verringert, wird die Verteilung von Ruß und Bindemittel homogener.

Bei einer niedrigeren Trocknungsgeschwindigkeit wird der Lösungsmittelverlust weitgehend durch eine Rückdiffusion aus den unteren Teilen kompensiert und eine homogenere Bindemittel- und Ruß-

verteilung wird aufrechterhalten. Das gilt solange, bis sich die flüssige Phase in einem Ausmaß verringert hat, in dem sich eine starre Graphitstruktur bildet. Die starre, siebartige Struktur des Graphitnetzwerks beeinträchtigt den Transport von Ruß. Wenn sich der Lösungsmittelverlust fortsetzt, öffnen sich die Poren in der starren Elektrodenstruktur. Dadurch wandert der Ruß in den Randbereich von großen Poren und in kleinere Poren ab und bildet Kontaktbrücken zwischen den Graphitpartikeln.

Das vermehrt Bindemittel in Ruß-Agglomerationen gefunden wird, kann auf Kapillarkräfte zurückgeführt werden. Denn durch die Kapillarkräfte öffnen sich zunächst große Poren, wodurch die Beweglichkeit von Ruß und Bindemittel weiter reduziert wird. Da jedoch die kleinsten Poren zwischen den Rußpartikeln sind, kann sich das Bindemittel, das noch in dem verbleibenden Lösungsmittel aufgelöst ist, innerhalb von Ruß-reichen Regionen ansammeln.

Die ESB Untersuchungen haben gezeigt, dass es über einen Bildkontrast möglich ist, nicht nur Binder auf den Graphitpartikeln über den kompletten Querschnitt nachzuweisen, sondern auch zwischen Ruß und Graphit zu unterscheiden. Dies ermöglichte, dass zum ersten Mal eine trocknungsbedingte Abhängigkeit der Verteilung von Ruß über den Querschnitt der Elektrode nachgewiesen ist. Für eine Bestimmung des Ruß-Anteils eignen sich die mit Silikonkautschuk gefüllten Elektroden deutlich besser. Denn dadurch können die ESB Aufnahmen durch eine MATLAB® gestützte Auswerterroutine ausgewertet und somit der zeitliche Aufwand für eine Auswertung deutlich reduziert werden. Ein Nachteil von ESB Messungen ist, dass es keine Informationen über Elementkonzentrationen liefern kann. Im Vergleich zu den EDX Untersuchungen ist die laterale Auflösung der ESB Aufnahmen um ein hundertfaches besser. Zudem hat sich herausgestellt, dass die F-Konzentration in EDX Falschfarbenkarten in Ruß-Domänen deutlich höher ausfällt als auf den Graphitpartikeln. Damit hängt die gefundene F-Verteilung aus den EDX Messungen direkt von der Ruß-Verteilung ab. Vergleicht man die Ruß-Verteilung (Abbildung 105) mit der F-Verteilung aus den EDX Messungen (Abbildung 98), so stellt man fest, dass diese sehr stark korrelieren. Aus diesem Grund wird in den EDX Falschfarbenkarten (Abbildung 97) wohl eher die Rußverteilung abgebildet als die Bindemittelverteilung selbst. Deswegen sollte der nächste Schritt eine EDX Untersuchung einer baugleichen Graphitelektrode, jedoch ohne Leitruß, sein. Damit die Bindemittelverteilung mit EDX besser messbar ist.



### Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungsmethoden weiterentwickelt, die das Charakterisieren von Kohlenstoffanodenmaterialien in einem Lithium-Ionen-Akkumulator auf der Basis des Elektrolyten LP30 ( $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC) unterstützen. Zum einen wurde die Behandlung mit  $\text{OsO}_4$  systematisch an Materialien von Li-Ionen-Batterien untersucht und für die Charakterisierung von Graphitelektroden herangezogen. Zum anderen wurde ein Rasterelektronenmikroskopie-Messverfahren entwickelt, das es erlaubt mit den bekannten Detektoren der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und energiselektiven Rückstreuielektronen (ESB) die Binder- und Leitruß-Verteilung von Graphitelektroden graphisch darzustellen und zu analysieren.

Das erste Ziel dieser Arbeit war es, die Reaktion von  $\text{OsO}_4$  mit der SEI zyklierter Graphitelektroden aufzuklären. Dieses Kontrastierverfahren wurde für den Nachweis von Lithium Dendriten und Lithium Abscheidung demonstriert, jedoch war die genaue chemische Reaktion bisher nicht bekannt. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb in Konsequenz systematisch das Kontrastierverfahren mittels REM als bildgebendes Verfahren und XPS zur Aufklärung chemischer Bindungsverhältnisse studiert.

Dazu wurde das Verfahren der  $\text{OsO}_4$  Kontrastierung zuerst an einfachen Modellsystemen und Referenzproben intensiv studiert und optimiert. Parallel war es notwendig, methodeninduzierte Schädigungen zu untersuchen, um Artefakte erkennen und später ausschließen zu können. Durch dieses systematische Vorgehen von XPS Messungen und XPS Sputterversuchen an Referenzproben kann für Osmium eine lückenlose Tabelle für die Bindungsenergien der Oxidationsstufen (+2 bis +8) erstellt werden. Eine Schlüsselreaktion war hier die starke Reaktion zwischen  $\text{OsO}_4$  und Lithium-Metall, deren Reaktionsprodukt bereits nach zwei Stunden  $\text{OsO}_4$  Exposition im REM als eine flächendeckende, säulenartige Struktur von 3  $\mu\text{m}$  Höhe abgebildet werden kann. In REM Rückstreuielektronen-Aufnahmen zeigt die deutliche Kontrastzunahme der Reaktionsschicht im Vergleich zur reinen Lithium-Folie, dass schwere Os-Atome eingebaut wurden. Ergänzend dazu weisen XPS Untersuchungen nach, dass sich die Schicht in Abhängigkeit von der  $\text{OsO}_4$ -Expositionsdauer neben einer geringen Verunreinigung durch  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aus  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und Osmium in den Oxidationsstufen +2, +3, +4 und +6 zusammensetzt. Die an der Oberfläche gefundene Osmium-Konzentration variiert zwischen 0 At.% und 4 At.%. Es stellte sich heraus, dass sich die Reaktionsschicht nach der Exposition sowohl im REM Vakuum als auch in Ar-Atmosphäre weiterhin verändert. Diese Änderung zeichnet sich dadurch aus, dass die Reaktionsschicht an Volumen zunimmt und sich zu wölben beginnt. Dies wird durch eine Lithium-Diffusion aus der Li-Folie in die Reaktionsschicht begründet. Dadurch werden die Oxidationsstufen +4 und +6 des Osmiums zu +2 und +3 reduziert und es entsteht mehr  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}$ . Im XPS wurden auch einige Sputter-Untersuchungen der Reaktionsschicht durchgeführt, die jedoch von röntgeninduzierter und sputterinduzierter Reduktion der Os-Verbindungen überlagert werden. Dadurch konnte die Bindungsenergie für Os (0) bestimmt werden. Selbst wenn in den Sputterversuchen keine real vorliegenden Oxidationsstufen gemessen werden konnten, konnte damit gezeigt werden, dass die Osmium Konzentration in tieferen Schichten auf bis zu 6 At.% zunimmt.

Bei der Anwendung auf reale Systeme wurde die starke Reaktion von  $\text{OsO}_4$  mit Lithium genutzt, um Lithiumreste in zyklerten Elektroden zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass sich eine Reaktionsschicht auf der Oberfläche von nicht vollständig entladenen Elektroden ausbildet. Bei Tests mit unterschiedlichem Restlithiumgehalt konnte gezeigt werden, dass ein Restlithiumgehalt von 10 % gut geeignet ist, um eine Schichtdicke von ca. 100 nm auf den Kantenflächen (elektrochemisch aktive Oberfläche) von Graphit zu erzeugen. So ist es zum ersten Mal gelungen, die elektrochemisch aktive

Oberfläche (EASA) von drei unterschiedlichen Aktivmaterialien im REM sichtbar zu machen. Durch die Analyse von Querschnitten dieser Elektroden konnte eine elektrochemisch aktive Oberfläche von ca. 1/3 für Graphit festgestellt werden, obgleich dieser aus feinen oder groben Partikeln besteht. Ein deutlich anderes Ergebnis zeigte der amorphe Kohlenstoff, der eine elektrochemisch aktive Oberfläche von ca. 3/4 seiner Gesamtoberfläche besitzt.

Ist die Graphitelektrode vollständig entladen, so lässt sich durch eine  $\text{OsO}_4$  Exposition die auf der Oberfläche sich befindliche SEI für eine elektronenmikroskopische Untersuchung im Vergleich zu einer unbehandelten SEI stabilisieren. Die Reaktionsprodukte von  $\text{OsO}_4$  mit der SEI wurden in dieser Arbeit zum ersten Mal systematisch an unterschiedlich stark gealterten Graphitelektroden mit XPS und REM untersucht. Vor der Exposition mit  $\text{OsO}_4$  besteht die SEI zu mehr als die Hälfte aus  $\text{LiF}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Die Messungen an einem HOPG haben ergeben, dass der  $\text{LiF}$ -Anteil an der Kantenfläche, die EASA, deutlich größer und der  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Anteil deutlich kleiner ist als auf der Basalebene. Nach dem Formierungsschritt konnte bei den unterschiedlich stark gealterten (bis zu 100 Zyklen) Graphitelektroden keine wesentliche Veränderung in der Zusammensetzung der SEI gemessen werden. Die reine SEI ist im Gegensatz zu Aussagen von einigen Publikationen frei von  $\text{Li}_2\text{O}$ . Lediglich die Dicke der SEI nahm zu, was durch ein Fehlen der Graphit-Komponente im XPS Spektrum und Beobachten einer porösen, amorphen, schwammartigen Struktur in REM Bildern gezeigt werden konnte. In dieser porösen Struktur befanden sich auch nach dem Waschen der Graphitelektroden noch Leitsalzreste ( $\text{LiPF}_6$ ), was durch ToF-SIMS Messungen noch weiter bekräftigt wurde. In den Standardgraphitelektroden ( $D_{50} = 10 \mu\text{m}$ ) ist der gemessene organische Anteil der SEI größer als bei einem HOPG. Insbesondere auf der Kantenfläche (EASA) des HOPGs konnten fast keine organischen Reste mehr nachgewiesen werden. Dies hängt bei dem HOPG mit der erhöhten Belastung der SEI durch die Lithium-Diffusion zusammen. Nach der  $\text{OsO}_4$  Exposition haben einige Veränderungen der SEI stattgefunden. XPS Untersuchungen zeigen nur eine geringe Konzentration (ca. 1,0 At.%) von Osmium in den oberen 5-8 nm von Standardgraphitelektroden und rund 4 At.% auf HOPG Oberflächen. Nach der Reaktion mit  $\text{OsO}_4$  konnten keine Leitsalzreste ( $\text{LiPF}_6$ ) mehr identifiziert werden. Es bilden sich während der Exposition flüchtige  $\text{OsO}_x\text{F}_y$  Komponenten, die bei einer Referenzmessung mit LP30 auf einem daneben liegenden Si-Wafer nachgewiesen werden konnten. Ebenso konnte durch den Vergleich einer Cryo ToF-SIMS Untersuchungsreihe gezeigt werden, dass eben diese  $\text{OsO}_x\text{F}_y$  Komponenten auch im Ultrahoch-Vakuum des Spektrometers noch von der Probe desorbieren. Durch die Exposition werden organische Lithium-alkyl-Carbonate ( $\text{ROCO}_2^- \text{Li}^+$ ) in anorganische Lithium-Carbonate ( $\text{CO}_3^- \text{Li}^+$ ) umgewandelt und es werden im Gegensatz zu der Li-Folie keine  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  Komponenten nachgewiesen. Das bedeutet, dass keine freien Li-Ionen in der SEI vorhanden sind. Eine Ausnahme ist hier ein HOPG, der durch vorhandene Restladung  $\text{Li}_2\text{O}$  an der Oberfläche bildet. REM Untersuchungen offenbaren, dass die bei der unbehandelten SEI vorhandenen amorphen Strukturen nach einer  $\text{OsO}_4$  Exposition nicht mehr präsent sind. Demzufolge wird während der Exposition eine irreversible Veränderung der SEI Struktur hervorgerufen. Nach der Exposition ist die SEI soweit stabilisiert, dass ESB Aufnahmen möglich sind. In Rückstreuielektronenaufnahmen ist es möglich, nicht vollständig entladene Graphitpartikel zu lokalisieren ( $E_{PE} = 10 \text{ keV}$ , Filterspannung 1500 V), da die verbleibende Restladung in den Graphitpartikeln an der Oberfläche eine dickere Reaktionsschicht ausbildet. Im Low-Loss Modus ( $E_{PE} = 1,5 \text{ keV}$ , Filterspannung 1450 V) wird in Elektronenmikroskopieaufnahmen ein kontrastreicher Belag auf der Graphitoberfläche sichtbar, der auch mit Hilfe von ToF-SIMS Sputtertiefenprofilen als  $\text{LiF}$  identifiziert wird. Hier kann eine Zunahme des Bedeckungsgrades beobachtet werden, je öfter die elektrochemische Zelle zyklisiert wurde. Bei den REM Untersuchungen der exponierten Proben wird aber weiterhin beobachtet, dass noch vorhandene organische Reste, die die

oberen Schichten der SEI bilden, weiterhin bei hohen Primärelektronenenergien desorbieren. Demzufolge kann eine vollständige Fixierung der SEI durch die  $\text{OsO}_4$  Exposition nicht erreicht werden. Insbesondere dürfen auch mit  $\text{OsO}_4$  exponierte SEI Proben nicht in die Umgebungsluft gelangen, was eine Reduzierung organischer Komponenten (C-O, C=O, O-C=O) zur Folge hat. Trotzdem schafft die  $\text{OsO}_4$  Behandlung von zyklisierten Graphitelektroden neue Möglichkeiten die Graphitelektroden zu charakterisieren, wie z.B. eine Analyse der elektrochemisch aktiven Oberfläche oder die Analyse der Graphitoberflächen mit dem ESB Detektorum eine LiF Bedeckung aufzuzeigen.

Das zweite zentrale Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Messmethode zur Analyse der Binder- und Leitruß-Verteilung in Graphitelektroden. Dazu wurden Querschnittsproben von 400  $\mu\text{m}$  dicken Graphitelektroden mit Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Binder untersucht, die bei unterschiedlichen Trocknungsbedingungen hergestellt wurden, um eine Migration zu provozieren. Mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie konnte anhand der Fluor-Konzentration eine ungleiche Verteilung des Binders gezeigt werden. Dabei befindet sich mehr Binder in der Nähe der Elektrodenoberseite, je schneller die Elektrode getrocknet wurde. Der Verlauf von der Oberseite zur Unterseite ist für die schnellgetrocknete Elektrode exponentiell, während der Verlauf für die langsamer getrocknete Elektrode nahezu linear verläuft. Die energieselektive Rückstreuelektronendetektion (ESB) wurde für die Charakterisierung der 400  $\mu\text{m}$  dicken Graphitelektroden an einer geeigneten Referenzprobe optimiert, um eine Differenzierung zwischen den Graphit-Aktivmaterialpartikeln einerseits und Ruß und PVDF andererseits zu ermöglichen. So konnte zum ersten Mal eine trockenungsbedingte Abhängigkeit der Verteilung von Ruß über den Querschnitt einer Elektrode untersucht werden. Das Ergebnis zeigt, dass alle Graphitpartikel und der Ruß mit PVDF bedeckt/überzogen sind, unabhängig von der Trocknungstemperatur. Die Auswertung der ESB Bilder für Querschnitte mit Poren ist nicht genau. Daher wurden die Poren mit einem Silikonkautschuk gefüllt. Der entscheidende Vorteil der Infiltration ist nun mögliche automatisierte Auswertung der ESB Aufnahmen durch eine selbst geschriebene MATLAB® Routine. Die Auswertung zeigt, dass die Verteilung des Rußes über den Querschnitt nicht homogen ist und sich für verschiedene Trocknungstemperaturen stark unterscheidet. Die Menge an Ruß ist in der Nähe der Oberseite der Elektrode höher und verringert sich linear für die Probe mit niedriger Trocknungsgeschwindigkeit von der Oberfläche zur Mitte des Querschnitts und bleibt dann konstant. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Rußverteilung mit der durch EDX gemessenen Fluorverteilung korreliert. Denn es wurde festgestellt, dass die fluorreichen Bereiche in EDX Messungen oft mit Leitrußdomänen zusammenliegen.

Diese neu entwickelten Verfahren können in einem weiten Anwendungsfeld in der Batterietechnik eingesetzt werden, um grundlegende Erkenntnisse zur Binder- und Leitrußverteilung durch Migration in Abhängigkeit der Trocknungsrate zu analysieren und gezielt einsetzen zu können. Weiterhin könnte man die EDX Aufnahmen mit ESB Aufnahmen von dem gleichen Bereich miteinander vergleichen, um festzustellen, ob Leitruß-Domänen in der Nähe des Stromsammlers genauso viel Fluor enthalten, wie Domänen nahe der Oberseite. Da auch der Binder und Leitruß in Kathodenmaterialien gut verteilt sein sollte, kann die ESB Methode auf Kathodenmaterialien adaptiert werden. Aufgrund der Anwesenheit von schwereren Elementen (z.B. NMC: Nickel, Mangan, Kobalt) in der Kathode, die im Vergleich zu Fluor mehr rückgestreute Elektronen erzeugen, müssen die richtigen Einstellungen für  $E_{PE}$  und den ESB Filter an geeigneten Referenzproben bestimmt werden. Zudem kann es sein, dass noch ein anderes geeignetes Füllmaterial verwendet werden muss. Die Methode der  $\text{OsO}_4$  Exposition könnte auch dazu genutzt werden, um die EASA z.B. von Kathodenmaterialien aufzuzeigen und zu berechnen, aber auch für eine bessere SEI Analyse in der Elektronenmikroskopie. So könnte die SEI von Elektrolyten mit Zusätzen charakterisiert und Unterschiede verdeutlicht werden.



## A Anhang

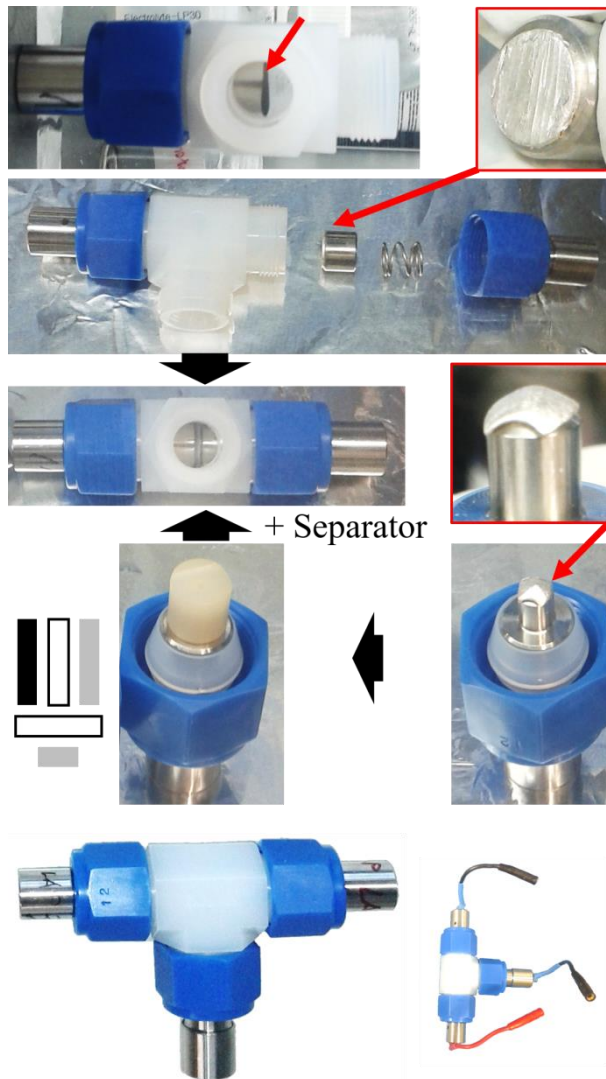
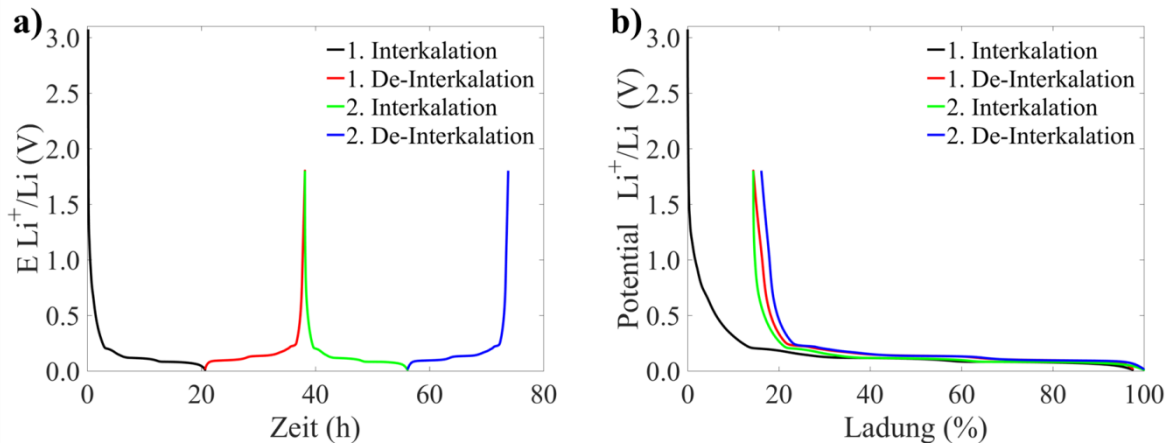
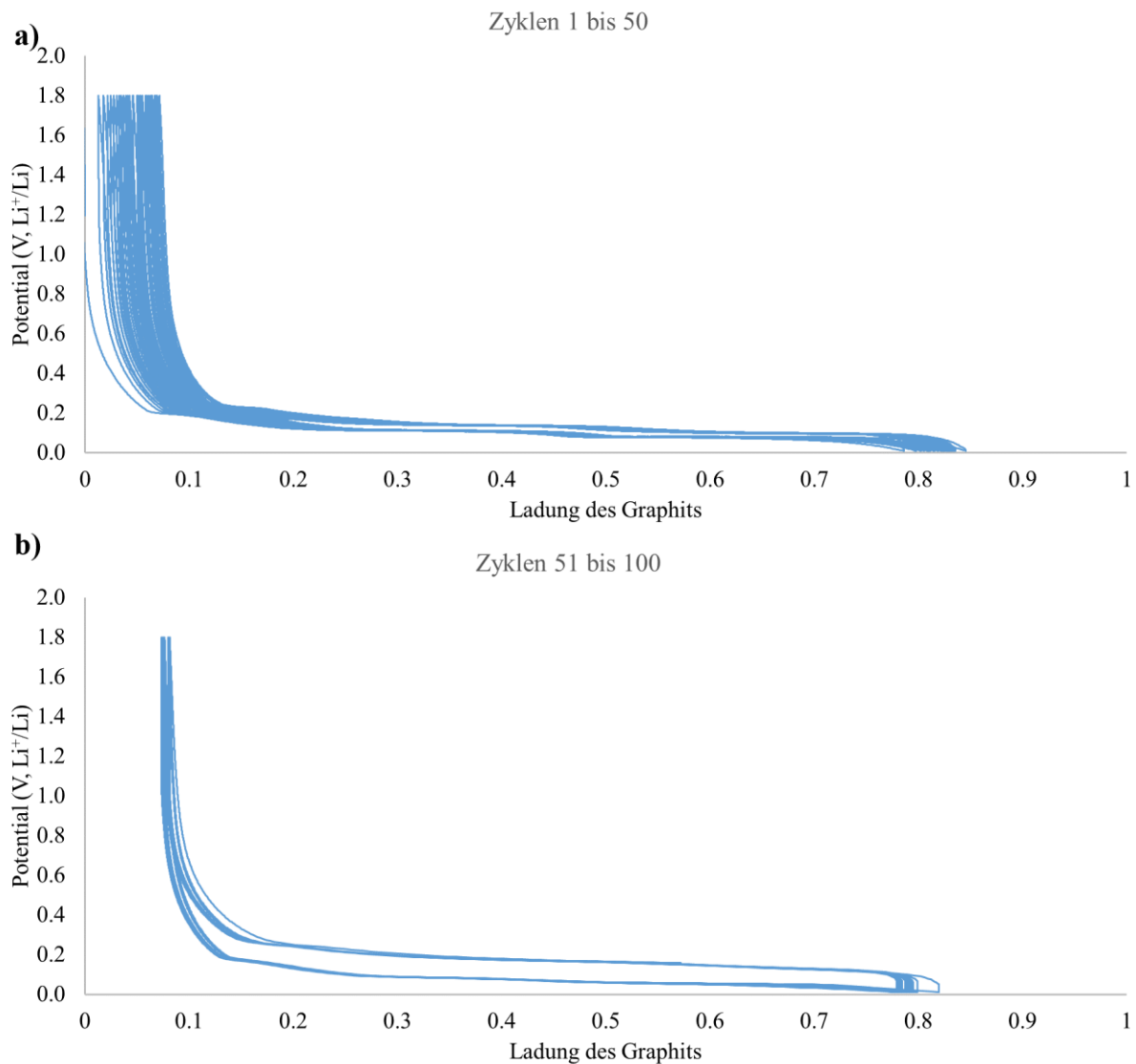


Abbildung 106: Montageablauf einer elektrochemischen Zelle in einer 3-Elektroden-Konfiguration mit dem Bausatz von Swagelok®. Markiert sind (von oben nach unten): die Graphitelektrode, Lithiumelektrode und die Lithiumreferenzelektrode. Es werden insgesamt zwei Separatoren verwendet. Pro Separator werden 0,2 ml Elektrolyt LP30 hinzugegeben.



