

Charakterisierung und Modellansatz der Elektrolyt-Graphit-Grenzfläche in Lithium-Ionen-Zellen zur Lebensdauervorhersage

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M. Sc. Franziska Allgayer

1. Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

2. Referentin: Prof. Dr. Daria Mikhailova

Tag der mündlichen Prüfung: 24.10.2025

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 13 Absatz 2 Ziffer 3 der Promotionsordnung des Karlsruher Instituts für Technologie für die KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften:

1. Bei der eingereichten Dissertation handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

(Franziska Allgayer)

Danksagung

Die Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ehrenberg am Institut für Angewandte Materialien und Energiespeichersysteme in Kooperation mit der Mercedes-Benz AG angefertigt. An dieser Stelle möchte ich einigen Personen danken:

- Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis schreiben zu dürfen.
- Dr. Fabian Jeschull für die Betreuung, fachliche Unterstützung und Verbesserung der Arbeit.
- meinen ehemaligen Teamkollegen Dr. Markus Hofmann und Dr. Mathias Storch für die Betreuung, Unterstützung und für den fachlichen Austausch.
- meinem ehemaligen Teamleiter Dr. Marcus Frey für die Unterstützung im Unternehmen.
- Vanessa Trouillet und Dr. Christian Njel, die mich tatkräftig bei den XPS-Messungen und Auswertungen unterstützt haben.
- meinem ehemaligen Teamkollegen Kai Schofer für den ständigen Ideenaustausch und Unterstützung.
- ehemaligen Kollegen der Mercedes-Benz AG, die mich bei der Durchführung und Umsetzung der elektrischen Messungen unterstützt und mir geholfen haben.
- meinen Studenten, die mich bei den Probenvorbereitungen unterstützt haben und eigenständig Messungen durchführten.
- meinen Eltern und Cedric für ihre Geduld und Unterstützung zu jedem Zeitpunkt.

Kurzfassung

Die Energiewende ist ein zentrales Thema um Nachhaltigkeit und Klimaziele zu erreichen. In den nächsten Jahren wird Elektromobilität zunehmen, sodass zuverlässige und sichere Energiespeicher benötigt werden. In elektrischen Fahrzeugen bedarf es Batteriezellen, die Reichweite, Langlebigkeit und Sicherheit vereinen.

Die Lebensdauer einer Zelle wird maßgeblich durch die Alterung der Zellkomponenten geprägt. Der Fokus dieser Arbeit liegt dabei auf der Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und dem Graphit (*Solid Electrolyte Interphase*) über die Zellalterung. Zur Untersuchung der SEI wurden großformatige Zellen, die im Fahrzeug verbaut werden, unter verschiedenen Testbedingungen gealtert. Die Zellen wurden unter moderaten Testbedingungen wie eine Temperatur von 30 °C mit einem minimalen und maximalen Ladezustand zwischen 30% und 90% gealtert. Mit zunehmender Alterung sinkt die Zellkapazität bis die Leistung einbricht. Des Weiteren wurden Zellen unter herausfordernden Bedingungen wie eine Temperatur von 40 °C und mit einem hohen Stromdelta betrieben.

Zur Untersuchung der SEI wurden *post-mortem* Analysen an den gealterten Zellen durchgeführt. Zur Präparation wurden die Zellen geöffnet und Elektrodenmaterial entnommen. Mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopiemessungen (XPS) wurde die Grenzfläche zum Elektrolyten charakterisiert. Die Komponentenzusammensetzung ändert sich über die Zellalterung. Zunächst werden anorganische Spezies wie Lithiumfluorid (LiF) gebildet, organische Komponenten wie Carboxylat treten im weiteren Alterungsvorgang auf bis metallisches Lithium abgeschieden wird. Die Konzentration an Lithium steigt deutlich an und verändert die SEI Komponentenzusammensetzung. Durch das Abtragen der Oberfläche (*Sputter*) kann die Schichtzusammensetzung und die Dicke der SEI charakterisiert bzw. abgeschätzt werden. Die Abtragszeit nimmt abhängig von den Testbedingungen und Einsatzdauer zu. Die Länge der Einsatzdauer lässt die SEI wachsen und lässt einen linearen Wachstumstrend feststellen. Bei herausfordernden Bedingungen tritt eine Schichtzusammensetzung ein, die aus einer hohen Lithiumkonzentration besteht. Das Abscheiden von Lithium wird bei einem frühen Alterungszustand im Vergleich zu den Messungen unter moderaten Testbedingungen beobachtet. Anhand elektronenmikroskopischer Messungen konnte der lineare SEI Wachstumstrend bestätigt werden, aber die absoluten Wachstumsraten unterscheiden sich deutlich. Es muss berücksichtigt werden, dass beide Methoden zum Abschätzen der Schichtdicke und zum Vergleichen der Proben untereinander verwendet werden. Auch zeigen die Schichtdicken einen klaren Trend abhängig von den Testbedingungen.

Über den Wachstumstrend besteht die Möglichkeit in einem SEI Wachstumsmodell von Kolzenberg *et al.*¹ relevante Größen wie die SEI Überspannung oder das Elektrodenpotential experimentell über die Alterung zu bestimmen. So wäre es möglich Schädigungen frühzeitig zu erkennen bevor irreversible Schädigungsmechanismen einsetzen. Dies würde die Lebensdauervorhersage langfristig verbessern.

Abstract

The energy transition is a main issue in achieving sustainability and climate targets. Electric mobility will increase in the coming years, creating a need for reliable and safe energy storage. Electric vehicles require battery cells that combine range, durability and safety.

The lifetime of a cell is mainly influenced by the ageing of the cell components. The focus of this work is on the interphase between the electrolyte and the graphite electrode (Solid Electrolyte Interphase) over the ageing. Automotive cells were aged under various test conditions to investigate the SEI. The cells were cycled in moderate conditions at a temperature of 30 °C with a minimal and maximal state of charge between 30% and 90%. The cell capacity decreases over ageing until the failure of the cell performance. Furthermore, the cells were aged in harsh conditions at a temperature of 40 °C and a large power delta.

The *post-mortem* analysis was performed on the aged cells to investigate the SEI. For preparation the cells were opened and the electrode material was removed. The interphase was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy. The component composition changes over the ageing state. Firstly, the inorganic species as lithium fluoride (LiF) is formed, afterwards organic components as carboxylate form until lithium plating begins. Therefore, the SEI component composition changes and lithium concentration increases significantly. By removing the surface (sputter), the layer composition and the thickness of the SEI, which changes with ageing, can be characterized and estimated.

Furthermore, the sputter time increases depending on the test conditions and operating time. As well as the duration of the operating time allows the SEI layer to grow and a linear growth is observed. Under challenging conditions, the layer composition consists of a high concentration of lithium. The lithium plating occurs at an earlier stage than the measurements taken under moderate conditions. Electron microscope measurements confirmed the linear growth trend of the SEI, but the absolute growth rates differ significantly. Both methods are used to estimate the thickness and compare the samples with each other. The layer thickness shows a clear trend depending on the test conditions.

The growth trend in a SEI growth model of von Kolzenberg *et al.*¹ enables the relevant variables, such as the SEI overvoltage or the electrode potential, to be determined experimentally over the course of ageing. This would make it possible to detect degradation at an early stage and prevent irreversible degradation mechanisms. The lifetime prediction would be improved in the long term.

Beiträge zur Dissertation

Mercedes- Benz AG: Finanzierung der Arbeit und der benötigten Messungen.

Naturwissenschaftliches und Medizinisches Institut in Reutlingen: Planung und Umsetzung der Messungen am Rasterelektronenmikroskop, mit dem fokussierten Ionenstrahl, mit dem Elektronenenergieverlustspektroskop und mit dem energiedispersive Röntgenspektroskop.

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung in Ulm: Durchführung und Umsetzung der elektrischen Messungen für die Zellalterungstests.

Institut für Angewandte Materialien- Energiespeichersysteme am KIT: Nutzung des Röntgenphotoelektronenspektroskops und anfängliche Konzeptionierung.

Abkürzungsverzeichnis

A	Aktive Elektrodenoberfläche
at. %	Atomare Konzentration
ADF	<i>annular dark field</i> : Abbildung des Dunkelfelds
BdT	Beginn des Tests
bzw.	Beziehungsweise
C	C-Rate: Kapazitätsrate
C_{sol}	Elektrolytkonzentration
CTS	Zelltestsystem: <i>cell test system</i>
D_{sol}	Diffusionskonstante
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DVA	Differentiale Spannungsanalyse
E	Potential
e^-	Elektron
EC	Ethylencarbonat
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
EdT	Ende des Tests
<i>et al.</i>	<i>et alii/ aliae</i> (deutsch: und andere)
EV_{ratio}	Anzahl an hybriden Zyklen
EV_Var	Variationsprofile
Exp.	Experimentalzelle
FIB	Fokussierter Ionenstrahl
Flp	Flammpunkt
$E = h\nu$	Energie der Röntgenstrahlung
η_{SEI}	Überspannung an der SEI
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ϑ_{smp}	Flammenpunkt
L_{SEI}	Dicke der SEI
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
LiNMC	Li-Nickel-Mangan-Cobalt
LCO	Lithium Cobalt Oxid
max	Maximum
MdT	Mitte des Tests
MB_EV	Leistungsprofil von Mercedes-Benz
μ_A	Elektrochemisches Potential der Anode
μ_K	Elektrochemisches Potential der Kathode
P_{ch}	Ladeleistung
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RPT	Reference Parameter Test
s	Index
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i>
Sdp	Siedepunkt
Smp	Schmelzpunkt
SoC	<i>State of Charge</i> : Ladungszustand
t	Zeit
T	Temperatur

ρ_{ohm}

TEM

U_{ocv}

ϕ

V_{oc}

vs.

x

φ

Ohmscher Widerstand

Transmissionselektronenmikroskopie

Relaxationsspannung

Austrittsenergie

Leerlaufspannung

Versus

Stufe

Austrittsenergie

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzfassung	II
Abstract	III
Beiträge zur Dissertation	IV
Abkürzungsverzeichnis	V
Inhaltsverzeichnis	VII
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	2
2.1. Lithium-Ionen-Zellen/ -Batterien (LIB)	2
2.2. Elektrodenmaterial	3
2.2.1. schichtartiger Aufbau des Kathodenmaterials	4
2.2.2. Graphit als negatives Elektrodenmaterial	5
2.3. Elektrolyt	5
2.3.1. Leitsalz	6
2.3.2. Lösemittel	6
2.3.3. Solid Electrolyte Interphase (SEI)	7
2.4. Alterung der SEI und Schädigungsmechanismen	9
2.5. SEI Modell und Lebensdauervorhersage	10
3. Methodik	11
3.1. Oberflächenanalytik	11
3.1.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	11
3.1.2. Die mittlere freie Weglänge	12
3.1.3. Chemische Umgebung und Dublettaufspaltung	14
3.1.4. Abtragen der Elektrodengrenzfläche (SEI) und Tiefenprofile	15
3.1.5. Spektrometer	16
3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	17
3.2.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)	18
3.2.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS)	19
3.3. Elektrochemie	19
4. Motivation	22
5. Experimentelle Methoden	23
5.1. Alterungstest	24
5.2. Zellöffnung	27
6. Ergebnisse der elektrochemischen und analytischen Messungen	32
6.1. Alterungstests	32

6.2. optische Betrachtung	34
6.3. XPS-Detailspektren	35
6.4. Elementverteilung	38
6.5. XPS- Tiefenprofile	44
6.6. Elektronenmikroskopie	50
6.7. SEI Alterung in der Experimentalzelle im Vergleich zu großformatigen Zellen.....	55
7. Auswertung und Diskussion	60
7.1. Einordnen der Ergebnisse hinsichtlich der Zellkomponenten und -verhalten.....	65
8. Zusammenfassung und Ausblick	68
Anhang	70
Wissenschaftliche Arbeit.....	79
Literaturverzeichnis.....	80

1. Einleitung

In den nächsten Jahren wird die Elektromobilität weiter zunehmen und die Zahl an elektrisch betriebenen Fahrzeugen erheblich steigen. Um dies zu ermöglichen und eine nachhaltige Nutzung zu gewährleisten, bedarf es langlebiger und zuverlässiger Batteriesysteme in großer Stückzahl. Daher sollte auch die Ladeinfrastruktur auf erneuerbare Energien wie Wind- und Sonnenkraft zurückgreifen können. Laut der Bundesnetzagentur wurden 2024 59,0% der Gesamterzeugung aus erneuerbaren Energien gewonnen. Dies entspricht eine Zunahme von 3% zum Vorjahr. Bis 2030 soll die Gesamtleistung der solaren Strahlungsenergie auf 215.000 MW und der Windenergie auf 115.000 MW steigen. Zum Vergleich liegt aktuell die Gesamtleistung der Solarenergie bei ca. 107.000 MW und der Windenergie bei 65.000 MW. In den nächsten fünf Jahren soll sich die Gesamtleistung der erneuerbaren Energien verdoppeln.²

Der erzeugte Strom kann über Stromtrassen und Netztransformatoren zu öffentlichen Ladesäulen oder zum Hausanschluss geleitet werden. Dies ermöglicht einen einfachen Zugang zum Laden des elektrischen Fahrzeuges. Hierfür werden Lithium-Ionen-Zellen als Energiespeicher in den Fahrzeugen eingesetzt. Trotz ihrer Vorteile wie hohe Energiedichte und langer Lebensdauer, wird ein Alterungsverhalten beobachtet. Es wird durch eine abnehmende Leistungsfähigkeit und sinkende Zuverlässigkeit erkennbar. Diese Arbeit untersucht die komplexen Prozesse der Alterung und der Schädigungsmechanismen in der Zelle, um einen langfristigen Einsatz in den Fahrzeugen zu gewährleisten. Dafür werden Langzeitstudien an Zellen bei unterschiedlichen Testbedingungen durchgeführt.^{3,4} Die detaillierte elektrische und chemischen Analysen der gealterten Zellen optimieren die Lebensdauervorhersage und geben Erkenntnisse über die Ausfallmodi bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Hier können Beispiele wie das Abscheiden von metallischem Lithium als Folge von einer hohen Stromstärke oder Gasbildung aufgrund der Elektrolytzersetzung bei hoher Betriebstemperatur genannt werden. Dies bringt die Zelle an ihre Stabilitätsgrenze und führt meistens zum Leistungseinbruch.⁵⁻⁷ Die Zellen in elektrischen Fahrzeugen altern durch harsche Bedingungen, aber auch durch eine lange Einsatzdauer. In dieser Arbeit werden zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens der Zelle elektrochemische sowie analytische Methoden eingesetzt. Das Zellverhalten bezüglich der Alterung kann durch Kapazitäts- und Widerstandsverläufe festgestellt werden. Weitere Analysemethoden wie Röntgenphotoelektronenspektroskopie oder Elektronen-Energieverlustspektroskopie ermöglichen die Untersuchung insbesondere des Aktivmaterials und der Grenzschicht zum Elektrolyten. Während der Alterung verändern sich die Zellkomponenten z.B. die Graphit-Elektrolytgrenzschicht. Mit Hilfe der Resultate aus den Untersuchungen können Lebensdauervorhersagen und Sicherheitsaspekte optimiert werden, sodass ein Beitrag zu Weiterentwicklung der Elektromobilität geleistet und deren Effizienz erhöht wird.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Lithium-Ionen-Zellen/ -Batterien (LIB)

Lithium-Ionen Zellen gehören zu den Alkalimetall-Batterien, die beim Entladevorgang die chemische Energie in elektrische Energie umwandeln, während beim Laden der umgekehrte Prozess abläuft. Daher zählen die Lithium-Ionen-Zellen zu der Klasse der wiederaufladbaren Zellen (Sekundärzellen bzw. Akkumulatoren). Aufgrund der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden laufen die elektrochemischen Reaktionen ab. Die beiden Elektroden werden räumlich durch einen Separator getrennt. Dieser dient als elektrisch isolierende Schicht und ist nur für die gelösten Ionen aus dem Elektrolyten permeabel. Während die Elektronen von Anode zur Kathode über den äußeren Stromkreislauf beim Entladen wandern, bewegen sich die positiven Lithium-Ionen im Flüssigelektrolyten und halten das Ladungsgleichgewicht aufrecht (**Abbildung 1**). Typischerweise werden Elektrolyte eingesetzt, die aus organischen Carbonat-basierten Lösemitteln bestehen, in denen ein Leitsalz gelöst ist. Sobald die beiden Elektroden mit einem Elektronenleiter verbunden sind, laufen die Redoxreaktionen ab. Beim Entladevorgang wandern die Elektronen von der negativen zur positiven Elektrode, dadurch kann der Verbraucher den erzeugten Strom nutzen. ⁴

Häufig wird Graphit als Anoden- und Übergangsmetalloxide wie Lithium-Nickel-Cobalt-Mangan-Oxid ($\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$) als Kathodenmaterialien in den Lithium-Ionen-Batterien verwendet. ⁸ Diese Beschreibung wird aus der Sicht der geladenen Zelle verwendet und weicht von der elektrochemischen Definition ab. Insbesondere die gravimetrische Energiedichte von 180 Wh/kg bis 220 Wh/kg spielt eine wichtige Rolle für die vielseitige alltägliche Nutzung. ⁹

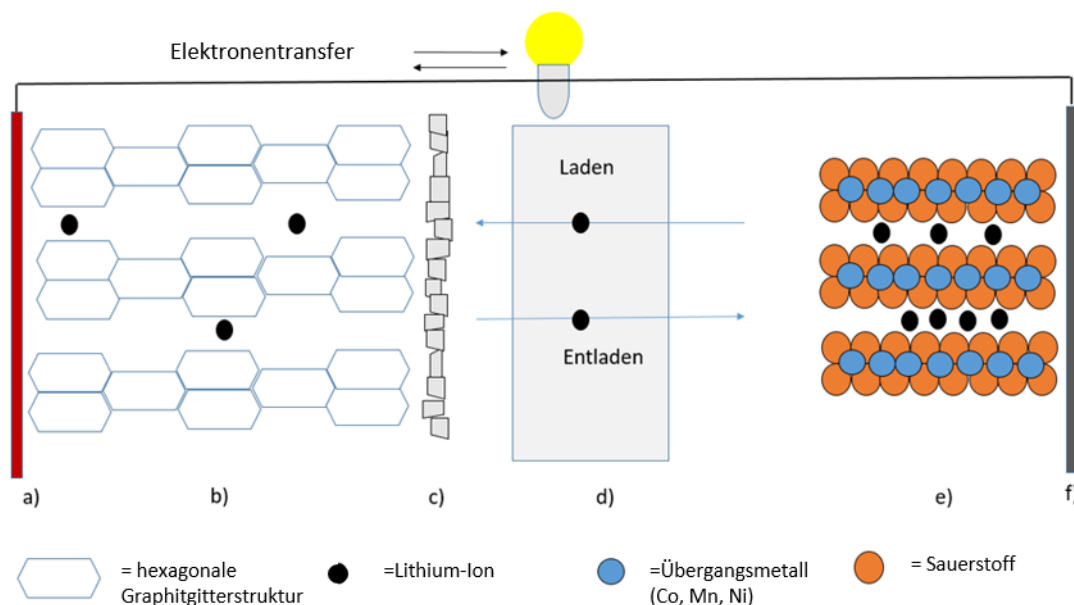


Abbildung 1: Schematischer und exemplarischer Aufbau einer Li-Ionen-Zelle: a) Kupfer als Stromabnehmer. b) Graphit als aktives Material c) Grenzschicht, die der *Solid Electrolyte Interphase* (SEI) entspricht. d) poröser Separator, der mit dem flüssigen Elektrolyten getränkt ist. e) Oxidschichtstrukturen als aktives Material. f) Aluminium als Stromabnehmer. Die Lampe stellt den Stromverbrauch dar. ⁴

Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle. In **Tabelle 1** wird bei der Anodenreaktion von einer Graphitelektrode ausgegangen. Die Kathodenreaktion wird an einer Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid Elektrode beschrieben.

Tabelle 1: Anoden- und Kathodenreaktion in einer Batterie.

Anodenreaktion ¹⁰	$C_6 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_x C_6$
Kathodenreaktion ¹¹	$x Li^+ + x e^- + LiNi_aMn_bCo_{1-a-b}O_2$ $\rightleftharpoons Li_{1-x}Ni_aMn_bCo_{1-a-b}O_2$
Gesamtreaktion	$C_6 + LiNi_aMn_bCo_{1-a-b}O_2$ $\rightleftharpoons Li_x C_6 + Li_{1-x}Ni_aMn_bCo_{1-a-b}O_2$

Die Lithium-Ionen gehen beim Entladen von der Graphitstruktur der Anode in einem Oxidationsprozess in den Elektrolyten über. Nun wandern die Ionen im elektrischen Feld von der Anode zur Kathode, um durch die Reduktion des Übergangsmetalls in die Wirtsstruktur eingelagert zu werden. Dieser Vorgang kehrt sich beim Laden um. Das Verschieben der Ionen zwischen den Einlagerungsverbindungen wird als *rocking-chair* (das Schaukelstuhlprinzip) bezeichnet.¹²

2.2. Elektrodenmaterial

Zu den bekanntesten und relevantesten Kathodenmaterialien zählen Schichtoxide wie Lithium-Cobalt-Oxid (LCO) oder Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxide (LiNMC). In **Tabelle 2** werden drei Verbindungen und ihre technischen Daten angeführt. Die drei genannten Elektrodenmaterialien werden kommerziell in der Anwendung der LIB eingesetzt, da sie sich durch hohe Oxidationspotentiale, hohe spezifische Kapazitäten bzw. Energiedichten auszeichnen. In aktuellen Ansätzen werden Verbindungen mit einem Cobaltgehalt kleiner 25% und/ oder Mangangehalt kleiner 25% verwendet. Preiswertere Metalle sollen zum einem die Kosten senken, zum anderen die Kapazität erhöhen. Die Kapazität steigt auf 190 mAh/g bei einem zunehmenden Nickelgehalt.¹³

Tabelle 2: Technische Daten der verschiedenen Verbindungsklassen.