**Abbildung 107:** Die ersten beiden vollen Ladezyklen einer Graphitanode im direkten Vergleich. a) Potential vs. Zeit. b) Potential vs. Ladung. Der Ladungsverlust im zweiten Zyklus ist deutlich geringer.



**Abbildung 108:** Ladungsverlust der Graphitelektrode#100<sub>2</sub> nach der Formierung. a) die ersten 50 Zyklen. Hier ist noch ein deutlicher Ladungsverlust für die ersten 30 Zyklen zu erkennen. b) die weiteren 50 Ladezyklen zeigen kaum noch einen Ladungsverlust.

## XPS Spektren

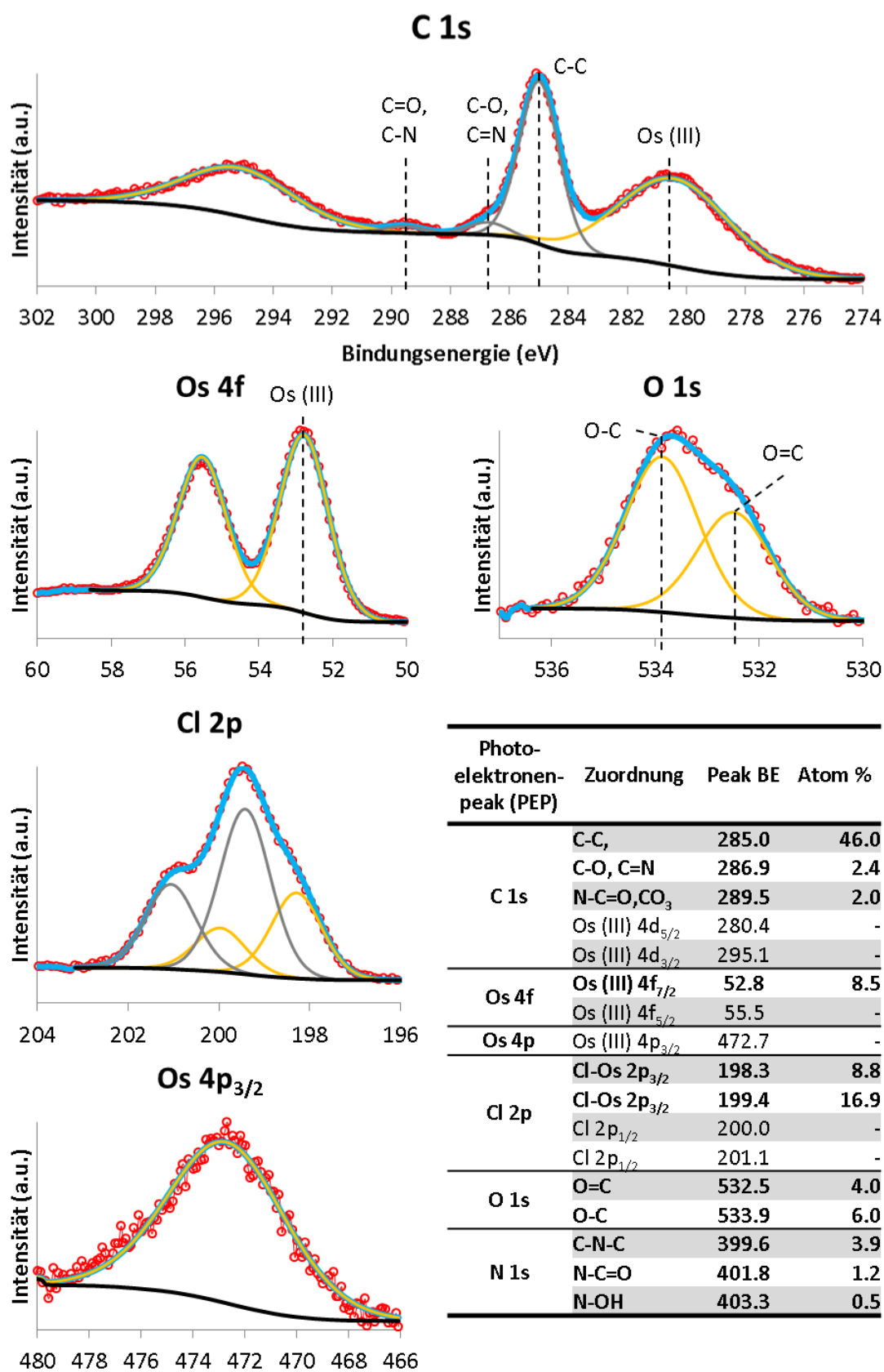


Abbildung 109: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f, Cl 2p und Os 4p Photoelektronen-peaks von kommerziellem OsCl<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich®). Um die Bindungsenergie nicht zu verfälschen, wurde die Oberfläche nicht mit Ar-Ionen gesäubert. Bindungsenergien der N-Verbindungen aus [182,246].

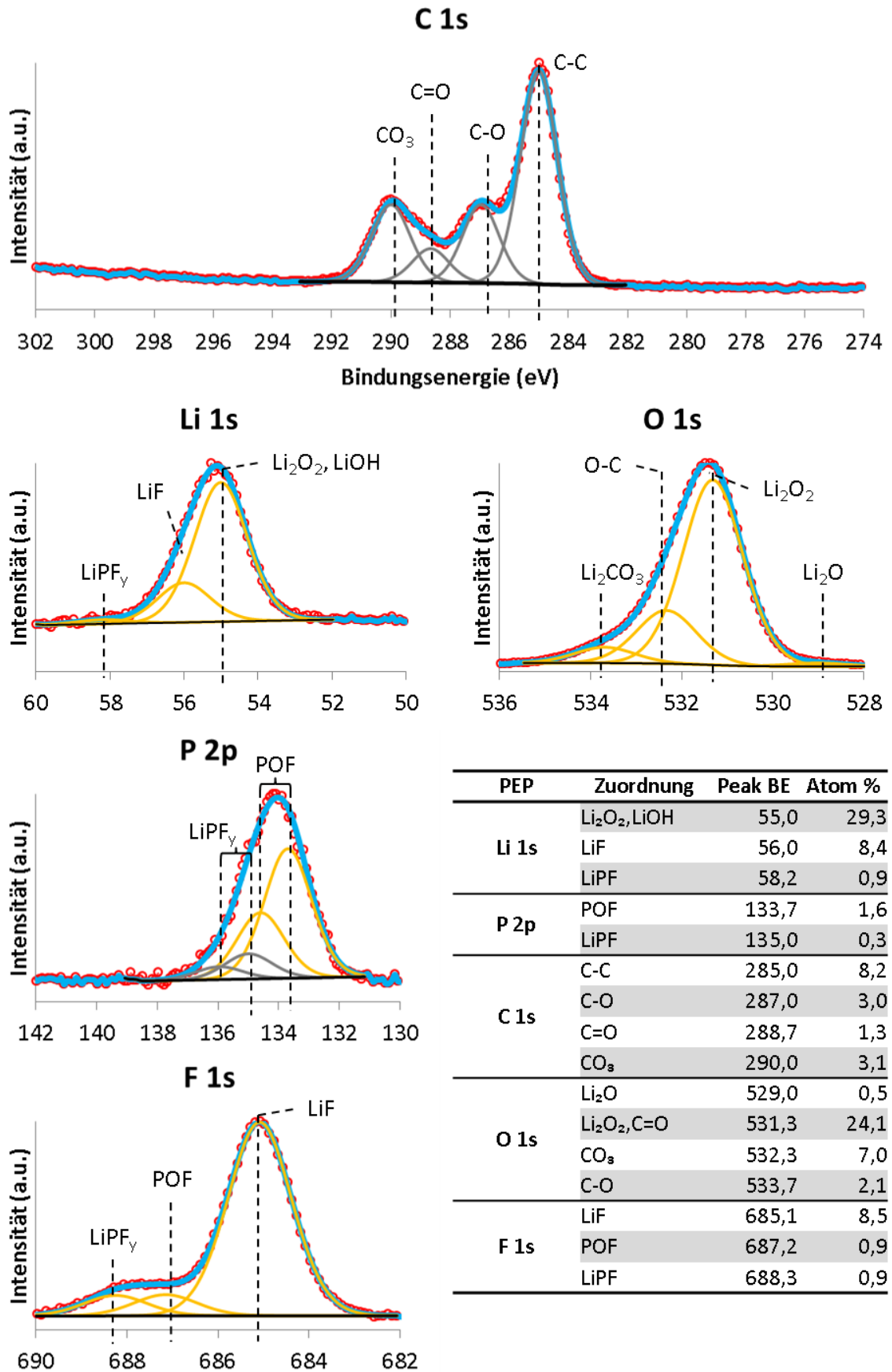


Abbildung 110: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f, Cl 2p und Os 4p Photoelektronen-peaks von der Probe #Li-5 h. Durch XPS-Messungen kann nach einigen Stunden im Vakuum kein Os an der Oberfläche detektiert werden. Bindungsenergien: LiF, Li<sub>2</sub>O, LiOH, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [188,189,247]; POF[212].



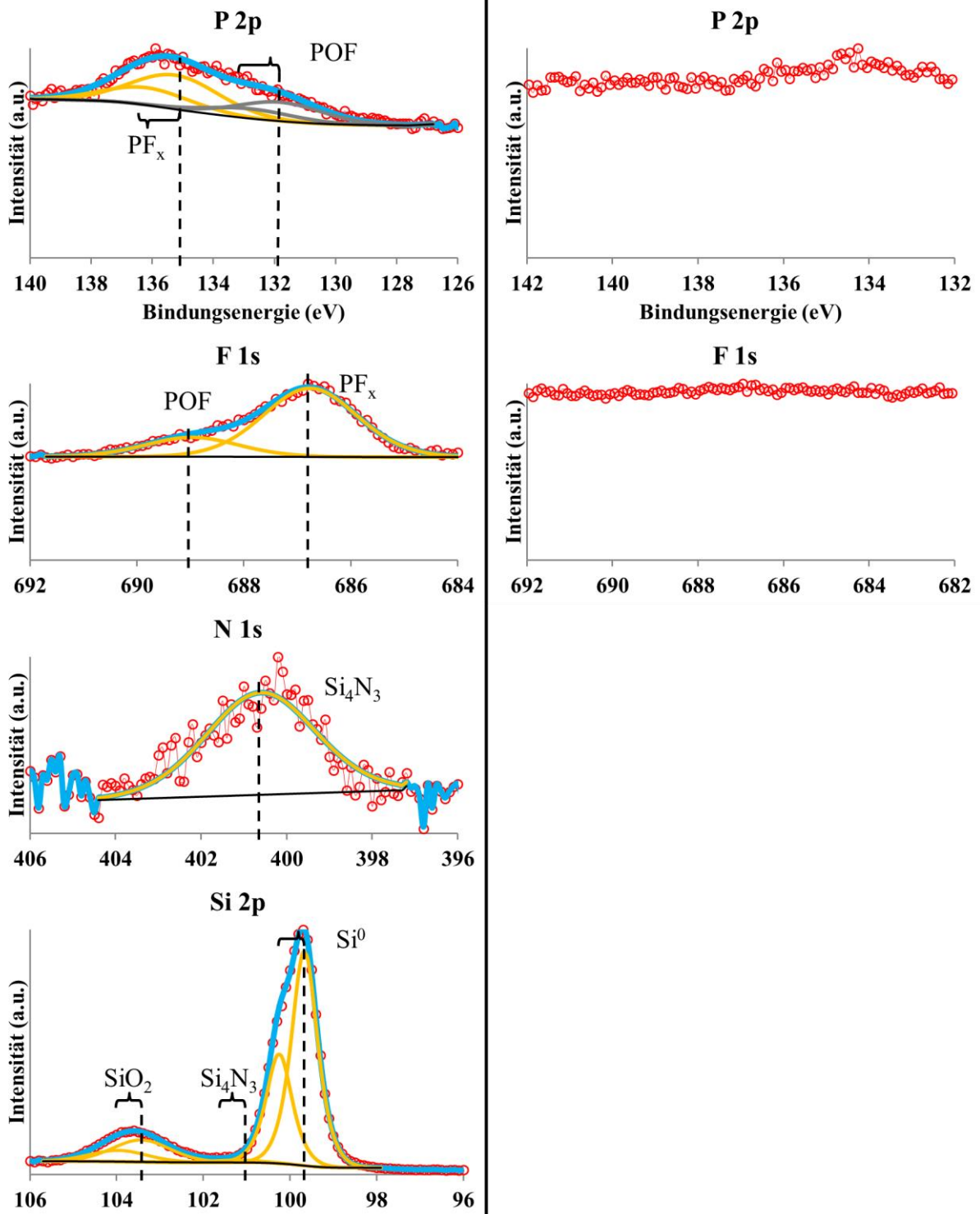


Abbildung 111: Die in Abbildung 53 fehlenden XPS-Spektren von EC. Links: EC auf einem Si-wafer. Rechts: EC auf einem HOPG, welcher 24 h dem  $\text{OSO}_4$ -Dampf ausgesetzt war. Das quantifizierte Ergebnis ist in den Tabellen auf S. 105.

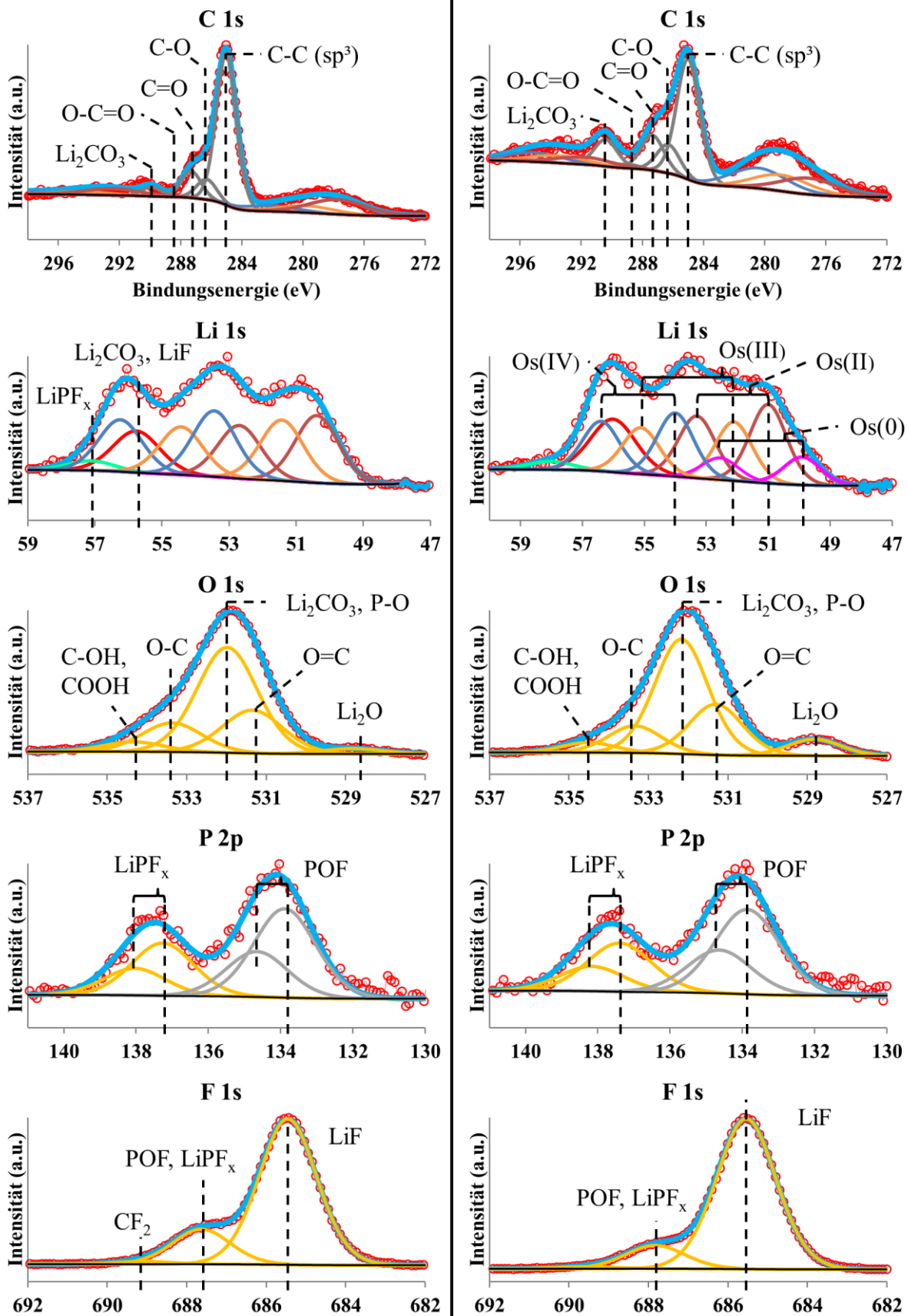


Abbildung 112: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s Photoelektronenpeaks der SEI auf der Kantenfläche (EASA) eines HOPGs ohne  $\text{OsO}_4$ . Links: Oberfläche vor dem Sputtern. Rechts: Nach 150 s  $\text{Ar}^+$ -Sputtern (8 kV, Clustergröße: 1000). Das Osmium ist durch eine Querkontamination auf die Probe gelangt.

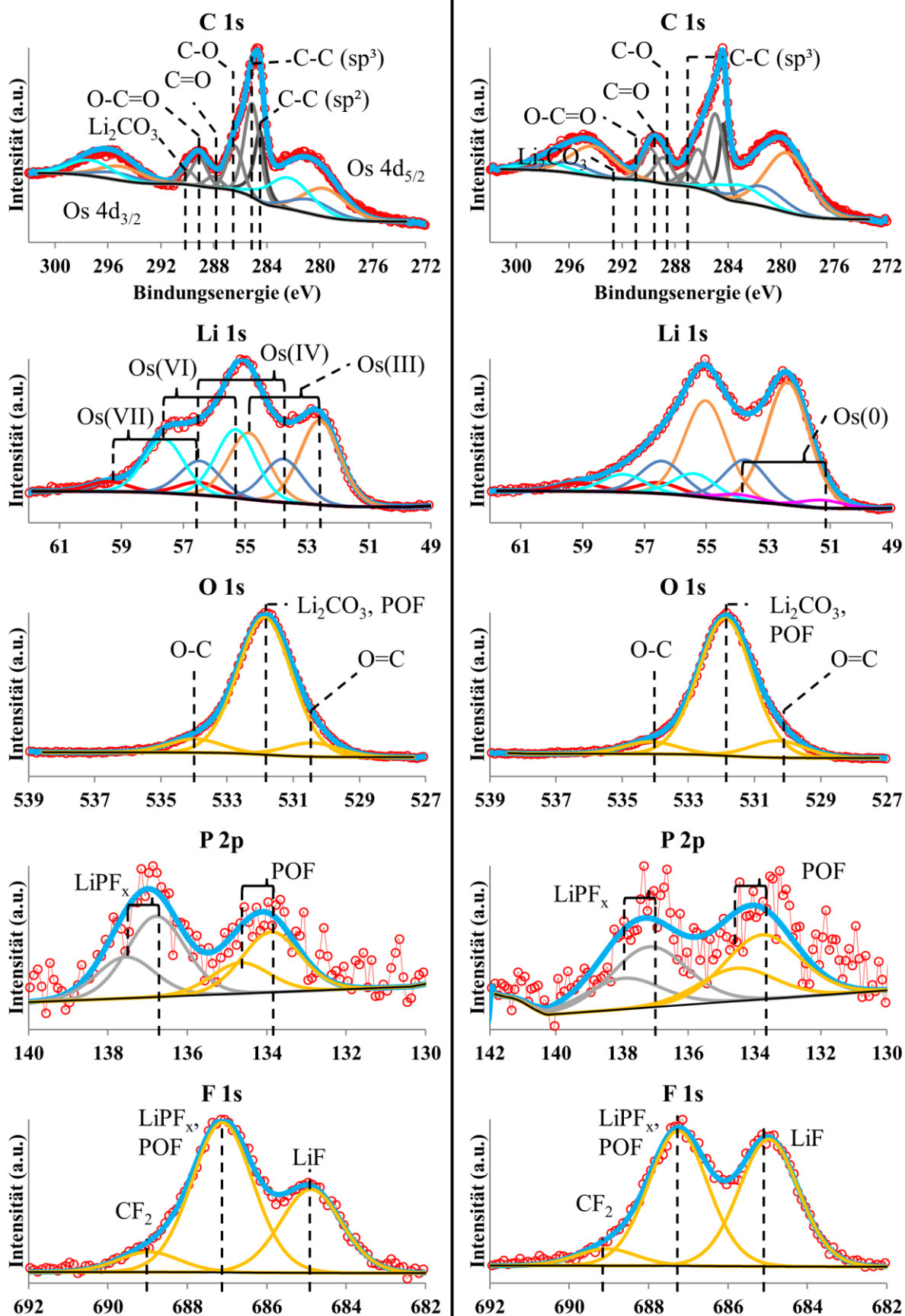


Abbildung 113: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s Photoelektronenpeaks der mit OsO<sub>4</sub> kontrastierten SEI auf der Basalfläche eines HOPGs. Links: Oberfläche vor dem Sputtern. Rechts: Nach 50 s Ar<sup>+</sup>-Sputtern (8 kV, Clustergröße: 1000).

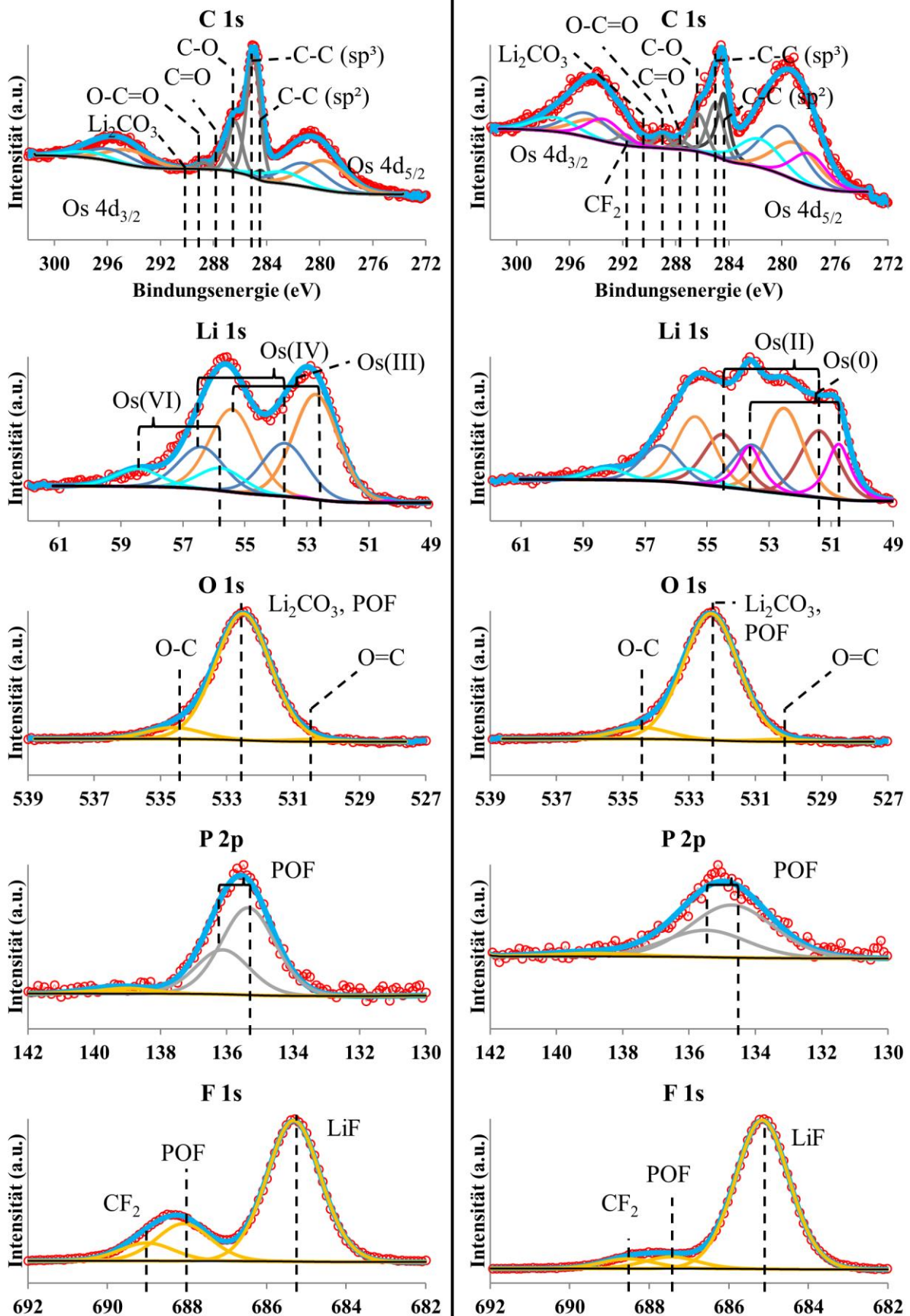


Abbildung 114: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s Photoelektronenpeaks der mit OsO<sub>4</sub> kontrastierten SEI auf der Kantenfläche eines HOPGs. Links: Oberfläche vor dem Sputtern. Rechts: Nach 50 s Ar<sup>+</sup>-Sputtern (8 kV, Clustergröße: 1000).

## Elektronenmikroskopieaufnahmen

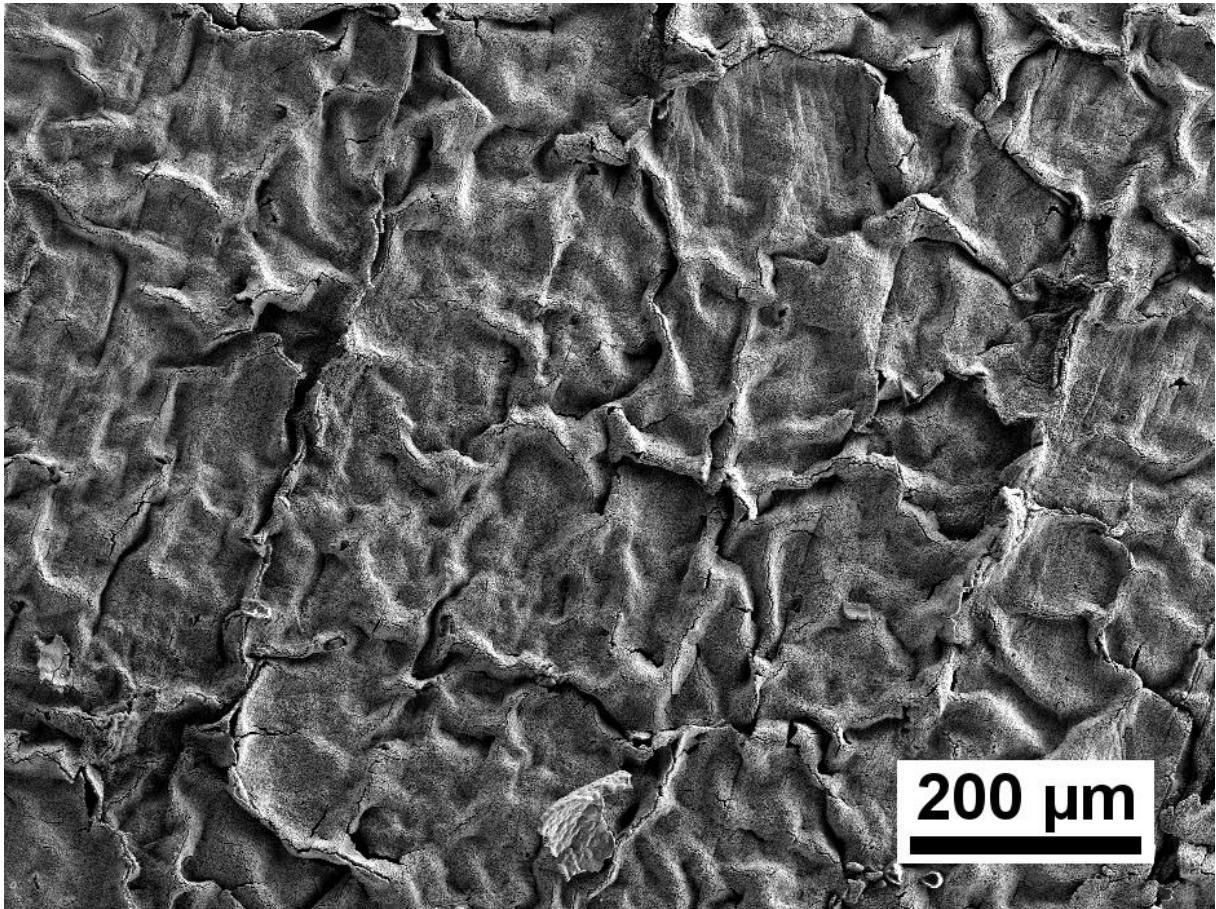


Abbildung 115: SE Bild bei 10 kV von der Probe #Li-2h, nachdem diese 2 Tage in der REM Analyse-kammer ( $< 10^{-6}$  mbar) gelagert wurde. Die zuvor ebene Fläche zeigt deutliche Verwerfungen auf der ganzen Probe.

## Elektrochemisch aktive Oberfläche

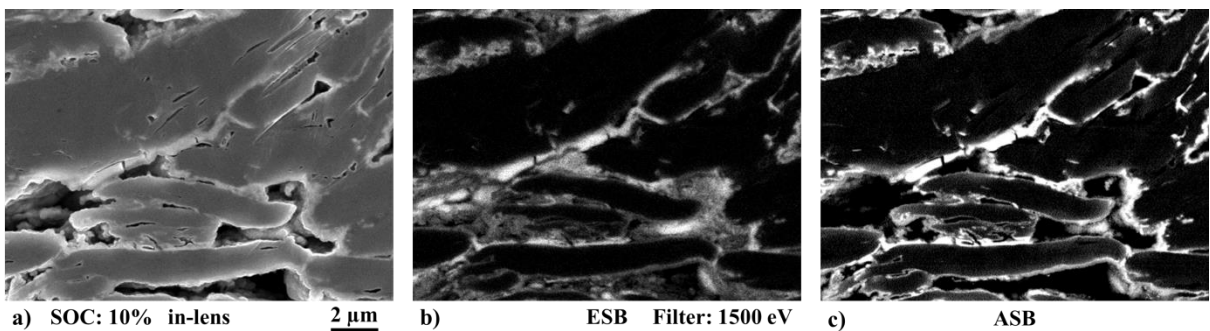


Abbildung 116: Nahaufnahme zum Vergleich der Detektoraufnahmen der EASA. a) in-lens. b) ESB. c) ASB. Für eine Auswertung der EASA ist die Aufnahme mit dem ASB Detektor die bessere Wahl, da hier die Poren nicht mitabgebildet werden.

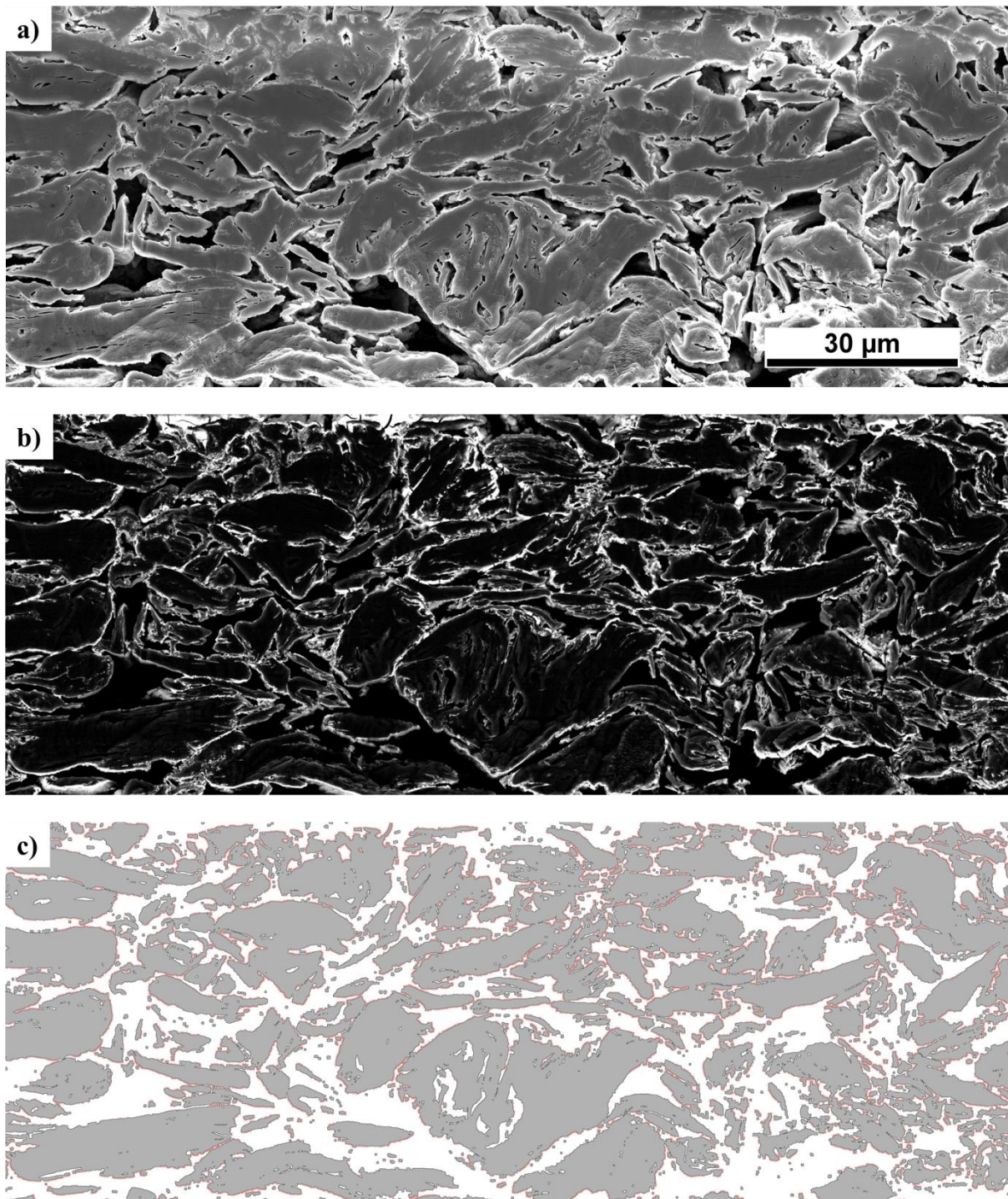


Abbildung 117: Querschnittsfläche der Elektrode aus grobem Graphit. a) in-lens. b) ASB. c) analysiertes Bild. EASA ist in Rot dargestellt.

Abbildung 118: Querschnittsfläche der Elektrode aus feinem Graphit. a) in-lens. b) ASB. c) analysiertes Bild. EASA ist in Rot dargestellt. Die Höhe der Querschnittsfläche wurde für die Auswertung reduziert, da die Elektrode vom Stromsampler delaminiert ist.

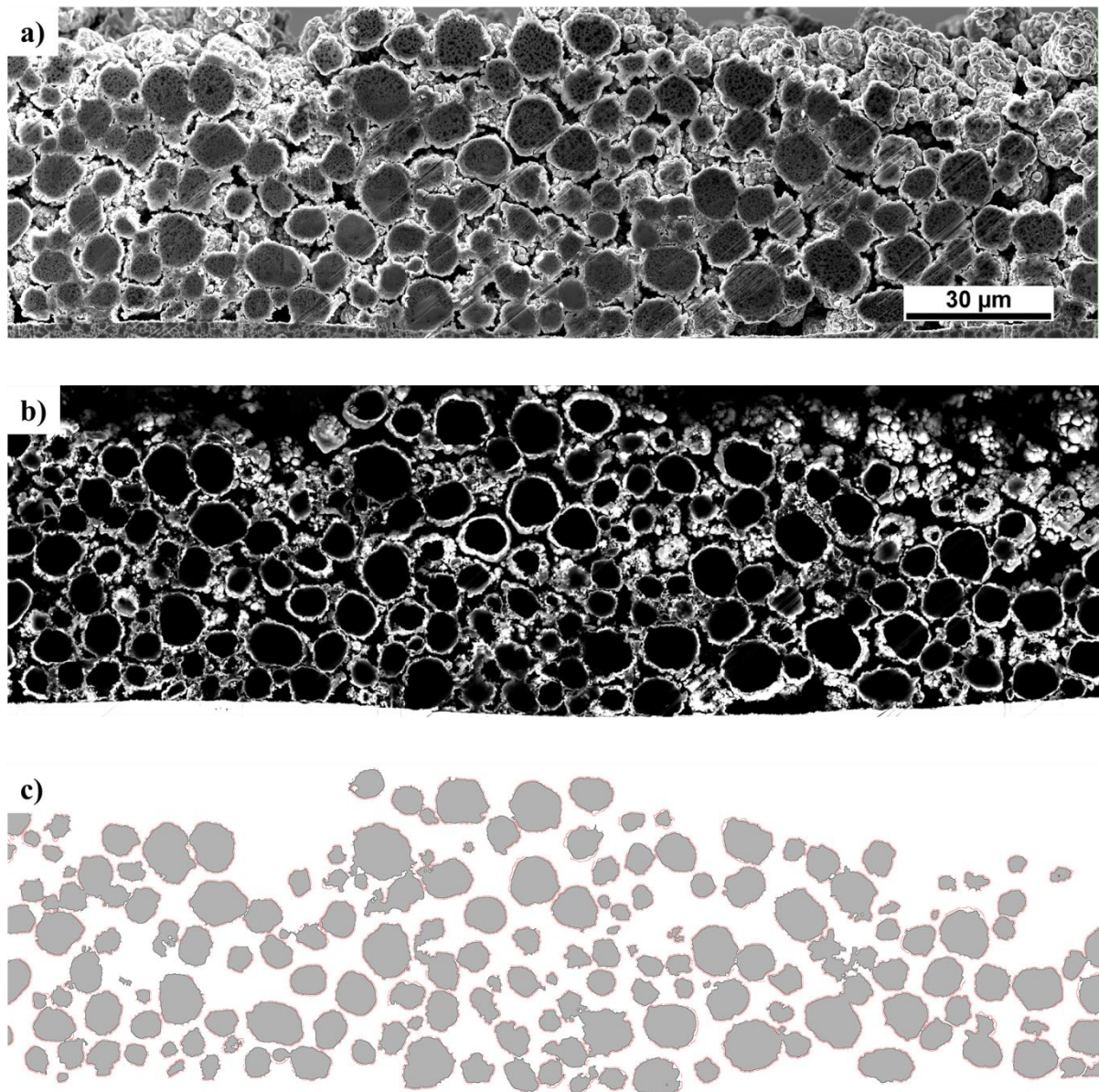


Abbildung 119: Querschnittsfläche der Elektrode aus amorphem Kohlenstoff. a) in-lens. b) ASB. c) analysiertes Bild. EASA ist in Rot dargestellt.



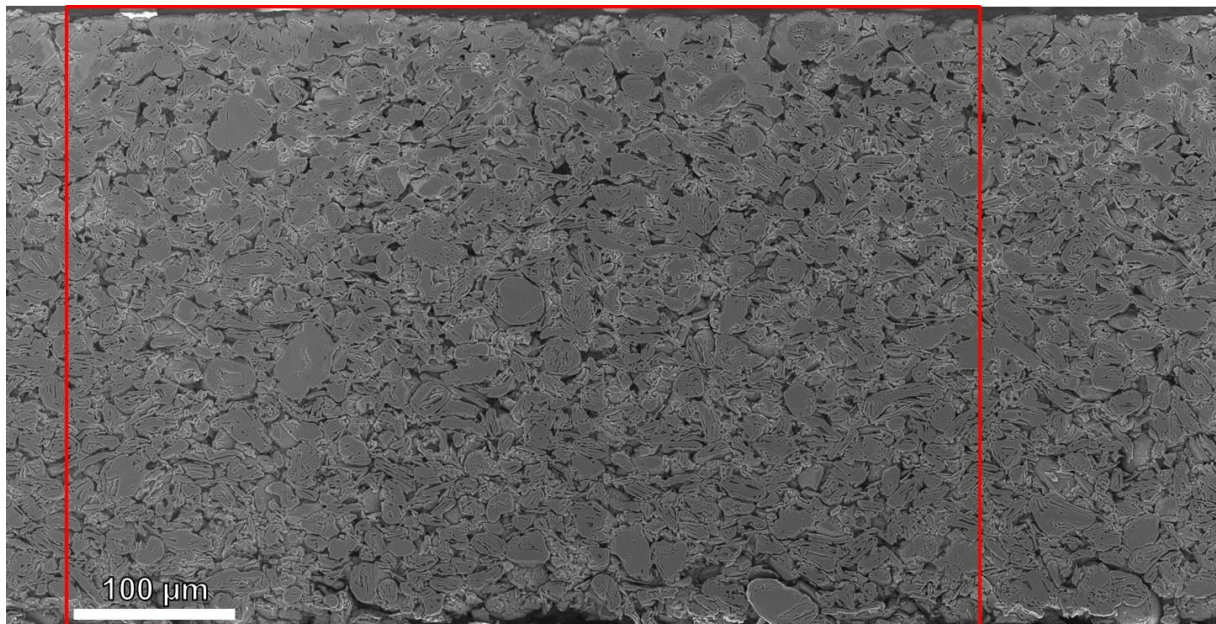
**Binder und Leitrußverteilung**

Abbildung 120: REM in-lens Aufnahme der LDR Probe. Der markierte Bereich ist die Fläche, von der eine EDX Analyse angefertigt wurde.

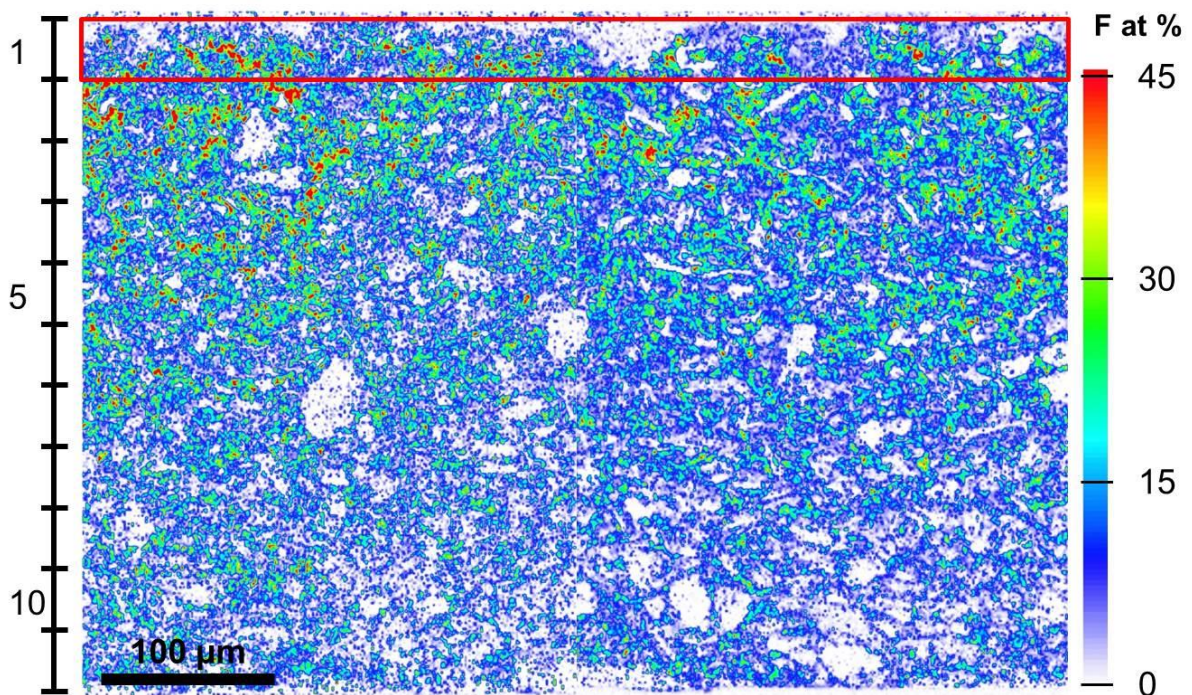


Abbildung 121: EDX Falschfarben-Karte von der LDR Probe. Links ist eine Skala abgebildet, die die Höhe der Teilflächen darstellt. Als Beispiel ist die erste Teilfläche eingezeichnet.

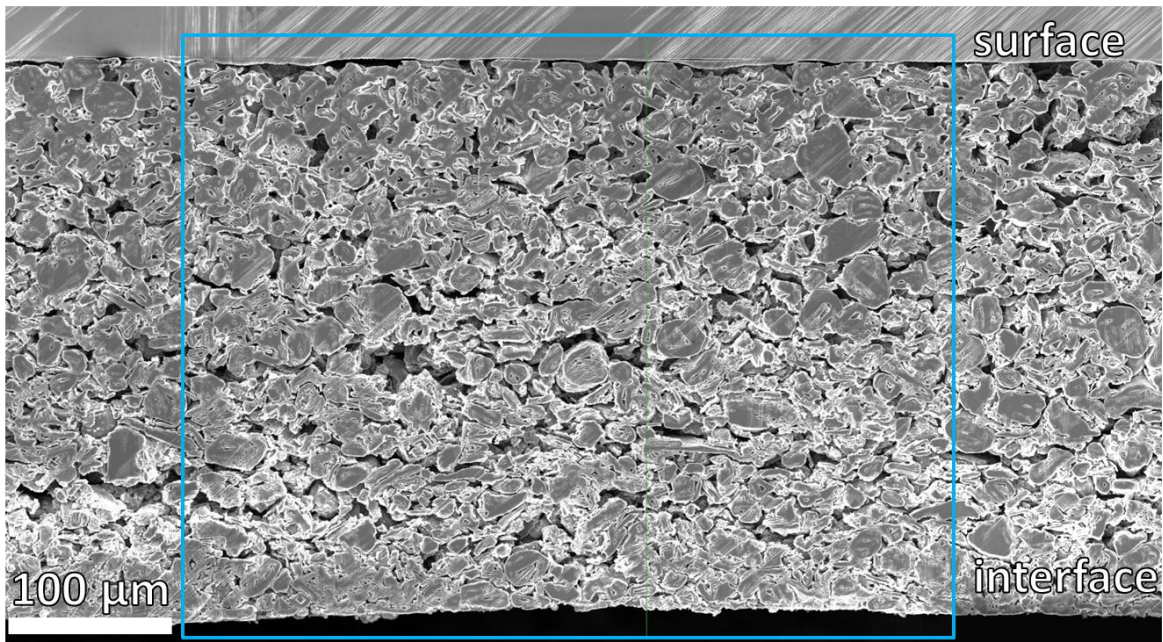


Abbildung 122: REM in-lens Aufnahme der HDR Probe. Der markierte Bereich ist die Fläche, von der eine EDX Analyse angefertigt wurde.