Elektrode	Verbindungs-kategorie	Potential vs. Li ⁺ /Li (V)	Spezifische Kapazität (mAh/g)
LiCoO ₂ (LCO) ¹⁴	Schichtoxid	3,9	140
LiNi _{0,33} Co _{0,33} Mn _{0,33} O ₂ Li-NMC (1:1:1) ¹⁴	Oxide mit schichtartigem Aufbau	3,8	160-170
LiNi _{0,6} Co _{0,2} Mn _{0,2} O ₂ ¹⁵ Li-NMC (6:2:2)	Oxide mit schichtartigem Aufbau	3,7	170

2.2.1. schichtartiger Aufbau des Kathodenmaterials

Die kommerziell erfolgreichen Kathodenmaterialien mit einem schichtartigen Aufbau werden als „NMCs“ bezeichnet und beziehen sich auf die Verbindung $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33})\text{O}_2$. Die Kristallstruktur leitet sich aus dem $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Typ ab (Raumgruppe $R\bar{3}m$, $Z=3$).¹⁵ Das Kollabieren der Schichten wird durch die Li-Ionen verhindert, da abstoßende Kräfte zwischen den angrenzenden Oxidschichten wirken. Im lithiierten Zustand tragen die Metalle eine Ladung von Ni^{2+} , Mn^{4+} und Co^{3+} . Aufgrund der Strukturstabilität kann nicht das gesamte Lithium aus der Struktur ausgelagert werden. Die theoretische Kapazität von NMC beträgt 274 mAh/g, aber es wird nur 66% des in der Struktur vorhandenen Lithiums genutzt, das zu einer gravimetrischen Kapazität von bis zu 160 mAh/g führt. Die Spannungskurve wird in einem Bereich von $0 \leq x \leq 1/3$ vom Redoxpaar $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$, im Bereich $1/3 \leq x \leq 2/3$ von $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ und $2/3 \leq x \leq 1$ von $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ bestimmt. Cobalt trägt zur elektrischen Leitfähigkeit bei und verbessert die elektrochemischen Eigenschaften. Aufgrund der hohen positiven Ladung bei einem Oxidationszustand von +IV wirkt es sich auf die Ladungsträger aus, stabilisiert die Struktur und führt zu einer Zyklenstabilität.¹³

Es erfolgt eine alternierende Stapelfolge (A-B-A), aus Schichten kantenverknüpfter TMO_6 -Oktaeder und Schichten aus Li-Ionen. Die Autoren De Biasi *et al.* beschreiben eine Ni-, Co-, und Mn-Ionen Verteilung über die horizontale Schicht. Die Li-Ionen besetzen die Plätze zwischen den Schichten der Übergangsmetalle (**Abbildung 2**). Bei einem geringen Li-Überschuss werden möglicherweise ca. 2% der Plätze in der Übergangsmetallschicht von Li-Ionen besetzt.^{15,16}

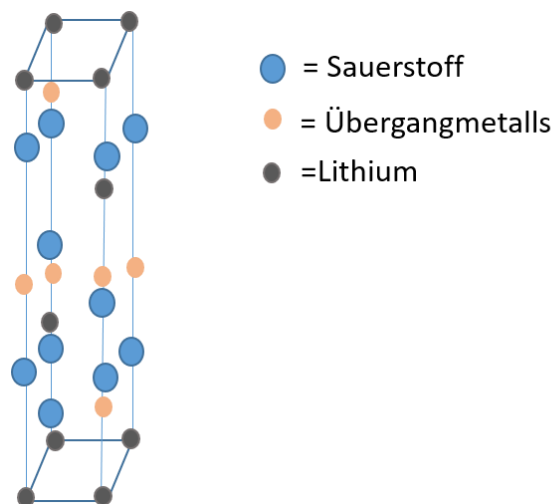


Abbildung 2: schematische Einheitszelle der Schichtstruktur $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$.¹⁷

2.2.2. Graphit als negatives Elektrodenmaterial

Graphit dient als Aktivmaterial und wird am häufigsten als Anodenmaterial verwendet. Die besonders hohen theoretischen Kapazitäten von 372 mAh/g bestätigen Graphit als ein gutes Elektrodenmaterial. Konversionsverbindungen treten als Übergangsmetallverbindungen wie M_xN_y ($M=Fe, Co, Cu, Mn, Ni$ und $N=O, P, S$ und N) oder als legierungsbildende Materialien (Li_xM_y , $M=Si$) insbesondere in der LIB-Entwicklung auf.^{18,19} In den LIBs kann eine stöchiometrische Zusammensetzung von LiC_6 erreicht werden. Es gibt die Stufen MC_{24} und MC_{36} mit der Schichtfolge C,C,M bzw. C,C,C,M.¹⁰ In **Abbildung 3** werden die Interkalationsstufen der Li-Ionen bei einem Potential von 0 V bis 0,22 V vs. Li/Li^+ gezeigt. Die Anzahl an Graphen zwischen zwei Einlagerungsschichten wird durch den Index s beschrieben. Die Li-Ionen besetzen in der Wirtsstruktur sukzessive günstige van-der-Waals-Lücken und werden eingelagert. Daraus leitet sich das *Staging*-Modell ab, das die Stufen der Interkalation wiedergibt. Die Plateaus treten in **Abbildung 3** während des Reduktionsschritts auf und indizieren einen zwei Phasenbereich. In diesem Bereich können zwei Phasen koexistieren.^{20,21}

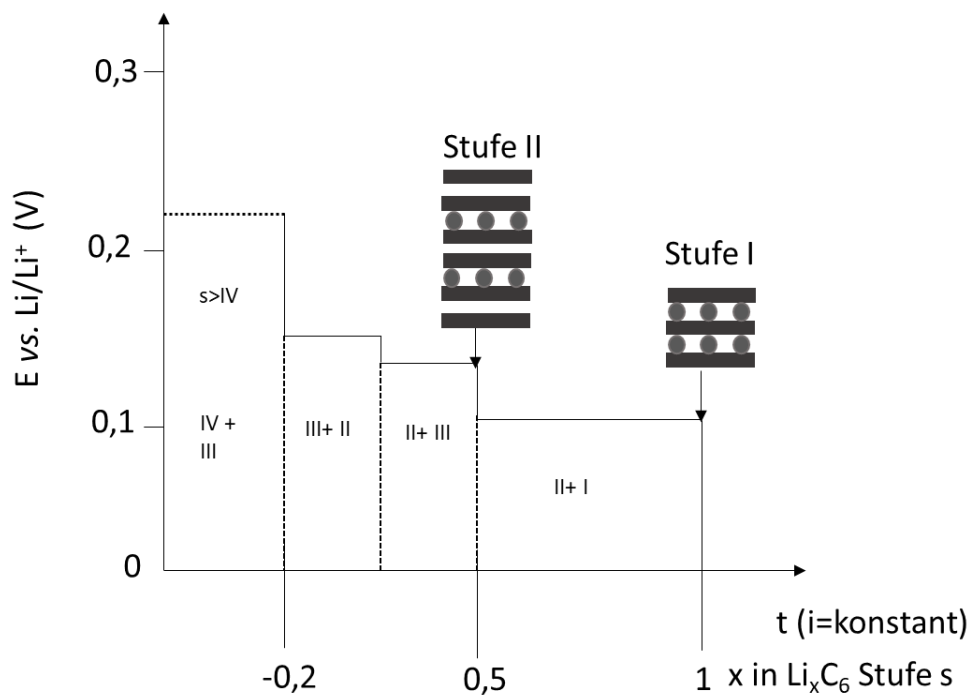


Abbildung 3: Vereinfachtes Schema des *Staging*-Modells. Diese Stufen bilden sich während der Lithiierung des Graphits aus. Adaptiert und modifiziert von Dahn *et al.* und Daniel *et al.*^{20,22}

2.3. Elektrolyt

Für einen stabilen Betrieb und lange Lebensdauer spielt der Elektrolyt eine wichtige Rolle. In den LIBs werden nicht-wässrige Flüssigelektrolyte, also Lösungen aus Lösemitteln, die bei Raumtemperatur

flüssig sind sowie ein Leitsalz eingesetzt. In dieser Arbeit wurde nur mit nicht-wässrigem Elektrolyt gearbeitet.

2.3.1. Leitsalz

Der Transport der Lithium-Ionen erfolgt durch den Elektrolyten. Daher muss ein geeignetes Lithium-Salz die folgenden Eigenschaften erfüllen:

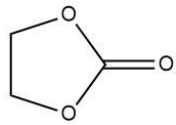
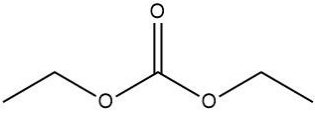
- Hohe elektrochemische Stabilität bezüglich der Redoxreaktionen ²⁰
- Hohe Löslichkeit und vollständige Dissoziation in nicht-wässrigen Lösemitteln, somit wird eine hohe Ionenmobilität erreicht ⁴
- Hohe chemische Stabilität gegenüber dem Lösemittel sowie weiteren Zellkomponenten ²⁰

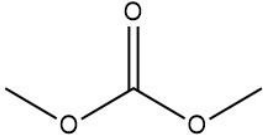
LiPF₆ wird in den LIB verwendet, auch wenn es eine geringere thermische Stabilität in Lösung ²³ und eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit ²⁴ besitzt. Aber Eigenschaften wie hohe Leitfähigkeit von 7 mS/cm ²⁵, gute Passivierung und hohe elektrochemische Stabilität in einem Potentialfenster von 1,3 V bis 4,5 V ²⁶ überzeugen im kommerziellen Einsatz. ²⁷

2.3.2. Lösemittel

Es werden nicht wässrige Lösemittel verwendet, da sie im Vergleich zu Wasser eine größere elektrochemische Stabilität aufweisen. Organische Carbonate, die in zyklische und nicht-zyklische Lösemittel eingeteilt werden, lassen sich als Lösemittel einsetzen. Das Lösen des Salzes im Lösemittel, welches durch eine hohe Permittivität ϵ bestimmt wird, ist eine wichtige Eigenschaft. Hierfür kann Ethylencarbonat (EC) als Beispiel genannt werden. Die hohe Viskosität stellt aufgrund des eingeschränkten Ladungsträgertransports einen Nachteil dar. Meistens werden Lösemittel wie Dimethylcarbonat (DMC) hinzugefügt, die eine geringere Viskosität aufweisen (**Tabelle 3**). ²⁸ Mit diesen Gemischkombinationen können die praktischen Temperaturbereiche vergrößert werden, jedoch bringen sie aber auch die Gefahren wie einen sinkenden Flammpunkt mit. ²⁷

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften der nicht wässrigen Lösemittel, die in dieser Arbeit verwendet wurden. ²⁷

Name	Struktur	ϵ	$\vartheta_{Smp}(^{\circ}\text{C})$	$\vartheta_{Sdp}(^{\circ}\text{C})$	$\vartheta_{Flp}(^{\circ}\text{C})$
Ethylencarbonat (EC)		89,78	36,4	248	143
Diethylcarbonat (DEC)		2,81	-74,3	126	31

Dimethylcarbonat (DMC)		3,11	4,6	91	18
-------------------------------	---	------	-----	----	----

2.3.3. Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Nach den ersten Zyklen bildet sich eine Grenzschicht zwischen dem Elektrolyten und den Elektroden aus. Durch reduktive Zersetzungsreaktionen von Elektrolytbestandteilen an der Anodenoberfläche bildet sich eine Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche außerhalb des Potentialfensters aus (siehe **Abbildung 4**).

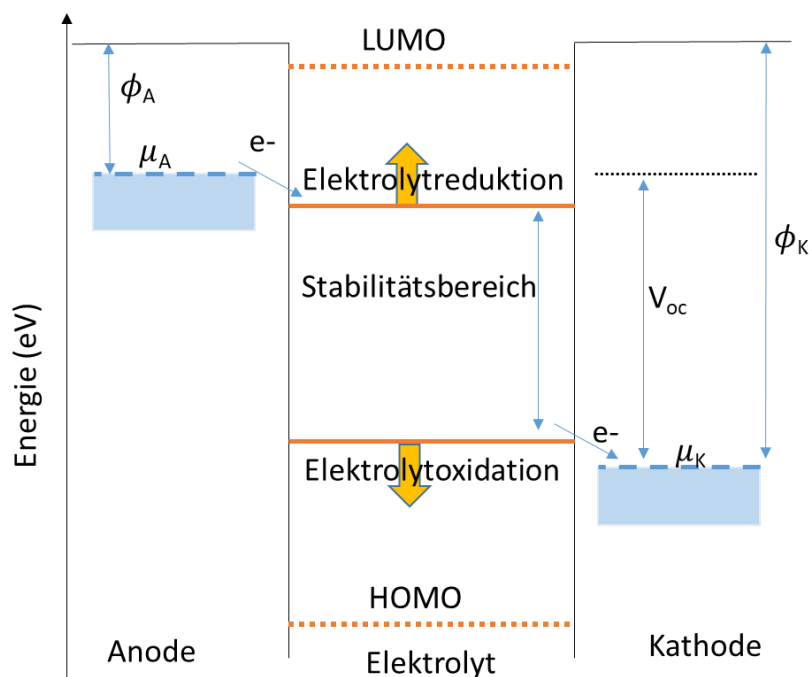


Abbildung 4: Energiediagramm der SEI-Bildung mit den Austrittsenergien ϕ_A und ϕ_K der Anode bzw. Kathode. V_{OC} bezeichnet die Leerlaufspannung. Adaptiert und modifiziert von Goodenough *et al.* und Peljo *et al.* ^{26,29}

Nach Peljo *et al.* kann die Elektrolytstabilität nicht mit dem HOMO/LUMO Konzept beschrieben werden. Berechnungen der Oxidationspotentiale für EC und DMC zeigen eine Differenz von ca. -3 eV zu dem berechneten HOMO Energielevel. Damit wird die elektrochemische Stabilität überschätzt. Zudem findet die Oxidation des EC bei einem Potential statt, das 2 V höher liegt als das HOMO Energielevel. Das Energielevel liegt 4 eV niedriger als das Energielevel, auf dem die Oxidation des Lösemittels tatsächlich stattfindet. Daher werden die Bezeichnungen einer Elektrolytreduktion beim negativen Potential und einer Elektrolytoxidation beim positiven Potential eingeführt. ²⁹

μ_A und μ_K bezeichnen das elektrochemische Potential der Anode bzw. Kathode. Eine passivierende Schicht, die den Elektronentransfer zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode verhindert, schützt den Elektrolyten vor Reduktion an der Anode. Dieses Phänomen tritt auch bei der Kathode auf, da wird

der Elektrolyt oxidiert. Eine ideale thermodynamische Stabilität wird bei einem elektrochemischen Potential, das innerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt, erreicht.²⁶ Einige schon erwähnte Eigenschaften der SEI haben eine direkte Auswirkung auf den Zellbetrieb. Idealerweise entsteht eine stabile, nicht zunehmende und dichte Grenzschicht, wenn der Elektrolyt sich nicht weiter bei höheren Zyklenzahlen zersetzt.

Bei der SEI Bildung spielen Leitsalzzersetzung und das Lösemittelgemisch eine wichtige Rolle. Für das Hexafluorophosphat-Anion stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Anion und dem Pentafluorophosphat unter Bildung von LiF ein.



Durch geringe Verunreinigungen an Alkohol und Wasser bildet sich Phosphoroxylfluorid (PFO_3) aus (**Gleichung 2**).³⁰ PFO_3 ist oxophil und bindet leicht an eine sauerstoffhaltige Spezies z.B. Carbonate.



Durch die Reaktion von POF_3 mit zyklischen und linearen Carbonaten zu den literaturbekannten Zersetzungsprodukten wie Lithiumcarbonate (Li_2CO_3), LiF sowie Alkoholate, organische Carbonate oder Oligoethern wie beispielsweise ROCO_2Li , $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ oder ROCOOR .²⁷ Bei Anwesenheit von H_2O kann diese Spezies zu Li_2CO_3 , $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ und CO_2 reagieren. Bei steigendem Gasdruck kann sich die Zelle öffnen.³⁰

Die Komponenten treten unterschiedlich verteilt auf, dass mit der Monte-Carlo Oberflächensimulation untersucht wurde. Nach Gerasimov *et al.*³¹ werden insbesondere LiF und Li_2CO_3 in den ersten 104 ns der Zersetzungsreaktion zu 25% und 56% gebildet. Li_2CO_3 tritt nahe der obersten Grenzschicht zum Elektrolyten auf. Zudem entstehen Spezies wie $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ mit ca. 19%, die später als eine signifikante Konzentration der organischen Spezies eintreten. Perez-Beltran *et al.*^{31,32} untersuchte die SEI Bildung mit der kinetischen Monte-Carlo Modellierung. Modellspezifische Annahmen wie das Elektronen Tunneln zwischen dem Elektrolyten und dem Aktivmaterial beeinflussen das Elektrodenpotential. Folglich verändern sich Elektrolytzersetzung und die SEI Zusammensetzung aus anorganischen und organischen Komponenten. Durch Reduktionsreaktionen entstehen Anionen wie $(\text{CH}_2\text{CH})^-$ oder $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)^-$ an der Oberfläche, die die Bildung der organischen Spezieszusammensetzung begünstigen. Zunächst besteht der SEI Aufbau aus anorganischen wie LiF und im weiteren Reaktionsverlauf bilden sich organischen Komponenten $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ aus.³¹ Dieser Aufbau wird in experimentellen Untersuchungen bestätigt. Edström *et al.*³³ und Andersson *et al.*³⁴ zeigen anhand von XPS-Messungen, dass die sich anorganischen Komponenten Li_2CO_3 und LiF nahe des Elektrodenmaterials ausbilden. Für den Grenzschichtbereich, der sich näher am Elektrolyten befindet, werden organische Spezies beobachtet. Carbonyl- und Carboxyl- Komponenten treten in unterschiedlichen Zusammensetzungen auf.³⁵ Mit Hilfe der elektronenmikroskopischen Aufnahmen lassen sich die Wachstumsstufen der SEI

im ersten Ladezyklus beobachten. Abhängig vom Ladungszustand des Graphits bildet sich die SEI aus und nimmt zu. Ab 0,12 V wird das Wachsen der SEI deutlich sichtbar.³⁶

Das Potentialprofil in **Abbildung 5** zeigt die eintretende SEI-Formierung. Zwischen dem Lade- und Entladeschritt wird ein irreversibler Kapazitätsverlust beobachtet, da ab einem Potential von ca. 0,5 V die Elektrolytreduktion einsetzt. Durch diese Zersetzungsreaktion bildet sich die Grenzschicht zwischen der Anodenoberfläche und dem Elektrolyten aus.²⁰

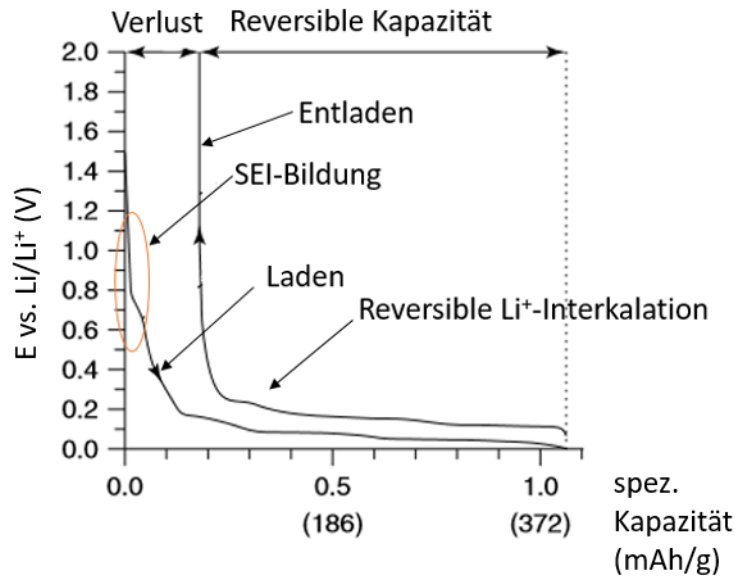


Abbildung 5: Potentialprofil des ersten Zyklus der Lade- und Entladekurve des Graphits bei konstantem Strom. Adaptiert und modifiziert von Daniel *et al.* und Dahn *et al.*^{20,22}

2.4. Alterung der SEI und Schädigungsmechanismen

Im realen Betrieb treiben Bedingungen wie Temperatur, Potentialbereiche und Zyklendauer eine Zersetzung des Elektrolyten voran und stehen in einer komplexen Abhängigkeit zueinander.¹⁶ Die Komplexität zeigt sich, da die SEI nicht als statische Schicht auftritt, sondern anwächst. Die Zersetzungsprodukte bilden sich weiter aus und beeinflussen die chemische Zusammensetzung der Grenzschicht. Zudem können an den Aktivmaterialpartikeln z.B. durch hohe mechanische Belastung wie häufige Interkalationsvorgänge, Rissbildungen eintreten und neue Oberflächen entstehen. Auf den Rissoberflächen bilden sich durch die Reaktion mit dem Elektrolyten neue Grenzschichten aus.³⁰ Zudem können beim Alterungsprozess weitere Schädigungen wie das Abscheiden von metallischem Lithium an der Anodenoberfläche eintreten. Zu möglichen Ursachen zählen z.B. neben tiefen Temperaturen unter 0 °C sowie hohe elektrische Ströme auch eine lange Einsatzdauer.^{3,37} Außerdem begünstigt eine inhomogene Wärmeverteilung in der Zelle, die insbesondere z.B. durch eine rechteckige Zellgeometrie eintreten kann, das Abscheiden von metallischem Lithium. Dadurch können lokale Wärmespots besonders in der Mitte des Zellstapels gebildet und ein kontinuierlicher Wärmetransport blockiert werden.³⁸ Eine

Elektrolytverarmung resultiert, sodass der Benetzungsgrad der Partikel rapide abnimmt und Inhomogenitäten in der Potentialverteilung auf der Elektrodenoberfläche eintreten. Dieser Effekt kann das Abscheiden von Lithium beschleunigen. Es resultiert ein Kapazitätsverlust und der Innenwiderstand der Zelle steigt sprunghaft an.³⁹ Die irreversible Kapazitätsabnahme und der Anstieg vom Innenwiderstand sind Indizien, dass diese Effekte Einfluss auf die Zellstabilität haben.⁴⁰

2.5. SEI Modell und Lebensdauervorhersage

Der Kapazitätsverlust und Widerstandsanstieg sind wichtig für die Validierung von den semi-empirischen, physikalisch-motivierten Lebensdauermodellen im automobilen Einsatz. Diese Modelle sind mit der Bildung und dem Wachstum der SEI Schicht verknüpft, vor allem die detaillierten Kenntnisse der SEI Charakteristik bei verschiedenen Alterungsbedingungen ist Voraussetzung für einen präzisen Modellierungsansatz. Von Kolzenberg *et al.*⁶⁴¹ beschreibt ein vier Parameter Model, in welchem der Kapazitätsverlust dem SEI Wachstum zugeordnet wird und drei weitere Alterungszustände unterteilt werden: der Verlust des Aktivmaterials der Anode, Kathode und der Lithiumverlust von irreversiblen Reaktionen an der Elektrodengrenzfläche. Dieses Modell gibt die Grundlage für einen datenbasierten Ansatz und wird durch ein SEI Wachstumsmodell erweitert.