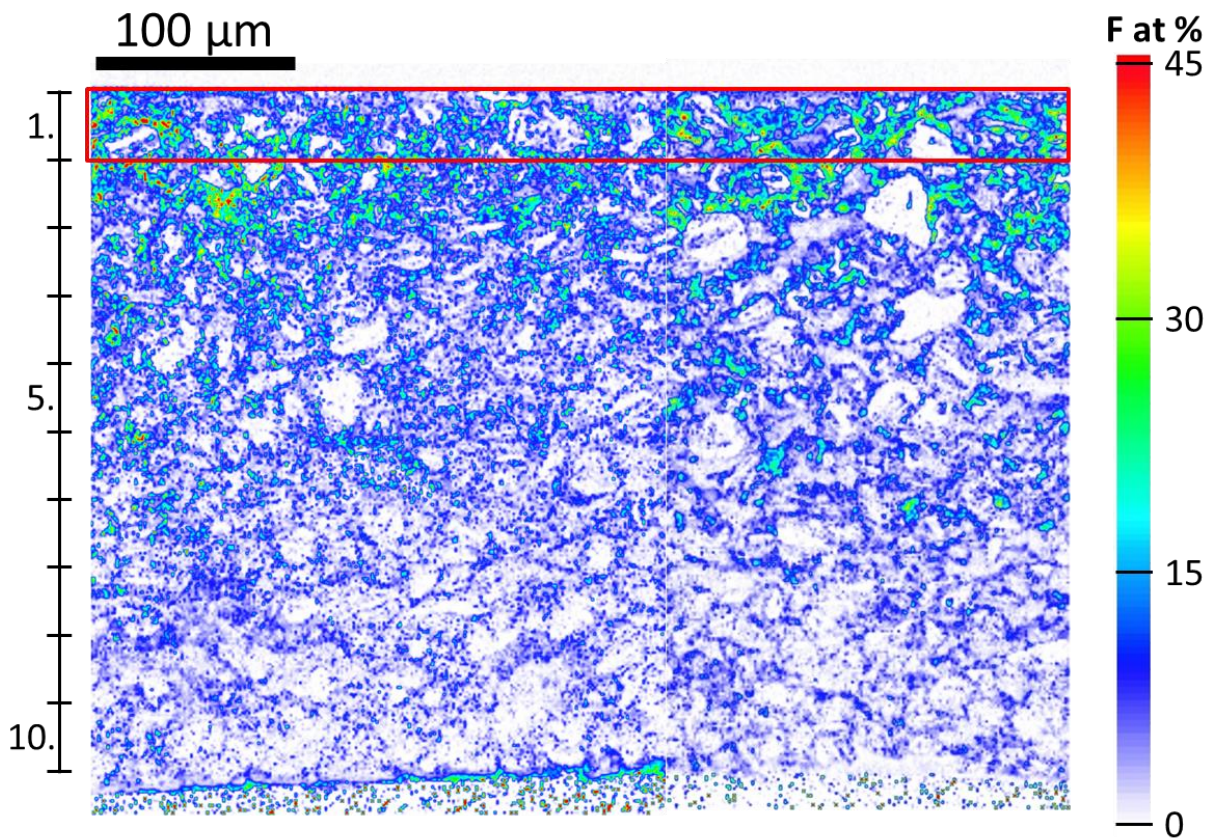
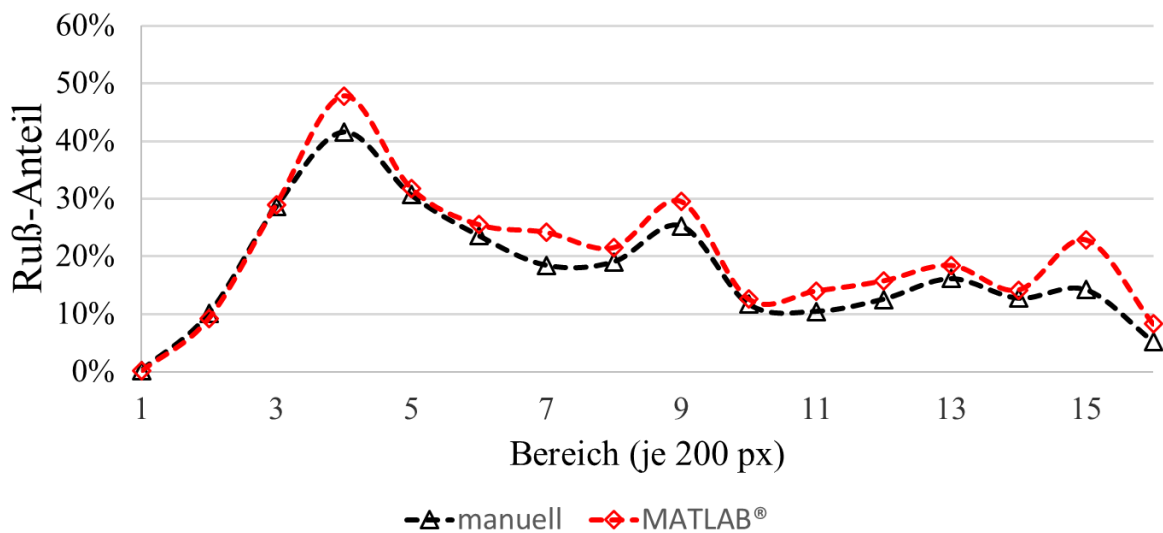


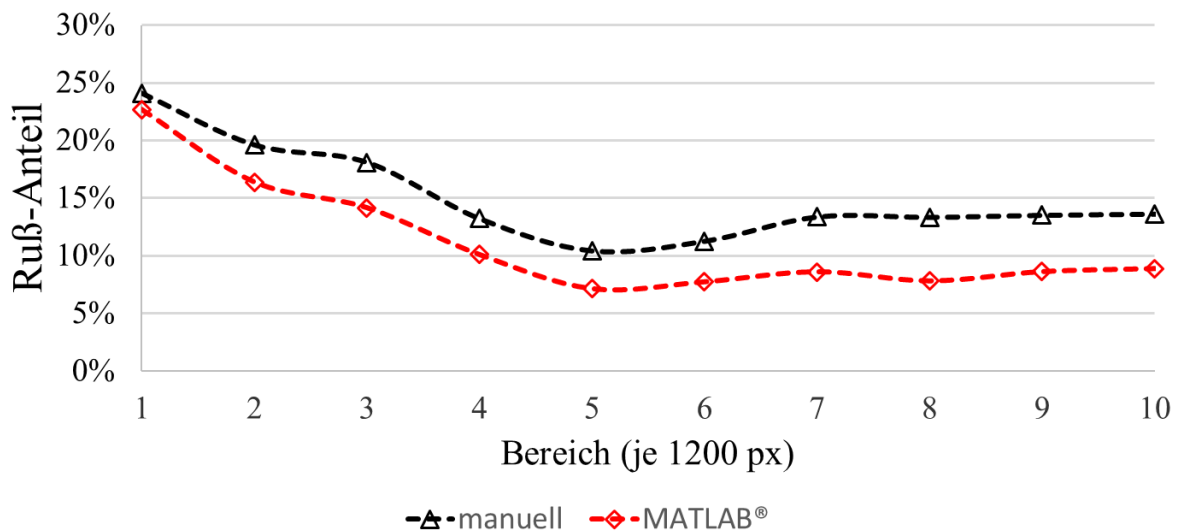
Abbildung 123: EDX Falschfarben-Karte von der HDR Probe. Links ist eine Skala abgebildet, die die Höhe der Teilflächen darstellt. Als Beispiel ist die erste Teilfläche eingezeichnet.

### Vergleich der manuellen und computergestützten Auswertung von ESB Bildern

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass für ESB Bilder von infiltrierten Elektroden ein MATLAB®-Programm zur Auswertung verwendet werden kann. Diese Demonstration erfolgt für den HDR-Querschnitt. Daher sind die manuellen und berechneten Daten des ersten Bildes (4096 x 3076 px) in Abbildung 124 aufgetragen. Die Teilbereiche in diesem Diagramm entsprechen 200 px in der Höhe. Die Formen der beiden Plots sind annähernd gleich. Allein der Rußanteil, der mit MATLAB® markiert wird, ist etwas größer. Der Grund dafür ist, dass auch kleine Flächen markiert werden, die durch manuelle Markierung verpasst werden könnten, da sie übersehen wurden oder die kleinen Bereiche nicht größere Agglomerationen berührt haben. Die Grafik in Abbildung 125 zeigt den gesamten Querschnitt der HDR-Probe für die manuelle und MATLAB® gestützte Auswertung. Die berechneten Daten sind im Vergleich zur manuellen Markierung größer, umso näher die Region an der Grenzfläche liegt. Dies ist der Fall, weil die Ruß-Cluster poröser werden (z.B. ) und die manuelle Markierungstechnik an ihr Limit stößt. Daher ist die berechnete Analyse genauer und wird zur Auswertung herangezogen.



**Abbildung 124: Vergleich der Auswertungstechniken für das erste Bild der infiltrierten HDR Probe. Jeder horizontale Teilbereich entspricht einer Höhe von 200 px des Bildes.**



**Abbildung 125: Vergleich der Auswertungstechniken für den gesamten HDR Querschnitt.**

## Nomenklatur

### Akronyme und Abkürzungen

(Flugzeit-) Sekundärionen-Massenspektrometrie [engl.: „(time-of-flight) secondary ion mass spectrometry“]	(ToF-)SIMS
Amorpher Kohlenstoff (engl.: „amorphous carbon“)	AC
$Al K_{\alpha}$	Aluminium-K $\alpha$ Röntgenstrahlung
Angular selective backscatter	ASB
Bindungsenergie	BE
Brunauer, Emmett und Teller; Messverfahren zur Größenbestimmung von Oberflächen	BET
breites Ionenstrahl-Fräsen (engl. „broad-ion beam slope cutting“)	BIBSC
Rückstreuелеktronen (engl.: backscattered electrons)	BSE
Grober Graphit (engl.: „coarse Graphite“)	CG
Elektrochemisch aktive Oberfläche (engl.: „electrochemical active surface area“)	EASA
Energy dispersive X-ray	EDX
Beschleunigungsspannung (engl.: extra high tension) in Kilovolt	EHT, in Kilovolt
Energie der Primärelektronen	EPE
Energy selective backscatter	ESB
Feiner Graphit	FG
Halbwertsbreite (engl.: Full Width at Half Maximum)	FWHM
Schnell getrocknete Elektrode (engl.: high drying rate)	HDR
Highly Oriented Pyrolytic Graphite	HOPG

Tausendfache Vergrößerung	kx
Leitungsband	LB
Kathodenmaterial: $\text{LiCoO}_2$	LCO
Langsam getrocknete Elektrode (engl.: low drying rate)	LDR
Lithium-Ionen-Batterie	LIB
Kathodenmaterial: $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$	LMO
Primärelektronen	PE
Bindungsenergie bei maximaler Signalstärke	Peak BE
Photoelektronenpeak(s)	PEP(s)
Potentiostatische Intermittierende Titrations-technik	PITT
Pixel	px
Rasterelektronenmikroskop	REM
Styrol–Butadien–Binder (engl.: „styrene butadiene rubber“)	SBR
Sekundärelektronen	SE
Solid electrolyte interphase	SEI
Ladezustand/Restladung, engl.: „state of charge“	SOC
Restladung des Graphits/Ladezustand des Akkumulators (engl. State of Charge)	SOC
Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	XPS
Röntgendiffraktometrie	XRD
Elektrode mit der Anzahl von X Zyklen bei einer Rate von C über Y	#X <sub>Y</sub>

### Chemikalien

Carboxymethylcellulose	CMC
Dimethylcarbonat	DMC
Ethylencarbonat	EC
Fluorwasserstoff	HF
Lithium-Fluorid	LiF
Lithiumhexafluorophosphat	LiPF <sub>6</sub>
Elektrolyt, ein Gemisch aus 1 M LiPF <sub>6</sub> in (EC:DMC) (1:1)	LP30
N-Methyl-2-pyrrolidon	NMP
Propargyl Methanesulfonat	PMS
Polyvinylchlorid	PVC
Polyvinylidenfluorid	PVDF
Styrol-Butadien-Binder (engl.: „styrene butadiene rubber“)	SBR
Vinylencarbonat	VC

### Physikalische Symbole und Formelzeichen

$\phi$	Porosität
$E_{\text{photon}}$	Photonenenergie
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$\lambda$	Wellenlänge
$s$	Elektronenspin
$\ell$	Bahndrehimpuls
$j$	Gesamtbahndrehimpuls
$E_{\text{kin}}^V$	Kinetische Energie bezogen auf das Vakuum
$E_B^V$	Bindungsenergie bezogen auf das Vakuum
$E_B^V$	Bindungsenergie bezogen auf das Fermi-Energieniveau

$E_F$	Fermi-Niveau
$\Phi_P$	Austrittsarbeit der Probe
$\Phi_{SP}$	Austrittsarbeit des Spektrometers
$E_B^{el}$	Bindungsenergie des Elektrons
$\Delta E_{chem}$	chemische Verschiebung
$\Delta E_r^{int}$	interne Relaxationseffekte
$\Delta E_r^{ext}$	externe Relaxationseffekte
$\Delta E_{Mad}$	Madelungsterm für elektrostatische Effekte
$\sigma_S$	Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation, berechnet nach Scofield [148]
$D(E_A)$	Detektionsempfindlichkeit, abhängig von der kinetischen Energie
$\gamma$	Winkel zwischen Analysator und Röntgenquelle
$L_A$	orbitalabhängiger Symmetriefaktor der Photoelektronen
$\varphi$	Azimut auf Probenfläche zwischen Röntgenstrahl und Analysator
$J_0$	Photonenfluss der Röntgenquelle
$T$	Transmissionsfunktion des Analysators
$N_A$	ortsbezogene Teilchenzahldichte
$\theta$	Winkel zwischen Probennormale und Emissionsrichtung
$\lambda_M$	mittlere freie Weglänge in Monolagen
$Y_A$	Sekundärionenausbeute der Spezies A
$Y_{sp}$	Partielle Sputterausbeute von A
$W_A$	Ionisationswahrscheinlichkeit für A
$c_A$	Konzentration von A in der Probe
U	Spannung
t	Zeit/Flugzeit
L	Länge des Analysators
m	Masse (Molekülion)
q	Ladung (Molekülion).
v	Geschwindigkeit (Molekülion)

### Verwendete Geräte

Die in dieser Arbeit verwendeten Großgeräte sind:

#### **REM MERLIN (ZEISS SMT AG, Oberkochen)**

- Elektronendetektoren:
  - Everhart-Thornley-Detektor (SE)
  - in-lens
  - Annular selective Backscatter Detector (ASB)
  - Energy selective Backscatter Detector (ESB)
- EDX Detektor:
  - Quantax 400, XFlash 6|60, (Brucker)
  - Auflösung: < 126 eV (Mn -K<sub>α</sub>)
  - Elementnachweis: Be bis Am

#### **Ionen-Böschungs-Ätzanlage:**

- EM TIC3X von (Leica Mikrosysteme GmbH, Deutschland)
- Dreifach-Ionenstrahl

#### **XPS K-Alpha mit Glovebox (Thermo Scientific™):**

- Energieauflösung: <0,6 eV (Halbwertsbreite der Ag 3d<sub>5/2</sub> Photoelektronenlinie)
- Bandpassbreite: 10 – 50 eV
- Röntgen-Fokussierung: 30 µm bis 400 µm
- Ar<sup>+</sup>-Ionen-Ätzen: Mono-Ionen, 500 eV – 3 kV.

#### **XPS K-Alpha<sup>+</sup> (Thermo Scientific™):**

- Energieauflösung: <0,5 eV (Halbwertsbreite der Ag 3d<sub>5/2</sub> Photoelektronenlinie)
- Bandpassbreite: 10 – 50 eV
- Transportröntgen-Fokussierung: 30 µm bis 400 µm
- Transportgefäß: Zum Transport unter Inertgas.
- Ar<sup>+</sup>-Ionen-Ätzen: Mono und Cluster
- Cluster-Ionen-Ätzen:
  - Clustergröße: 1000 oder 2000 Ar/Cluster
  - Beschleunigungsspannungen: 2 kV, 4 kV und 8 kV
  - Zum Abtragen von organischer Kontamination

#### **ToF-SIMS (ION-TOF GmbH)**

- Bismut-Cluster Flüssigmetallprimärionenquelle (Bi<sub>1</sub><sup>+</sup> oder Bi<sub>3</sub><sup>+</sup>)
- Flugzeitanalysator:
  - Reflektronenaufbau
  - Zykluszeit: 100 µs
  - Bereich von 0-800 m/z
- genutzte laterale Auflösung: 4 µm/px bei 500 µm x 500 µm



---

## Literaturverzeichnis

- [1] D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of Batteries, 3rd ed., McGraw-Hill, 2002.
- [2] Y. Wu, Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications, CRC Press, 2015. <https://books.google.de/books?id=AymsCQAAQBAJ&pg=PR3&hl=de#v=onepage&q&f=false>.
- [3] Y. Nishi, The Dawn of Lithium-Ion Batteries, Interface Mag. 25 (2016) 71–74. doi:10.1149/2.F06163if.
- [4] K. Nakajima, Y. Nishi, Advanced Li-ion Batteries; Energy Storage Systems for Electronics, in: T. Osaka, M. Datta (Eds.), Energy Storage Syst. Electron., Gordon and Breach Science Publishers, 2000: pp. 109–130.
- [5] Sony Corporation, Corporate Info, (2016). <https://www.sony.net/SonyInfo/CorporateInfo/History/SonyHistory/2-13.html> (accessed March 1, 2017).
- [6] J.F. Rohan, M. Hasan, S. Patil, D.P. Casey, T. Lancy, Energy Storage: Battery Materials and Architectures at the Nanoscale, in: ICT - Energy - Concepts Towar. Zero - Power Inf. Commun. Technol., InTech, 2014. doi:10.5772/57139.
- [7] K.M. Abraham, Prospects and Limits of Energy Storage in Batteries, J. Phys. Chem. Lett. 6 (2015) 830–844. doi:10.1021/jz5026273.
- [8] K. Zaghbi, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, et al., Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications, J. Power Sources. 196 (2011) 3949–3954. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.093.
- [9] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, Mater. Today. 18 (2015) 252–264. doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [10] J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes, J. Power Sources. 54 (1995) 228–231. doi:10.1016/0378-7753(94)02073-C.
- [11] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, Chem. Rev. 104 (2004) 4303–4417. doi:10.1021/cr030203g.
- [12] S.J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D.L. Wood, The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, Carbon N. Y. 105 (2016) 52–76. doi:10.1016/j.carbon.2016.04.008.
- [13] V. Winkler, Oberflächenanalytische Charakterisierung der SEI auf Graphit-Anodenschichten in Lithium-Ionen-Batterien, Inst. Für Mikrosystemtechnik. Dissertati (2016). doi:10.6094/UNIFR/10734.
- [14] A. Lahiri, N. Borisenko, A. Borodin, M. Olschewski, F. Endres, Characterisation of the solid electrolyte interface during lithiation/delithiation of germanium in an ionic liquid, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 5630–5637. doi:10.1039/C5CP06184A.
- [15] W.G. Zeier, J. Janek, A solid future for battery development, Nat. Energy. 1 (2016) 16141. doi:10.1038/nenergy.2016.141.
- [16] M. Zier, F. Scheiba, S. Oswald, J. Thomas, D. Goers, T. Scherer, et al., Lithium dendrite and

- solid electrolyte interphase investigation using  $\text{OsO}_4$ , *J. Power Sources*. 266 (2014) 198–207. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.134.
- [17] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, Aging mechanisms of lithium cathode materials, *J. Power Sources*. 127 (2004) 58–64. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.034.
- [18] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, et al., Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 147 (2005) 269–281. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [19] FreedomCar, Fuel Partnership, Partnership Plan, (2002). [http://www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/program/fc\\_fuel\\_partnership\\_plan.pdf](http://www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/program/fc_fuel_partnership_plan.pdf).
- [20] www.WeltDerPhysik.de, (n.d.). [http://www.weltderphysik.de/typo3temp/\\_processed\\_/d/9/csm\\_20161212\\_Akku\\_WdP\\_6f10\\_dab8db.png](http://www.weltderphysik.de/typo3temp/_processed_/d/9/csm_20161212_Akku_WdP_6f10_dab8db.png).
- [21] M.M. Thackeray, C. Wolverton, E.D. Isaacs, Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7854. doi:10.1039/c2ee21892e.
- [22] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen- Batterien*, Springer Vieweg, 2013. doi:10.1007/978-3-642-30653-2.
- [23] K. Nanjundaswamy, A. Padhi, J. Goodenough, S. Okada, H. Ohtsukab, H. Arai, et al., Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds, *Solid State Ionics*. 92 (1996) 1–10. doi:10.1016/S0167-2738(96)00472-9.
- [24] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, Size Effects on Carbon-Free  $\text{LiFePO}_4$  Powders, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A352. doi:10.1149/1.2201987.
- [25] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *Inorganics*. 2 (2014) 132–154. doi:10.3390/inorganics2010132.
- [26] A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, G. Amatucci, A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications, *J. Power Sources*. 115 (2003) 171–178. doi:10.1016/S0378-7753(02)00718-8.
- [27] J. DAHN, E. FULLER, M. OBROVAC, U. VONSACKEN, Thermal stability of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  and  $\lambda\text{-MnO}_2$  and consequences for the safety of Li-ion cells, *Solid State Ionics*. 69 (1994) 265–270. doi:10.1016/0167-2738(94)90415-4.
- [28] C.H. Chen, J. Liu, M.E. Stoll, G. Henriksen, D.R. Vissers, K. Amine, Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 128 (2004) 278–285. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.10.009.
- [29] J.S. Kim, K. Kim, W. Cho, W.H. Shin, R. Kanno, J.W. Choi, A truncated manganese spinel cathode for excellent power and lifetime in lithium-ion batteries, *Nano Lett.* 12 (2012) 6358–6365. doi:10.1021/nl303619s.
- [30] D. Aurbach, The Behavior of Lithium Electrodes in Mixtures of Alkyl Carbonates and Ethers, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3529. doi:10.1149/1.2085454.
- [31] D.H. Jang, Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V  $\text{Li/Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  Cells, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2204. doi:10.1149/1.1836981.

- [32] A. Du Pasquier, Mechanism for Limited 55°C Storage Performance of  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 428. doi:10.1149/1.1391625.
- [33] S. Lee, Y. Cho, H.-K. Song, K.T. Lee, J. Cho, Carbon-Coated Single-Crystal  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanoparticle Clusters as Cathode Material for High-Energy and High-Power Lithium-Ion Batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 51 (2012) 8748–8752. doi:10.1002/anie.201203581.
- [34] M.-J. Lee, S. Lee, P. Oh, Y. Kim, J. Cho, High Performance  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries, *Nano Lett.* 14 (2014) 993–999. doi:10.1021/nl404430e.
- [35] K. Xu, M. About, T. Article, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4418. doi:10.1021/cr030203g.
- [36] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.* 10 (1998) 725–763. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.
- [37] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edström, J.-C. Jumas, J.-M. Tarascon, Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3759. doi:10.1039/b705421c.
- [38] W.J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 196 (2011) 13–24. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.07.020.
- [39] M. Winter, J.O. Besenhard, Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, *Electrochim. Acta.* 45 (1999) 31–50. doi:10.1016/S0013-4686(99)00191-7.
- [40] R. Benedek, M.M. Thackeray, Lithium reactions with intermetallic-compound electrodes, *J. Power Sources.* 110 (2002) 406–411. doi:10.1016/S0378-7753(02)00204-5.
- [41] U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby, Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *J. Power Sources.* 163 (2007) 1003–1039. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.084.
- [42] S. Iwamura, H. Nishihara, Y. Ono, H. Morito, H. Yamane, H. Nara, et al., Li-rich Li-Si alloy as a lithium-containing negative electrode material towards high energy lithium-ion batteries., *Sci. Rep.* 5 (2015) 8085. doi:10.1038/srep08085.
- [43] J.W. Kim, J.H. Ryu, K.T. Lee, S.M. Oh, Improvement of silicon powder negative electrodes by copper electroless deposition for lithium secondary batteries, *J. Power Sources.* 147 (2005) 227–233. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.12.041.
- [44] C.M. Park, H.J. Sohn, A mechano- and electrochemically controlled  $\text{SnSb/C}$  nanocomposite for rechargeable Li-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 6367–6373. doi:10.1016/j.electacta.2009.06.004.
- [45] E. Rönnebro, J. Yin, A. Kitano, M. Wada, S. Tanase, T. Sakai, Reaction Mechanism of a  $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$  Nanocomposite Electrode for Advanced Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A152. doi:10.1149/1.1827597.
- [46] G. Hua-jun, L. Xin-hai, Z. Xin-ming, W. Hong-qiang, W. Zhi-xing, P. Wen-jie, Diffusion coefficient of lithium in artificial graphite, mesocarbon microbeads, and disordered carbon, 22 (2007). doi:10.1016/S1872-5805(07)60006-7.
- [47] V.A. Sethuraman, L.J. Hardwick, V. Srinivasan, R. Kostecki, Surface structural disordering in

- graphite upon lithium intercalation/deintercalation, *J. Power Sources*. 195 (2010) 3655–3660. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.12.034.
- [48] N. Kircheva, S. Genies, D. Brun-Buisson, P.X. Thivel, Study of Solid Electrolyte Interface Formation and Lithium Intercalation in Li-Ion Batteries by Acoustic Emission, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A18–A25. doi:10.1149/2.045201jes.
- [49] F. Béguin, F. Chevallier, C. Vix-Guterl, S. Saadallah, V. Bertagna, J.N. Rouzaud, et al., Correlation of the irreversible lithium capacity with the active surface area of modified carbons, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 2160–2167. doi:10.1016/j.carbon.2005.03.041.
- [50] a. N. Dey, B.P. Sullivan, The Electrochemical Decomposition of Propylene Carbonate on Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 222. doi:10.1149/1.2407470.
- [51] G. Eichinger, Cathodic decomposition reactions of propylene carbonate, *J. Electroanal. Chem.* 74 (1976) 183–193. doi:10.1016/S0022-0728(76)80234-3.
- [52] R. Fong, Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2009. doi:10.1149/1.2086855.
- [53] M.D. Levi, D. Aurbach, J. Maier, Electrochemically driven first-order phase transitions caused by elastic responses of ion-insertion electrodes under external kinetic control, *J. Electroanal. Chem.* 624 (2008) 251–261. doi:10.1016/j.jelechem.2008.09.014.
- [54] S.A. Safran, D.R. Hamann, Long-range elastic interactions and staging in graphite intercalation compounds, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 1410–1413. doi:10.1103/PhysRevLett.42.1410.
- [55] T. Enoki, M. Suzuki, M. Endo, Graphite intercalation compounds and applications, Oxford University Press, 2003.
- [56] Zabel, Hartmut, S.A. Solin, Graphite Intercalation Compounds I - Structure and Dynamics, 1990. <http://www.springer.com/br/book/9783642752728>.
- [57] Y. NuLi, J. Yang, Z. Jiang, Intercalation of lithium ions into bulk and powder highly oriented pyrolytic graphite, *J. Phys. Chem. Solids*. 67 (2006) 882–886. doi:10.1016/j.jpcs.2005.11.003.
- [58] R. Korthauer, Handbuch Lithium-Ionen- Batterien, n.d.
- [59] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A.C. Ferrari, Production, Processing and Placement of Graphene and Two Dimensional Crystals, *Mater. Today*. (2012) 564–589. <http://arxiv.org/abs/1212.3319>.
- [60] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries, *Electrochim. Acta*. 45 (1999) 67–86. doi:10.1016/S0013-4686(99)00194-2.
- [61] A. Mukhopadhyay, B.W. Sheldon, Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries, *Prog. Mater. Sci.* 63 (2014) 58–116. doi:10.1016/j.pmatsci.2014.02.001.
- [62] A. Senyshyn, O. Dolotko, M.J. Muhlbauer, K. Nikolowski, H. Fuess, H. Ehrenberg, Lithium Intercalation into Graphitic Carbons Revisited: Experimental Evidence for Twisted Bilayer Behavior, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A3198–A3205. doi:10.1149/2.031305jes.
- [63] M.D. Levi, E. Markevich, D. Aurbach, Comparison between Cottrell diffusion and moving boundary models for determination of the chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes, *Electrochim. Acta*. 51 (2005) 98–110. doi:10.1016/j.electacta.2005.04.007.

- [64] M.D. Levi, D. Aurbach, The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling, *J. Electroanal. Chem.* 421 (1997) 79–88. doi:10.1016/S0022-0728(96)04832-2.
- [65] J.R. Dahn, Phase diagram of  $\text{Li}_x\text{C}_6$ , *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 9170–9177. doi:10.1103/PhysRevB.44.9170.
- [66] X. Wang, Y. Sone, S. Kuwajima, In Situ Investigation of the Volume Change in Li-ion Cell with Charging and Discharging, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A273. doi:10.1149/1.1635827.
- [67] X. Wang, Y. Sone, G. Segami, H. Naito, C. Yamada, K. Kibe, Understanding Volume Change in Lithium-Ion Cells during Charging and Discharging Using In Situ Measurements, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A14. doi:10.1149/1.2386933.
- [68] Y. Nishi, Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future, *J. Power Sources.* 100 (2001) 101–106. doi:10.1016/S0378-7753(01)00887-4.
- [69] D. Liu, Y. Wang, Y. Xie, L. He, J. Chen, K. Wu, et al., On the stress characteristics of graphite anode in commercial pouch lithium-ion battery, *J. Power Sources.* 232 (2013) 29–33. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.12.110.
- [70] T. Ohzuku, N. Matoba, K. Sawai, Direct evidence on anomalous expansion of graphite-negative electrodes on first charge by dilatometry, *J. Power Sources.* 97–98 (2001) 73–77. doi:10.1016/S0378-7753(01)00590-0.
- [71] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, Study of the charging process of a  $\text{LiCoO}_2$ -based Li-ion battery, *J. Power Sources.* 160 (2006) 1349–1354. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.087.
- [72] B. V. Ratnakumar, M.C. Smart, Lithium Plating Behavior in Lithium-ion Cells, *ECS Trans.* 25 (2010) 241–252. doi:10.1149/1.3393860.
- [73] W.P. Huffman, The importance of active surface area in the heterogeneous reactions of carbon, *Carbon N. Y.* 29 (1991) 769–776. doi:10.1016/0008-6223(91)90016-C.
- [74] P. Novák, J. Ufheil, H. Buqa, F. Krumeich, M.E. Spahr, D. Goers, et al., The importance of the active surface area of graphite materials in the first lithium intercalation, *J. Power Sources.* 174 (2007) 1082–1085. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.036.
- [75] E. Markevich, M.D. Levi, D. Aurbach, Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 580 (2005) 231–237. doi:10.1016/j.jelechem.2005.03.030.
- [76] W. Weppner, R.A. Huggins, Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System  $\text{Li}_3\text{Sb}$ , *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1569. doi:10.1149/1.2133112.
- [77] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 195 (2010) 7904–7929. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.
- [78] M.D. Levi, E. Markevich, D. Aurbach, The Effect of Slow Interfacial Kinetics on the Chronoamperometric Response of Composite Lithiated Graphite Electrodes and on the Calculation of the Chemical Diffusion Coefficient of Li Ions in Graphite, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 7420–7427. doi:10.1021/jp0441902.
- [79] M.W. Verbrugge, B.J. Koch, Electrochemical Analysis of Lithiated Graphite Anodes, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A374–A384. doi:10.1149/1.1553788.

- [80] J. Li, X. Xiao, F. Yang, M.W. Verbrugge, Y.T. Cheng, Potentiostatic intermittent titration technique for electrodes governed by diffusion and interfacial reaction, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 1472–1478. doi:10.1021/jp207919q.
- [81] H. Tachikawa, A. Shimizu, Diffusion Dynamics of the Li Atom on Amorphous Carbon: A Direct Molecular Orbital–Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 20445–20450. doi:10.1021/jp061603l.
- [82] J. Li, F. Yang, X. Xiao, M.W. Verbrugge, Y. Cheng, Potentiostatic intermittent titration technique (PITT) for spherical particles with finite interfacial kinetics, *Electrochim. Acta*. 75 (2012) 56–61. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.050.
- [83] X. Chen, Q. Ru, D. Zhao, Y. Mo, S. Hu, Flake structured SnSbCo/MCMB/C composite as high performance anodes for lithium ion battery, *J. Alloys Compd.* 646 (2015) 794–802. doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.078.
- [84] H. Yang, H.J. Bang, J. Prakash, Evaluation of Electrochemical Interface Area and Lithium Diffusion Coefficient for a Composite Graphite Anode, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1247. doi:10.1149/1.1763139.
- [85] Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, D. Zhong, E. Wang, Investigation of Lithium Storage in Bamboo-like CNTs by HRTEM, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1281. doi:10.1149/1.1600463.
- [86] E. Frackowiak, F. Béguin, Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 1775–1787. doi:10.1016/S0008-6223(02)00045-3.
- [87] S.S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 162 (2006) 1379–1394. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
- [88] K. Abe, K. Miyoshi, T. Hattori, Y. Ushigoe, H. Yoshitake, Functional electrolytes: Synergetic effect of electrolyte additives for lithium-ion battery, *J. Power Sources*. 184 (2008) 449–455. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.037.
- [89] E. Peled, The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 2047. doi:10.1149/1.2128859.
- [90] D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, A. Schechter, Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes, *J. Phys. Chem. B*. 101 (1997) 2195–2206. doi:10.1021/jp962815t.
- [91] D. Aurbach, I. Weissman, A. Zaban, O. Chusid, Correlation between surface chemistry, morphology, cycling efficiency and interfacial properties of Li electrodes in solutions containing different Li salts, *Electrochim. Acta*. 39 (1994) 51–71. doi:10.1016/0013-4686(94)85010-0.
- [92] D. Aurbach, Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1611. doi:10.1149/1.2100722.
- [93] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery, *Electrochim. Acta*. 51 (2006) 1636–1640. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.137.
- [94] K. Edström, T. Gustafsson, J.O. Thomas, The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery, *Electrochim. Acta*. 50 (2004) 397–403. doi:10.1016/j.electacta.2004.03.049.
- [95] D. Bar-Tow, A Study of Highly Oriented Pyrolytic Graphite as a Model for the Graphite Anode in Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 824. doi:10.1149/1.1391688.

- [96] D. Aurbach, The Study of Li-Graphite Intercalation Processes in Several Electrolyte Systems Using In Situ X-Ray Diffraction, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1746. doi:10.1149/1.2044188.
- [97] E. Peled, Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L208. doi:10.1149/1.1837858.
- [98] C. Korepp, H.J. Santner, T. Fujii, M. Ue, J.O. Besenhard, K.-C. Möller, et al., 2-Cyanofuran—A novel vinylene electrolyte additive for PC-based electrolytes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 158 (2006) 578–582. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.09.021.
- [99] K. Abe, K. Miyoshi, T. Hattori, Y. Ushigoe, H. Yoshitake, Functional electrolytes: Synergetic effect of electrolyte additives for lithium-ion battery, *J. Power Sources*. 184 (2008) 449–455. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.037.
- [100] T. Eriksson, a M. Andersson, C. Gejke, T. Gustafsson, J.O. Thomas, Influence of Temperature on the Interface Chemistry of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  Electrodes, *Langmuir*. 18 (2002) 3609–3619. doi:10.1021/la011354m.
- [101] A.M. Andersson, K. Edström, Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1100. doi:10.1149/1.1397771.
- [102] K. Edström, M. Herstedt, D.P. Abraham, A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 153 (2006) 380–384. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.062.
- [103] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, On Electrolyte-Dependent Formation of Solid Electrolyte Interphase Film in Lithium-Ion Batteries: Strong Sensitivity to Small Structural Difference of Electrolyte Molecules, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 10874–10882. doi:10.1021/jp5018696.
- [104] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, R. Staniewicz, Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions, *J. Power Sources*. 97–98 (2001) 13–21. doi:10.1016/S0378-7753(01)00722-4.
- [105] B. Lestriez, Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries, *Comptes Rendus Chim.* 13 (2010) 1341–1350. doi:10.1016/j.crci.2010.01.018.
- [106] S. Chou, Y. Pan, J. Wang, H. Liu, S. Dou, Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20347–20359. doi:10.1039/c4cp02475c.
- [107] Z. Zhang, T. Zeng, Y. Lai, M. Jia, J. Li, A comparative study of different binders and their effects on electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode in lithium ion batteries, *J. Power Sources*. 247 (2014) 1–8. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.051.
- [108] G. Liu, H. Zheng, X. Song, V.S. Battaglia, Particles and Polymer Binder Interaction: A Controlling Factor in Lithium-Ion Electrode Performance, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A214. doi:10.1149/2.024203jes.
- [109] C.-C. Li, Y.-W. Wang, Binder Distributions in Water-Based and Organic-Based  $\text{LiCoO}_2$  Electrode Sheets and Their Effects on Cell Performance, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1361. doi:10.1149/2.107112jes.
- [110] J. Chen, J. Liu, Y. Qi, T. Sun, X. Li, Unveiling the Roles of Binder in the Mechanical Integrity of Electrodes for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1502–A1509. doi:10.1149/2.088309jes.

- [111] S. Lim, S. Kim, K.H. Ahn, S.J. Lee, The effect of binders on the rheological properties and the microstructure formation of lithium-ion battery anode slurries, *J. Power Sources*. 299 (2015) 221–230. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.09.009.
- [112] M. Kaneko, M. Nakayama, M. Wakihara, Lithium-ion conduction in elastomeric binder in Li-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 1071–1076. doi:10.1007/s10008-006-0239-3.
- [113] H. Hagiwara, W.J. Suszynski, L.F. Francis, A Raman spectroscopic method to find binder distribution in electrodes during drying, *J. Coatings Technol. Res.* 11 (2014) 11–17. doi:10.1007/s11998-013-9509-z.
- [114] S. Lim, K.H. Ahn, M. Yamamura, Latex Migration in Battery Slurries during Drying, *Langmuir*. 29 (2013) 8233–8244. doi:10.1021/la4013685.
- [115] B.G. Westphal, H. Bockholt, T. Günther, W. Haselrieder, A. Kwade, Influence of Convective Drying Parameters on Electrode Performance and Physical Electrode Properties, *ECS Trans.* 64 (2015) 57–68. doi:10.1149/06422.0057ecst.
- [116] M. Baunach, S. Jaiser, S. Schmelzle, H. Nirschl, P. Scharfer, W. Schabel, et al., Delamination behavior of lithium-ion battery anodes : Influence of drying temperature during electrode processing, *LDRT*. 34 (n.d.) 462–473. doi:10.1080/07373937.2015.1060497.
- [117] S. Jaiser, M. Müller, M. Baunach, W. Bauer, P. Scharfer, W. Schabel, Investigation of film solidification and binder migration during drying of Li-Ion battery anodes, *J. Power Sources*. 318 (2016) 210–219. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.018.
- [118] M.E. Spahr, D. Goers, A. Leone, S. Stallone, E. Grivei, Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries, *J. Power Sources*. 196 (2011) 3404–3413. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.07.002.
- [119] J. Sánchez-González, A. Macías-García, M.F. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano, Electrical conductivity of carbon blacks under compression, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 741–747. doi:10.1016/j.carbon.2004.10.045.
- [120] G.E. Lloyd, Atomic number and crystallographic contrast images with the SEM : a review of backscattered electron techniques, *Mineral. Mag.* 51 (1987) 3–19.
- [121] J. Ackermann, Manual for the SUPRA (VP) and ULTRA Scanning Electron Microscope, ZEISS Man. (2005).
- [122] L. Reimer, Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis, 2., comple, Springer, Berlin, 1998.
- [123] J.M. Yu, N. Wanderka, G. Miede, J. Banhart, Intermetallic phases in high purity Al-10Si-0.3Fe cast alloys with and without Sr modification studied by FIB tomography and TEM, *Intermetallics*. 72 (2016) 53–61. doi:10.1016/j.intermet.2016.02.003.
- [124] M. Itakura, N. Kuwano, K. Sato, S. Tachibana, Variations in contrast of scanning electron microscope images for microstructure analysis of Si-based semiconductor materials, *J. Electron Microsc.* (Tokyo). 59 (2010) 165–173. doi:10.1093/jmicro/dfq044.
- [125] J. Seiter, E. Müller, H. Blank, H. Gehrke, D. Marko, D. Gerthsen, Backscattered electron SEM imaging of cells and determination of the information depth, *J. Microsc.* 254 (2014) 75–83. doi:10.1111/jmi.12120.
- [126] J.-P. Vermeulen, 12 Years Zeiss Gemini® FESEM Technology, *Imaging Microsc.* (2004) 34–35.



- [127] MERLIN - Rasterelektronenmikroskop, ZEISS Homepage. (2017). <https://www.zeiss.de/mikroskopie/produkte/rasterelektronenmikroskope/merlin-life-science.html#inpagetabs-2> (accessed March 10, 2017).
- [128] M.D.G. Steigerwald, R. Arnold, J. Bihl, V. Drexel, H. Jaksch, D. Preikszas, et al., New Detection System for GEMINI, *Microsc Microanal.* 10 (2004) 1372–1373. doi:10.1017/S1431927604884083.
- [129] H. Jaksch, J. Vermeulen, New Developments in GEMINI® FESEM Technology, By Carl ZEISS. (n.d.).
- [130] M.D.G. Steigerwald, New Detection System for LEO FE-SEM - Ultra Low Voltage BSE Imaging, n.d.
- [131] K. Woo, H. Jaksch, Compositional contrast of uncoated fungal spores and stained section-face by low-loss backscattered electron imaging, 40 (2004) 724–729. doi:10.1016/j.micron.2009.05.001.
- [132] T. Covered, I. Nanomaterials, Low Loss Backscattered Electron ( BSE ) Imaging - Principles and Advantages Using GEMINI® Technology by Carl Zeiss, (2010) 1–11.
- [133] R.F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: an introduction to TEM, SEM and AEM*, 2nd Ed., Springer, 2016.
- [134] H. Jaksch, CONTRAST MECHANISMS LOW-LOSS BACKSCATTERED ELECTRONS IN A FIELD EMISSION SEM, in: *Mod. Dev. Appl. MICROBEAM Anal.*, 2011: p. 17.
- [135] U. Welsch, M. Mulisch, *Romeis Mikroskopische Technik*, 2010. doi:10.1128/AAC.03728-14.
- [136] S.J. Reed, *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*, 2. ed., di, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2010. doi:10.1017/CBO9780511610561.
- [137] C.S. Bestwick, I.R. Brown, M.H. Bennett, J.W. Mansfield, Localization of hydrogen peroxide accumulation during the hypersensitive reaction of lettuce cells to *Pseudomonas syringae* pv. phaseolicola, *Plant Cell.* 9 (1997) 209–221. doi:10.1105/tpc.9.2.209.
- [138] D. Chapman, D.J. Fluck, PHYSICAL STUDIES OF PHOSPHOLIPIDS : III. Electron Microscope Studies of Some Pure Fully Saturated 2,3-Diacyl-DL-Phosphatidyl-Ethanolamines and Phosphatidyl-Cholines, *J. Cell Biol.* 30 (1966) 1–11.
- [139] D.L. White, S.B. Andrews, J.W. Faller, R.J. Barrnett, The chemical nature of osmium tetroxide fixation and staining of membranes by X-ray photoelectron spectroscopy, *BBA - Biomembr.* 436 (1976) 577–592. doi:10.1016/0005-2736(76)90442-9.
- [140] J. Golecki, Elektronenmikroskopischer Kurs, (2006). <http://www.naturalium.de/Sonstiges/Elektronenmikroskopischer Kurs.pdf>.
- [141] Sicherheitsdatenblatt OsO<sub>4</sub>, CarlRoth. (2017).
- [142] W. Hallwachs, Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper, *Ann. Der Phys. Und Chemie.* 269 (1888) 301–312. doi:10.1002/andp.18882690206.
- [143] H. Hertz, Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung, *Ann. Der Phys. Und Chemie.* 267 (1887) 983–1000. doi:10.1002/andp.18872670827.
- [144] Thermo Scientific, K-Alpha: A New Concept in XPS, (2017). <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/D16110~.pdf>.

- [145] S. Sprenger, Oberflächenanalytische Untersuchungen zu Metall-Träger-Wechselwirkungen mittels Photoelektronen-, Ionenstreu- und Infrarotspektroskopie, Dissertation. Bochum (2001) 227. <http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/SprengerSusanne/diss.pdf>.
- [146] T. Fauster, L. Hammer, K. Heinz, M.A. Schneider, Oberflächenphysik, AKADEMIE VERLAG, München, 2013. doi:10.1524/9783486856200.
- [147] M.P. Seah, W.A. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, Surf. Interface Anal. 1 (1979) 2–11. doi:10.1002/sia.740010103.
- [148] D. Meschede, ed., Gerthsen Physik, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. doi:10.1007/978-3-642-12894-3.
- [149] J.F. Watts, J. Wolstenholme, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2003. doi:10.1002/0470867930.
- [150] J.F. Moulde, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1992. <https://www.cnyn.unam.mx/~wencil/XPS/MANXPS.pdf>.
- [151] R. Hesse, Verbesserung der qualitativen und quantitativen Analyse von Photoelektronenspektren und deren Verifizierung mittels mathematisch-numerischer Verfahren – Entwicklung und Test einer Bearbeitungs- und Analyse-Software, Dissertation. (2006).
- [152] S. Processing, C. Level, P. Spectra, UNIFIT for Windows, Manual, Analysis. (2017).
- [153] P.R. Bevington, D.K. Robinson, Data reduction and error analysis for the physical sciences, 2. ed., in, McGraw-Hill, New York, NY [u.a.], 1994.
- [154] M.P. Seah, The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review, Surf. Interface Anal. 2 (1980) 222–239. doi:10.1002/sia.740020607.
- [155] J.H. Scofield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 8 (1976) 129–137. doi:10.1016/0368-2048(76)80015-1.
- [156] D.A. Shirley, High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, Phys. Rev. B. 5 (1972) 4709–4714. doi:10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [157] P. van der Heide, Secondary Ion Mass Spectrometry, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2014. doi:10.1002/9781118916780.
- [158] secondary ion mass spectrometry, Encycl. Br. Online. Web. (2017). <https://www.britannica.com/science/secondary-ion-mass-spectrometry?oasmlId=173357> (accessed September 20, 1BC).
- [159] J.C. [Hrsg. . Vickerman, ed., ToF-SIMS : materials analysis by mass spectrometry, 2. ed., IM, Chichester, 2013.
- [160] L. Pfaffmann, C. Birkenmaier, M. Müller, W. Bauer, T. Mitsch, J. Feinauer, et al., Investigation of the electrochemically active surface area and lithium diffusion in graphite anodes by a novel OsO<sub>4</sub> staining method, J. Power Sources. 307 (2016) 762–771. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.085.
- [161] Swagelok ®, Einteilige Kugelhähne zur Instrumentierung, (2017) 376–404. <https://www.swagelok.de/downloads/webcatalogs/de/ms-02-331.pdf>.

- [162] I. Ismail, A. Noda, A. Nishimoto, M. Watanabe, XPS study of lithium surface after contact with lithium-salt doped polymer electrolytes, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 1595–1603. doi:10.1016/S0013-4686(00)00758-1.
- [163] K.L. Parry, A.G. Shard, R.D. Short, R.G. White, J.D. Whittle, A. Wright, ARXPS characterisation of plasma polymerised surface chemical gradients, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 1497–1504. doi:10.1002/sia.2400.
- [164] Leica EM TIC 3X Efficiency and flexibility, (n.d.). [http://www.leica-microsystems.com/fileadmin/downloads/Leica EM TIC 3X/Brochures/ATTHSDFW.pdf](http://www.leica-microsystems.com/fileadmin/downloads/Leica_EM_TIC_3X/Brochures/ATTHSDFW.pdf).
- [165] G. Ji, Z. Tan, R. Shabadi, Z. Li, W. Grünewald, A. Addad, et al., ScienceDirect Triple ion beam cutting of diamond / Al composites for interface characterization, *Mater. Charact.* 89 (2014) 132–137. doi:10.1016/j.matchar.2014.01.008.
- [166] M. Ender, J. Joos, T. Carraro, E. Ivers-Tiffée, Quantitative Characterization of LiFePO<sub>4</sub> Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A972–A980. doi:10.1149/2.033207jes.
- [167] M. Ender, J. Joos, T. Carraro, E. Ivers-Tiffée, Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 166–168. doi:10.1016/j.elecom.2010.12.004.
- [168] E. Paparazzo, XPS studies of damage induced by X-ray irradiation on CeO<sub>2</sub> surfaces, *Surf. Sci.* 234 (1990) L253–L258. doi:10.1016/0039-6028(90)90658-U.
- [169] R. Liu, H. Iddir, Q. Fan, G. Hou, A. Bo, K.L. Ley, et al., Potential-Dependent Infrared Absorption Spectroscopy of Adsorbed CO and X-ray Photoelectron Spectroscopy of Arc-Melted Single-Phase Pt, PtRu, PtOs, PtRuOs, and Ru Electrodes, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 3518–3531. doi:10.1021/jp992943s.
- [170] C.K. Rhee, M. Wakisaka, Y.V. Tolmachev, C.M. Johnston, R. Haasch, K. Attenkofer, et al., Osmium nanoislands spontaneously deposited on a Pt(111) electrode: an XPS, STM and GIF-XAS study, *J. Electroanal. Chem.* 554–555 (2003) 367–378. doi:10.1016/S0022-0728(03)00256-0.
- [171] B.M. Choudary, M. Roy, S. Roy, M.L. Kantam, B. Sreedhar, K.V. Kumar, Preparation, Characterization and Catalytic Properties of Polyaniline-Supported Metal Complexes, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 1734–1742. doi:10.1002/adsc.200606077.
- [172] F. Chen, G.F. Wang, Y.Z. Li, X.T. Chen, Z.L. Xue, Syntheses, structures and electrochemical properties of homoleptic ruthenium(III) and osmium(III) complexes bearing two tris(carbene)borate ligands, *Inorg. Chem. Commun.* 21 (2012) 88–91. doi:10.1016/j.inoche.2012.04.020.
- [173] G.J. Leigh, W. Bremser, X-Ray photoelectron spectroscopic studies of tertiary phosphine complexes of heavy transition metals, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1972) 1216. doi:10.1039/dt9720001216.
- [174] P. Brant, X-RAY PHOTOELECTRON SPECTRA OF TRANSITION METAL COMPLEXES OF ARYLDIAZO, NITROSYL, AND RELATED LIGANDS, The University of Arizona, n.d. <http://hdl.handle.net/10150/289634>.
- [175] M.S. Lazarus, T.K. Sham, Metal core binding energy and charge delocalization in [Os(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>ClN<sub>2</sub>Cl(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Os]Cl<sub>3</sub>, a binuclear mixed-valence osmium complex: an ESCA study, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7622–7623. doi:10.1021/ja00519a030.