Die SEI Dicke ändert sich über die Alterungsdauer hinweg und lässt das verfügbare Lithium abnehmen. Es wird angenommen, dass die Lithium-Ionen in die SEI gebunden werden. Q_{LL} beschreibt den Verlust des Lithiuminventars (**Gleichung 3**):

$$Q_{LL} = \frac{v_{SEI} A F}{\bar{V}_{SEI}} L_{SEI} \quad (3)$$

v_{SEI} ist ein stöchiometrischer Koeffizient der Lithium-Ionen, die die SEI bilden. $\bar{V}_{SEI}$ beschreibt das molare Volumen der SEI Komponenten und A ist die aktive Elektrodenoberfläche. Die SEI Schicht nimmt zu, wodurch die Elektrolyteigenschaften berücksichtigt werden müssen. Die alterungsbedingten Änderungen beeinflussen die Elektrolytkonzentration und -diffusion. Als Annahme kann die initiale Elektrolytkonzentration und ihre Änderung gleich gesetzt werden.

$$c_{sol} = c_{sol,0} \quad (4)$$

Wobei die initiale SEI Dicke L_{SEI} zunächst als Konstante angenommen werden kann. Die zeitabhängige Änderung der SEI wird dann durch $\frac{\partial L_{SEI}}{\partial t}$ beschrieben. Zudem ist die Diffusionskonstante D_{sol} temperaturabhängig mit $D_{sol}(T)$ gemäß der Arrhenius Kinetik. E_A bezeichnet die Aktivierungsenergie. R und T sind die Gaskonstante beziehungsweise Temperatur.

$$D_{sol} = D_{sol,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (5)$$

$$\frac{\partial L_{SEI}}{\partial t} = \frac{c_{sol,0} D_{sol}(T) \bar{V}_{SEI}}{2L_{SEI}} \quad (6)$$

Durch das SEI Wachstum tritt eine Überspannung η_{SEI} an der Elektrodenoberfläche ein. $\frac{\partial L_{SEI}}{\partial t}$ kann über Messungen mit dem Röntgenphotoelektronenspektroskop und Transmissionselektronenmikroskop ermittelt werden (**Abschnitt 6**). Der ohmsche Widerstand ρ , der durch Stromsammler und Aktivmaterial entsteht, die aktive Oberfläche A und die Austauschstromdichten j_{tot} sind zusätzliche zu ermittelnde Größen.

$$\eta_{SEI} = \rho \frac{\partial L_{SEI}}{\partial t} \frac{j_{tot}}{A} \quad (7)$$

Die SEI Überspannung wird als Variable betrachtet, die durch die SEI Schichtdickenzunahme steigt und möglicherweise das Elektrodenoberflächenpotential sinken lässt. Ein Potentialabfall begünstigt die Lithiumabscheidung, die zu weiteren Schädigungen führt. Daher stellt diese eine wichtige Größe bei der SEI Modellierung dar.

In dieser Arbeit wird die Änderung der SEI Dicke über die Alterung durch experimentelle Daten beschrieben. Es wird eine datenbasierte Ansatzmöglichkeit gezeigt, um physikalische Größen, die nur erschwert über die Alterungszustände zu bestimmen sind, in erster Näherung zu vereinfachen.

3. Methodik

In diesem Kapitel werden zum einem die Messmethode für die Charakterisierung der Elektrodenoberflächen zum anderen für die elektrochemischen Eigenschaften beschrieben.

3.1. Oberflächenanalytik

3.1.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Als gängige Analysemethode zur Charakterisierung der Elektrodenoberfläche wird XPS eingesetzt. Diese Methode basiert auf dem Photoelektrischen Effekt, bei dem durch das Bestrahlen einer Oberfläche mit Röntgenstrahlen Elektronen aus den obersten Schichten des Materials emittiert werden. Zwei Prozesse führen beim Anregen eines Elektrons mit einer bestimmten Quantenzahl zu einem Emissionereignis. Zunächst die Emission eines Photoelektrons und anschließend der strahlungslose Auger-Prozess. Ein Photoelektron wird emittiert, sobald die Anregungsenergie für den Austritt des betreffenden Elektrons größer ist als die Summe aus Bindungsenergie (E_b) und Austrittsenergie (φ).⁴²

$$h\nu \geq E_b + \varphi \quad (8)$$

Die verbliebene kinetische Energie (E_k) des herausgelösten Elektrons berechnet sich dabei wie folgt aus der Röntgenstrahlung $h\nu$, der Bindungsenergie (E_b) und der Austrittsarbeit (φ):^{43,44}

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \quad (9)$$

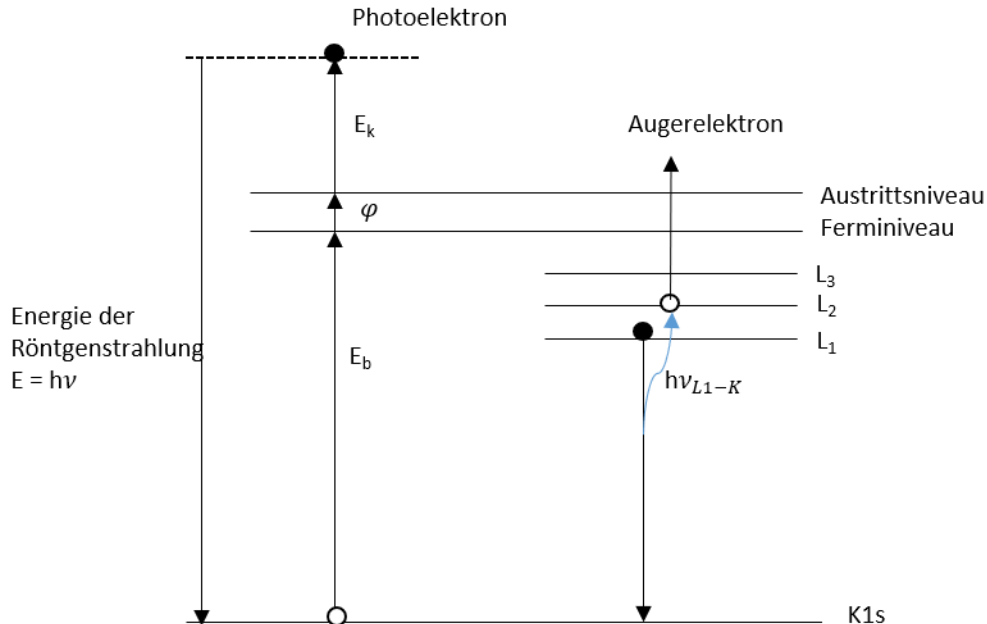


Abbildung 6: Schematische Abbildung des Photoelektrischen Effekts und des Auger-Prozesses. Adaptiert und modifiziert aus Klaua *et al.* und Chorkendorff *et al.*^{42,45}

Durch die Röntgenstrahlung wird ein Elektron aus einem inneren Orbital herausgelöst und bei Erfüllung der Bedingung **8** aus dem Atom herausgelöst. Der entstehende instabile Zustand wird ausgeglichen, indem ein Elektron aus einem höheren Orbital die entstandene Leerstelle besetzt. Die freigewordene Energie wird von einem dritten Elektron desselben Atoms übertragen. Ist der Energiebetrag groß genug, um Bindungsenergie und Austrittsarbeit zu überwinden, wird ein sogenanntes Augerelektron mit spezifischer Energie emittiert.^{21,42} Beim Auger-Prozess wird zunächst die K-Schale durch eine Primäranregung ionisiert (**Abbildung 6**). Darauf wird die freiwerdende Energie von L₁ strahlungslos auf ein Elektron der L₂ übergeben, sodass das Elektron das Atom mit einer charakteristischen kinetischen Energie verlässt.⁴⁵

3.1.2. Die mittlere freie Weglänge

Bei der Photoelektronenspektroskopie beinhalten nur die Primärelektronen die relevanten chemischen Informationen, da eine direkte Korrelation zwischen Anregungsenergie und der kinetischen Energie der Photoelektronen bestehen muss.

Die Kollisionswahrscheinlichkeit des Photoelektrons im Material während des Austritts, das zu einer elastischen Streuung führt und steigt mit der Eindringtiefe. Es resultiert eine besondere Oberflächenempfindlichkeit, die je nach Anregungsenergie lediglich einige Nanometer betragen kann. Ein

erzeugtes Photoelektron kann statistisch gesehen den Weg mit Verlust an kinetischer Energie zurücklegen. Der Weg wird durch die unelastische mittlere freie Weglänge beschrieben und ist abhängig von der kinetischen Energie des Elektrons. Eine größere Differenz zwischen Anregungs- und Bindungsenergie eines zu betrachtenden Orbitals eines Elements bewirkt mehr elastisch gestreute Photoelektronen, die aus tieferen Lagen relativ zur Grenzfläche detektiert werden. Bei einer mittleren freien Weglänge von 0,5 nm, was ungefähr einer kinetischen Energie von 50 eV entspricht, wird die größtmögliche Oberflächenempfindlichkeit erreicht. Das Minimum wird durch das Anregen der Plasmonen im Festkörper begrenzt. Die Oberflächenempfindlichkeit kann durch den Elektronenemissionswinkel oder die kinetische Energie verändert werden.⁴³ Unelastisch gestreute Elektronen liefern zusätzliche Hintergrundintensität, die als Funktion der Bindungsenergie ansteigt und vor der Analyse der Spektren entfernt wird. Zusätzlich können Artefakte wie Augerelektronen entstehen.²¹

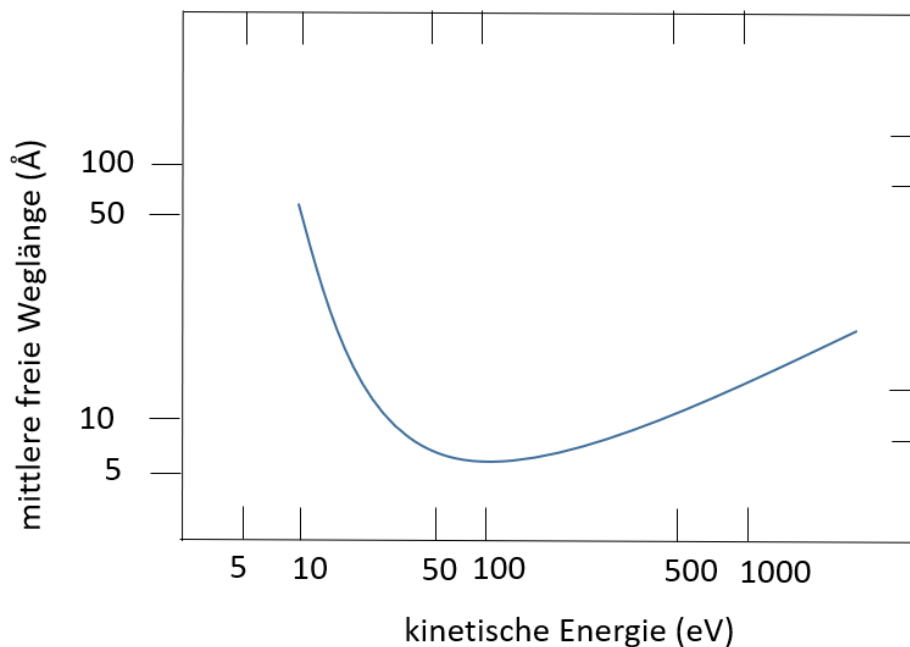


Abbildung 7: Schematischer Verlauf der mittleren freien Weglänge in Abhängigkeit von der kinetischen Energie. Adaptiert von Vickerman *et al.*⁴⁶

3.1.3. Chemische Umgebung und Dublettaufspaltung

Die Unterschiede in den Bindungsenergien ergeben sich abhängig von Elektronegativitätsunterschieden und dem Anteil des kovalenten Bindungscharakters. Daraus lassen sich Informationen zur individuellen chemischen Umgebung gewinnen. Dies lässt sich anhand des Beispiels von Kaliumacetat zeigen. Für die Dublettaufspaltung wird das Beispiel vom Kalium für $K2p_{3/2}$ bei 292,5 eV, $K2p_{1/2}$ bei 295,4 eV verwendet. Die Komponenten $sp^3/-CC-/CH-$ bei 285 eV und $-(C=O)O-$ bei 288,4 eV in **Abbildung 8** werden über die Bindungsenergien im $C1s/K2p$ -Spektrum identifiziert. Dadurch lässt sich zeigen, dass diverse Spezies wie $sp^2/-CC-/CH-$ und $-(C=O)O-$ bei Kaliumacetat vorliegen.

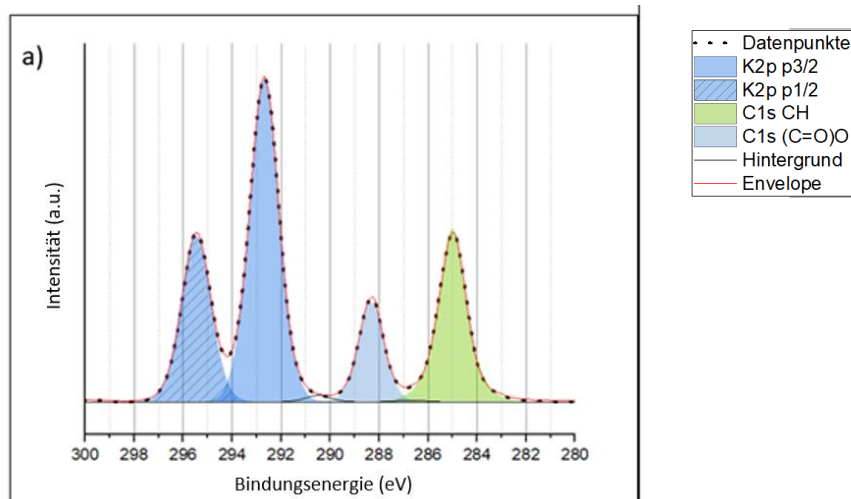


Abbildung 8: C1s- Spektrum des Kaliumacetat. Dieses Spektrum wurde eigens aufgenommen und ausgewertet. ²¹

Anhand des Beispiels in **Abbildung 9** wird der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung auf die Spektralanalyse gezeigt. Die Röntgenstrahlung regt das Atom an und ein Elektron emittiert aus seiner Valenzschale. Die exakte Beschreibung lautet $3p_{1/2}$, hierbei beschreiben n und l die Haupt- und Nebenquantenzahl. Der Spin des verbliebenen Elektrons kann die Werte $+1/2$ oder $-1/2$ annehmen. s , p , d und f beziehen sich auf die Dublettaufspaltung, die in **Gleichung 10** für Gold exemplarisch gezeigt wird. ¹⁰

Für f gilt $l = 3$ (10)

$$\begin{aligned}
 j &= l + s \\
 j &= l + s - 1 \\
 j &= 3 + \frac{1}{2} = \frac{7}{2} \\
 j &= 3 + \frac{1}{2} - 1 = \frac{5}{2}
 \end{aligned}$$

Die Dublettaufspaltung und das Intensitätsverhältnis müssen beim Auswerten der XPS-Spektren berücksichtigt werden (z.B. Spektren des P2p Orbitals), da ansonsten der fälschliche Eindruck zusätzlicher Peaks entsteht.

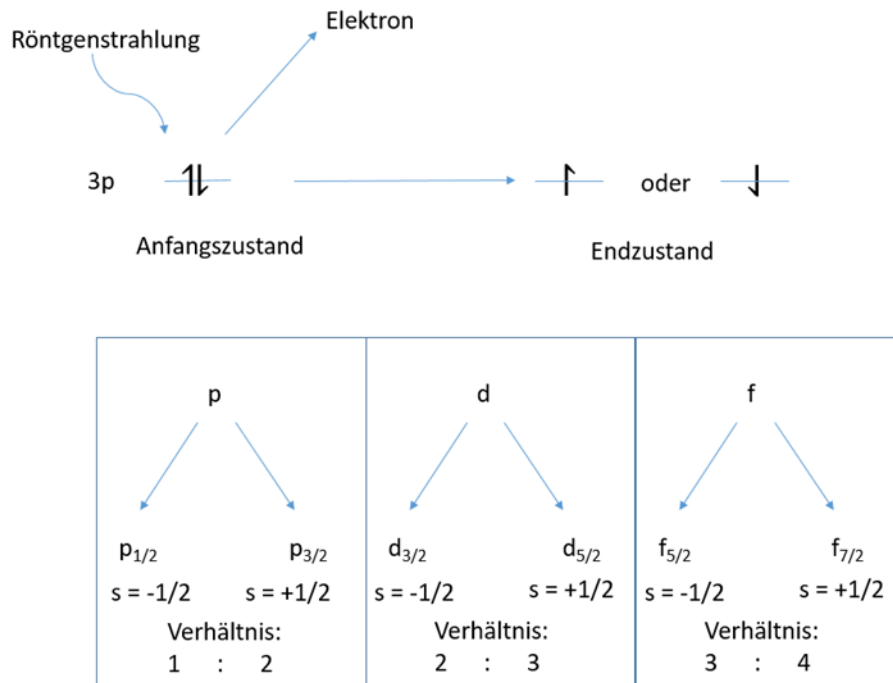


Abbildung 9: Schematische Erklärung der Spinaufspaltung und ihre Spin Bahn-Kopplung. ⁴⁶

3.1.4. Abtragen der Elektrodengrenzfläche (SEI) und Tiefenprofile

Das Abtragen (Sputtern) der SEI wird eingesetzt, um die anorganischen und organischen Komponenten dieser Grenzschicht von der Elektrodenoberfläche unter einem monoatomaren Argon-Ionen-Strahl zu entfernen. Hierfür werden Ar-Ionen durch eine elektrische Entladung in einem Gasentladungssystem unter Vakuum erzeugt, im elektrischen Feld beschleunigt und schlagen auf die Grenzschicht, um diese schichtweise abzutragen. ^{44,47} Dies führt zu einer Ablösung des Materials in Form von Atomen oder Molekülen, was auch als physikalisches Abtragen bezeichnet wird. Dieser Vorgang wird solange durchgeführt bis das sp^2 -C- als Signal identifiziert wird. Sobald 50 at.% der sp^2 -C-Konzentration erreicht wird, wird angenommen, dass die SEI Schicht abgetragen wurde. ⁶ Neben dem Signal der sp^2 -C/-CH-Komponenten vom Aktivmaterial werden auch weitere Signale in den O1s, C1s-, P2p- und Li1s-Spektren gezeigt. Diese können den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten zugeordnet werden, die sich in den Poren des Aktivmaterials anlagern.

Der Eintrittswinkel der Ar-Ionen bestimmt die Form der Abtragung an der Grenzschicht. Idealerweise wird ein kraterförmiges Profil gesputtert, in dem aufgrund von Verunreinigungen an der Oberfläche z.B. Nadellöcher im Kraterboden entstehen können. ⁴⁶ Die Quantifizierung der Schichttiefe über die

Zeit wird durch eine Abtragsrate beschrieben, dafür wird z.B. Tantaloxid (Ta_2O_5) als Referenz eingesetzt. Amorphe Verbindungen wie Ta_2O_5 eignen sich zum Sputtern, da sie eine gute Auflösung in die Schichttiefe geben und eine geringe Oberflächenunebenheit zeigen.⁴⁶

Nun kann die SEI Zusammensetzung über die Schichttiefe hinweg aufgelöst werden. Insbesondere in gealterten Zellen setzt sich die SEI aus diversen Spezies zusammen und ihr Schichtaufbau ändert sich inhomogen. Dies lässt sich in den Tiefenprofilen deutlich beobachten. In diesen Profilen können die Komponenten sowohl im äußeren Bereich der SEI, die sich näher am Elektrolyten befinden als auch diese im inneren Bereich, die eher zum Aktivmaterial hin bestehen, nachgewiesen werden.

3.1.5. Spektrometer

Als Röntgenquellen können K_α -Aluminium oder K_α -Magnesium eingesetzt werden. Die Röntgenstrahlen treten durch den Monochromator und werden auf die Probe fokussiert. Die Photoelektronen werden emittiert und werden von dem halbkugelförmigen Analysator auf den Detektor geleitet. Der Analysator ist ein energiedispersives Element, da für die Detektion der Elektronen der innere Halbkreis ein positives und der äußere ein negatives Potential besitzen muss (**Abbildung 10**). Um Tiefenprofile des Probenmaterials zu erhalten, kann das Abtragen der obersten Schichten durch Ar-Ionen erfolgen. Dafür wird eine Ar-Ionen-Quelle eingesetzt. Störende Faktoren wie Bremsstrahlung, Satelliten oder Wärmestrahlung, werden durch den Einsatz von Einkristallen verhindert. Um die Strahlung auf die Probe zu fokussieren, werden Einkristalle eingesetzt, die die Röntgenstrahlung monochromatisieren. Teilweise werden Elektronen durch die eintretende Strahlung angeregt und emittieren Photoelektronen. Mit einer speziellen Elektronenoptik, die aus magnetischen und elektrostatischen Linsen besteht, werden die Photoelektronen eingesammelt. Die *pass energy* beschreibt die Energie, die die Elektronen besitzen dürfen, um am Eingangsspalt des Analysators fokussiert zu werden und auf den Halbkugelanalysator zu treffen. Dafür werden die Elektronen von einer konstanten Spannung auf eine sphärische symmetrische Spannung gebracht, die abhängig von ihrem Atomradius ist. Entsprechend ihrem Radius, werden die Elektronen beschleunigt oder abgebremst bevor sie auf den Eingangsspalt treffen.⁴⁸ Die *pass energy* bestimmt die Auflösung, da Elektronen bei kleinen Energien besser getrennt werden können. Der Halbkugelanalysator und die Transferlinse können in zwei Modi genutzt werden: *Constant Analyzer Energy* (CAE) und *Constant Retard Ratio* (CRR). Im CAE-Modus wird die *pass energy* des Analysators bei einem konstanten Wert gehalten und die vorgegebene kinetische Energie in dem Bereich der *pass energy* geändert. Eine konstante Auflösung über den gesamten Energiebereich wird im CRR-Modus erreicht. Um einen konstanten Wert für das Verhältnis Anfangselektronenenergie zur *pass energy* des Analysators zu erhalten, modifiziert der CRR Modus die *pass energy*. Typischerweise wird dies für Auger-Spektren verwendet, da das Energieintervall durch die Detektionssysteme mit der kinetischen Energie zunimmt und schwache Peaks bei hohen Energien erzeugt. Dadurch kann der

Hintergrund, der intensiv und geringenergetisch ist, minimiert werden, sodass kein Schaden an dem Detektorsystem entsteht.^{46,49}

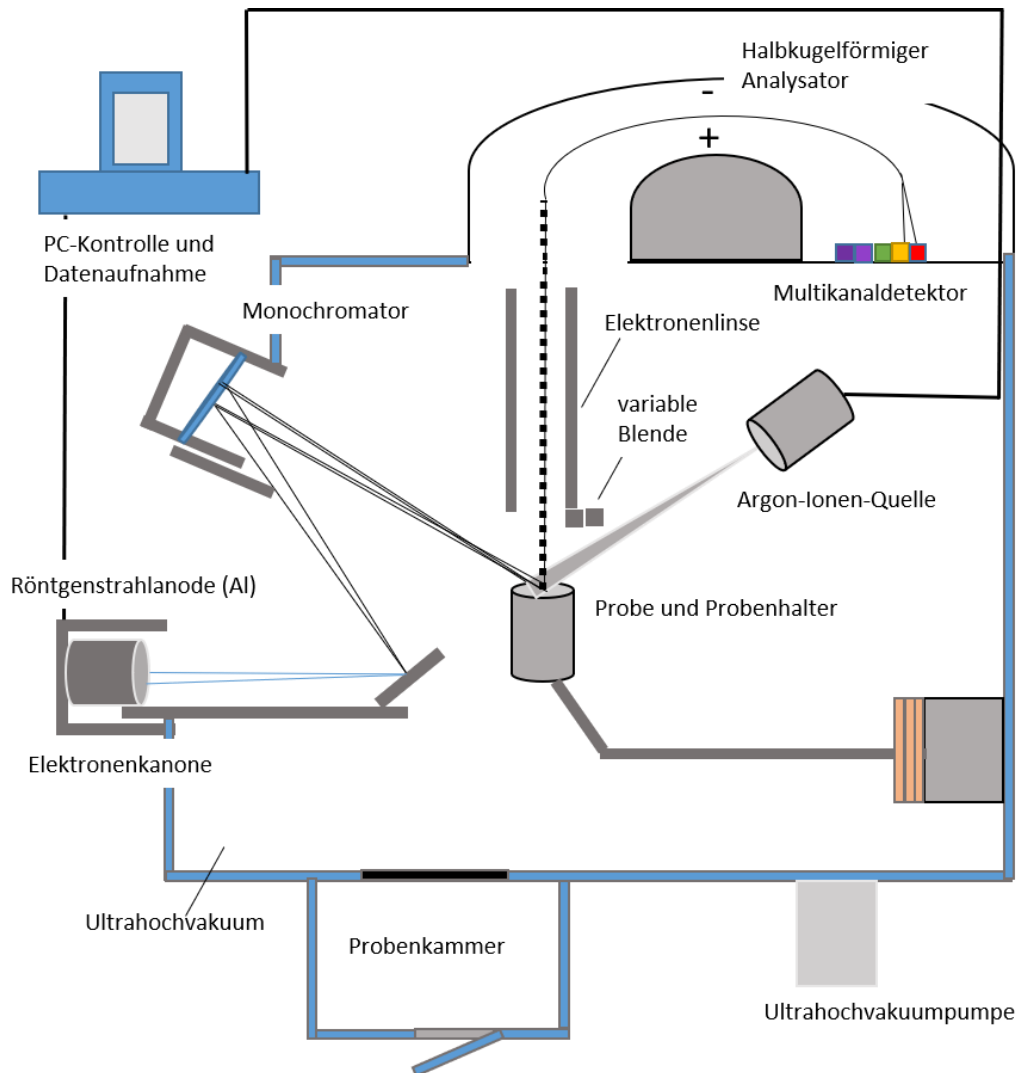


Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines XPS-Spektrometers. Adaptiert und modifiziert nach Vickerman *et al.*^{46,50}

3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei dieser Methode wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl, der zunächst nochmal von den Kondensatoren gebündelt wird, durch eine Probe geschickt. Die Elektronen interagieren mit den Atomen der Probe und ändern ihre Bewegungsrichtung in Form einer Rutherford-Streuung. Dabei verlieren sie teilweise ihre Bewegungsenergie, das zu einer unelastischen Streuung führt. Elastisch gestreute Elektronen verlassen die Probe in demselben Winkel wie beim Eintritt und werden von einem Linsensystem fokussiert, um ein Bild auf einem Detektor aufzunehmen (**Abbildung 11**). Anschließend kann direkt die Aufnahme an dem angeschlossenen Bildschirm gezeigt werden.⁵¹

Zusätzliche Analysemethoden wie die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) oder Elektronenenergieverlustspektroskopie mit dem Akronym EELS können mit TEM kombiniert werden.

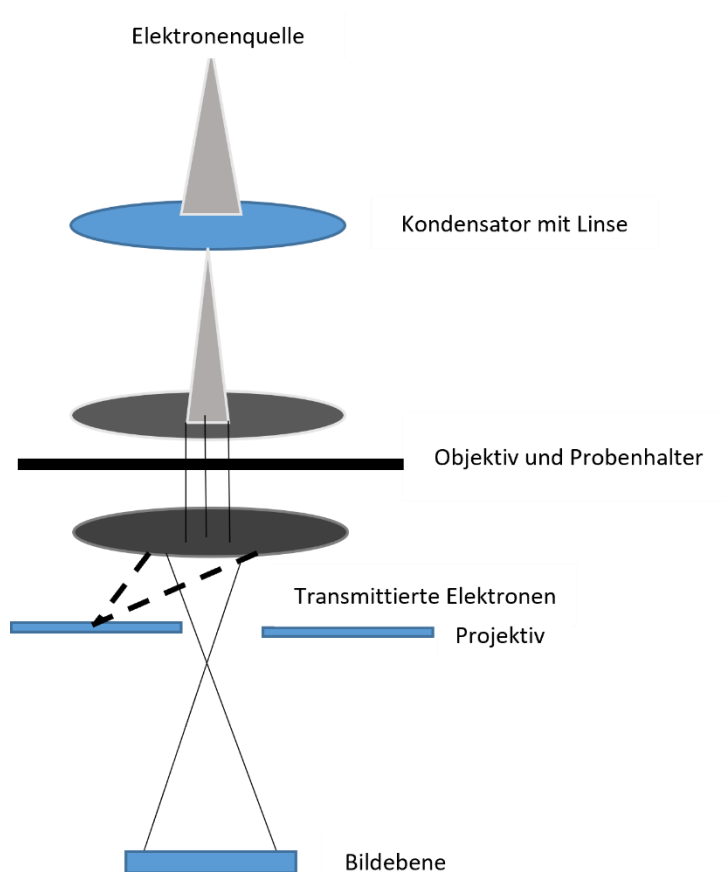


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops. Adaptiert und modifiziert nach Reimer *et al.* und Mahadeshwara *et al.* ^{51,52}

3.2.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Elektronen mit Energien bis zu einigen 100 keV durchdringen die Proben und erfahren durch unelastische Streuung an der Elektronenhülle spezifische Energieverluste, die von der Kristallstruktur oder den Bindungsverhältnissen im Festkörper abhängen. Diese Verluste können durch die Ionisation beim Herauslösen von Elektronen aus den Elektronenhüllen, durch den Übergang vom Valenz- ins Leitungsband oder durch eine kollektive Elektronenschwingungsanregung (Plasmonen) hervorgerufen werden. Die elastische Streuung tritt bei Elektronen aufgrund deren geringeren Masse im Vergleich zu den Atomkernen ein. Daher kann der Energieübertrag der Elektronen auf die Kerne vernachlässigt werden. Die Energieverluste erscheinen in den EELS Spektren als Kanten, deren Position charakteristisch für jedes Element sind. Die Detektion erfolgt ähnlich zur Transmissionselektronenmikroskopie. Informationen über die elektronischen Zustände, Oxidationsstufen und Bindungsabstände der Proben werden anhand der Positionen der Signale bekommen. Jeder Zustand tritt energiespezifisch auf, dafür ist jedes Signal charakteristisch. ⁵³

3.2.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS)

Primärelektronen können durch das elektrische Feld des Atomkerns abgebremst (Bremsstrahlung) werden oder lösen aus kernnahen Energieniveaus ein Elektron heraus. Dieser zunächst energetisch instabile Zustand wird durch ein Elektron aus einem höheren Energieniveau gefüllt. Es wird genau der Energiebetrag als Röntgenquant abgegeben, der der Differenz beider Energieniveaus entspricht und für dieses Element spezifisch ist (Gesetz von Moseley). Es sind verschiedene Übergänge möglich, dass von dem Energieniveau des Elektrons abhängt, das die Leerstelle auffüllt. Die Röntgenquanten werden mit K_α , K_β , L_α etc. gekennzeichnet (**Abbildung 12**). Anhand der Energie der Röntgenquanten, die als Signale im EDS-Spektrum auftreten, kann das Element identifiziert werden.⁵⁴

Zudem wird Bremsstrahlung detektiert, die durch die Coulombschen Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Atomkern entsteht. Elektronen passieren den Atomkern des Anodenmaterials in unterschiedlichen Abständen, daher sind die Wechselwirkungen unterschiedlich stark sowie die resultierende Ablenkung der Elektronen. Die Photonen der Bremsstrahlung besitzen ein breites Wellenlängenspektrum, somit treten sie bei unterschiedlichen Wellenlängen zusätzlich im Spektrum auf.^{55,56}

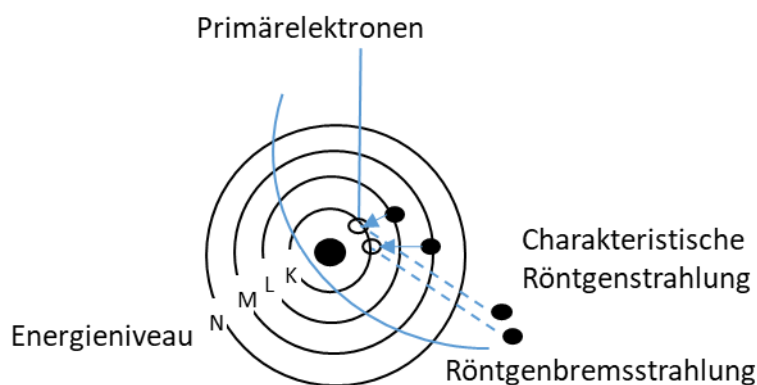


Abbildung 12: Das Schema zeigt die Erzeugung der Röntgenbremsstrahlung und Röntgenstrahlung.⁵⁴

3.3. Elektrochemie

Zu Beginn werden die Zellen beim Hersteller zyklisiert, sodass eine SEI Schicht ausbildet wird. Für die Langzeituntersuchungen wurden diverse Testbedingungen und die Zellentnahme anhand ihre Alterungszustände festgelegt (**experimentelle Durchführung**).

Der Testablauf folgt einem Standardprozess, der mit dem *Reference Parameter Test* (RPT) startet. Zum Überprüfen des Kapazitätsverhaltens der Zelle wurden *Reference Parameter Test* Protokolle genutzt. Die Lade- und Entladegeschwindigkeit wird oft als C-Rate ausgedrückt, die angibt über welchem Zeitintervall eine bestimmte Ladungsmenge übertragen werden soll. Beispielsweise, beschreibt eine C-Rate von C/10, dass eine Elektrode (oder Batterie) innerhalb von 10 h entladen werden soll. C steht hier für die spezifische Kapazität der Batterie. Der RPT wurde bei 25 °C gestartet und der erste Zyklus bei einer konstanten Entladerate von 1C und bei einer Laderate von 0,5C (konstante Spannung und

konstanter Strom) zwischen Spannungsgrenzen von 2,5 V-4,2 V mit Pausen von 5 min und 10 min umgesetzt. Die C-Rate wurde an die Ist/Soll Zellkapazität angepasst, da sich die Ist-Zellkapazität mit steigender Zyklenzahl ändert. Nach einer 30-minütigen Pause wird die C/10 Entladerate genutzt, um die Kapazität zur Berechnung des (kumulativen) Ladungsdurchsatzes (kAh) am Ende der 14 Tage des Testzyklus zu verwenden. Eine Kapazitätsabnahme tritt mit steigendem Ladungsdurchsatz ein, sodass die Zellalterung charakterisiert wird.^{40,57,58}

Eine weitere Untersuchungsmöglichkeit zur Zellalterung besteht im Ermitteln des Innenwiderstands. Nach einer einstündigen Spannungsrelaxation an der definierten Potentialgrenze mit einer Registrierung von 1 mV wurde mit einem Puls von 200 A für 30 s entladen, sodass eine Spannungsabnahme einsetzt und der anschließend erreichte Relaxationsspannungswert ($U_{OCV,10s}$) festgestellt wird.⁵⁹ Mit dem Ohmschen Gesetz wird der Widerstand berechnet. Es wird auf den absoluten Widerstandswert normalisiert. **Gleichung 11** zeigt die Berechnung des Widerstands. Die ersten 10s des Pulses zeigen die Spannungsabnahme (U_{10s}) an.⁶⁰

$$R_{10s} = \frac{U_{10s} - U_{OCV,10s}}{I_{entladen}} \quad (11)$$

Sobald die Spannung nach dem Puls und der Relaxation zunimmt, steigt der Widerstand an. Widerstandsanstiege treten während des Alterungsprozesses auf, die auf verschiedene Schädigungen wie Lithiumabscheidung, Elektrolytverarmung oder Kathodenalterung zurückgeführt werden können.⁶¹

Des Weiteren wurde die differentiale Spannungsanalyse dV/dQ (DVA) aus Spannungs- und Kapazitätsmessungen erstellt. Nach Fath *et al.*⁶⁰ werden die Daten aus der C/10 Entladekurven nach dem RPT Test verwendet, da diese die Testzeit und die Spannungsableitung gut auflösen. Dafür wird der Spannungsverlauf sekundlich registriert. Dahn *et al.*²² zeigt das Verschieben der Zellspannung über die steigende Zyklenanzahl, dass auch ein Verschieben der negativen und positiven Elektrodenpotentialen bewirkt. Daraus haben die Autoren eine Ableitung aus den Spannungs- und Kapazitätswerten ermittelt und gegen die normalisierte Kapazität aufgetragen. Sieg *et al.*⁶² beschreibt anhand von großformatigen Zell- und Experimentalzellmessungen, dass die beiden deutlichen Peaks im Kurvenverlauf auf die Interkalationszustände hinweisen. **Abbildung 13** zeigt den schematischen Verlauf einer Kurve von einer differentialen Spannungsanalyse. Bei zunehmender Alterung nimmt die Intensität der Peaks ab und deren Positionen verschieben sich. Dies wird über die Differenz zwischen GII und GIII ersichtlich. Die Ladung bezieht auf den umgesetzten Ladungsbetrag für diesen Zyklus. Schädigungen wie Aktivmaterial-, Lithiumverlust und Abscheiden von Lithium beeinflussen die Lithiierungszustände in den Elektrodenpartikeln und lassen die Zellkapazität sinken.⁶²

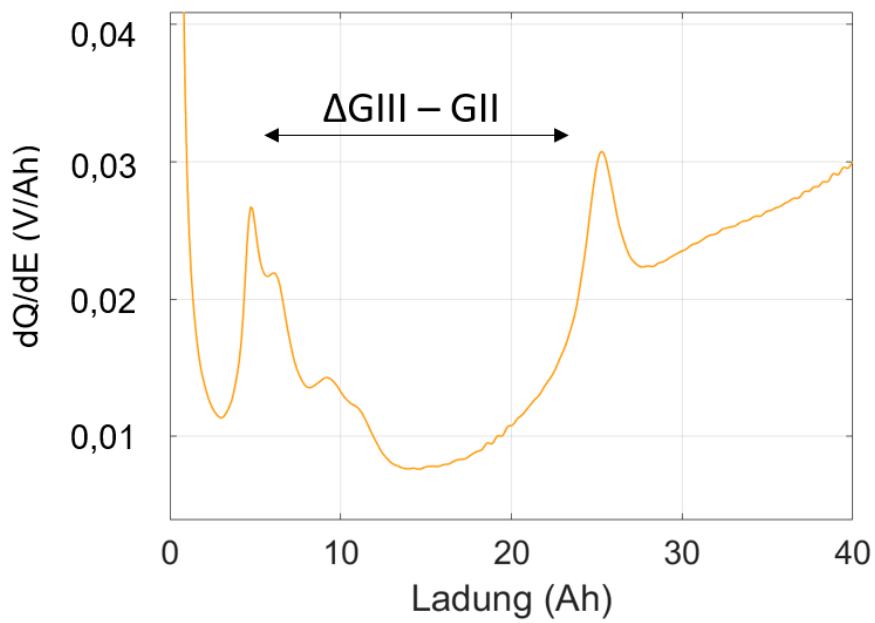


Abbildung 13: schematischer Verlauf der Kurve einer differentialen Spannungsanalyse. Die Verschiebung der Peaks ergibt die Differenz und nimmt mit der Alterung zu. Die Abbildung stammt aus einer eigenen Messung.

4. Motivation

In den nächsten Jahren wird die Elektromobilität weiter zunehmen. Die Lithium-Ionen-Batterie ist der wichtigste und teuerste Bestandteil in den elektrischen Fahrzeugen, sodass Langlebigkeit und Stabilität vorausgesetzt werden. Dadurch rückt die Lebensdauervorhersage der Zellen deutlich in den Fokus, die insbesondere durch das Verständnis vom Alterungsverhalten optimiert werden kann. Hier stehen sowohl semi-empirische als physikalische Modelle zur Verfügung.^{41,58,63} Dennoch werden Alterungsmessungen an Zellen zur Validierung dieser Modelle benötigt, damit die Präzision der Lebensdauervorhersagen verbessert werden kann. Langzeitstudien an den Zellen, die bei unterschiedlichen Testbedingungen zyklisieren, können wichtige Einblicke in das Alterungsverhalten geben. Im Laufe des Zelllebens treten Schädigungen z.B. am Elektrodenmaterial und die irreversible Zersetzung des Elektrolyten ein. Dies beeinflusst maßgeblich die Entwicklung der Grenzschicht zwischen Anode und dem Elektrolyten. Hier setzt diese Arbeit an, da wenig Verständnis zum Alterungsverhalten und den Entwicklungsstadien der SEI bekannt ist. Insbesondere die Änderung der Komponentenzusammensetzung und das Anwachsen der SEI während der Alterung werden detailliert untersucht, damit die die Vorhersage und die Verlängerung der Lebensdauer verbessert werden kann. Dafür werden umfassende Alterungstests mit großformatigen Zellen im automobilen Bereich benötigt. Die Tests variieren in ihren Bedingungen wie minimaler SoC, maximaler SoC, Temperatur oder Entladeprofil.^{58,64} Durch herausfordernde Bedingungen sollen Schädigungsmechanismen wie Elektrolytverarmung oder Lithiumabscheidung verursacht werden. Die Referenz besteht aus moderaten Bedingungen, dadurch soll eine Zellalterung aufgrund der Einsatzdauer eintreten.

Die Alterung der Zellen soll elektrochemisch z.B. über den RPT verfolgt und charakterisiert werden. Der Kapazitäts- und Widerstandsverlauf jeder Zelle ermöglicht, dass das Fortschreiten der Alterung bestimmt werden kann. Die Schädigungsmechanismen können nur grob mit dieser Methode unterschieden werden. Insbesondere das Alterungsverhalten der SEI kann rein elektrochemisch nicht repräsentativ beschrieben werden. Nach definiertem Alterungszustand wird der Test an der ausgewählten Zelle gestoppt und die Zelle wird für die weiteren Analysen vorbereitet.

Daher stehen *post-mortem* Analysen an den gealterten Zellen im Fokus dieser Arbeit. Mit Hilfe der analytischen Methoden wie Röntgenphotoelektronenspektroskopie soll die Zusammensetzung der SEI Schicht über die Alterung charakterisiert werden. Die EELS/EDS-Messungen sollen quantitativ die SEI Schicht beschreiben. Zusätzlich soll das Alterungsverhalten der großformatigen Zellen mit Hilfe von Experimentalzellen abgebildet werden, sodass eine kostengünstige und flexible Modellparametrierung möglich ist. Diese Ergebnisse sollen als Erweiterung in das SEI Wachstumsmodells von Kolzenberg *et. al.*¹ einfließen und eine SEI Wachstumsvorhersage über den Alterungsprozess ermöglichen.

5. Experimentelle Methoden

Die folgende Untersuchung basiert auf einem umfangreichen Alterungstest mit 63 großformatigen Li-Ionen-Zellen für die automobilen Anwendung mit einer nominalen Kapazität von 43 Ah. Im Folgenden werden ausgewählte Testergebnisse gezeigt. Die Zellen wurden vom Hersteller formiert. Die Abmessungen sind 17 cm, 18 cm, 3 cm. Graphit wird als negative Elektrode und eine Materialzusammensetzung von $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ und $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ wird als positive Elektrode eingesetzt. Der Elektrodenseparator ist in z-Richtung gefaltet und besteht aus Polypropylen und Polyethylen. Der Elektrolyt besteht aus Ethylencarbonat/ Diethylcarbonat/ Dimethylcarbonat mit LiPF_6 als Leitsalz. Die genauen molaren Konzentrationen der Lösemittel wurden nicht vom Hersteller bekannt gegeben. Die Zellen wurden zwischen zwei Stahlplatten mit Nickel-Chrom legierten Federn (Federkonstante 36 N/mm) gespannt (**Abbildung 14**), sodass eine Kraft von $\sim 1,1$ kN über die Messzeit aufrechterhalten wurde. Zusätzlich wurde eine 1,8 cm dicke Stahlplatte (1) mit einer Kraftmessdose ausgestattet, die unter dem Zelle-Stahlplatten-Sandwich (2,3) angebracht wurde. Dadurch konnte die Kraftänderung über den Testzeitraum kontinuierlich aufgenommen werden (min 0,5-5 kN, Auflösung $<0,5\%$). Die Kraftmessdose ist mit gleichem Abstand zu den Mitten aller Stahlplatten positioniert. Oben auf dem Zelle-Stahl-Sandwich wurde eine 0,5 cm dicke Stahlplatte (4) mit einem Verschiebungsmessgerät in der Mitte (S1) (min. Grenze: 0-5 mm, Auflösung: 10 nm) positioniert, damit die Zelldicke kontinuierlich aufgezeichnet werden kann. Zur Überwachung der Zell- und Umgebungstemperatur wurden Temperatursensoren zwischen den Stromkollektoren (S2) und der Klimakammer angebracht. Der RPT wurde nach Testbeginn und nach Ende des Tests bei einer Ruhespannung gemessen, um die Zellexpansion zu erfassen.

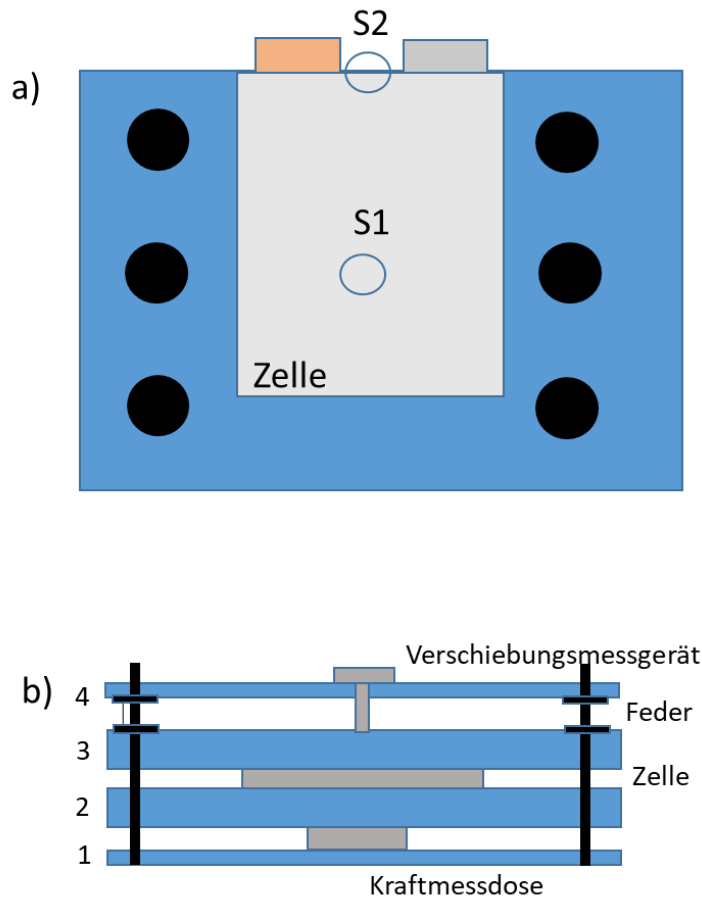


Abbildung 14: a) Positionen der Sensoren auf der Zelle. Schwarze Kreise zeigen die Position der Feder und Gewinde. b) Zellpressenkonfiguration. Auf der Position S1 der obersten Platte ist das Verschiebungsmessgerät befestigt (minimalster Messbereich: 0-5 mm, Auflösung: 10 nm), um kontinuierlich die Zelldicke aufzunehmen. Thermoelemente wurden zwischen den Ableitern (S2) zur Temperaturaufzeichnung angebracht.