- [176] D.J. Salmon, R.A. Walton, Reactions of osmium tetroxide with triphenylphosphine. Reformulation of oxotrichlorobis(triphenylphosphine)osmium(V), *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2379–2382. doi:10.1021/ic50187a009.
- [177] A. Morneau, A. Manivannan, C.R. Cabrera, Osmium Carbonyl Cluster Growth on Self-Assembled (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane on a Gold Surface, *Langmuir*. 10 (1994) 3940–3942. doi:10.1021/la00023a007.
- [178] P.C. Yen, R.S. Chen, C.C. Chen, Y.S. Huang, K.K. Tiong, P.C. Liao, Preparation and characterization of OsO<sub>2</sub>, *J. Alloys Compd.* 383 (2004) 277–280. doi:10.1016/j.jallcom.2004.04.052.
- [179] P.C. Yen, R.S. Chen, C.C. Chen, Y.S. Huang, K.K. Tiong, Growth and characterization of OsO<sub>2</sub> single crystals, *J. Cryst. Growth*. 262 (2004) 271–276. doi:10.1016/j.jcrysgro.2003.10.021.
- [180] M. Schroder, A. V Oxoosmium, E. Complexes, Osmium Tetroxide Cis Hydroxylation of Unsaturated Substrates, *Am. Chem. Soc. Chem. Rev.* 80 (1980) 187–213.
- [181] B.R. Travis, R.S. Narayan, B. Borhan, Osmium tetroxide-promoted catalytic oxidative cleavage of olefins: An organometallic ozonolysis, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 3824–3825. doi:10.1021/ja017295g.
- [182] E.H. Lock, D.Y. Petrovykh, P. Mack, T. Carney, R.G. White, S.G. Walton, et al., Surface composition, chemistry, and structure of polystyrene modified by electron-beam-generated plasma, *Langmuir*. 26 (2010) 8857–8868. doi:10.1021/la9046337.
- [183] R. Azmi, V. Trouillet, M. Strafela, S. Ulrich, H. Ehrenberg, M. Bruns, Surface Analytical Approaches to Reliably Characterize Lithium Ion Battery Electrodes, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017). doi:10.1002/sia.6330.
- [184] M. Zier, F. Scheiba, S. Oswald, J. Thomas, D. Goers, T. Scherer, et al., Lithium dendrite and solid electrolyte interphase investigation using OsO<sub>4</sub>, *J. Power Sources*. 266 (2014) 198–207. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.134.
- [185] T. Betz, R. Hoppe, Über Oxoosmate(VII) Na<sub>5</sub>[OsO<sub>6</sub>] und Li<sub>5</sub>[OsO<sub>6</sub>], *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie*. 524 (1985) 17–25. doi:10.1002/zaac.19855240503.
- [186] H. Müller-Buschbaum, Zur Kristallchemie der Oxoosmate, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie*. 634 (2008) 2111–2124. doi:10.1002/zaac.200800033.
- [187] R. Scholder, G. Schatz, Über Oxoosmate(VII), *Angew. Chemie*. 75 (1963) 417–417. doi:10.1002/ange.19630750904.
- [188] Y.-C. Lu, E.J. Crumlin, G.M. Veith, J.R. Harding, E. Mutoro, L. Baggetto, et al., In Situ Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Lithium-Oxygen Redox Reactions, *Sci. Rep.* 2 (2012) 1–6. doi:10.1038/srep00715.
- [189] K.P.C. Yao, D.G. Kwabi, R. a. Quinlan, a. N. Mansour, A. Grimaud, Y.-L. Lee, et al., Thermal Stability of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>O for Li-Air Batteries: In Situ XRD and XPS Studies, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A824–A831. doi:10.1149/2.069306jes.
- [190] S. Tanaka, M. Taniguchi, H. Tanigawa, XPS and UPS studies on electronic structure of Li<sub>2</sub>O, *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 1405–1408. doi:10.1016/S0022-3115(00)00251-8.
- [191] M. Hanif, A.A. Nazarov, C.G. Hartinger, W. Kandioller, M.A. Jakupec, V.B. Arion, et al., Osmium(ii)-versus ruthenium(ii)-arene carbohydrate-based anticancer compounds: similarities and differences, *Dalt. Trans.* 39 (2010) 7345. doi:10.1039/c003085f.

- [192] S. Das, D. Saha, C. Bhaumik, S. Dutta, S. Baitalik, Ru(ii) and Os(ii) mixed-chelates derived from imidazole-4,5-dicarboxylic acid and 2,2'-bipyridine as colorimetric sensors for anions: synthesis, characterization and binding studies, *Dalt. Trans.* 39 (2010) 4162. doi:10.1039/b924561h.
- [193] J.A.G. Williams, The coordination chemistry of dipyriddybenzene: N-deficient terpyridine or panacea for brightly luminescent metal complexes?, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1783. doi:10.1039/b804434c.
- [194] B. Bharti, S. Kumar, H.-N. Lee, R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Sci. Rep.* 6 (2016) 32355. doi:10.1038/srep32355.
- [195] N. Smirnova, Y. Gnatyuk, N. Vityuk, O. Linnik, A. Eremenko, Nanosized TiO<sub>2</sub> - Based Mixed Oxide Films : Sol-gel Synthesis , Structure , Electrochemical Characteristics and Photocatalytic Activity, 3 (2013) 124–135. doi:10.5923/j.ijme.20130306.02.
- [196] G. Kovács, Z. Pap, C. Coteș, V. Coșoveanu, L. Baia, V. Danciu, Photocatalytic, Morphological and Structural Properties of the TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag Porous Structures Based System, *Materials (Basel)*. 8 (2015) 1059–1073. doi:10.3390/ma8031059.
- [197] A. Celebioglu, S. Vempati, C. Ozgit-Akgun, N. Biyikli, T. Uyar, Water-soluble non-polymeric electrospun cyclodextrin nanofiber template for the synthesis of metal oxide tubes by atomic layer deposition, *RSC Adv.* 4 (2014) 61698–61705. doi:10.1039/C4RA12073F.
- [198] M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 6th Revise, Oxford University Press, 2014.
- [199] D. Yang, T. Fan, H. Zhou, J. Ding, D. Zhang, Biogenic hierarchical TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> derived from rice husk and enhanced photocatalytic properties for dye degradation, *PLoS One.* 6 (2011). doi:10.1371/journal.pone.0024788.
- [200] V. Petkov, A. Timmons, J. Camardese, Y. Ren, Li insertion in ball-milled graphitic carbon studied by total x-ray diffraction, *J. Phys. Condens. Matter.* 23 (2011) 435003. doi:10.1088/0953-8984/23/43/435003.
- [201] T. Hattori, High resolution x-ray photoemission spectroscopy studies of thin SiO<sub>2</sub> and Si/SiO<sub>2</sub> interfaces, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 11 (1993) 1528. doi:10.1116/1.586964.
- [202] M.J. Guittet, J.P. Crocombette, M. Gautier-Soyer, Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO<sub>4</sub> versus SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>: Charge transfer and electrostatic effects, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 125117. doi:10.1103/PhysRevB.63.125117.
- [203] M. Ouyang, C. Yuan, R.J. Muisener, A. Boulares, J.T. Koberstein, Conversion of Some Siloxane Polymers to Silicon Oxide by UV / Ozone Photochemical Processes, *Chem. Vap. Depos.* (2000) 1591–1596. doi:10.1021/cm990770d.
- [204] D. Enslin, M. Stjern Dahl, A. Nyten, T. Gustafsson, J.O. Thomas, A comparative XPS surface study of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>/C cycled with LiTFSI- and LiPF<sub>6</sub>-based electrolytes, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 82–88. doi:10.1039/B813099J.
- [205] S. Oswald, Binding energy referencing for XPS in alkali metal-based battery materials research (I): Basic model investigations, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 492–503. doi:10.1016/j.apsusc.2015.05.029.

- [206] K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S.J. Harris, Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A1019–A1027. doi:10.1149/1.3239850.
- [207] K. Kanamura, XPS Analysis of Lithium Surfaces Following Immersion in Various Solvents Containing  $\text{LiBF}_4$ , *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 340. doi:10.1149/1.2044000.
- [208] S.-M. Yun, J.-W. Kim, M.-J. Jung, Y.-C. Nho, P.-H. Kang, Y.-S. Lee, An XPS Study of Oxyfluorinated Multiwalled Carbon Nano Tubes, *Carbon Lett.* 8 (2007) 292–298. doi:10.5714/CL.2007.8.4.292.
- [209] S. Zhang, W.-J. Li, S.-G. Ling, H. Li, Z.-B. Zhou, L.-Q. Chen, Instability of lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI)–potassium bis(fluorosulfonyl)imide (KFSI) system with  $\text{LiCoO}_2$  at high voltage, *Chinese Phys. B.* 24 (2015) 78201. doi:10.1088/1674-1056/24/7/078201.
- [210] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, A. Levasseur, Thorough study of the local structure of LiPON thin films to better understand the influence of a solder-reflow type thermal treatment on their performances, *Solid State Ionics.* 206 (2012) 72–77. doi:10.1016/j.ssi.2011.11.009.
- [211] J.J.S. Acuna, M. Escobar, S.N. Goyanes, R.J. Candal, A.R. Zanatta, F. Alvarez, Effect of O-2(+), H-2(+) + O-2(+), and N-2(+) + O-2(+) ion-beam irradiation on the field emission properties of carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 7. doi:10.1063/1.3593269.
- [212] L. Baggetto, N.J. Dudney, G.M. Veith, Surface chemistry of metal oxide coated lithium manganese nickel oxide thin film cathodes studied by XPS, *Electrochim. Acta.* 90 (2013) 135–147. doi:10.1016/j.electacta.2012.11.120.
- [213] M.-J. Kim, J. Yeon, K. Hong, S. Lee, N. Choi, S. Kim, Effects of Phosphorous-doping on Electrochemical Performance and Surface Chemistry of Soft Carbon Electrodes, *Bull. Korean Chem. Soc.* 34 (2013) 2029–2035. doi:10.5012/bkcs.2013.34.7.2029.
- [214] A. Guéguen, D. Streich, M. He, M. Mendez, F.F. Chesneau, P. Novák, et al., Decomposition of  $\text{LiPF}_6$  in High Energy Lithium-Ion Batteries Studied with Online Electrochemical Mass Spectrometry, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1095–A1100. doi:10.1149/2.0981606jes.
- [215] S.F. Lux, J. Chevalier, I.T. Lucas, R. Kostecki, HF Formation in  $\text{LiPF}_6$ -Based Organic Carbonate Electrolytes, *ECS Electrochem. Lett.* 2 (2013) A121–A123. doi:10.1149/2.005312eel.
- [216] K.M. Wilhelm Blitz, Hans-Joachim Ehrhorn, Über die Systeme Osmium/Phosphor und Ruthenium/Phosphor, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 240 (1939) 117–128. doi:10.1002/zaac.19392400202.
- [217] M.Y. Bashouti, M. Pietsch, K. Sardashti, G. Brönstrup, S.W. Schmitt, S.K. Srivastava, et al., Hybrid Silicon Nanowires: From Basic Research to Applied Nanotechnology, *Nanowires - Recent Adv.* (2012) 177–210. doi:dx.doi.org/10.5772/54383.
- [218] R. Kumar Bommali, S. Preet Singh, S. Rai, P. Mishra, B.R. Sekhar, G. Vijaya Prakash, et al., Excitation dependent photoluminescence study of Si-rich a-SiNx:H thin films, *J. Appl. Phys.* 112 (2012). doi:10.1063/1.4770375.
- [219] Y. Momose, Y. Yamashita, M. Honma, Observation of Real Metal Surfaces by Tribostimulated Electron Emission and Its Relationship to the Analyses by XPS and Photoemission, *Tribol. Lett.* 29 (2008) 75–84. doi:10.1007/s11249-007-9284-z.
- [220] T. Sultana, G.L. Georgiev, G. Auner, G. Newaz, H.J. Herfurth, R. Patwa, XPS analysis of laser transmission micro-joint between poly (vinylidene fluoride) and titanium, *Appl. Surf. Sci.* 255

- (2008) 2569–2573. doi:10.1016/j.apsusc.2008.07.149.
- [221] K.O. Christe, R. Bougon, Osmium tetrafluoride dioxide, OsF<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: a new osmium(VIII) oxide fluoride, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 1056a. doi:10.1039/c3992001056a.
- [222] W.E. Falconer, F.J. Disalvo, J.E. Griffiths, F.A. Stevie, W.A. Sunder, M.J. Vasile, Osmium dioxide trifluoride OsO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>: Synthesis and some properties, *J. Fluor. Chem.* 6 (1975) 499–520. doi:10.1016/S0022-1139(00)81690-5.
- [223] B. Weinstock, J.G. Malm, Osmium Hexafluoride and its Identity with the Previously Reported Octafluoride 1,2, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 4466–4468. doi:10.1021/ja01550a007.
- [224] R. Bougon, Synthesis and characterization of osmium oxide hexafluoride, OsOF<sub>6</sub>, *J. Fluor. Chem.* 53 (1991) 419–427. doi:10.1016/S0022-1139(00)80964-1.
- [225] A. Thøgersen, M. Syre, B. Retterstol Olaisen, S. Diplas, Studies of the oxidation states of phosphorus gettered silicon substrates using X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 44307. doi:10.1063/1.4775818.
- [226] P. Parent, C. Laffon, I. Marhaba, D. Ferry, T.Z. Regier, I.K. Ortega, et al., Nanoscale characterization of aircraft soot: A high-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron and near-edge X-ray absorption spectroscopy study, *Carbon N. Y.* 101 (2016) 86–100. doi:10.1016/j.carbon.2016.01.040.
- [227] V. Leon, R. Parret, R. Almairac, L. Alvarez, M.-R. Babaa, B.P. Doyle, et al., Spectroscopic study of double-walled carbon nanotube functionalization for preparation of carbon nanotube / epoxy composites, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 4987–4994. doi:10.1016/j.carbon.2012.06.007.
- [228] V. Eshkenazi, E. Peled, L. Burstein, D. Golodnitsky, XPS analysis of the SEI formed on carbonaceous materials, *Solid State Ionics.* 170 (2004) 83–91. doi:10.1016/S0167-2738(03)00107-3.
- [229] T. Takai, T. Yamada, T. Mukaiyama, Aerobic Oxygenation of Olefinic Compounds into the Corresponding Alpha-Hydroxy Ketones Using the Catalyst System of OsO<sub>4</sub> and Ni(II) Complex, *Chem. Lett.* (1991) 1499–1502. doi:10.1246/Cl.1991.1499.
- [230] V.N. Singh, H.S. Singh, B.B.L. Saxena, Kinetics and mechanism of the osmium tetroxide-catalyzed oxidation of acetone and ethyl methyl ketone by alkaline hexacyanoferrate(III) ion, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2643–2648. doi:10.1021/ja01038a041.
- [231] T. Kubota, K. Yoshida, F. Watanabe, The Configuration of the Products obtained from Hydroxylation of Steroidal  $\Delta^1$ , 4-3-Ketones with Osmium Tetroxide, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*. 14 (1966) 1426–1430. doi:10.1248/cpb.14.1426.
- [232] M. Gauthier, T.J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H.-H. Chang, et al., The Electrode-Electrolyte Interface in Li-ion Batteries: Current Understanding and New Insights, *J. Phys. Chem. Lett.* (2015) acs.jpcllett.5b01727. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b01727.
- [233] E. Peled, D. Bar Tow, A. Merson, A. Gladkikh, L. Burstein, D. Golodnitsky, Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies, *J. Power Sources.* 97–98 (2001) 52–57. doi:10.1016/S0378-7753(01)00505-5.
- [234] M.N. Richard, Accelerating Rate Calorimetry Study on the Thermal Stability of Lithium Intercalated Graphite in Electrolyte. I. Experimental, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2068. doi:10.1149/1.1391893.
- [235] H. Shorafa, K. Seppelt, Osmium (VII) Fluorine Compounds, (2006) 7929–7934.

- [236] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2490. doi:10.1149/1.2220849.
- [237] M. Winter, G.H. Wrodnigg, J.O. Besenhard, W. Biberacher, P. Novák, Dilatometric Investigations of Graphite Electrodes in Nonaqueous Lithium Battery Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2427. doi:10.1149/1.1393548.
- [238] M. Müller, L. Pfaffmann, S. Jaiser, M. Baunach, V. Trouillet, F. Scheiba, et al., Investigation of binder distribution in graphite anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 340 (2017) 1–5. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.11.051.
- [239] L. Pfaffmann, S. Jaiser, M. Müller, P. Scharfer, W. Schabel, W. Bauer, et al., New method for binder and carbon black detection at nanometer scale in carbon electrodes for lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 363 (2017). doi:10.1016/j.jpowsour.2017.07.102.
- [240] M. Müller, L. Pfaffmann, S. Jaiser, M. Baunach, V. Trouillet, F. Scheiba, et al., Investigation of binder distribution in graphite anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 340 (2017). doi:10.1016/j.jpowsour.2016.11.051.
- [241] A.C. Thompson, D.T. Attwood, E.M. Gullikson, M.R. Howells, J.B. Kortright, A.L. Robinson, et al., X-ray data booklet, 2001. <http://xdb.lbl.gov/xdb.pdf>.
- [242] M. Cardona, *Photoemission in solids: general principles*, Springer, 1978.
- [243] M.P. Seah, W.A. Dench, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces.*, (1979) 46–55.
- [244] Y. Homma, S. Suzuki, Y. Kobayashi, M. Nagase, D. Takagi, Mechanism of bright selective imaging of single-walled carbon nanotubes on insulators by scanning electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1750–1752. doi:10.1063/1.1667608.
- [245] K. Kumagai, T. Sekiguchi, Sharing of secondary electrons by in-lens and out-lens detector in low-voltage scanning electron microscope equipped with immersion lens, *Ultramicroscopy.* 109 (2009) 368–372. doi:10.1016/j.ultramic.2009.01.005.
- [246] M.-S. Lee, M. Park, H.Y. Kim, S.-J. Park, Effects of Microporosity and Surface Chemistry on Separation Performances of N-Containing Pitch-Based Activated Carbons for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Binary Mixture, *Sci. Rep.* 6 (2016) 23224. doi:10.1038/srep23224.
- [247] D. Chalasani, B.L. Lucht, Reactivity of Electrolytes for Lithium-Oxygen Batteries with Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *ECS Electrochem. Lett.* 1 (2012) A38–A42. doi:10.1149/2.010202eel.



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematischer Aufbau eines Akkumulators. a) Ladevorgang: $\text{Li}^+$ -Ionen diffundieren im Elektrolyt von der Kathode durch den Separator und interkalieren in die Anode, während sich die Elektronen über den elektrischen Leiter von der Kathode zu Anode bewegen. b) Entladevorgang: umgekehrt. Teile entnommen aus [20].	5
Abbildung 2:	Strukturen von Elektrodenmaterialien und die Dimension auf den $\text{Li}^+$ -Transport (grüne Punkte sind die Li-Ionen): a) Olivin-Struktur (1D), b) Schicht-Struktur (2D) und c) Spinell-Struktur (3D) [25].	7
Abbildung 3:	Galvanostatische Ladekurve von Graphit mit den Plateaus zwischen 0 – 0,25 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Aus [48].	9
Abbildung 4:	Die Reduktion von EC ab 1,2 V ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) an der Graphit-Oberfläche, welche zur Passivierungsschicht führt [46]. a)-g) Reaktionsablauf von EC mit Li-Ionen und elektrischer Ladung zu $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .	12
Abbildung 5:	Entwicklung der SEI Bildung in Ethylencarbonat. a) Graphit vor der ersten Aufladung. b) die gebildete SEI nach der ersten Aufladung. Grafik aus [12].	15
Abbildung 6:	Vereinfachte Darstellung der Flugbahnen von angeregten Elektronen aus (d) der Probe zum (c) in-lens Detektor und (a) ESB-Detektor für SE (grün) und BSE (blau) Elektronen. Die Elektronen mit geringer Energie (z. B. SE) können das auf dem Filtergitter (b) eingestellte Potenzial nicht passieren. Eigene Darstellung nach [126].	20
Abbildung 7:	Falschfarbentarte (z.B. von Fluor) als Darstellungsmethode einer Elementverteilung von einem Hyper-Mapping.	22
Abbildung 8:	Transfersystem für REM Proben.	23
Abbildung 9:	Monte-Carlo-Simulation für das Anregungsvolumen eines Elektronenstrahls mit $E_{EP} = 10 \text{ keV}$ . a) Elektronenbahnen der ersten 5000 Elektronen in einem Material aus Binder und Leitruß. Blaue Linien: Elektronen, die im Festkörper verbleiben. Rote Linien: BSE, die den Festkörper verlassen. Schwarzer Kreis: ungefähres Anregungsvolumen von ca. $3 \mu\text{m}$ Durchmesser. Grüner Kreis: ungefähres Volumen in dem die meiste detektierbare charakteristische Röntgenstrahlung entsteht. b) Fluor- und c) Kohlenstoff-Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung.	25
Abbildung 10:	Aubauschema eines modernen XPS Systems [144].	28
Abbildung 11:	Energetik des Photoemissionsprozesses für eine leitende Probe. LB: Leitungsband, K,L: K-, L-Schale, $E_F$ = Fermi-Niveau, $E_B^V$ : Bindungsenergie bezogen auf das Vakuum, $E_{kin}^V$ : kinetische Energie bezogen auf das Vakuum, $\phi_p$ : Austrittsarbeit der Probe, $\phi_{sp}$ : Austrittsarbeit des	

	Spektrometers, $E_B^F$ : Bindungsenergie bezogen auf das Fermi-Energieniveau, $E_F$ : Fermi-Energieniveau [145]. .....	29
Abbildung 12:	„Universelle Kurve“ für die inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern, als Funktion der Energie oberhalb der Fermienergie.[146,147]. .....	30
Abbildung 13:	Übersichtsspektrum von der Oberfläche einer zyklisierten Graphitelektrode mit der Beschriftung der Signale. ....	32
Abbildung 14:	Prozess einer Entfaltung von dem P 2p Photoelektronen-Signal mit einer Durchlassenergie von 50 eV. a) gemessenes Signal. b) entfaltetes Signal. c) mit Beschriftung. ....	34
Abbildung 15:	Intensität des Sputtereffekts bei rauen Proben. ....	37
Abbildung 16:	Schematische Darstellung des Aufbaus und Messprinzips von ToF-SIMS [13]. .....	39
Abbildung 17:	Schematische Darstellung des Sputterprozesses bei SIMS mit Informations-/Eindringtiefe der Sekundär-/Primär-Ionen. Aus [158] bearbeitet und angepasst. ....	40
Abbildung 18:	Natürliche Verteilung der Osmiumisotope. ....	43
Abbildung 19:	a) Schematische Darstellung der zentralen, transportierfähigen Kontrastierungsanlage. b) Geschlossene Position des Hahns (links) und offene Position (rechts). Skizzen teilweise entnommen aus [161]. ....	48
Abbildung 20:	Präparation der Li-Metall-Proben. a) zum Teil abgekratztes gewalztes Li-Metall. b) 12 mm im Durchmesser ausgestanzte Probe auf einer Cu-Folie in der Bedampfungskammer. Die Probe liegt auf zwei Metall-Netzen, die den Boden der Kammer bilden. Fixiert werden die Metall-Netze durch den PVC-Ring, der am Rand zu sehen ist. c) bedampfte Probe auf einem REM-Probenteller auf dem Probenträger des REM-Transfersystem-Halters. ....	49
Abbildung 21:	Transfermodul für den Transport von Proben unter Inertgas von K-Alpha zu K-Alpha <sup>+</sup> . a) Montage von zwei Proben. b) Deckel mit Sichtfenster. c) Druckverschluss. d) Position in K-Alpha <sup>+</sup> . ....	51
Abbildung 22:	ToF-SIMS-Transfermodul mit Kühlprobenhalter. a) Kühlprobenhalter mit Probe unter dem Messfühler (roter Pfeil) auf der luftdicht verschließbaren Transferbox. Der Probenhalter wird mit der Kontaktfläche (grüner Pfeil) an den Kühlfinger gefahren. b) Einführen des Probenhalters in das Transfermodul. c) geschlossenes Transfermodul. ....	53
Abbildung 23:	Temperaturverlauf der Cryo ToF-SIMS Messung für die Probe #50 <sub>2</sub> . Wichtige Ereignisse sind markiert und nummeriert. ....	54

Abbildung 24:	Bildercollage für die Präparation von Querschnittsproben mit einer ‚EM TIC3X‘ von Leica. Der rote Pfeil markiert das Sandwich aus Glas-Probe-Glas auf der Probenhalterung, die in die Ätz-Anlage eingebaut wird. Unten ist schematisch gezeigt, wie der polierte Querschnitt entsteht und nach der Bearbeitung aussieht. Das linke Bild der unteren Reihe wurde aus [164] entnommen.....	56
Abbildung 25:	In-lens REM-Bilder bei 10 kV von einer Graphitelektrode mit SEI. a) erstes Bild der SEI. b) zweites Bild der SEI an derselben Stelle. Beide Bilder wurden nachträglich im Bildkontrast bearbeitet, um überhaupt die SEI zu erkennen. Roter Pfeil: Im ersten Bild sind leichte Spuren/Rückstände der SEI zu sehen, die im zweiten Bild nicht mehr vorhanden sind. Oranger Peil: Dickere Formen der SEI sind auch noch im zweiten Bild vorhanden. Oben links in den Bildern sind Leitrußpartikel zu sehen.....	62
Abbildung 26:	Entwicklung des Photoelektronenpeaks von Os 4f. a) Unterschied für die ersten fünf Messungen. b) Unterschiede für zwischen erster bis fünfzigste Messung. ....	63
Abbildung 27:	Entfaltung des Os 4f PEPs der Intervallmessung von mit OsO <sub>4</sub> behandeltem Elektrolyt (LP30). a) Messung 1. b) Messung 10. c) Messung 20. d) Messung 50. e) Verlauf der Signalanteile über die Iterationsmessungen. ....	64
Abbildung 28:	XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, O 1s, P 2p und F 1s Photoelektronenpeaks (PEP) von der Oberfläche von kommerziellen Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mit zugehöriger mit zugehöriger Elementverteilung. ....	65
Abbildung 29:	a) Tiefenprofil (einatomig, 500 eV) von kommerziellem Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . b) Entwicklung der Photoelektronenpeaks C 1s, Li 1s und O 1s nach angegebener Sputter-Zeit. ....	66
Abbildung 30:	Entfaltung des Os 4f PEPs einer Langzeitsputterung (8 keV, 1000 Ar-Ionen) eines mit OsO <sub>4</sub> behandeltem HOPG. a) Messung bei $t = 0$ . b) Messung nach $t = 2 \text{ h}$ . c) Messung nach $t = 4 \text{ h}$ . d) Messung nach $t = 6 \text{ h}$ . e) Verlauf der Signalfläche nach der Sputterzeit.....	68
Abbildung 31:	Strukturformel der Polyisopren-Probe. Der Hauptbestandteil ist cis-1,4-Polyisopren.....	71
Abbildung 32:	Auf Si-Wafer aufgebrachte Polyisopren-Probe. a) reine Probe, b) nach der OsO <sub>4</sub> - Behandlung. ....	71
Abbildung 33:	XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f, P 2p und N 1s Photoelektronenpeaks von der reinen Polyisopren-Probe. Das O 1s Spektrum ist zur besseren Vergleichbarkeit auf das O 1s Spektrum der behandelten Probe normiert.....	73
Abbildung 34:	XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f, P 2p und N 1s Photoelektronenpeaks von der mit OsO <sub>4</sub> behandelten Polyisopren-Probe.	