5.1. Alterungstest

Alterungstest- großformatige Zelle: Vor dem ersten Untersuchungszyklus wurden die Zellen auf eine konstante Temperatur von 30 °C in einer Klimakammer (Vötsch, Deutschland) erwärmt. Bevor der Test startete, wurden die Zellen bei 0% SoC bei 25 °C für 14 Tage gelagert, sodass Inhomogenitäten ausgeglichen wurden, um die reversible Kapazitätsänderung durch den Überhangeffekt, der aufgrund von Lithiumüberschuss eintritt, zu minimieren.⁵⁸ Die Testbedingungen und der Testablauf zeigt (**Tabelle 4** und **Abbildung 15**). Der Kapazitätserhalt in % wird über die gemessenen/initialen Kapazitätswerte berechnet. Der initiale Kapazitätswert beträgt 43 Ah. Die gemessenen/initialen Innenwiderstandswerte ergeben den normalisierten Innenwiderstand. Der initiale Widerstandswert beträgt 0,0012 Ohm (**Abbildung 18**).

Die Alterungstests wurden durch folgende Faktoren definiert: Temperatur (T), maximaler Ladezustand (SoC_{max}), minimaler Ladezustand (SoC_{min}), Ladeleistung (P_{CH}), Leistungsprofil (MB_EV und EV_Var 1, 2, 5, 6) und ein Verhältnis zwischen den Energiedurchsätzen von Hybrid- und elektrischen Fahrprofil

(EV_{ratio}).⁵⁸ Nachdem der SoC_{min} erreicht wird, wird ein Fahrprofil für den Hybridbetrieb angewendet, das durch den Ladezustandserhalt (SoC) beschrieben wird (**Abbildung 15a**). Im Anschluss wird das elektrische Fahrprofil angewendet. Die Anzahl aus Hybriden- und elektrischen Profil ergibt das Verhältnis für EV_{ratio} .⁶⁵ In dieser Arbeit genutzten Testprofile wurden künstlich generiert und die Umgebungsbedingungen bzw. die Verbrauchssituation der Zelle während des Tests entspricht nicht der Situation in der Fahrzeugbatterie. Die resultierende Alterung ist nicht direkt übertragbar auf den realen Fahrzeugbetrieb. Es sollen die Alterungsmechanismen im zeitlich gerafften Test ansprechen.

Tabelle 4 zeigt die Testbedingungen, die in die Kategorien I-III und in die Kategorie Experimentalzellen eingeteilt werden. In Kategorie I werden die Bedingungen von Beginn des Tests (BdT), Mitte des Tests1 (MdT1) ~100 kAh, Mitte des Tests2 (MdT2) ~150 kAh, ~200 kAh (MdT3) und Ende des Tests (EdT) ~280 kAh beschrieben, die als Referenz für die weiteren Tests dienen. Anschließend wurde die Temperatur von 30 °C eingestellt und der Ladevorgang auf SoC_{max} 90% erfolgte mit einem *constant power-constant voltage* (CP-CV) Profil. Bei diesem Profil wurde eine konstante Ladeleistung von 136 W angelegt bis SoC_{max} erreicht wurde. Das Entladen erfolgte mit einem Leistungsprofil (**Abbildung 16a**) auf SoC_{min} 30%. Der EV_{ratio} -Anteil betrug 0.

Dieser Lade-Entladevorgang (**Abbildung 15a**) wurde innerhalb von 14 Tagen wiederholt, anschließend wurde die Temperatur eingestellt und der RPT durchgeführt.

In Kategorie II werden die Zellen zusammengefasst, die einen Alterungszustand von 100 kAh erreichen. Die Testbedingungen variieren, entsprechend wurde 40 °C als Betriebstemperatur eingestellt, SoC_{max} lag bei 60%, 95% und 100%, die Ladeleistungen von 72 W und 136 W bestanden, die EV_{ratio} -Anteile stiegen auf 13 und die Leistungsprofile wurden durch Variationsprofile ersetzt. **Abbildung 16b-e** zeigt generische Zeit/Strom-Profile, die aus dem Entladeprofil abgeleitet wurden: die Variationsprofile 1 und 2 (**Abbildung 16b-c**) mit einem minimalen und maximalen Stromfluss zwischen 20 A bis -80 A und 50 A bis -100 A. Zudem wurde der Testablauf für Test 5 umgekehrt (**Abbildung 15b**), nun wurde erst mit EV_{ratio} zyklisiert und anschließend wurde das Leistungsprofil verwendet.

Die Alterungszustände 150 kAh und 200 kAh werden in Kategorie III eingeordnet. In dieser Kategorie wurden maximale Ladeleistung von 264 W und Variationsprofile 5 und 6 mit minimalen und maximalen Stromflüssen zwischen 150 A und -200 A (**Abbildung 16d-e**) zusammengefasst.

Die Kategorie der Experimentalzellen wurde zum Testen von Elektrodenmaterialien im Labor verwendet. Folgenden Testbedingungen wurden definiert: SoC_{min} von 10%, SoC_{max} von 70% sowie die Alterungszustände von 25 kAh bis 70 kAh mit einer Laderate von 1C.

Tabelle 4: Überblick der Betriebsbedingungen der großformatigen und der Experimentalzellen. Je nach Testnummer variiert die Testbedingung, sodass möglichst viele Bedingungen getestet werden können. Zur Übersicht wurden die Tests in Kategorien eingeteilt. Die großformatigen Zellen werden mit einer Ladeleistung in W geladen. Für die Experimentalzellen wird eine C-Rate ($C = \text{Ist/Soll Zellkapazität}$) genutzt.

Kategorie/Testnummer	Temperatur (°C)	SoC _{min} (%)	SoC _{max} (%)	Ladebedingung	EV _{ratio} (-)	Reihenfolge Testablauf (-)	EV-Profil (-)	Entnahme bei Ladungsdurchsatz (kAh)
BdT	25	30	-	-	-	-	-	-
I								
MdT1	30	30	90	136 W	0	Standard	MB_EV	100
MdT2								150
MdT3								200
EdT								280
II								
1 2 3 4 5 6 7 8	30	30	90	136 W	6	Standard	MB_EV	100
	40	26	95	72 W	2			
	40	34	95	72 W	13			
	30	30	100	136 W	6	Umgekehrt		
			90		6			
			60		0	Standard	EV_Var5	
			90		0			
			90		0		EV_Var6	
III								
9 10 11 12	30	30	90	136 W	0	Standard	EV_Var1	150
				136 W			EV_Var2	150
				136 W			EV_Var5	200
				264 W			MB_EV	200
Experimentalzellen								
MdT Exp.1	30	10	70	1C	0	Standard	MB_EV	25
MdT Exp.2								35
MdT Exp.3								45
MdT Exp.4								70

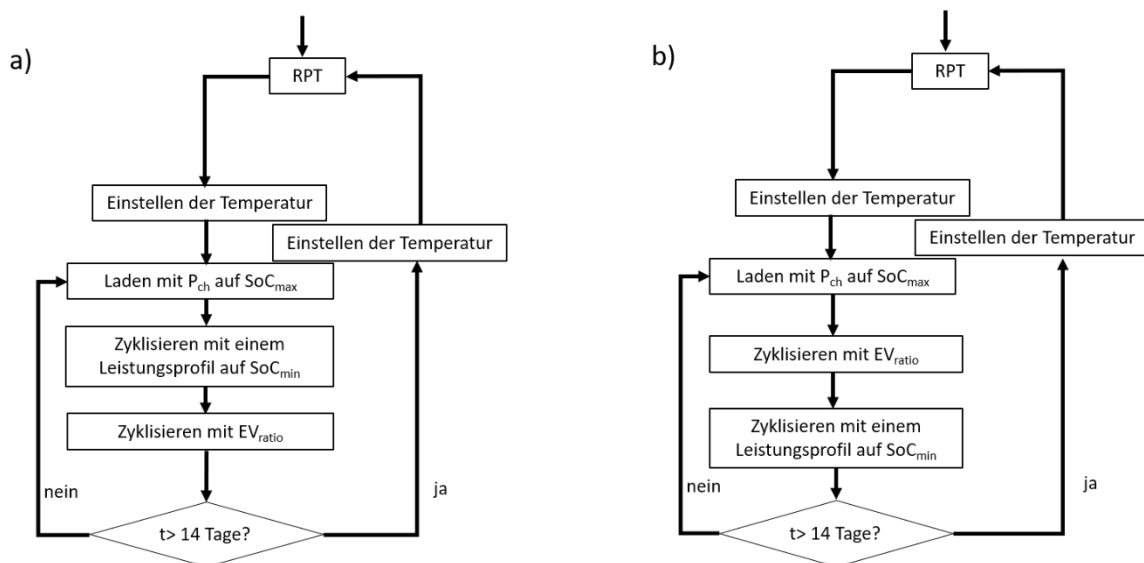


Abbildung 15: Reihenfolge des Testvorgangs. Nach 14 Tagen des Zyklierens, wird entschieden welche Sequenz wiederholt wird.

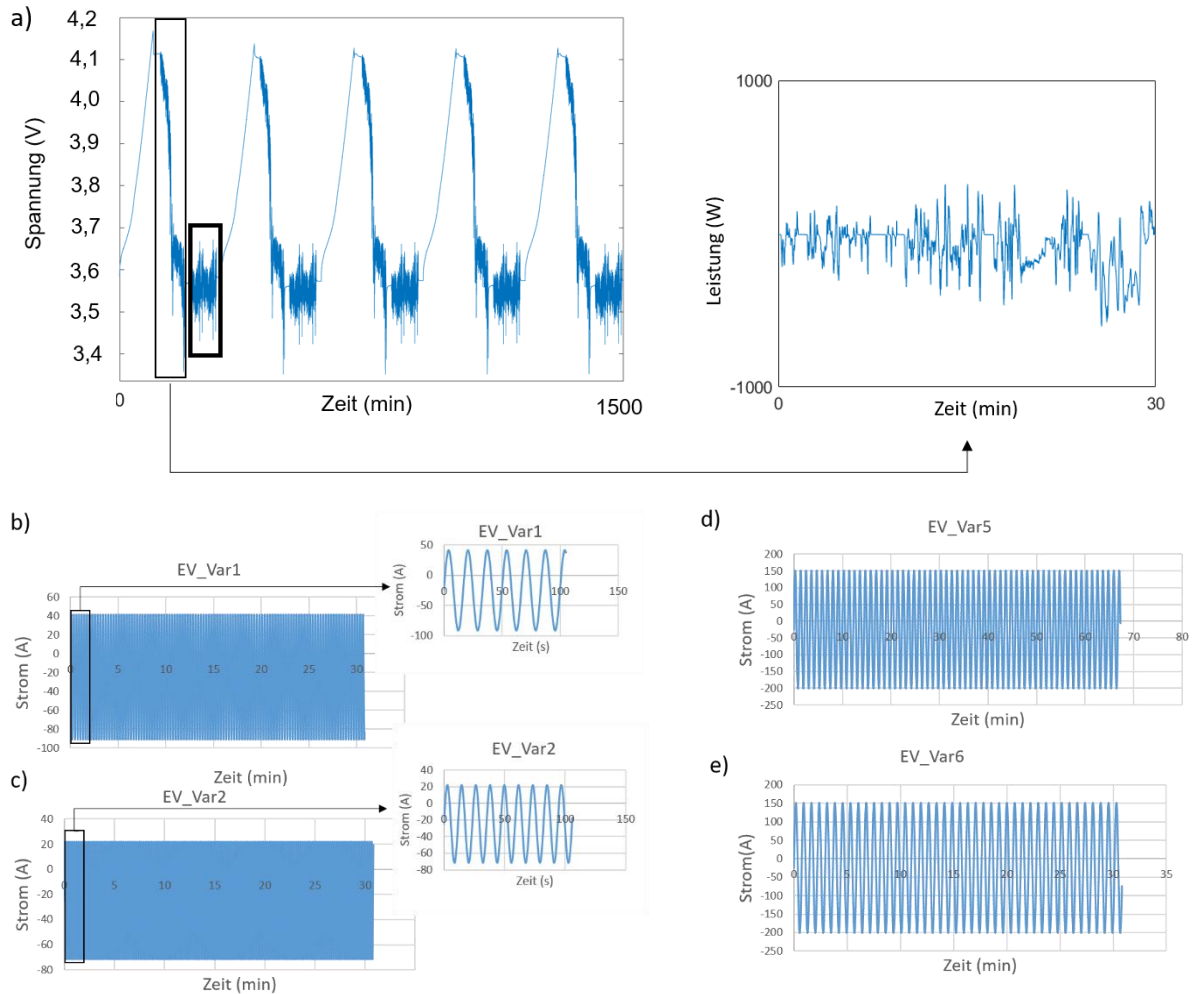


Abbildung 16: a) Darstellung des Leistungsprofils für den Entladenschritt bis $\text{SoC}_{\min}$ und daneben das Hybridprofil (schwarze dicke Umrandung). b) EV-Variationsprofil 1 mit einem maximalen Strom von 50 A und min. -100 A. c) EV-Variationsprofil 2 mit einem maximalen Strom von 20 A und min. -70 A. Die Profile von b) und c) wurden im Zeitfenster von 100 s vergrößert. d) EV-Variationsprofil 5 mit einem maximalen Strom von 150 A und min. -200 A. In diesem Profil liegt eine höhere Frequenz als für EV-Var 6 vor. e) EV-Variationsprofil 6 mit einem maximalen Strom von 150 A und min. -200 A.

5.2. Zellöffnung

Alterungstest- Experimentalzellen: Mit den Experimentalzellen werden Elektrodenmaterialien, die aus den großformatigen Zellen entnommen wurden, im Labor getestet. Dafür wurde ein drei-Elektroden-PAT Zellen Setup (EL-Cell GmbH, Deutschland) genutzt.

Elektrodenpräparation: Für die Elektrodenpräparation wurden die großformatigen Zellen unter Argon-Atmosphäre geöffnet und die Elektrodenlagen entnommen. Die Elektroden wurden aus der Mitte des Zellstapels (Lage 10 bis 20) entnommen und in Dimethylcarbonat (DMC, Merck, Deutschland) gewaschen (ca. 3 min), um überschüssiges Leitsalz zu entfernen. Eine Seite wurde mechanisch mit DMC und Cyrene™ (Merck, Deutschland) entfernt. Anschließend wurden münzgroße Scheiben (Coins) mit einem Durchmesser von 18 mm aus der negativen und positiven Elektrode gestanzt. Der Zellaufbau bestand aus einem Kupferplunger für die negative Elektrode, Isolierhülle (ECC1-00-0210-V/X, EL-Cell

GmbH, Deutschland) mit Li-Referenz und einem Separator (220 μm) aus Freudenberg Viledon FS2226E (PP Faser) and Lydall Solupore 5P09B (PE Membran), Aluminium-Plunger für die NMC positiven Elektrode. Der Separator wurde mit 110 μL befüllt (Basisselektrolyt wurde vom Zellhersteller geliefert). Die Zellen wurden mit C/3 Zyklen formiert und bei 30 $^{\circ}\text{C}$ zyklisiert.

Zelltests: Die Tests der Experimentalzellen folgen dem gleichen Vorgang wie bei den großformatigen Zellen. Das Leistungsprofil wurde auf die entsprechende Kapazität skaliert. Für eine Langzeitstabilität wurden die Klimakammern mit Stickstoff geflutet, sodass der Einfluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff minimiert wurde. Die Zellen wurden an einem CTS-Batteriesystem (BaSyTec GmbH, Deutschland) zyklisiert. Der Ladungsdurchsatz wurde wie bei den großformatigen Zellen bestimmt. Alle Kapazitäten werden relativ zur BdT Kapazität von $2,71 \text{ mAh/cm}^2 \pm 0,20 \text{ mAh/cm}^2$ angegeben.⁶⁵ Ein äquivalenter Ladungsdurchsatz wurde eingeführt, um einen normierten Ladungsdurchsatz zwischen den beiden Zelltypen zu erhalten. Dies wurde über den Energiedurchsatz in Wh berechnet. Hierfür wurde folgende Berechnung angewendet:

$$\frac{\text{Energiedurchsatz der Experimentalzelle}}{\frac{0,0244 * 159,1}{1000}} = \text{äquivalenter Energiedurchsatz der Experimentalzelle} \quad (12)$$

Die Berechnung ergibt sich aus 0,0244 Wh, das dem durchschnittlichen Energiedurchsatz der Experimentalzelle entspricht. 159,1 Wh entsprechen dem durchschnittlichen Energiedurchsatz der großformatigen Zelle. Daraus ergibt sich der äquivalente Energiedurchsatz. Der Faktor 1000 wird für die Umrechnung in Kilo Wh verwendet. Es wird mit der angelegte Spannung $U(\text{V})$ multipliziert, sodass der Energiedurchsatz in den Ladungsdurchsatz umgerechnet werden kann.

Der mittlere Testfortschritt wird bei 50 kAh definiert. Die Zellen wurden in einem SoC-Bereich von 10% bis 70% zyklisiert. Die Laderate von 1C wurde von der Ladeleistung einer großformatigen Zelle adaptiert. Die entsprechenden Ladelimits werden vom Batterietestgerät überwacht und eingehalten.

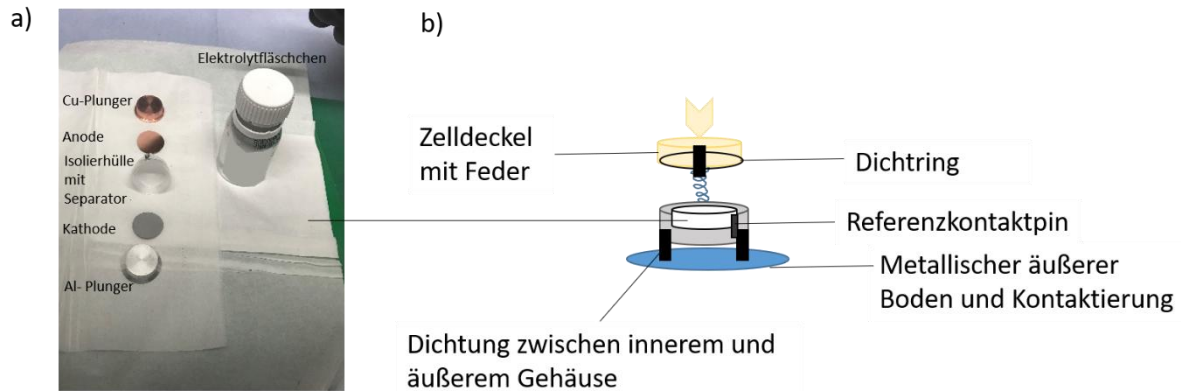


Abbildung 17: a) Im inneren des Zellgehäuses wird eine Isolierhülle mit integriertem Separator zusammen mit den Elektroden, den Plunger und dem Elektrolyten eingebaut. b) schematischer Aufbau einer Experimentalzelle. Die Feder im Zelldecke gewährleistet eine fixierte Position der Isolierhülle. ⁶⁶

Post-Mortem Analyse: Für die folgenden *post-mortem* Analysen wurden die Zellen auf 3 V mit 3,7 A entladen. Alle Zellen wurden auf 3 V entladen, um eine Vergleichbarkeit der Proben sicherzustellen. Die Zellen wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox geöffnet (O_2 und H_2O Level unter 0,1 ppm). Der Vorgang bestand darin die Zelle und die Elektroden vom Stapel zu separieren und die Lagen aus der Mitte (15 bis 18) aus den gealterten Zellen zu entfernen. Anschließend wurden die Elektroden in 200 mL für drei Minuten in DMC gewaschen, um Rückstände des Leitsalzes zu entfernen. Nach dem Trocknen wurden Fotos der entsprechenden Elektroden erstellt.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie: Die Messungen wurden an einem K_α -Spektrometer (Thermo Fisher Scientific, USA), an dem eine Glovebox für einen inerten Transfer angeschlossen ist, durchgeführt. Die Proben wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox präpariert und unter Ausschluss von Luft in das Spektrometer transferiert. Eine monochromatische Al- K_α -Röntgenstrahlquelle wurde mit einer Anregungsenergie von 1486,6 eV verwendet. Eine *pass energy* von 50 eV wurde für die Übersichts- und detaillierten Spektren genutzt. Es wurde eine Argon-Ionen-Kanone mit einer Abtragsrate von 0,52 nm/s (Sputterrate) und einer Energie von 3 keV eingesetzt. Zum Bestimmen der Sputterrate wurde Ta_2O_5 als Referenz verwendet.

In **Tabelle 5** können die relevanten Detailspektren mit ihrer Scananzahl sowie dem entsprechenden Energiebereich entnommen werden.

Tabelle 5: Übersicht der Detailspektren mit Scananzahlen und Energiebereichen.

Element	Orbital	Scananzahl	Energiebereich (eV)
C	1s, 2p	10	278-298
Cu	2p	5	925-969
F	1s	10	678-698
O	1s	10	525-545
P	2p	10	124-148
Li	1s	10	42-66
Al	2p	5	66-88
Ar	2p	10	235-255
Mn	2p	10	635-666
N	1s	5	390-410
Ni	2p	10	850-885
S	2p	10	150-175
Übersicht aller Elemente		2	0-1350

Die Empfindlichkeit der Elemente muss hierbei berücksichtigt werden. Weniger stabile Elemente wie C, F oder P wurden zuerst gemessen, im Anschluss weitere Elemente wie Alkali- oder Übergangsmetalle.

Die Spektren wurden nach den Sputterzeiten 30 s, 60 s und 180 s aufgenommen und anschließend mit der Software „Avantage“ (Thermo Fisher Scientific, USA) ausgewertet. Die Hintergrundsubtraktion wurde mit der Funktion *smart function* durchgeführt, die auf dem Shirley Untergrund beruht. Die Intensität des Untergrunds darf nicht die der niedrigsten Messpunkte überschreiten.^{44,49} Die Funktion *smart function* berechnet mit Hilfe von Algorithmen ein Spektrum, das auf ein Referenzsignal referenziert wird.⁶⁷ Das Fitten der XPS-Spektren wurde mit Hilfe eines bis mehreren Voigt-Profilen über den Powell-Algorithmus durchgeführt. Aus der Summe des Gauß- und Lorentz-Anteils ergibt sich das Voigt-Profil. Die Kurven für die Signale werden mit den Lorentz- und/oder Gauß-Algorithmus für alle Alterungszustände angepasst. Der durchschnittliche Wert aus der Lorentz- und Gauß-Algorithmus ergibt das optimale Verhältnis für die Kurvenanpassung.⁶⁷ Durch die Scofield-Sensitivitätsfaktoren erfolgt die Quantifizierung. Die Intensitätsunterschiede der Peaks und die damit verbundene relative Häufigkeit der Spezies kann der Scofield Photoemissionsquerschnitt angeführt werden. Dieser gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein einfallender Röntgenstrahl ein Photoelektron aus einem Orbital j von einem Element i erzeugt. Ein größerer Querschnitt (z.B. für F1s mit 4,43 und zum Vergleich für C1s mit 1,00) führt zu höheren relativen Intensitäten im F1s-Spektrum als im C1s-Spektrum.⁴⁶

Die Bindungsenergiegrenzen werden für die individuellen Komponenten in den entsprechenden Energiebereichen fixiert, sodass es zu keinen Grenzverschiebungen kommt. Zudem mussten die Halbwertsbreiten der Signale in Grenzen gesetzt werden, damit keine Verbreiterung aufgrund der mathematischen Algorithmenanpassung eintrat. Anschließend wurden die Daten in Matlab™ transferiert und die Graphiken der Detailspektren erstellt.

Die Quantifizierung der Elementverteilung auf der Oberfläche wird in den **Abbildungen 21-25** gezeigt und bezieht sich auf das Verhältnis zwischen dem normalisierten Peak und einer Summe aller normalisierter Peakflächen unter Berücksichtigung der instrument- und elementspezifischen Sensitivitätsfaktoren.

Transmissionselektronenmikroskopie: TEM wurde für die strukturelle und komponentenrelevante Charakterisierung eingesetzt. Die Querschnittspräparation für die TEM Analyse wurde mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) aus einer Galliumsputterquelle im Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Eine Pt/C Schicht wurde an der Oberfläche aufgebracht, um die Schädigung an der Oberfläche zu vermindern. Eine FIB Lamelle wurde aus dem Elektrodenmaterial geschnitten und auf die Probenhalterung platziert. Die fertige Lamelle wurde in die TEM Schleuse unter inerter Gasatmosphäre transferiert, um eine Kontamination durch die Umgebungsatmosphäre zu verhindern. Es wird an einem Transmissionselektronenmikroskop mit Korrektur der sphärischen Aberration JEOL ARM200F (JEOL, Japan) und mit Sondenkorrektur (CEOS GmbH, Deutschland) bei 200 kV gemessen. Das Mikroskop ist mit einer Kaltfeld-Emissionskanone mit dem energiedispersiven Röntgendetektor und einem Elektronen-Energieverlustspektroskop (Gatan Quantum ERS, USA) verbunden. Zusätzlich wurde die Energiedispersive Röntgenspektroskopie für die Elemente Li1s, F1s, O1s und P2p genutzt. Die Intensitäten insbesondere der F1s Signale waren schwach und überlagerten sich mit den Li1s Signalen, daher wurde EDS als sensitivere Methode eingesetzt. Außerdem wurden die Proben von Kategorie I und II nicht unter Kryogenie gemessen. Daher trennen sich die Elemente der SEI Schicht optisch auf. Die Ergebnisse wurden von dieser Präparationsproblematik nicht beeinflusst. Aufgrund von limitierten Probenuntersuchungen wurden die mittleren Elektrodenbereiche ausgewählter Proben der Kategorien I, II und III sowie die Randbereiche der Proben der Kategorie I und III gemessen.

6. Ergebnisse der elektrochemischen und analytischen Messungen

In diesem Abschnitt werden die elektrochemischen Ergebnisse an den entsprechenden Zellen dargestellt und diskutiert.

6.1. Alterungstests

Die elektrochemische Entwicklung: Der Kapazitätsverlauf, der Innenwiderstand und die differentialen Spannungskurven, die mittels der C/10 Entladung aus dem RPT berechnet wurden, werden in **Abbildung 18** gezeigt. Der Kapazitätsverlust ist reproduzierbar und die Zellen erreichen ihre definierten Ladungsdurchsätze. Zunächst zeigen die Kapazitäten für die Kategorie I (Referenzprotokoll MdT1, MdT2, MdT3 und EdT, **Abbildung 18a und d**) in Rot eine Abnahme, die reproduzierbar mit durchschnittlich $\pm 0,2\%$ im Rahmen des Messfehlers abweicht und einen maximalen Verlust von 13% bei EdT aufweist. In den **Abbildungen 18b-f** werden die Kapazitätsabnahmen der Kategorien von II und III gezeigt. In der Kategorie II (Ladungsdurchsätze bis 100 kAh) wird ein Kapazitätsverlust von ca. 9% ersichtlich. Verglichen mit dem Kapazitätsverlauf von MdT1 variieren die Kapazitäten ab ca. 10 kAh zwischen $\pm 2\%$ -3 %. In Kategorie III, welche die Ladungsdurchsätze 150 kAh und 200 kAh zusammenfasst, verlaufen die Kapazitäten der unterschiedlichen Tests mit einer maximalen Abweichung von $\pm 3\%$. Dies zeigt, dass trotz der variierenden Bedingungen die Reproduzierbarkeit sehr hoch ist.

Bis 250 kAh in der Kategorie I wird ein geringer Widerstandsanstieg beobachtet. Erst bei einem Testfortschritt ab 280 kAh kann ein Anstieg von ca. 10% verzeichnet werden. Im Vergleich zu MdT1, MdT2 und MdT3 werden Abweichungen von $\pm 2\%$ -3% in den Kategorien II und III ersichtlich. In Kategorie II wird ein Widerstandsverlauf der Tests 11 und 12 beobachtet (**Abbildung 18e**), der für 100 kAh ca. 7%-10% über Kategorie I liegt. Ein gegensätzlicher Trend wird bei Kategorie II Test 6 gezeigt, da zunächst ein anfänglicher Widerstandsabfall und entsprechender Verlauf von etwa -5% (**Abbildung 18f**) verglichen mit Kategorie I eintritt. In Kategorie III zeigen die Widerstände von Test 11 und 12 bei ca. 30 kAh, 40 kAh und 70 kAh einen Anstieg von $\pm 10\%$, gegen Ende des Tests gleichen sich die Widerstände an. Grundsätzlich zeichnen sich keine sprunghaften Anstiege in den weiteren Kategorien ab, da meistens bei einem geringen Alterungsfortschritt als das Testendkriterium die Entnahme stattfand. Somit wurde eine Überlagerung von mehreren Alterungsmechanismen wie SEI Wachstum und das Abscheiden von Lithium verhindert. Ein ähnlicher Verlauf zeigt auch die DVA in **Abbildung 18g**. Der Farbverlauf stellt den Ablauf der Messungen dar, blau präsentiert die erste Messung, rot die letzten Messungen. Die beiden Peaks weisen bei ca. 5 Ah und 25 Ah auf unterschiedliche Interkalationsstufen hin. Durch den zunehmenden Alterungsfortschritt ändert sich die Intensität und die Distanz ($\Delta G_{III} - G_{II}$) steigt zwischen den Peaks. Je nach Alterungszustand nimmt das Delta von 21,1 Ah auf 22,1 Ah zu und die Peaks werden breiter. Dieser Effekt beschreibt die unterschiedlichen Lithiierungszustände zwischen den Elektrodenpartikeln.⁶² In **Abbildung 18g** kann keine signifikante Änderung zwischen den Alterungszuständen unterschieden werden. Während des Alterungsprozesses steigt der Grad der inhomogenen

Lithiierungsverteilung, der den Ladeprozess direkt beeinflusst, sodass Ladephasen vor dem definierten Testkriterium enden. Die Abnahme der Kapazität kann auf den Lithiumverlust und das damit verbundene SEI Wachstum, zurückgeführt werden. Der Verlust an verfügbarem Lithium sowie weitere Schädigungen wie Aktivmaterialverlust führen zu einer deutlichen Elektrodenkapazitätsabnahme.^{6,65,68}

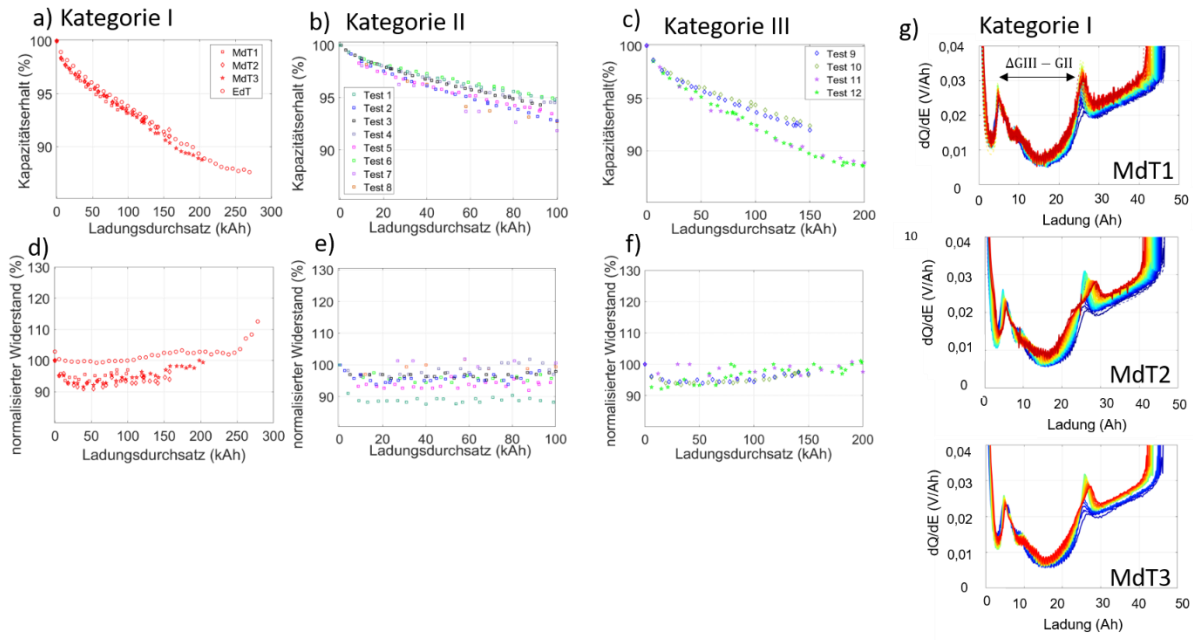


Abbildung 18: a)- c) Kapazitätserhalt vs. Ladungsdurchsatz der Kategorie I, II und III zeigt den Alterungsfortschritt der Zellen. Die Kapazität fällt mit steigendem Ladungsdurchsatz. d)-f) normalisierter Innenwiderstand vs. Ladungsdurchsatz der Kategorie I, II und III. Der Widerstand verläuft bis 200 kAh ohne Anstieg, ab 280 kAh tritt ein deutlicher Widerstandsanstieg ein. g) Abbildungen der DVA für Kategorie I. Der farbliche Verlauf dient zur Orientierung: in Blau werden die ersten und in Rot die letzten Messungen dargestellt. Es tritt keine signifikante Änderung zwischen den GII und GIII ein.

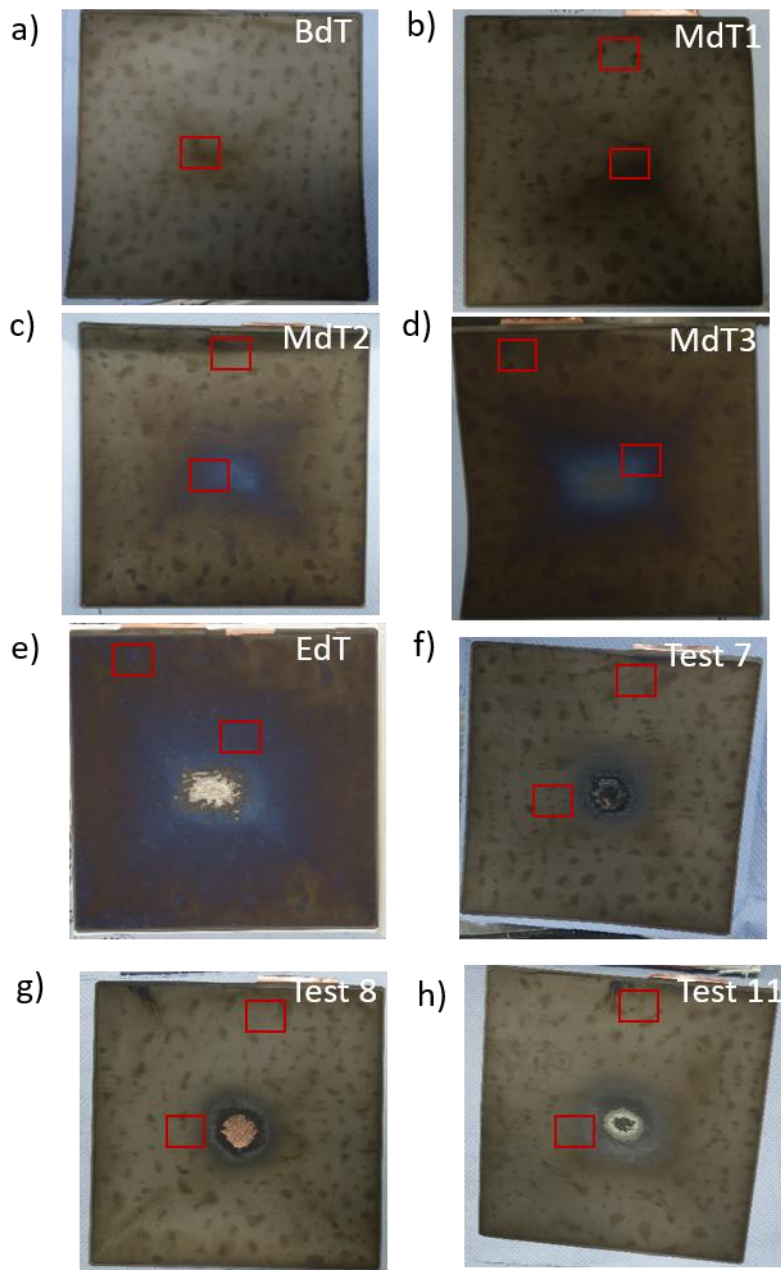


Abbildung 19: Negative Elektroden nach der Entnahme aus dem Zellstapel a) BdT b) MdT1 c) MdT2 d) MdT3 e) EdT f) Test 7 g) Test 11 h) Test 8. Die ausgewählten Aufnahmen der Tests 7, 8 und 11 zeigen insbesondere die starke Schädigung des Aktivmaterials. Die rot eingerahmten Markierungen stellen die Positionen dar, an denen die Proben für die analytischen Untersuchungen genommen wurden.

6.2. optische Betrachtung

Optische Betrachtung der Elektrodenlagen: In **Abbildung 19** wird der Alterungsfortschritt an den Anoden der Zellen gezeigt, die sowohl unter moderaten als auch herausfordernden Bedingungen betrieben wurden und Schädigungen aufweisen. Zunächst zeigt sich bei Testbeginn der Zelle eine typisch graue Verfärbung mit vereinzelt zufällig verteilten dunkleren/braunen Punkten, die bedingt durch

Lagerung und Formierung entstanden sein können. Bei steigendem Ladungsdurchsatz nimmt die dunkle Verfärbung zu und ändert sich zu bläulich und metallisch glänzenden Ablagerungen, die charakteristisch für metallisches Lithium eintreten. Besonders in der Mitte der Elektrode verändert sich die Verfärbung zunehmend, das auf einen Anstieg des SEI Wachstums hinweisen kann. Die Tiefenprofile in **Abschnitt 6.5** bestätigen diese Vermutung. Stadler *et al.* ⁶⁵ beschreibt das Abscheiden von Lithium als Folge der Elektrolytverarmung, das den Widerstandsanstieg bei nahezu 300 kAh in **Abbildung 19d** erklärt. Auffälligkeiten treten bei den Elektroden der Test 7, 8 und 11 auf, die schon nach 100 kAh und nach 200 kAh einen starken Aktivmaterialverlust zeigen. Solchenbach *et al.* ⁶⁹ zeigt, dass wenige Lade- und Entladezyklen und ein senkrechtes Ausrichten des positiven oder negativen Pols ausreichen, um die Verteilung des Elektrolyten innerhalb einer ableiterlosen Rundzelle zu beeinflussen. Die Leitsalzkonzentration folgt einem Gradienten, der vom Rand zur Mitte abnimmt. Eine stärkere Verarmung des Elektrolyten und das resultierende Abscheiden des Lithiums als Metall tritt in den Randbereichen auf. Grundsätzlich könnte die Umkehrung des Effekts möglich sein, sodass sich zunächst ein Elektrolytgradient zwischen Mitte und Randbereichen einstellt und eine Elektrolytverarmung in der Mitte eintritt. Des Weiteren kann möglicherweise dieser Effekt aufgrund der zunehmenden Wärme innerhalb des Zellstapels steigen. Aufgrund der Geometrie der Zelle könnte die Wärmetransport von der Mitte zum Rand hin blockiert sein. Die Temperatursimulation von Kosch *et al.* ³⁸ an einer vergleichbaren Zellgeometrie bestärken diese Annahme. Die Elektrolytaustrocknung beschleunigt sich, woraus eine geringere Benetzung und eine verringerte Anbindung der Partikel resultiert. Eine inhomogene Lithiierung über die Partikelschichten tritt ein, wodurch eine blaue Färbung auftritt. Die Untersuchungen von Shelleri *et al.* ⁷⁰ zeigen, dass die Verfärbung durch die Interkalationsstufe III entsteht. Daraus kann eine heterogene Potentialverteilung über die Elektrodenschicht eintreten. Auf der Kathodenseite werden nun die mechanischen Schäden sichtbar, die als Folge von Schädigungen auf der Anodenoberfläche entstanden sind. Im Folgenden werden mittels XPS- und EELS/EDS-Messungen, der SEI Aufbau und ihre Entwicklung über die Alterung gezeigt.

6.3. XPS-Detailspektren

Für die folgenden Untersuchungen wurde die Röntgenphotoelektronenspektroskopie angewendet. Die Spektren von C1s, O1s, F1s und P2p werden in **Abbildung 20** für BdT, MdT 1, 2, 3 und EdT dargestellt.

C1s-Spektren (Abbildung 20a-e): Der Peak bei 283,3 eV wird der Graphit/sp²-Spezies, der darauffolgende Peak bei 285 eV dem gesättigten Kohlenstoff -CH₂- /sp³- zugeordnet. Der Peak bei ca. 287 eV wird der CO-Spezies zugewiesen. Die Carboxyl-Gruppe -(O(C=O))- wird bei ca. 288,8 eV und die

Carbonate ($-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}-$) bei ca. 290 eV identifiziert. Die C- und O-Komponenten wie $(\text{CO}, -(\text{C}=\text{O})\text{O}-, -\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}-)$ sind wesentliche Bestandteile der SEI und nehmen in ihrer Intensität von BdT nach EdT zu.^{33,34,71}

O1s-Spektren (Abbildung 20f-j): Ein deutlicher Peak wird bei 531,6 eV beobachtet und der C=O-Gruppe der Carbonate und der Carboxylate zugeschrieben. Diese Komponenten gehören zu den relevantesten der SEI. Die CO- Spezies tritt mit dem Peak bei ca. 533,4 eV, gefolgt von Li_2O bei 528 eV auf.²⁷

F1s-Spektren (Abbildung 20k-o): Das stärkste Signal kommt von LiF bei 685 eV und P-F Komponente bei 687 eV, das zu der Fluorophosphat Spezies gehört. Je nach Alterungszustand nimmt die LiF Spezies stärker zu oder ab. LiF wird vor allem in dem „inneren“ Teil der SEI angelagert, nahe dem Aktivmaterial.^{35,72} Hier stößt die Tiefenbestimmung des Spektrometers an seine Grenzen.⁴⁶

P2p-Spektren (Abbildung 20p-t): Bei 133,4 eV werden die Zersetzungsprodukte wie die Mono- und Difluoroalkylphosphate beobachtet. Diese entstehen durch die PF_6^- -Ionen mit Wasserrückständen und Lithium Alkyldicarbonate im Elektrolyten.⁷³ Bei einem schwachen Signal bei 131,1 eV werden Phosphorsulfide gezeigt, die durch die Zersetzung des Additivs entstehen.⁷⁴ Weitere Untersuchungen sind nötig, aber konnten aufgrund der fehlenden Angaben des Herstellers nicht weiterverfolgt werden. Anhand der Vielzahl an Additiven ist es nicht möglich eine konkrete S-Komponenten zu identifizieren ohne weitere Angaben. Die Detailspektren aller Probenmessungen werden im Anhang gezeigt (**Abbildung S41-48**).

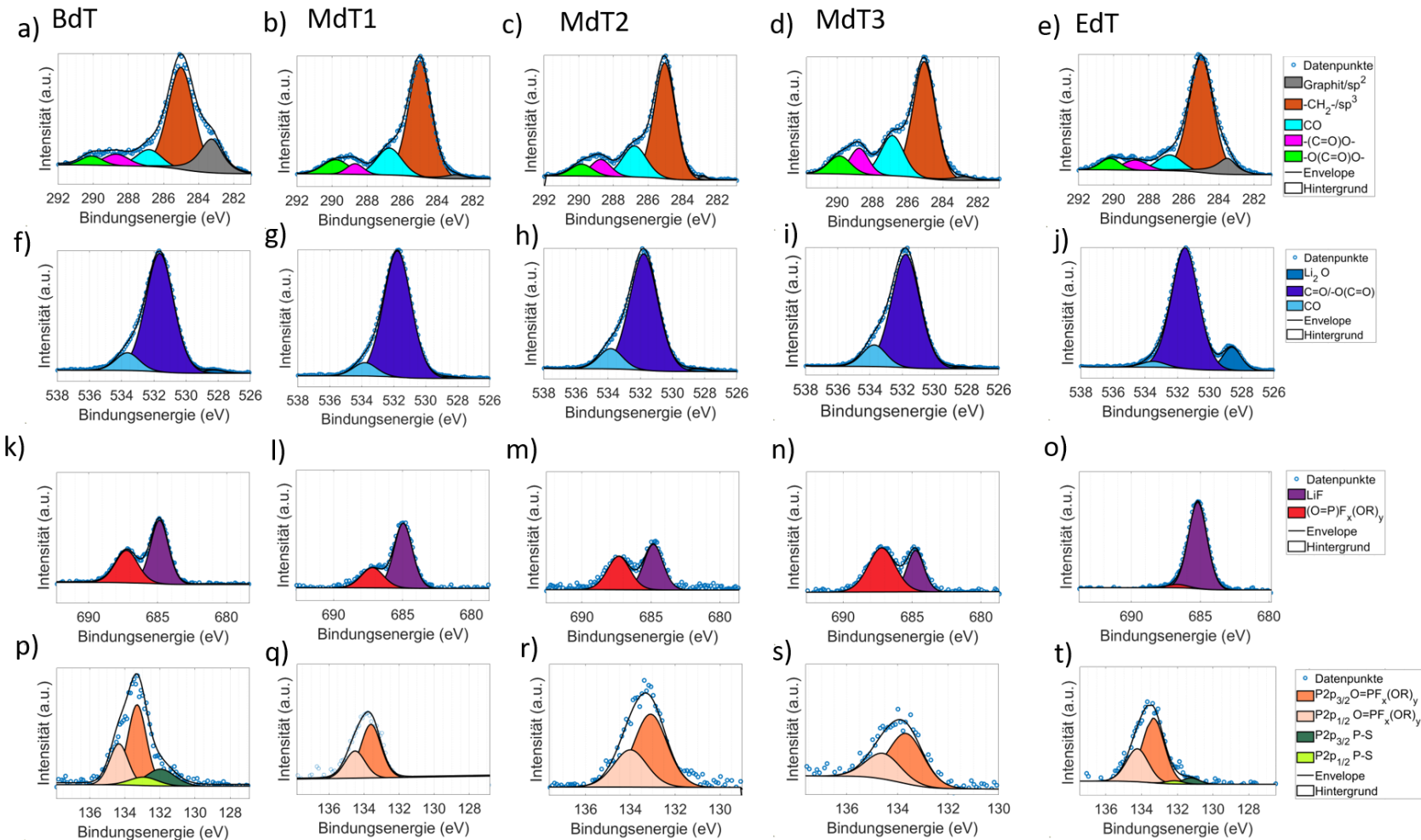


Abbildung 20: Detailspektren der folgenden Elemente: a)-e) C1s-Spektren f)-j) O1s-Spektren k)-o) F1s-Spektren p)-t) P2p-Spektren wurden von den Anodenoberflächen von BdT bis EdT aufgenommen. Die Peaks der C1s-, O1s-, F1s- und P2p- Spezies zeigen die SEI Zusammensetzung über die Alterung hinweg. Manche Signale wie LiF werden breiter und deutlicher zum Testende hin.