	Das C 1s Spektrum ist zur besseren Vergleichbarkeit auf das C 1s Spektrum der unbehandelten Probe normiert. Unten rechts: Reaktionsmöglichkeiten von OsO <sub>4</sub> mit C=C zu Os (VI) oder Os (IV). ....	74
Abbildung 35:	REM-Aufnahmen der Probe #Li-2h mit OsO <sub>4</sub> bedampften Li-Metall-Probe. a) und b) Oberfläche. c) Querschnitt bei dem die Li-Folie unten war. ....	76
Abbildung 36:	In-lens REM Bilder bei 10 kV. Zeitabhängige Veränderung der Reaktionsschicht von der #Li-2h-insitu Probe bei <b>1 · 10 – 6 mbar</b> . Das Zeitfenster zwischen den abgebildeten Aufnahmen beträgt eine Stunde. ....	78
Abbildung 37:	REM in-lens (a + c) und ASB (b + d) Bilder von der Oberfläche der #Li-2h-Glovebox Probe bei 10 kV. a) ist ein Bereich abgebildet, in dem die Reaktionsschicht mit der Pinzette leicht von der Li-Folie abgelöst wurde. Im Hintergrund kann eine Struktur erkannt werden, die aus kleineren runden, aber auch eckigen Kristallen besteht. Eine Bildaufnahme mit dem ASB-Detektor in b) zeigt, dass es sich hierbei um eine Os-freie Zone handelt. c) in-lens und d) ASB Bild von der Rückseite der Reaktionsschicht. Im ASB Bild ist deutlich zu erkennen, dass die Oberseite einen stärkeren Kontrast aufweist als die Rückseite. ....	79
Abbildung 38:	REM in-lens Bilder von der #Li-5h-schwach-REM Probe. Zeitabhängige Veränderung der Reaktionsschicht im REM bei <b>1 · 10 – 6 mbar</b> . a) es existieren noch Bereiche, die kaum mit OsO <sub>4</sub> reagiert haben. b)-f) Bilderserie über dem gleichen Bereich mit Zeitabstand von 3 h. ....	80
Abbildung 39:	REM in-lens Bilder bei 10 kV. Vergleich eines Bereiches der #Li-5h-schwach Probe: a) direkt nach der Bedampfung. b) nach 15 h im Vakuum. Auf der linken Seite in den Bildern ist eine Partikelkette zu sehen, die nach den 15 h deutlich heller geworden ist. Man kann erkennen, dass die Oberfläche nach der Umwandlung etwas rauer geworden ist. ....	81
Abbildung 40:	REM in-lens Bilder der Oberfläche der #Li-18h Probe bei 10 kV: a) direkt nach der Behandlung. b – d) die Oberfläche nach einem Tag in einem hermetisch verschlossenen Gefäß in der Glovebox. Sie ist weiterhin sehr glatt und weist vereinzelt kleine Risse auf, in denen Kristalle zu sehen sind. In d) ist oben in einem Bereich Elektronenstrahlschädigung zu erkennen, die bei längerer Strahldauer auftritt. e + f) die Oberfläche nach drei Wochen Lagerung. Die Probenoberfläche ist nun deutlich rauer und hat deutliche Erhebungen. Diese Erhebungen sind vergleichbar mit Höhenlinien auf einer Landkarte. ....	83
Abbildung 41:	Querschnittanalysen der #Li-18h Probe. a) In-lens Bild, b) ASB Bild mit dem Verlauf der Osmium-Konzentration, die aus der EDX Messung erhalten ist. c) EDX Falschfarbenmapping für die Osmium-Konzentration in Relation zu der obigen Farbskala. ....	84
Abbildung 42:	Entfaltungsvariationen für den Li 1s/Os 4f Photoelektronenpeak bei Level 30 (600 s). a) ein Li-Signal: entspricht ca. 50 At.% Li und 3,6 At.% Os. b)	

	zwei Li-Signale: 70 At.% Li und 1,9 At.% Os. c) drei Osmium Signale, wobei das Os (IV) nur 0,1 At.% widerspiegelt. d) drei Osmium Signale und ein Li-Signal. ....	86
Abbildung 43:	Osmium Konzentration des Sputtertiefenprofils der #Li-5h-XPS Probe. Die Reduktion des Osmiums wird durch die Röntgenstrahlung verursacht.....	88
Abbildung 44:	Verbindungen zwischen $\text{OsO}_x$ und Lithium Atomen. ....	89
Abbildung 45:	XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f und F 1s Photoelektronenpeaks von der #Li-5h-schwach-XPS Probe. Links: Spektren des hellen Bereichs. Rechts: Spektren des dunklen Bereichs. Die Intensität wurde jeweils auf den maximalen Wert der anderen Probe angepasst.....	90
Abbildung 46:	Veränderung der #Li-18h Probe unter Ar-Cluster-Sputtern. Sputter-Zeiten: Level 0-59: 20 s, Level 60-184: 240 s, Level 185-194: 10 min. Referenziert wurden die Signale auf das O 1s Signal bei 528,5 eV, da ab Level 5 kein Kohlenstoff-Signal mehr vorhanden ist.....	92
Abbildung 47:	Entwicklung des Li 1s und Os 4f Spektrums im Laufe der Sputter-Zeit. Die Intensität aller Diagramme wurde auf das Maximum aus Level 100 normiert.....	93
Abbildung 48:	Vereinfachte Darstellung einer möglichen Reaktionskette von $\text{OsO}_4$ mit Li-Metall. Blaue Pfeile stehen für eine Lithiumdiffusion aus der Li-Folie. Rote Pfeile markieren bevorzugte Angriffspunkte für weitere $\text{OsO}_4$ -Moleküle. ....	96
Abbildung 49:	links: XPS-Spektren von einem Si-wafer, der zuvor in der Glovebox mit DMC gereinigt wurde. rechts: Si-wafer, der 24 h dem $\text{OsO}_4$ -Dampf ausgesetzt war. Von Fluor und Phosphor sind nur Spuren vorhanden. Die Konzentration ändert sich auch nach der Behandlung kaum. ....	98
Abbildung 50:	a) Si 2p PEP von einer Si-Waferoberfläche, die zuvor in der Glovebox mit DMC gereinigt wurde und b) von einer Si-Waferoberfläche nach 24 h $\text{OsO}_4$ Behandlung. Dies zeigt eindeutig, dass die Behandlung mit $\text{OsO}_4$ keine Oxidation der Si-Oberfläche verursacht.....	99
Abbildung 51:	XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f, Li 1s, P 2p und F 1s Photoelektronenpeaks des reinen Leitsalzes $\text{LiPF}_6$ . Links: reines Salz. Rechts: nach einer achtzehnstündigen Behandlung mit $\text{OsO}_4$ . Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Phosphor und Fluor Spektren auf einander angepasst.....	103
Abbildung 52:	Mit $\text{OsO}_4$ behandeltes EC auf einem HOPG. a) vor der XPS Messung. b) nach der XPS Messung.....	104
Abbildung 53:	XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Os 4f und O 1s Photoelektronenpeaks von EC. Links: eine dicke Schicht auf einem Si-Wafer. Rechts eine dicke Schicht auf einem HOPG, welche noch 24 h dem $\text{OsO}_4$ -Dampf ausgesetzt	

	war. Die fehlenden Spektren von P 2p, F 1s, N 1s und Si 2p sind im Anhang auf S. 199 zu finden. ....	106
Abbildung 54:	XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f, Li 1s, P 2p und F 1s Photoelektronenpeaks des Elektrolyten LP30 von Merck®. Links: reines Elektrolyt. Rechts: nach einer achtzehnstündigen Behandlung mit OsO <sub>4</sub> . Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Intensitäten der P- und F-Spektren auf einander angepasst.....	108
Abbildung 55:	XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f, P 2p F 1s und Si 2p PEPs des Si-Wafers, welcher mit der LP30-Probe zeitgleich in der Bedampfungskammer war. Der Si-Wafer ist sehr bedeckt, da nur noch ein sehr schwaches SiO <sub>2</sub> Signal detektiert wird.....	111
Abbildung 56:	XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s PEPs von LiF-Salz. Links: reines Salz. Rechts: LiF-Salz mit OsO <sub>4</sub> behandelt. ....	114
Abbildung 57:	REM in-lens Bilder (10 kV) von Querschnitten der Graphitelektroden nachdem diese kalandriert wurden. a) und d) CG, b) und e) FG und c) und f) AC. ....	115
Abbildung 58:	Theoretische Darstellung eines teilweise geladenen Graphitpartikels. a) vor der Behandlung mit OsO <sub>4</sub> . b) nach der Behandlung mit OsO <sub>4</sub> : es bildet sich an den Kantenflächen (engl. edge-sites) ein Li-Os-O Reaktionsprodukt. Die Basalflächen bleiben hingegen frei. ....	117
Abbildung 59:	REM Analyse der gleichen Probenstelle bei 10 kV mit a) in-lens Detektor, b) ESB Detektor (Filter: 1500 V), c) ASB Detektor und d)-f) EDX Analyse mit den Verteilungen: d) Kohlenstoff, e) Sauerstoff und f) Osmium.....	118
Abbildung 60:	REM Bilder (10 kV) der CG Elektrode bei unterschiedlicher SOC. a) in.-lens Bild der Referenzprobe (UC, engl. „uncycled“) b) – d) in-lens Aufnahmen mit SOC 0 %, 5 % und 10 %. e)-h) sind die dazugehörigen ESB (Filter: 1500 eV) Aufnahmen der oberen Bilder.....	119
Abbildung 61:	REM ESB Aufnahmen (10 kV, ESB Filter: 1500 V) der CG, FG und AC Elektroden (50 µm dick) mit (a, c, e) einem SOC von 5 % und (b, d, f) einem SOC von 10 %. Anmerkung: Die Bildhelligkeit in Abbildung a) wurde um 30 % erhöht, um einen vergleichbaren Bildkontrast erreichen zu können.....	120
Abbildung 62:	REM Aufnahmen (10 kV) eines Querschnitts mit einem SOC von 10 %. a) in-lens Aufnahme. b) ESB Aufnahme (Filter: 1500 V) c) ASB Aufnahme. Unten ist die Kupfer-Stromableiterfolie zu erkennen. d)-f) EDX Analyse aus dem markierten Bereich in a. ....	121
Abbildung 63:	Ausschnitt der Querschnitte. a) ASB Bild von feinem Graphit. b) ausgewertetes Bild von a. c) ASB Bild von amorphen Kohlenstoff. d) ausgewertetes Bild von c. EASA ist in Rot dargestellt. Die Bilder der kompletten Querschnitte sind im Anhang (S.204 - 206) zu finden. ....	122

Abbildung 64:	Erster vollständiger Ladezyklus einer elektrochemischen Zelle. a) Potential über die Zeit. b) Potenzial über Li-Ionen-Ladung im Graphit. Nach dem ersten Zyklus ist deutlich der Ladungsverlust zu erkennen. ....	125
Abbildung 65:	Mögliche Entfaltungsvariationen des Li 1s PEPs für die unbehandelte SEI. In diesem Fall für #2 <sub>20</sub> . Das Residuum unterhalb der Grafen ist um den Faktor 2 vergrößert dargestellt. a) mit nur einem Lithium Signal. b) mit zwei Lithium Signalen. ....	126
Abbildung 66:	Mögliche Entfaltungsvariationen des O 1s Signals für die reine SEI ab 20 Zyklen mit C/2. Im Speziellen ist hier das O 1s Signal von #50 <sub>2</sub> gezeigt. Das Residuum unterhalb der Grafen ist um den Faktor 10 vergrößert dargestellt. a) mit vier Signalen und dem Entfaltungsbereich von 527 - 536,5 eV. b) mit fünf Signalen und dem Entfaltungsbereich von 527 - 538,5 eV. ....	127
Abbildung 67:	Mögliche Entfaltungsvariationen des Os 4f Signals bei der behandelten SEI. Hier ist der Signalbereich von #50 <sub>2</sub> gezeigt. Das Residuum unterhalb der Graphen ist um den Faktor 2 vergrößert dargestellt. Der Entfaltungsbereich ist für beide Variationen von 51 – 60,5 eV. a) mit zwei Dubletts. b) mit drei Dubletts. ....	128
Abbildung 68:	XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, O 1s, Os 4f, P 2p und F 1s PEPs von der SEI der Probe #2 <sub>20</sub> . Links: unbehandelte SEI. Rechts: mit OsO <sub>4</sub> kontrastierte SEI. Das C1s Spektrum wird vom Os 4d Dublett überlagert. ....	130
Abbildung 69:	XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, O 1s, Os 4f, P 2p und F 1s Photoelektronen-peaks der Probe #50 <sub>2</sub> . Links: unbehandelte SEI. Rechts: mit OsO <sub>4</sub> behandelte SEI. ....	134
Abbildung 70:	Mittelwerte der ermittelten Bindungsenergien für die Photoelektronenpeaks der Proben #2 <sub>20</sub> , #20 <sub>2</sub> , #50 <sub>2</sub> und #100 <sub>2</sub> mit der ermittelten Standardabweichung aus insgesamt 12 Messpunkten. In Blau: die reine SEI. In Rot: die mit OsO <sub>4</sub> behandelte SEI. Die Zuordnung der Peaks ist unterhalb des jeweiligen Diagramms. ....	137
Abbildung 71:	Vergleich der mit OsO <sub>4</sub> exponierten Probe #50 <sub>2</sub> bei einem Transfer unter Argon und der Lagerung über eine Woche in einem abgeschlossenen Gefäß mit Umgebungsluft. Die Messungen wurden nicht normiert. ....	138
Abbildung 72:	Zentrales Element der elektrochemischen Zelle einer HOPG Zyklierung. Der Elektrolyt umgibt den HOPG komplett. ....	140
Abbildung 73:	XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s PEPs von der SEI auf der Basalfläche eines HOPGs ohne OsO <sub>4</sub> Exposition. Links: Oberfläche. Rechts: Nach 50 s Ar <sup>+</sup> -Sputtern (8 kV, Clustergröße: 1000). ....	142

Abbildung 74:	Sputtertiefenprofil (8 kV, Clustergröße: 1000) von der Basalfläche des HOPGs. Dargestellt sind die Verteilungen der Photoelektronenpeaks im C 1s, Os 4f, Li 1s, O 1s, F 1s und P 2p.....	143
Abbildung 75:	XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s PEPs von der SEI auf der Kantenfläche eines HOPGs ohne OsO <sub>4</sub> . Links: Oberfläche des ersten Messpunktes. Rechts: Oberfläche des zweiten Messpunktes, der anschließend gesputtert wurde (8 kV, Clustergröße: 1000). .....	145
Abbildung 76:	Sputtertiefenprofil (8 kV, Clustergröße: 1000) von der Kantenfläche des HOPGs. Dargestellt sind die Verteilungen der Photoelektronenpeaks im C 1s, Os 4f, Li 1s, O 1s, F 1s und P 2p. ....	147
Abbildung 77:	Sputtertiefenprofil (8 kV, Clustergröße: 1000) von der Basalebene des mit OsO <sub>4</sub> behandelten HOPGs. Dargestellt sind die Verteilungen der Photoelektronenpeaks im C 1s, Os 4f, Li 1s, O 1s, F 1s und P 2p. ....	149
Abbildung 78:	Sputtertiefenprofil (8 kV, Clustergröße: 1000) von der Kantenfläche (EASA) des mit OsO <sub>4</sub> behandelten HOPGs. Dargestellt sind die Verteilungen der Photoelektronenpeaks im C 1s, Os 4f, Li 1s, O 1s, F 1s und P 2p. ....	152
Abbildung 79:	REM-Aufnahmen von der Oberfläche eines Graphitpartikels der #2 <sub>20</sub> Elektrode. a) Bild 1 mit einer Aufnahmedauer von 10,3 s. Roter Kreis: leichte schwammartige Strukturen. Orangener Kreis: bereits kleine Poren. b)-d) Bild 2 bis 4 mit ebenfalls 10,3 s Aufnahmedauer. Grün umrahmtes Bild: Vergrößerung des grünen Bildbereichs in d mit Skalenbalken von 50 nm. ....	154
Abbildung 80:	REM-Aufnahmen von der Oberfläche eines Graphitpartikels der #2 <sub>20</sub> Elektrode. a) deutlich schnellere Rastergeschwindigkeit von (410 ms/Bild). b) Rastergeschwindigkeit von 10,3 s/Bild, mit teilvergrößertem Bereich (Grün umrahmt. Weißer Skalenbalken: 50 nm). c) Größerer Bereich des Partikels. Der rote Pfeil markiert die rechte obere Ecke des Bereichs in a+b .....	155
Abbildung 81:	REM Bilder von Graphitpartikeln auf der mit OsO <sub>4</sub> behandelten Elektrode #2 <sub>20</sub> . Die Bilder sind alle mit einem Probenstrom von 168 pA aufgenommen. a) + b) In-lens + ESB Bild bei 10 kV. c) + d) In-lens und ESB Bild bei 3 kV. e) + f) In-lens und ESB Bild mit gleicher Vergrößerung, wie die Bilder der unbehandelten Probe. ....	157
Abbildung 82:	In-lens Bilder von Graphitpartikeln mit einer SEI nach #20 <sub>2</sub> . a) Erstes Bild (10,3 s/Bild) der SEI. b) Zweites Bild von der gleichen Stelle. ....	158
Abbildung 83:	a) In-lens und b) ESB Bild von einer Kante eines Graphitpartikels der OsO <sub>4</sub> behandelten Elektrode #20 <sub>2</sub> . Die rote Markierung zeigt auf neu beobachtete Strukturen. ....	158



Abbildung 84:	SEI in-lens Bilder der unbehandelten Probe #50 <sub>2</sub> . a) erstes Bild eines stark porösen Bereichs. b) Zweites Bild des Bereichs in a. c) Erstes Bild eines anderen Bereichs d) Bildnummer 15 des Bereichs in c. ....	159
Abbildung 85:	#50 <sub>2</sub> mit OsO <sub>4</sub> behandelt. a) und b) bei 10 kV. c) + d) Nahaufnahme eines bei 10 kV hellerscheinenden Partikels. e) + f) Übersichtsaufnahme mit 1,5 kV. ....	160
Abbildung 86:	#50 <sub>2</sub> mit OsO <sub>4</sub> behandelt. a) und b) ist der gleiche Bereich wie in Abbildung 85 a. c) und d) Höhere Vergrößerung von dem rot markierten Bereich aus a. ....	162
Abbildung 87:	REM Bilder der SEI auf Graphitpartikeln der #100 <sub>2</sub> Probe. a) LiF Kristalle heben sich bei 3 kV ab. b) Poröse Struktur bei 1 kV. ....	163
Abbildung 88:	#100 <sub>2</sub> mit OsO <sub>4</sub> behandelt. a) und b) Bereich mit vielen fadenartigen Strukturen. Der rote Pfeil weist auf Strahlenschäden hin, die beim Einstellen der Bildschärfe im Reduzierten Fenstermodus entstanden sind. c) und d) Fandenfreie Graphitoberfläche. ....	164
Abbildung 89:	ToF-SIMS Spektren für charakteristische Sekundärionen-Massen der SEI. Blau: Messung bei T = -100 °C gekühlt. Rot: Messung bei ebenfalls -100 °C, nachdem 60 min auf +50 °C geheizt wurde. ....	167
Abbildung 90:	ToF-SIMS Spektrenbereiche für charakteristische Sekundärionen-Massen der mit OsO <sub>4</sub> kontrastierten SEI bis 145 m/z. Türkis: auf -100 °C gekühlt. Grün: Messung bei -100 °C nachdem 60 min auf +50 °C geheizt wurde. ....	168
Abbildung 91:	ToF-SIMS Spektrenbereiche ab 216 m/z für die mit OsO <sub>4</sub> behandelte Probe. Türkis: auf -100 °C gekühlt. Grün: auf +50 °C geheizt. ....	169
Abbildung 92:	Laterale chemische Fragmentverteilung von <b>PF<sub>6</sub></b> – normalisiert auf die Gesamtintensität (500 µm x 500 µm). a) unbehandelte SEI. b) OsO <sub>4</sub> exponierte SEI. Die Detektion von PF <sub>6</sub> Fragmenten ist bei der Exponierten Probe deutlich geringer. ....	170
Abbildung 93:	ToF-SIMS Sputtertiefenprofil ( <b>Cs</b> + 500 eV) von der SEI #50 <sub>2</sub> -cryo Probe. a) gesamtes Tiefenprofil. b) erste 50 Level. c) Signale der ersten 50 Level mit geringer Intensität. ....	171
Abbildung 94:	ToF-SIMS Tiefenprofil ( <b>Cs</b> +, 500 eV) von der SEI #50-cryo Probe, die mit OSO <sub>4</sub> behandelt wurde. a) gesamtes Tiefenprofil. b) erste 50 Level. c) Signale der ersten 50 Levels mit geringer Intensität. ....	172
Abbildung 95:	Vergleich der ToF-SIMS Spektren von der reinen SEI (rot) und mit OsO <sub>4</sub> exponierten SEI (grün). ....	173
Abbildung 96:	Vergleich der ToF-SIMS Spektren von der reinen SEI (Ocker) und mit OsO <sub>4</sub> behandelten SEI (Türkise) nach dem Sputtern. ....	175