6.4. Elementverteilung

Kategorie I: Alterungszustand BdT, MdT1, MdT2, MdT3 und EdT

Die Tests wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 30 °C, $\text{SoC}_{\min}$ 30% - $\text{SoC}_{\max}$ 90%, P_{ch} 136 W. (**Tabelle 4**). Diese Bedingungen werden als moderat betrachtet und dienen als Referenz.

C1s-Spezies: Anhand steigender atomarer Konzentration (at.%) der $-\text{CH}_2-/sp^3\text{-C}$ -Spezies wird eine wachsende SEI deutlich. Die $-\text{CH}_2-/sp^3\text{-C}$ Fläche nimmt von 12,4 at.% vom Testbeginn auf 19-24 at.% für den Testfortschritt 1-3 zu. Im Laufe der Alterung wird das Signal der CO-Komponenten breiter, somit steigt auch der Anteil von 1 at.% auf 6 at.% und sinkt zum Ende wieder (**Abbildung 21**). Ein entsprechend zunehmender Trend wird bei den $-(\text{C=O})\text{O}$ -Spezies beobachtet, bei dem die Anteile von 1,2 at.% (BdT) auf 4 at.% (MdT3) steigen. Die Carbonat-Spezies nimmt merklich von 0,8 at.% (BdT) auf 3,4 at.% (MdT1) zu und fällt auf 1,5 at.% für EdT.

O1s-Spezies: Die $-\text{C=O}/-\text{O}(\text{C=O})$ -Spezies mit einer Methyl-Gruppe hat eine der höchsten atomaren Verteilung mit 30,1 at.% (MdT3) (**Abbildung 22**). Die CO-Spezies steigt von 1,7 at.% (MdT1) auf 4,8 at.% (MdT3). Die LiO_2 -Konzentration ist von BdT bis MdT3 vernachlässigbar. Nur bei EdT tritt es mit einem Anteil von 3 at.% auf.

F1s-Spezies: Zu Beginn der Tests (**Abbildung 23**) liegt die LiF-Komponente mit 9 at.% vor. Für MdT1- 3 sinkt die Spezies auf 1,9 at.% ab. Die atomare Konzentration steigt auf 6 at.% bei EdT. Dies kann auf eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung über den Fortschritt der Alterung hinweisen. LiF entsteht als einer der ersten Komponenten bei der SEI Bildung und vor allem in dem „inneren“ Teil der SEI. Bei der Tiefenauflösung insbesondere der „inneren“ SEI bestehen Limitierungen durch das Spektrometer. Die atomaren Verteilungen der Fluorophosphat-Spezies variieren zwischen 0,7 at.% bei BdT und 3,3 at.% für MdT3 auf.^{72,75} Sobald der Elektrolytmenge abnimmt, sinkt die $-\text{O=PF}_x(\text{OR})$ -Komponentenkonzentration deutlich und kann nicht mehr wie bei EdT beobachtet werden.

P2p-Spezies: Die Konzentration der Zersetzungsspezies $-\text{O=PF}_x(\text{OR})_y$ variiert zwischen 1-2,5 at.% (**Abbildung 24**). Zu Beginn der Tests wird eine atomare Konzentration von 2,3 at.% beobachtet, die während des Alterungsfortschritts abnimmt. Das Leitsalz wurde soweit umgesetzt, dass das Signal der P-F Spezies zu den Zersetzungsprodukten zugeordnet wurde.

Anhand der **Abbildungen 21-24** können Änderungen der SEI Zusammensetzung bei ausgewählten Alterungszuständen gezeigt werden. Die Schicht auf der Oberfläche wächst merklich zwischen BdT und MdT3 an. Dieser Trend kann durch vorherige Studien von Lucht *et al.*⁷⁶ bestätigt werden, da sich die SEI über die Alterung hinweg in ihrer Oberflächenzusammensetzung verändert und die SEI Stabilität beeinflusst. Das Signal des $sp^2\text{-C}/-\text{CH}-$ wird schwächer und ist kaum noch detektierbar. Es sollten immer die Auflösungsgrenzen dieser Methode berücksichtigt werden insbesondere bei den Spezies, die eine sehr geringe Konzentration aufweisen. Beim Anstieg der SEI nehmen die charakteristischen Komponenten wie Ether, Carbonyle und Carbonate zu, dass zu einer Abnahme der Lithiumkonzentration

(**Abbildung 24**) an der Oberfläche führt. Für EdT steigt die atomare Verteilung, da bei diesem Alterungszustand das Abscheiden von Lithium zusätzlich eintritt.

Kategorie II: Alterungszustand 100 kAh

Einige Testbedingungen wie eine Temperatur von 40 °C, steigender hybrider Zyklenanteil, Änderung im Stromprofil oder im maximalen SoC weichen von der Referenz ab (**Tabelle 4**).

C1s-Spezies: Die atomaren Konzentrationen variieren zwischen 22,7 at.% und 25,5 at.% der -CH-/sp³-Spezies. Für Test 2 und 3 werden Anteile von 14,4 at.% und 19,3 at.% dieser Spezies beobachtet, dass eine deutlich geringe Konzentration zeigt. Der CO-Komponentenanteil steigt von 2,6 at.% auf 9 at.% (**Abbildung 21**). Für die -(C=O)O-Spezies werden Anteile zwischen 1,8 (Test 3) und 3,7 at.% (Test 6) beobachtet. Carbonat-Komponenten liegen mit einer Verteilung von 1,7 at.% (Test 8) bis 3,7 at.% (Test 7) vor. Insbesondere die atomare Konzentration der C1s- Zusammensetzung von Test 3 weicht deutlich von den anderen Proben ab.

O1s-Spezies: Die Verteilung der -C=O/O(C=O)-Komponente mit möglicher Methylgruppe steigt von 21,5 at.% bei Test 8 auf eine maximalen atomaren Konzentration von 29,5 at.% bei Test 7. Die CO-Spezies variiert zwischen 2 at.% und 7 at.% je nach Testbedingung. Die Li₂O-Komponente wird in Kategorie II nicht beobachtet (**Abbildung 22**).

F1s-Spezies: Die atomare Konzentration des LiF liegt zwischen 2,7 at.% und 9 at.%, die von den Testbedingungen abhängt (**Abbildung 23**). Die Fluorophosphat-Komponente zeigt bei Test 2 den höchsten Anteil von 4,1 at.%, bei den weiteren Tests variiert die Spezies zwischen 1 at.% und 2 at.%. Die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten treten bei dem frühen Alterungszustand deutlich auf. Die Zersetzungsreaktionen laufen ab, solange genügend Elektrolyt vorhanden ist.

P2p-Spezies: Die -O=PF_x(OR)_y-Komponente zeigt bei einem niedrigen Alterungszustand eine atomare Konzentration zwischen 1,3 at.% und 3 at.%. Die Zersetzung des Leitsalzes ist soweit fortgeschritten, dass das Signal der P-F-Spezies den Zersetzungsprodukten zugeordnet wird.

Die Ergebnisse von MdT1 aus Kategorie I und die Tests der Kategorie II werden aufgrund des gemeinsamen Alterungszustands von 100 kAh miteinander verglichen. Der Komponententrend aller Tests außer Test 3 ähneln der MdT1 (**Abbildung 21-25**) aus Kategorie I trotz variierenden Testbedingungen. Dies kann bei der C1s-Verteilung beobachtet werden, da der Anteil des Graphits und der -C-H₂-/sp³-Komponente zwischen 1 at.%-2,6 at.% und 22,4 at.%-24 at.% liegt. Ähnlich verhalten sich die -C=O-/O(C=O)-Spezies in der O1s-Verteilung und die Li1s-Komponente (**Abbildung 22,25**). Dadurch sind Zusammensetzungen der SEI bei einem Alterungszustand von 100 kAh aus unterschiedlichen Zelltests vergleichbar. Dies bietet die Möglichkeit die Vielzahl an variierenden Testbedingungen zu reduzieren und anzupassen.

Eine Ausnahme zeigt Test 3, da eine deutlich niedrigere atomare Konzentration der C1s- und O1s-Komponenten von 24 at.% und 27 at.% besteht. Im Gegensatz dazu tritt insbesondere die Li1s-Komponentenverteilung mit ca. 32 at.% deutlich auf. LiF und die $\text{-O=PF}_x(\text{OR})_y$ -Spezies liegen mit höheren atomaren Konzentrationen von 8,8 at.% und 3 at.% vor, als es bei der Vergleichsmessung MdT1 beobachtet wurde. Testbedingungen von 40 °C und einem EV_{ratio} -Anteil von 13 lassen die Zelle bei einem niedrigeren Alterungszustand stärker altern, da anhand der Komponentenverteilungen eine höhere atomare Konzentration der anorganischen Komponenten auftritt.

Kategorie III: Alterungszuständen 150 kAh und 200 kAh

Einige Testbedingungen wie Änderung im Stromprofil oder maximale Ladeleistung weichen von der Referenz ab (**Tabelle 4**).

C1s-Spezies: Die -CH-/Graphit-Komponentenverteilung steigt von 1 at.% auf 2,2 at.% an. Eine deutlich höhere atomare Konzentration besteht von 17 at.% bis 26 at.% bei der $\text{-CH}_2\text{-}/\text{sp}^3$ -Spezies (**Abbildung 21**). Für die CO-Komponente liegen die Anteile zwischen 3,4 at.% und 8 at.%. Für die Carbonyl- und Carbonat-Spezies kann ein ähnlicher Verteilungsbereich zwischen 2 at.% und 3 at.% beobachtet werden. Die Tests 9 und 10 zeigen einen deutlichen Unterschied in der C1s-Verteilung.

O1s-Spezies: Die -C=O/O(C=O) -Anteile variieren von 23 at.% bis 26 at.%. Die -CO-Komponente ist mit einer maximalen Konzentration von 7 at.% für Test 11 deutlich geringer als die Carboxyl-Spezies. Die weiteren CO-Speziesanteile für die Tests 9, 10 und 12 liegen zwischen 2 at.% und 4 at.% vor (**Abbildung 22**).

F1s-Spezies: LiF tritt in der F1s-Verteilung als prominenteste Komponente mit einer atomaren Verteilung von 6 at.% auf. Für Test 9 wird die geringste atomare Konzentration von 3 at.% beobachtet. Die Fluorophosphat-Spezies liegt zwischen 2 at.% und 4 at.%. Trotz der hohen Alterungszustände besteht noch ausreichend Elektrolyt, sodass Zersetzungsreaktionen ablaufen können (**Abbildung 23**).

P2p-Spezies: Die $\text{-O=PF}_x(\text{OR})_y$ -Komponente zeigt bei zunehmenden Alterungszustand eine atomare Konzentration zwischen 1,3 at.%-2 at.%. Die Zersetzung des Leitsalzes nimmt weiter ab, sodass das Signal der P-F-Spezies den Zersetzungsprodukten zugeordnet wird.

Die Ergebnisse einiger Komponenten können aufgrund ihrer Alterungszustände mit MdT2 und MdT3 (Kategorie I) verglichen werden. Die C1s-Komponentenverteilungen der Tests 9 und 10 weichen zwischen 7% und 10% deutlich von den MdT2 ab. Dieser Trend setzt sich für die LiF Spezies bei den Tests 9 fort. Im Vergleich zu MdT3 nimmt die Li1s-Konzentration bei Test 10 um 10% zu. Jedoch treten vergleichbare atomare Konzentrationen bei der -C=O/O(C=O) - und CO-Spezies in der O1s-Verteilung auf. Dies wird auch bei den Fluorophosphaten in der F1s-Komponentenübersicht deutlich (**Abbildung 23**). Eine ähnliche Verteilung zeigt die C1s- und O1s-Zusammensetzung von Test 11, 12 (Kategorie III) und MdT3 (Kategorie I) der $\text{-CH}_2\text{-}/\text{sp}^3$ -, -CO-, Carboxyl- und Carbonat-Komponenten. Die Phosphate-

Spezies in der F1s- und in der P2p- atomaren Verteilungen von Mdt3 und der Tests 11 & 12 können den gemeinsamen Vergleich fortführen. Die Carbonyl-Spezies sowie LiF in der O1s- und F1s-Komponentenübersicht bricht mit diesem Trend.

Mit zunehmenden Alterungszustand werden heterogene Komponentenverteilungen sichtbarer, die durch Testbedingungen z.B. Entladeprofile mit einem großen Stromdelta zusammen mit der hohen Zyklenzahl, Zersetzungsreaktionen begünstigen. Die fortlaufenden Reaktionen können Elektrolytverarmung und Abscheiden von metallischem Lithium fördern.

Ausgehend von den Ergebnissen kann nun zusammengefasst werden, dass die Komponentenverteilungen der Kategorie I eine Änderung der SEI Zusammensetzung über die Alterung zeigen. Insbesondere zu Beginn der Tests liegt eine hohe atomare Konzentration des Graphits vor, die mit zunehmenden Alterungszustand sinkt. Dafür treten die Anteile der Zersetzungsprodukte des Elektrolyten wie CO-, Carboxyl- oder Phosphat- Spezies stärker auf. Ein ähnlicher Trend kann bei der Komponentenzusammensetzung der Tests der Kategorie II beobachtet werden. Trotz variierender Testbedingungen bei einem niedrigen Alterungszustand können die atomaren Konzentrationen der relevanten Spezies wie C1s und O1s miteinander verglichen werden. Entsprechend könnten die Bedingungen gewählt werden, dass eine repräsentative SEI Zusammensetzung entsteht und weniger Zelltests benötigt werden. Mit steigendem Alterungszustand tritt das Abscheiden von metallischem Lithium ein, dadurch verändert sich SEI-Komponentenverteilung zum Testende.

Die verwendete Methodik stößt an ihre Grenzen, sodass nicht die vollständige Tiefenbeschaffenheit aufgeklärt werden kann. Daher wurden zusätzlich Tiefenprofile an der Oberfläche erstellt, um mehr Informationen über die tieferen Schichten zu erhalten.

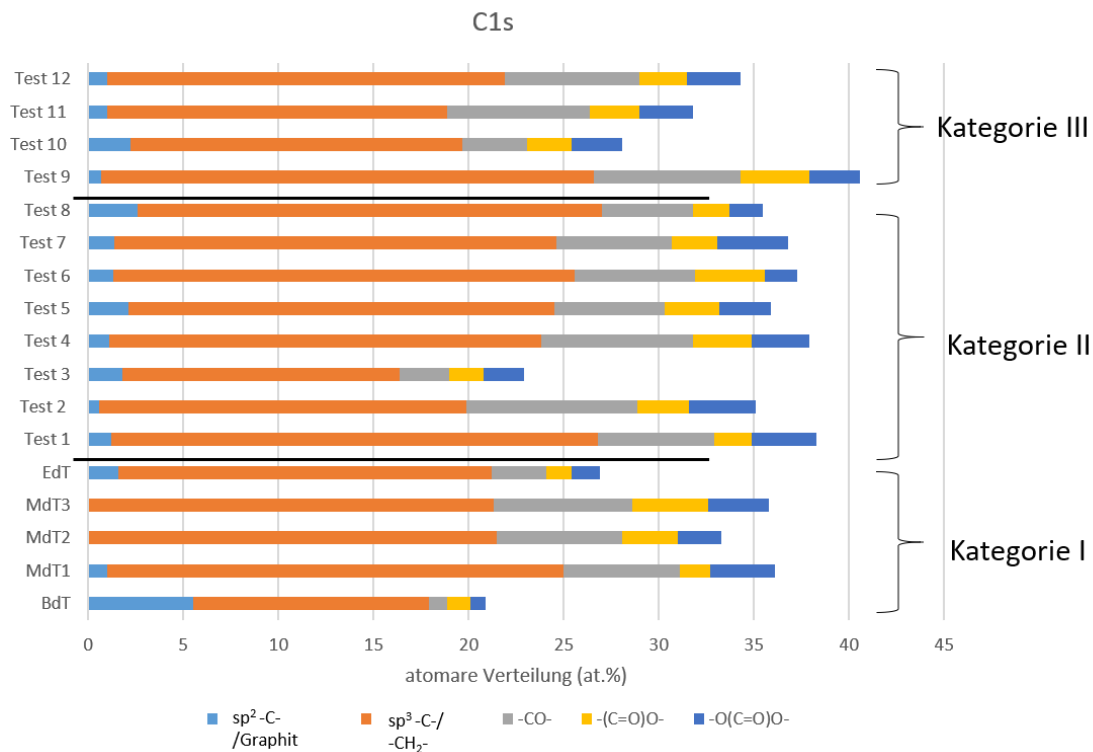


Abbildung 21: Atomare Verteilung der C1s-Spezies. Zu Beginn (BdT) liegt noch ein deutliche atomare Konzentration von Graphit vor. Bei fortschreitendem Alterungszustand tritt der Anteil der -CH₂- sowie der -CO-Komponenten signifikant auf.

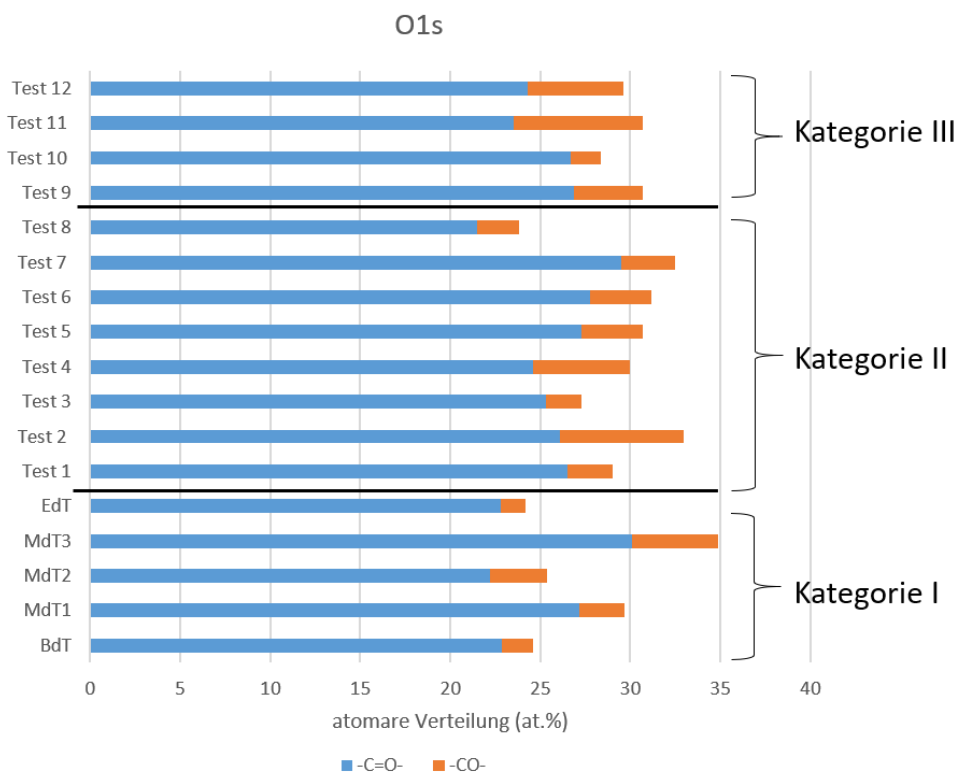


Abbildung 22: Atomare Verteilung der O1s-Spezies. Die -C=O-Spezies zeigt den Hauptanteil an der atomare Verteilung unabhängig vom Alterungszustand und Testbedingung.

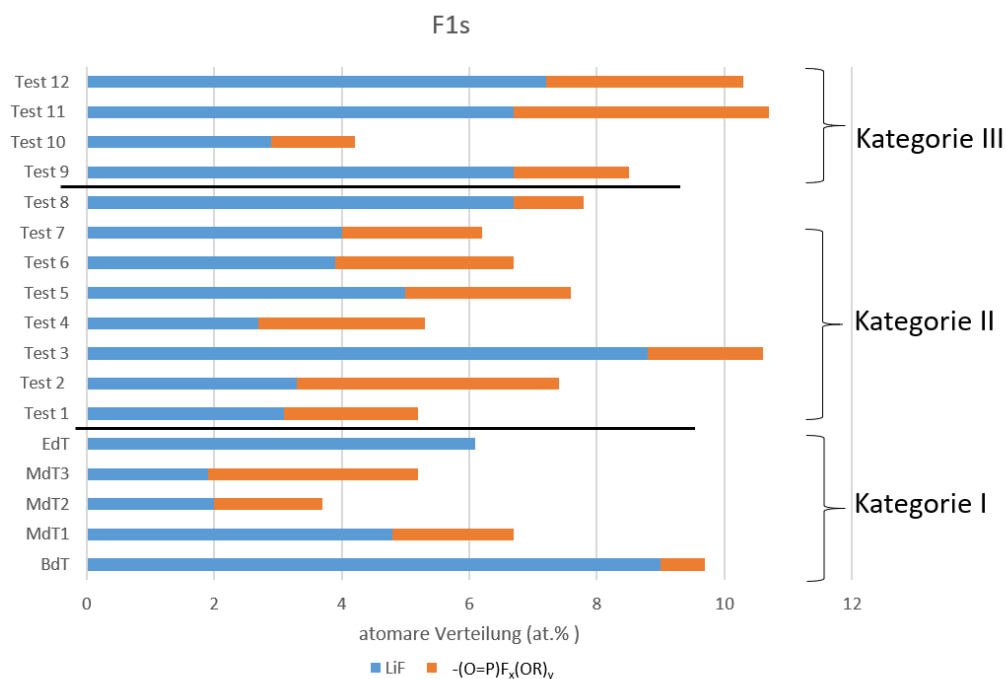


Abbildung 23: Atomare Verteilung der F1s- Spezies. Der LiF-Anteil steigt mit fortschreitendem Alterungszustand. Der Einfluss der Testbedingung kann bei Test 3 beobachtet werden, da ein deutlicher Konzentrationsanstieg für LiF eintritt. Im Gegensatz dazu sinkt die LiF- Konzentration für Test 10.