Abbildung 97:	REM Aufnahmen von den Querschnitten. a) in-lens Bild HDR-Probe. b) in-lens Bild LDR-Probe. Ausrichtung der Bilder: oben = Elektrodenoberfläche, unten = Schnittstelle zum Stromabnehmer. c) resultierende Falschfarben-Karten für die F-Konzentrationen: HDR und d) LDR. Der Farbcode reicht von 0 At.% (weiß) bis 45 At.% F (rot). Die Skala zwischen c) und d) zeigt die Position der Teilbereiche an. ....	178
Abbildung 98:	Fluorkonzentration in den Teilbereichen. ....	179
Abbildung 99:	REM ESB Aufnahmen der Referenzprobe: HOPG mit PVDF bei unterschiedlichen ESB Filterspannungen. ....	181
Abbildung 100:	Hochauflösender Bereich der HDR Probe. a) in-linsen Aufnahme mit der EDX Karte. b) ESB Aufnahme bei $E_{PE} = 1,5 \text{ keV}$ und 820 V auf dem ESB Filter. c) Analysiertes ESB Bild mit Graphitpartikeln in Schwarz, Ruß in Rot und Poren in Weiß. ....	182
Abbildung 101:	REM ESB Aufnahmen ( $E_{PE}$ : 1,5 keV, Filter: 1500 V) der mit Silikonkautschuk gefüllten Graphitelektrode a) Bereich in der Nähe der Oberfläche. b) höhere Vergrößerung der roten Fläche in a. c) Region im unteren Drittel. d) höhere Vergrößerung aus c. ....	184
Abbildung 102:	REM Aufnahmen der HDR Probe. a) in-lens Bild, b) ESB Bild, c) manuell analysierte Verteilung. Die Gesamtelektroden Dicke dieses Abschnitts beträgt ca. 334 $\mu\text{m}$ . ....	186
Abbildung 103:	REM Aufnahmen der LDR Probe. a) in-linsen Bild, b) ESB Bild, c) manuell analysierte Verteilung. Die Gesamtelektroden Dicke dieses Abschnitts beträgt 390 $\mu\text{m}$ . ....	187
Abbildung 104:	REM Aufnahmen mit Auswertungen der (oben) HDR und (unten) LDR Proben. ....	188
Abbildung 105:	Vergleich der HDR und LDR Probe und ihre Rußverteilung in Poren. a) der nicht infiltrierten Proben. b) der infiltrierten Proben, die mit MATLAB® berechnet sind. ....	189
Abbildung 106:	Montageablauf einer elektrochemischen Zelle in einer 3-Elektroden-Konfiguration mit dem Bausatz von Swagelok®. Markiert sind (von oben nach unten): die Graphitelektrode, Lithiumelektrode und die Lithiumreferenzelektrode. Es werden insgesamt zwei Separatoren verwendet. Pro Separator werden 0,2 ml Elektrolyt LP30 hinzugegeben. ....	195
Abbildung 107:	Die ersten beiden vollen Ladezyklen einer Graphitanode im direkten Vergleich. a) Potential vs. Zeit. b) Potential vs. Ladung. Der Ladungsverlust im zweiten Zyklus ist deutlich geringer. ....	196
Abbildung 108:	Ladungsverlust der Graphitelektrode#100 <sub>2</sub> nach der Formierung. a) die ersten 50 Zyklen. Hier ist noch ein deutlicher Ladungsverlust für die ersten	

30 Zyklen zu erkennen. b) die weiteren 50 Ladezyklen zeigen kaum noch einen Ladungsverlust.....	196
Abbildung 109: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f, Cl 2p und Os 4p Photoelektronenpeaks von kommerziellem OsCl <sub>3</sub> (Sigma-Aldrich®). Um die Bindungsenergie nicht zu verfälschen, wurde die Oberfläche nicht mit Ar-Ionen gesäubert. Bindungsenergien der N-Verbindungen aus [182,246].....	197
Abbildung 110: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, O 1s, Os 4f, Cl 2p und Os 4p Photoelektronenpeaks von der Probe #Li-5 h. Durch XPS-Messungen kann nach einigen Stunden im Vakuum kein Os an der Oberfläche detektiert werden. Bindungsenergien: LiF, Li <sub>2</sub> O, LiOH, Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [188,189,247]; POF[212]......	198
Abbildung 111: Die in Abbildung 53 fehlenden XPS-Spektren von EC. Links: EC auf einem Si-wafer. Rechts: EC auf einem HOPG, welcher 24 h dem OSO <sub>4</sub> -Dampf ausgesetzt war. Das quantifizierte Ergebnis ist in den Tabellen auf S. 105. ....	199
Abbildung 112: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s Photoelektronen-peaks der SEI auf der Kantenfläche (EASA) eines HOPGs ohne OsO <sub>4</sub> . Links: Oberfläche vor dem Sputtern. Rechts: Nach 150 s Ar <sup>+</sup> -Sputtern (8 kV, Clustergröße: 1000). Das Osmium ist durch eine Querkontamination auf die Probe gelangt.....	200
Abbildung 113: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s Photoelektronen-peaks der mit OsO <sub>4</sub> Kontrastierten SEI auf der Basalfläche eines HOPGs. Links: Oberfläche vor dem Sputtern. Rechts: Nach 50 s Ar <sup>+</sup> -Sputtern (8 kV, Clustergröße: 1000)......	201
Abbildung 114: XPS-Spektren im Bereich der C 1s, Li 1s, Os 4f, O 1s, P 2p und F 1s Photoelektronen-peaks der mit OsO <sub>4</sub> Kontrastierten SEI auf der Kantenfläche eines HOPGs. Links: Oberfläche vor dem Sputtern. Rechts: Nach 50 s Ar <sup>+</sup> -Sputtern (8 kV, Clustergröße: 1000). ....	202
Abbildung 115: SE Bild bei 10 kV von der Probe #Li-2h, nachdem diese 2 Tage in der REM Analysekammer (< <b>10 – 6 mbar</b> ) gelagert wurde. Die zuvor ebene Fläche zeigt deutliche Verwerfungen auf der ganzen Probe. ....	203
Abbildung 116: Nahaufnahme zum Vergleich der Detektoraufnahmen der EASA. a) in-lens. b) ESB. c) ASB. Für eine Auswertung der EASA ist die Aufnahme mit dem ASB Detektor die bessere Wahl, da hier die Poren nicht mitabgebildet werden.....	203
Abbildung 117: Querschnittsfläche der Elektrode aus grobem Graphit. a) in-lens. b) ASB. c) analysiertes Bild. EASA ist in Rot dargestellt. ....	204
Abbildung 118: Querschnittsfläche der Elektrode aus feinem Graphit. a) in-lens. b) ASB. c) analysiertes Bild. EASA ist in Rot dargestellt. Die Höhe der Querschnittsfläche wurde für die Auswertung reduziert, da die Elektrode vom Stromsammelner delaminiert ist.....	205

Abbildung 119: Querschnittsfläche der Elektrode aus amorphem Kohlenstoff. a) in-lens. b) ASB. c) analysiertes Bild. EASA ist in Rot dargestellt. ....	206
Abbildung 120: REM in-lens Aufnahme der LDR Probe. Der markierte Bereich ist die Fläche, von der eine EDX Analyse angefertigt wurde.....	207
Abbildung 121: EDX Falschfarben-Karte von der LDR Probe. Links ist eine Skala abgebildet, die die Höhe der Teilflächen darstellt. Als Beispiel ist die erste Teilfläche eingezeichnet.....	207
Abbildung 122: REM in-lens Aufnahme der HDR Probe. Der markierte Bereich ist die Fläche, von der eine EDX Analyse angefertigt wurde.....	208
Abbildung 123: EDX Falschfarben-Karte von der HDR Probe. Links ist eine Skala abgebildet, die die Höhe der Teilflächen darstellt. Als Beispiel ist die erste Teilfläche eingezeichnet.....	208
Abbildung 124: Vergleich der Auswertungstechniken für das erste Bild der infiltrierten HDR Probe. Jeder horizontale Teilbereich entspricht einer Höhe von 200 px des Bildes. ....	209
Abbildung 125: Vergleich der Auswertungstechniken für den gesamten HDR Querschnitt. ....	209

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Relation zwischen Quantenzahlen, XPS Notation, XPS Signal-Intensität und EDX Notation [149].	33
Tabelle 2:	Größenverteilung des Aktivmaterials. Grober Graphit (CG, engl. „coarse Graphite“), feiner Graphit (FG) und amorpher Kohlenstoff (AC, engl. „amorphous carbon“).	44
Tabelle 3:	Beschreibung der Trocknungsbedingungen und Dicke der getrockneten Elektrodenfilme.	45
Tabelle 4:	Probenbezeichnungen für die Li-Proben mit unterschiedlicher Behandlungsdauer und Intensität.	58
Tabelle 5:	Proben für die SEI Untersuchungen.	60
Tabelle 6:	Os-Oxidationsstufen auf der Oberfläche der Kantenfläche des HOPGs.	67
Tabelle 7:	Bindungsenergien aus der Literatur für unterschiedliche Osmium-Oxidationsstufen.	70
Tabelle 8:	XPS-Ergebnisse für die Polyisopren Probe vor und nach der Behandlung mit OsO <sub>4</sub> .	72
Tabelle 9:	Elementverteilung der Li-Metall-Probe durch EDX-Analyse.	77
Tabelle 10:	Bindungsenergien in eV ( $\pm 0,2$ ) für die Osmium-Oxidationsstufen 0, +3,+4 und +6.	87
Tabelle 11:	Elementverteilung des hellen Bereichs auf der Li-Probe, die 5 h in der Kammer ohne Verbindung zur OsO <sub>4</sub> -Quelle verweilte.	89
Tabelle 12:	Elementverteilung des Si-wafers, der in der Glovebox mit DMC gereinigt wurde.	97
Tabelle 13:	XPS Ergebnis des reinen und OsO <sub>4</sub> exponierten Li-Leitsalzes LiPF <sub>6</sub> .	101
Tabelle 14:	XPS-Ergebnis des Si-Wafer mit EC-Resten und des mit OsO <sub>4</sub> behandelten EC auf einem HOPG.	105
Tabelle 15:	XPS-Ergebnis der reinen und mit OsO <sub>4</sub> behandelten LP30 Probe.	107
Tabelle 16:	XPS-Ergebnis eines Si-Wafers, welcher mit der EC Probe gleichzeitig in der Bedampfungskammer lag.	110
Tabelle 17:	XPS-Ergebnis von LiF-Salz.	113
Tabelle 18:	Eigenschaften der vakuumgetrockneten Elektroden vor und nach dem Kalandrieren.	116

## Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 19:	Ergebnis der EASA Analyse von Querschnittsproben.....	123
Tabelle 20:	Gegenüberstellung der berechneten Porositäten.....	123
Tabelle 21:	Osmium Bindungsenergien aus den Referenzmessungen. ....	125
Tabelle 22:	XPS-Ergebnisse für die SEI der Probe #2 <sub>20</sub> vor und nach der Kontrastierung mit OsO <sub>4</sub> .....	129
Tabelle 23:	XPS-Ergebnisse für die SEI der Probe #5O <sub>2</sub> vor und nach der OsO <sub>4</sub> Exposition. ....	133
Tabelle 24:	XPS-Ergebnisse für die SEI der OsO <sub>4</sub> exponierten Probe #5O <sub>2</sub> vor und nach der Lagerung an Raumluft. ....	139
Tabelle 25:	XPS-Ergebnistabelle für die Basal-Fläche nach 10 Zyklen C/20 ohne OsO <sub>4</sub> Exposition. Oberfläche und nach 50 s Ar <sup>+</sup> Sputtern .....	141
Tabelle 26:	Ergebnistabelle der XPS-Messungen für die Punkte von der Kantenfläche. Punkt 2 wurde mit der Clustergröße von 1000 Ar-Ionen bei 8 kV gesputtert. ....	144
Tabelle 27:	Ergebnistabelle der XPS-Messungen des HOPGs auf der Basalfläche. Oberfläche und nach 50 s Sputtern (8 kV, Clustergröße: 1000).....	148
Tabelle 28:	Ergebnistabelle der XPS-Messungen des HOPGs auf der Kantenfläche. Oberfläche und nach 50 s Sputtern (8 kV, Clustergröße: 1000).....	151
Tabelle 29:	Zusammenstellung der Massen von einfach negativ geladenen Sekundärionen der ToF-SIMS Spektren von SEI Oberflächen. ....	166

## Publikationen

### Artikel in Fachzeitschriften

- *Lukas Pfaffmann, Claudia Birkenmaier, Marcus Müller, Werner Bauer, Tim Mitsch, Julian Feinauer, Yvonne Krämer, Frieder Scheiba, Andreas Hintennach, Thomas Schleid, Volker Schmidt, Helmut Ehrenberg*: Investigation of the electrochemically active surface area and lithium diffusion in graphite anodes by a novel OsO<sub>4</sub> staining method. *Journal of Power Sources*, 307, (2016), 762-771, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.085
- *Lukas Pfaffmann, Stefan Jaiser, Marcus Müller, Philip Scharfer, Wilhelm Schabel, Werner Bauer, Frieder Scheiba, Helmut Ehrenberg*: New Method for Binder and Carbon Black Detection at Nanometer Scale in Carbon Electrodes for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 363, (2017), 460-469, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.102
- *Christoph Krämmer, Johannes Sachs, Mario Lang, Lukas Pfaffmann, Chao Gao, Dagmar Gerthsen, Heinz Kalt, Michael Powalla and Michael Hetterich*: Fabrication of polycrystalline Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> layers with strongly preferential grain orientation via selenization of Sn/Cu/ZnSe(001)/GaAs(001) structures. *Applied Physics Letters*, 104, 071913 (2014), DOI: 10.1063/1.4866436
- *Christoph Krämmer, Johannes Sachs, Lukas Pfaffmann, Timo Musiol, Mario Lang, Chao Gao, Dagmar Gerthsen, Heinz Kalt, Michael Powalla, Michael Hetterich*: Epitaxial Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> layers by annealing of Sn/Cu/ZnSe(001) precursors on GaAs(001). *Thin Solid Films*, Volume 582, (2015), 158–161, DOI: 10.1016/j.tsf.2014.09.038
- *Geethu Balachandran, Natalia Bramnik, Aiswarya Bhaskar, Murat Yavuz, Lukas Pfaffmann, Stefan Mangold, Ditty Dixon and Helmut Ehrenberg*: Elucidation of the electrochemical reaction mechanism in MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Co) conversion type negative electrode systems by in situ X-ray absorption spectroscopy. *ChemElectroChem*, Volume 2, Issue 10, (2015), 1510–1518 DOI: 10.1002/celec.201500197
- *Krystyna Bachtin, Maximilian Kaus, Lukas Pfaffmann, Sylvio Indris, Michael Knapp, Christina Roth, Helmut Ehrenberg*: Comparison of electrospun and conventional LiFePO<sub>4</sub>/C compositecathodes for Li-ion batteries. *Materials Science and Engineering B*, 213, (2016), 98-104, DOI: 10.1016/j.mseb.2016.04.006
- *Ilham Bezza, Maximilian Kaus, Lars Riekehr, Lukas Pfaffmann, Stephen Doyle, Sylvio Indris, Helmut Ehrenberg, Abderrahim Solhyf and Ismael Saadoun*: Electrochemical lithiation/delithiation of SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> observed by in situ XRD and ex situ <sup>7</sup>Li/<sup>31</sup>P NMR, and <sup>119</sup>Sn Mössbauer spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, (2016), 10375-10388 DOI: 10.1039/c6cp01424k
- *Andy Fiedler, Andrew P. Vogt, Lukas Pfaffmann, Vanessa Trouillet, Jörg T. Breukelgen, Ralf Köppe, Christopher Barner-Kowollik, Helmut Ehrenberg and Frieder Scheiba*: Lithium–air battery cathode modification via an unconventional thermal method employing borax. *RSC ADVANCES*, (2016), 6 (70), 66307-66310, DOI: 10.1039/c6ra05685g

- *Ditty Dixon, Deepu J. Babu, Joachim Langner, Michael Bruns, Lukas Pfaffmann, Aiswarya Bhaskar, Jörg J. Schneider, Frieder Scheiba, Helmut Ehrenberg*: Effect of oxygen plasma treatment on the electrochemical performance of the rayon and polyacrylonitrile based carbon felt for the vanadium redox flow battery application. *Journal of Power Sources*, 332, (2016), 240-248, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.070
- *Marcus Müller, Lukas Pfaffmann, Stefan Jaiser, Michael Baunach, Vanessa Trouillet, Frieder Scheiba, Philip Scharfer, Wilhelm Schabel, Werner Bauer*: Investigation of Binder Distribution in Graphite Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 340, (2017), 1-5, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.051
- *Simon Hettler, Emi Kano, Manuel Dries, Dagmar Gerthsen, Lukas Pfaffmann, Michael Bruns, Marco Beleggia, Marek Malac*: Charging of carbon thin films in scanning and phase-plate transmission electron microscopy. DOI: 10.1016/j.ultramic.2017.09.009
- *Christoph Dräger, Florian Sigel, Sylvio Indris, Daria Mikhailova, Lukas Pfaffmann, Michael Knapp, Helmut Ehrenberg*: Synthesis and Characterization of  $\text{LiCoMnO}_4$  Spinel as 5 V Intercalation Material. *Journal of Power Sources*, accepted 14-Okt-2017.

### Konferenzbeiträge

- *Lukas Pfaffmann, Anne Kast, Erich Müller, Dimitri Litvinov, Dagmar Gerthsen*: Effect of Na-doping on the microstructure in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin-film solar cells. Microscopy Conference Regensburg, August 2013, (Präsentation).
- *Lukas Pfaffmann, Marcus Müller, Werner Bauer, Stefan Jaiser, Michael Baunach, Philip Scharfer, Frieder Scheiba, Helmut Ehrenberg*: Distribution of binder and carbon black in graphite electrodes for lithium ion batteries. Kraftwerk Batterie 2016, Münster, 26.04 – 27.04.2016, (Präsentation)
- *Lukas Pfaffmann, Frieder Scheiba, Martin Zier, Helmut Ehrenberg, Dagmar Gerthsen*: Investigations of the solid electrolyte interphase layer stained with osmium tetroxide. Heraeus-Seminar: 'Analytical Tools for Fuel Cells and Batteries', 23. – 26. März 2014 (Poster)
- *Lukas Pfaffmann, Frieder Scheiba, Helmut Ehrenberg*: New approach to evaluate and visualize the EASA of carbon electrodes using  $\text{OsO}_4$ , Energy Science Technology, International Conference & Exhibition Karlsruhe, 20. – 22. May 2015, (Poster)
- *Lukas Pfaffmann, Vanessa Trouillet, Frieder Scheiba, Helmut Ehrenberg*: X-ray photoelectron spectroscopy of osmium tetroxide stained solid electrolyte interphase on graphite electrodes. 16th European conference on applications of surface and interface analysis, Granada, 28.09. – 01.10.2015, (Poster)
- *Lukas Pfaffmann, Vanessa Trouillet, Frieder Scheiba, Helmut Ehrenberg*: Analysis of the solid electrolyte interphase on graphite electrodes by osmium tetroxide staining. 1. Wissenschaftlicher SCI-Arbeitskreises "Methodische Diagnostik" Jülich, 12./13.10.2015, (Poster)



- *Lukas Pfaffmann, Marcus Müller, Werner Bauer, Frieder Scheiba, Stefan Jaiser, Michael Baunach, Philip Scharfer, Helmut Ehrenberg*: Analysis of the binder and carbon black distribution in graphite electrodes for LIBs using EDX spectroscopy and ESB detection. The 16th European Microscopy Congress, Lyon, 28.08. – 02.09.2016, (Poster)
- *Johannes Sachs, Christoph Krämmer, Mario Lang, Lukas Pfaffmann, Dagmar Gerthsen, Chao Gao, Michael Powalla, Heinz Kalt and Michael Hetterich*: Polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  layers on GaAs(001) with a preferential grain orientation. DPG spring meeting, Dresden, 2014
- *Christoph Krämmer, Johannes Sachs, Lukas Pfaffmann, Timo Musiol, Mario Lang, Chao Gao, Dagmar Gerthsen, Heinz Kalt, Michael Powalla, and Michael Hetterich*: Epitaxial  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  layers by annealing of Sn/Cu/ZnSe(001) precursors on GaAs(001). European Materials Research Society, Lille, 2014
- *Christoph Krämmer, Mario Lang, Johannes Sachs, Lukas Pfaffmann, Chao Gao, Dagmar Gerthsen, Heinz Kalt, Michael Powalla, Michael Hetterich*: Raman investigation of epitaxial  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  layers from annealed Sn/Cu/ZnSe(001) precursors on GaAs(001). Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40<sup>th</sup>, DOI: 10.1109/PVSC.2014.6924942
- *Geethu Balachandran, Natalia Bramnik, Aiswarya Bhaskar, Ditty Dixon, Murat Yavuz, Lukas Pfaffmann, Helmut Ehrenberg*: Electrochemical reaction mechanism in  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Fe, Co, Ni & Cu) conversion type negative electrode systems. LiBD 2015 "Lithium Battery Discussions", Arcachon, 21-26 Juni 2015

### Danksagung

Zweifelsohne hätte ich diese Arbeit nicht allein durchführen und anfertigen können. Deshalb möchte ich mich abschließend bei allen Unterstützern bedanken.

An erster Stelle gilt mein Dank Prof. Helmut Ehrenberg für die Bereitstellung des Themas und der Rahmenbedingungen zur Durchführung der Dissertation an seinem Institut für Angewandte Materialien – Energiespeichersysteme. Vielen Dank auch für die Ermöglichung der Teilnahme an zahlreichen Konferenzen. Sehr herzlich möchte ich mich bei Prof. Dagmar Gerthsen für die Übernahme des Korreferats bedanken, die mir damit die Möglichkeit eröffnet hat, meine Promotion im Fachbereich der Physik absolvieren zu können, als auch die Einladung zu den jährlichen Vorträgen, die wesentlich dazu beigetragen haben, dass der Kontakt zu dem Kollegium ihres Instituts Laboratorium für Elektronenmikroskopie niemals abbrach und ein regelmäßiger Austausch stattfand.

Meinem Gruppenleiter und direktem Ansprechpartner Dr. Frieder Scheiba danke ich herzlich für seine fachliche Kompetenz im Bereich Batteriematerialien, für neue experimentelle Denkanstöße, das entgegengebrachte Vertrauen, Optimierung von wissenschaftlichen Artikeln sowie regelmäßige Diskussionen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank geht an die Kollegen der Oberflächenanalytik: Dr. Michael Bruns und Vanessa Trouillet für die umfassende Einarbeitung in die Oberflächenanalytik mit XPS, kritischen Diskussionen zu Experimenten und Ergebnissen sowie Korrekturvorschläge zu meiner schriftlichen Arbeit, aber auch dafür, dass sie auch in Nöten für mich da waren. Udo Geckle für einen regen Austausch in Angelegenheiten der REM Nutzung und dass das REM stets funktionsfähig war. Sven Steinmüller für die gemeinsame Durchführung der ToF-SIMS Messungen. Raheleh Azmi für einen regen wissenschaftlichen Austausch und eine schöne gemeinsame Bürozeit, auch wenn diese relativ kurz war.

Der Arbeitsgruppe „Binderverteilung“ (Dr. Werner Bauer (IAM-WPT), Dr. Marcus Müller (IAM-WPT), Doktorand Stefan Jaiser (TFT-TVT), Dr. Frieder Scheiba) für die neuen Fragestellungen und Anregungen zum Ausarbeiten neuer Messmethoden für die Binder- und Leitrußverteilung. Dr. Markus Müller vom IAM-WPT danke ich für die Elektrodenherstellung und die Einweisung in die Probenpräparation mittels Ionenstrahlfräsen.

Danke an die kompetenten Chemiker Dominique Mook, Andy Fiedler und Christoph Dräger, die mir bei Chemiefragen weiterhalfen, sowie Andy für Raman-Testmessungen und Christoph für XRD-Testmessungen.

Einen herzlichen Dank möchte ich dem technischen Personal aussprechen: Richard Schneider für die IT, Bettina Hunzinger für Chemikalienbestellungen und Chemielaboreinweisung und Almut Kriese für bürokratische Anliegen.

Abschließend möchte ich mich bei Sonja bedanken, auf deren Unterstützung ich stets bauen konnte, die mich antrieb, wenn ich mutlos war, die mir über den plötzlichen Tod meines Papas hinweghalf und die während der Zeit sicherlich einige Male zurückstecken musste. Otmar und Elke für die tatkräftige Unterstützung in vielerlei Hinsicht und stets ein offenes Ohr für mich hatten. Meiner Mama und meinem Bruder Felix danke ich für jegliche Unterstützung und motivierende Worte.