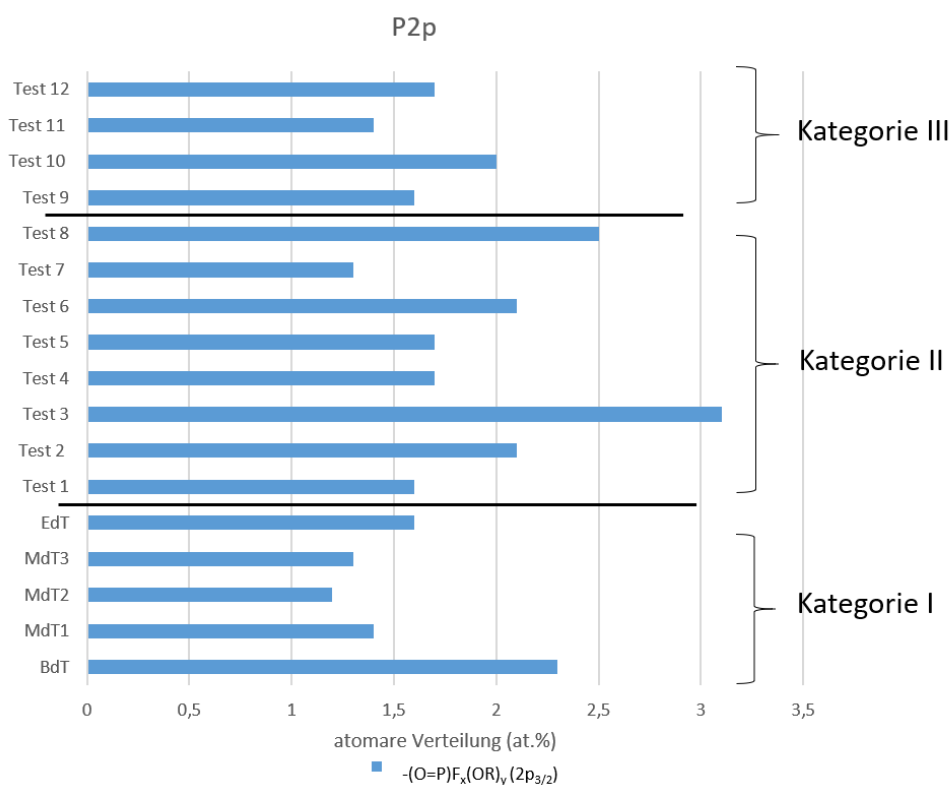


Abbildung 24: Atomare Verteilung der P2p-Spezies. Die Zersetzung des Elektrolyten lässt die Konzentration der P-F-Komponenten ansteigen.

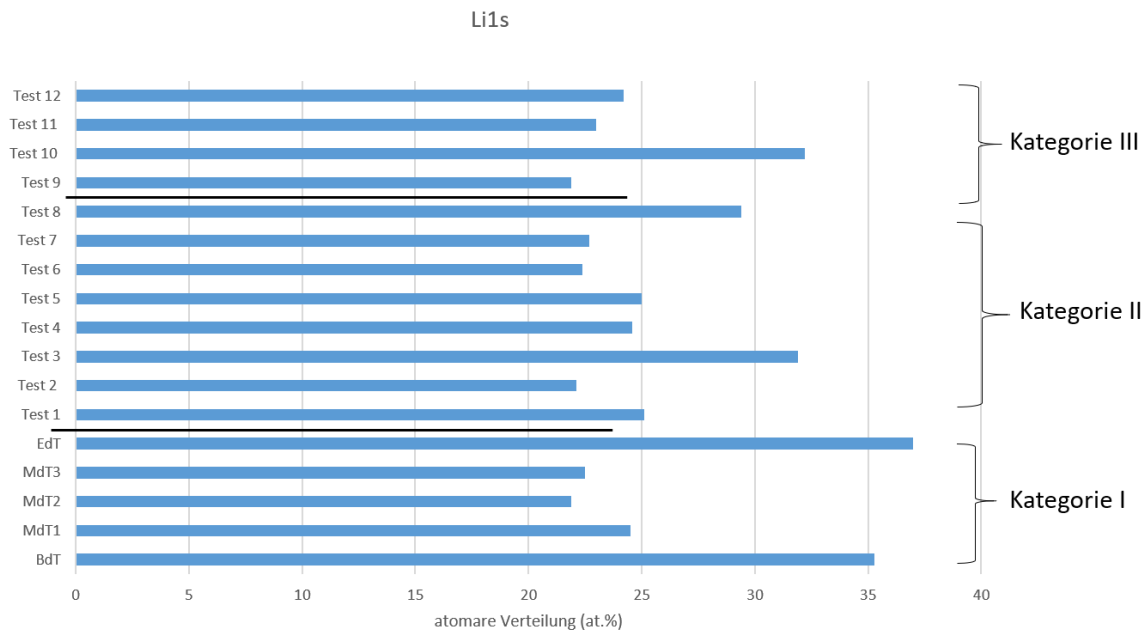


Abbildung 25: Atomare Konzentration der Li1s-Spezies. Die höchsten Konzentrationen der Li1s- Komponenten kann insbesondere bei BdT und EdT beobachtet werden. Bei BdT liegt eine hohe Konzentration an LiF in der F1s-Komponentenverteilung vor, sodass dies in der Li1s- Elementverteilung wieder zu finden ist. Bei EdT, Test 3 und Test 10 kann die höchste Li-Konzentration beobachtet werden.

6.5. XPS- Tiefenprofile

Kategorie I: Alterungszustand BdT, MdT1, MdT2, MdT3 und EdT

XPS-Tiefenprofile wurden für die fünf (BdT, MdT1, MdT2, MdT3 und EdT) Alterungszuständen gemessen (**Tabelle 6**). Die relative Elementverteilung der SEI Bestandteile an der Oberfläche in Abhängigkeit der Abtragszeiten ist in **Abbildung 25a** gezeigt. Der Zeitpunkt $t=0s$ wurde im vorherigen **Abschnitt 6.4** detailliert diskutiert. In den Tiefenprofilen werden die SEI Komponenten aus den C1s ($-\text{CH}_2/\text{sp}^3\text{-C}$), F1s (LiF), O1s ($-\text{CO}/-\text{C=O}-$) und Li1s-Spektren sowie der Graphit ($\text{sp}^2\text{-C}$) dargestellt. Es wurde die atomare Konzentration des $\text{sp}^2\text{-C}$ -Signals für das 50 at.% Kriterium verwendet, um eine Abschätzung der SEI Dicke geben zu können. Durch das Abtragen des anorganischen Materials tritt das Aktivmaterial hervor.^{6,77} Das Argon-Sputtern wird mit Hilfe von Ta_2O_5 als Referenzmaterial kalibriert. Diese Referenz ist im Vergleich zu Siliziumoxid (SiO_2) weicher und die Abtragstiefe lässt sich mit Hilfe von Farbänderungen bestimmen.⁷⁸ Dieser Ansatz soll primär eine Abschätzung und Vergleich der Schichtdickenänderung zwischen den Proben ermöglichen. Die Schichtdicken (**Tabelle 6-8**) lassen sich aus der Abtragszeit und der konstanten Sputterrate (**experimentelle Durchführung**) berechnen.

Die eingezeichneten schwarzen Linien zeigen an, dass 50 at.% von der sp^2 -Konzentration erreicht wird. Das reine $\text{sp}^2\text{-C}$ -Signal startet bei einer geringen Konzentration von 0 at.%-5 at.% und steigt mit zunehmender Sputterzeit an. Die atomare Konzentration erreicht nach einigen hundert Sekunden ein Plateau zwischen 80 at.%-90 at.%. Die Abtragungsdauer steigt bei zunehmender Alterung, was auf eine

zunehmende SEI Schicht hinweist. Im Gegensatz dazu nehmen die organischen SEI Komponenten bei steigenden Sputterzeiten ab. Die $\text{sp}^3\text{-C/-CH}_2\text{-}$ und -(C=O)O- Signale im C1s- und O1s-Tiefenprofil vermindern sich rapide. Beide Signale fallen in den ersten 200 s unter 5 at.% bei der BdT Probe (**Abbildung 26**). Die Kohlenwasserstoffverbindungen werden vor allem in den oberen Bereichen der SEI erwartet und sinken für die tieferen Schichten. -(C=O)O-Spezies liegen zunächst bei 20 at.%-30 at.% und nehmen in den ersten 100 s-200 s für MdT2 bis EdT ab (**Abbildung 26c-e**). Dieser Trend wird bei der Carboxyl-Spezies und ebenfalls bei Li1s-Komponenten beobachtet. Wobei die Konzentration an Lithium ein Maximum erreicht, das sich bei steigendem Alterungszustand verschiebt. Das Maximum wird dann beobachtet, sobald die oberste Schicht insbesondere die $\text{sp}^3\text{-C/-CH}_2\text{-}$ und -(C=O)O-Spezies abgetragen wurde. Je nach Alterungsbedingungen tritt das Verschieben des Maximums später ein. Dies würde die Annahme bestätigen, dass eine eher organische, äußere und eine eher anorganische, innere SEI besteht. Die atomare Konzentration des Lithiums gebunden in anorganischen Spezies ist größer als vergleichsweise in den organischen Komponenten. Die Signale von Li1s und O1s wurden über den gesamten Sputtervorgang aufgenommen, dass auch wieder auf einen hohen anorganischen Komponentenanteil hinweist. Zudem zeigen die Proben nach visueller Betrachtung den Beginn von der Lithiumabscheidung bei MdT2. Dies zeigt sich für MdT3 noch deutlicher und führt auch zu einem Anstieg der Sputterzeit, da diese anorganische bzw. metallische Schicht länger zum Abtragen braucht als eine rein organische Schicht. In **Tabelle 6** werden die Sputterzeiten der Tiefenprofile und Schichtdicken gezeigt, deren Proben aus den Rand- und mittleren Bereichen der Zellen (**Abbildung 19**) entnommen wurden. Eine Zunahme der Sputterzeit lässt auch die Schichtdickenabschätzung steigen. Zudem wird die maximale $\text{sp}^2\text{-C-Konzentration}$ bei ca. 80 at.% erreicht, da durch den Sputtervorgang Poren und Kanäle geöffnet werden, in denen sich der Elektrolyt zu den SEI bekannten Spezies zersetzt hat. Hier tritt der Unterschied der zeitlichen Abtragung der SEI zwischen den Rand- und mittleren Bereichen der Zelle auf. Am Randbereich wird eine geringere Sputterzeit als in der Mitte beobachtet. Diese variiert zwischen 3,5 min (MdT1), 4,2 min (MdT2), 6,5 min (MdT3) und 8,5 min (EdT). Die grundsätzlichen zeitlichen Unterschiede zwischen mittleren und randnahen Bereichen können auf eine inhomogene Komponentenzusammensetzung hindeuten, sodass zur Mitte hin eine eher anorganische SEI wächst. Diese Entwicklung wird durch einen eingeschränkten Wärmetransport zum Rand hin begünstigt. Weitere Informationen über die Grenzschichtdicke werden im Kapitel der EELS/EDS-Messungen ausgeführt.

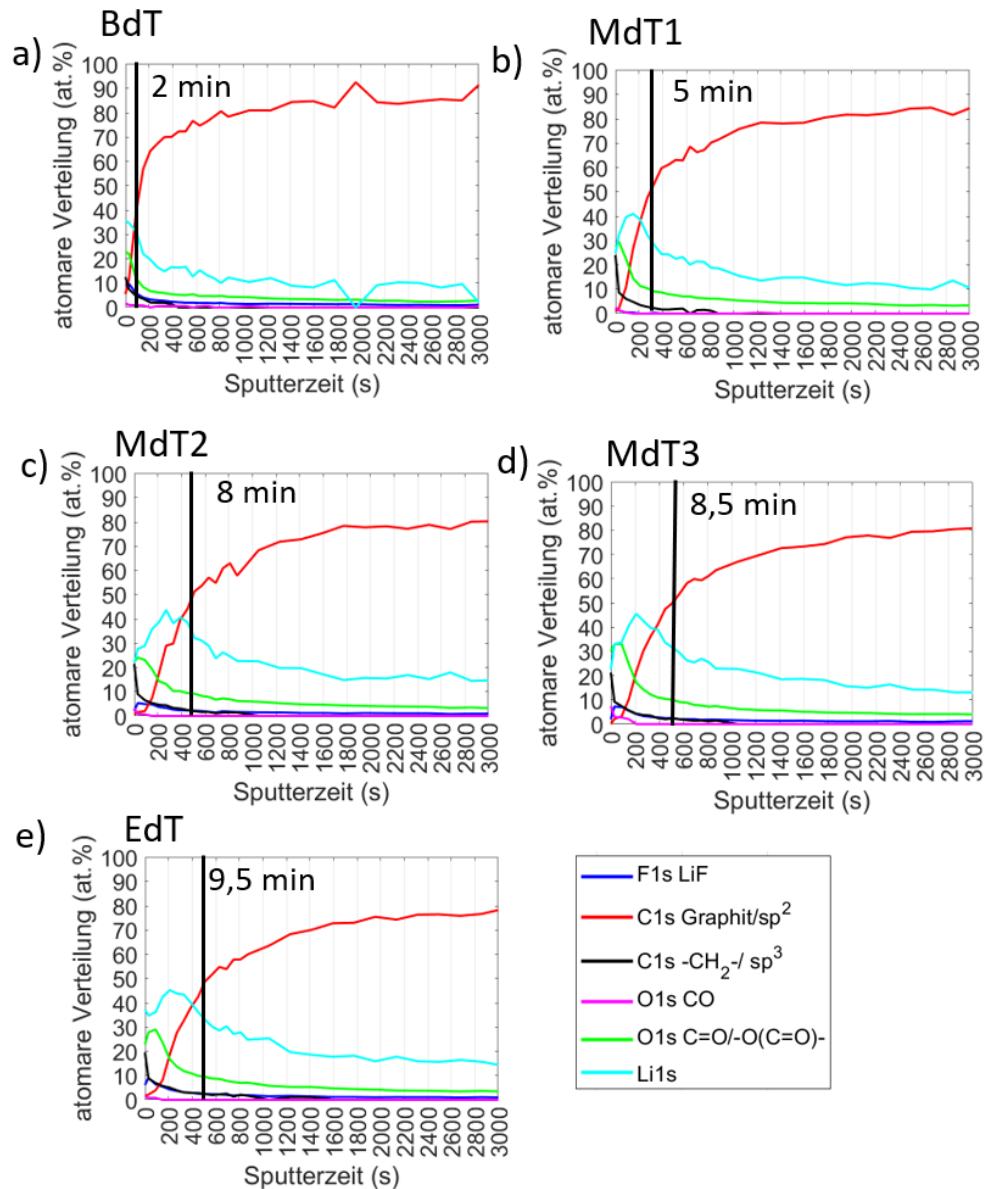


Abbildung 26: Tiefenprofile an einer Graphitelektrode nach den Alterungszuständen a) BdT b) MdT1 c) MdT2 d) MdT3 e) EdT. Die Detailspektren der Spezies werden zuvor diskutiert. Die schwarze Linie gibt den Zeitpunkt an, wann das sp²-C-Signal die atomare Konzentration von 50 at.% an der Oberfläche erreicht hat (Endkriterium zur Bestimmung der SEI).

Tabelle 6: Übersicht der Abtragszeiten abhängig von der Position auf der Elektrodenoberfläche. Die Zielladungsdurchsätze werden zur Einordnung angegeben und entsprechen der Kategorie I. Die Schichtdicke wird aus der Sputterzeit und der konstanten Abtragsrate berechnet.

Testnummer	Sputterzeit mittlerer Be- reich (min)	Schichtdicke (nm)	Sputterzeit des Randbereichs (min)	Schichtdicke (nm)	Zielladungs- durchsatz (kAh)
BdT	2,0	62	-	-	-
MdT1	5,0	156	3,5	109	100
MdT2	8,0	249	4,2	130	150
MdT3	8,5	265	6,5	203	200
EdT	9,5	296	8,5	265	280

Kategorie II: Alterungszustand 100 kAh

Die Tiefenprofile wurden für Tests 1-8 (**Tabelle 7**) erstellt. Diese Testbedingungen weichen von der Referenz ab (**Tabelle 4**). Es werden die Abtragszeiten (**Abbildung S50, S51**) der Tests 1, 3, 4 und 7 im mittleren Bereich von 10 min und am Rand von ca. 6 min gemessen. Im vorherigen Abschnitt wurde erklärt, dass eine längere Sputterzeit bis zum Erreichen des 50 at.% Kriteriums auf eine höhere Konzentration der anorganischen Komponenten hinweist. Außerdem verschiebt sich das Maximum der Li1s-Konzentration im Laufe der Alterung. Dadurch wird länger ein Li1s-Signal aufgenommen, das Lithium in tieferen SEI Schichten erkennen lässt. Eine zeitliche Differenz von 4 min zwischen dem mittleren- und dem Randbereich deutet auf eine inhomogene SEI Komponentenzusammensetzung hin, die -wie zuvor erwähnt- durch den beeinträchtigten Wärmetransport entstehen kann.

Die Sputterzeit des Tests 2 liegt bei 6 min in der Mitte, somit werden 3 min weniger benötigt die Oberfläche abzutragen als bei Test 3. In beiden Tests wurde 40 °C als Betriebstemperatur verwendet, dennoch zeigen ihre Tiefenprofile unterschiedliche Abtragszeiten. Daher kann die Temperaturdifferenz von 10 ° zur Referenztemperatur nicht als primärer Grund für den zeitlichen Unterschied genannt werden. Möglicherweise bewirkt der geringe EV_{ratio} -Anteil in Kombination mit dem niedrigeren SoC_{min} in Test 2 eine geringere Änderung in der Komponentenzusammensetzung als in Test 3.

Die geringe zeitliche Differenz von einer Minute oder weniger zwischen den beiden Elektrodenbereichen wird bei Test 5 und 8 beobachtet. Der Testablauf für Test 5 (**Abbildung 15b**) wurde umgekehrt, sodass mit dem Hybridprofil vor dem Leistungsprofil zyklisiert wird. Ein vergleichbarer Erklärungsansatz wird wie bei Test 2 angenommen, dass sich eine recht ähnlich zusammengesetzte Komponentenschicht ausbildete. Dieser Ansatz kann auch für Test 6 verwendet werden, der ebenfalls eine ähnlich geringe Differenz der Abtragszeit zeigt. Bei zeitlichen Differenzen, die sich weniger als eine Minute unterscheiden, können die Unterschiede als grenzschichtspezifische Messungenauigkeit betrachtet werden.

In **Abbildung 19** wird deutlich, dass durch visuelle Betrachtung sich insbesondere in der Mitte der Probe Lithium abscheidet. Die Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten und das Ausbilden von

metallischem Lithium werden durch höhere Temperaturen begünstigt und treten bevorzugt in der Elektrodenmitte ein. Im vorherigen **Abschnitt 6.2** wird erwähnt, dass der Temperaturanstieg aufgrund des gehinderten Wärmetransports eintritt. Die rechteckige Geometrie der Zelle und die Stromänderung von 350 A aus dem Variationsprofil können diesen Effekt begünstigen, der auch durch Temperatursimulationen bestätigt wird.³⁸ Die Elektrolytverarmung könnte nun um den metallischen Lithiumspot eintreten und wirkt sich direkt auf die Komponentenzusammensetzung aus.

Werden die Abtragszeiten zwischen MdT1 aus Kategorie I und den Tests aus Kategorie II verglichen, zeigt sich ein Anstieg, der auf variierende Testbedingungen zurückgeführt werden kann. Insbesondere in den Test 1 und 4 mit einem SoC_{max} von 100% und der EV_{ratio} mit einem Anteil von 6 bei einer Ladeleistung von 136 W tritt eine Verdopplung der Abtragszeiten im Vergleich zu MdT1 aus Kategorie I ein. Eine mögliche Erklärung könnte in den Testbedingungen liegen, da SoC_{max} 100% und EV_{ratio} von 6 bzw. 13-Anteilen den inhomogenen Zuwachs der anorganischen Spezies und Abscheiden von Lithium begünstigen. Weitere Testbedingungen wie hohe Stromdeltas im Entladeprofil können starke lokale Schädigungen z.B. Ablösen des Materials vom Stromkollektor bewirken.

Tabelle 7: Übersicht der Abtragszeiten und Schichtdicken der Kategorie II.

Testnummer	Sputterzeit mittlerer Bereich (min)	Schichtdicke (nm)	Sputterzeit des Randbereichs (min)	Schichtdicke (nm)	Zielladungsdurchsatz (kAh)
1	9,7	302	5,8	182	100
2	6,0	187	5,0	156	
3	9,2	286	6,0	187	
4	10,0	312	6,3	198	
5	6,7	208	5,7	177	
6	5,0	156	5,8	182	
7	9,2	287	5,8	182	
8	3,5	109	3,3	104	

Kategorie III: Alterungszustände 150 kAh und 200 kAh

In **Tabelle 8** werden die Sputterzeiten der Tests 9 bis 12 gezeigt. Die Testbedingungen werden in **Tabelle 4** beschrieben. Die Tests 9 und 10 unterscheiden sich in den Sputterzeiten von 6,3 min bis 4,5 min in der Elektrodenmitte und zwischen 4,3 min und 4,2 min am Elektrodenrand. Test 9 weist eine höhere Abtragszeit als Test 10 auf. Die Tiefenprofile des Tests 11 zeigen Sputterzeiten von 25 min im mittleren und 2,2 min im äußeren Bereich. Der große zeitliche Unterschied lässt vermuten, dass eine vergleichsweise hohe atomare Konzentration der Li1s- sowie der anorganischen Komponenten in den tieferen Schichten vorliegt (**Abbildung S52**).

Die Abtragszeiten von Test 12 mit MdT3 aus Kategorie I zeigen zwischen Rand und Mitte eine Differenz der Sputterzeit weniger als eine Minute. Es besteht ein ähnlicher Komponententrend in den Tiefenprofilen (**Abbildung S52**) der beiden Tests. Verglichen zu MdT2 und MdT3 aus Kategorie I (**Tabelle 6**) fallen die Sputterzeiten von Test 9 und 11 deutlich geringer aus.

Mit fortschreitender Alterung steigt die Temperatur in der Zellstapelmitte und die Komponentenzusammensetzung ändert sich. Diese Änderung wird auch in den SEI Schichten beobachtet, da die Sputterzeiten zwischen Elektrodenmitte und -rand deutlich zunehmen. Zudem variieren die Abtragszeiten zwischen den Tests, das auf die Testbedingungen zurückgeführt werden kann. Zum Testende und späteren Alterungszustand scheidet sich verstärkt metallisches Lithium im mittleren Elektrodenbereich ab. Dies verstärkt möglicherweise die Elektrolytverarmung vom metallischem Lithiumspot hin zum Rand, wodurch sich die Komponentenzusammensetzung in der SEI Schicht weiter verändert.

Tabelle 8: Übersicht der Abtragszeiten und Schichtdicken der Kategorie III.

Testnummer	Sputterzeit mittlerer Bereich (min)	Schichtdicke (nm)	Sputterzeit des Randbereichs (min)	Schichtdicke (nm)	Zielladungsdurchsatz (kAh)
9	6,3	197	4,3	135	150
10	4,5	140	4,2	130	150
11	25,0	780	2,2	68	200
12	9,8	307	10,5	327	200

Nun können die Schichtdickenverteilung hinsichtlich der Testbedingungen betrachtet werden. In Kategorie I steigt die SEI Schichtdicke mit zunehmenden Alterungszustand (**Tabelle 6**). Statistisch betrachtet weichen die Schichtdicken bei Kategorie II deutlich von MdT1 ab. Insbesondere Testbedingungen wie die Temperatur von 40 °C, hohe Anteile an hybriden Zyklen oder auch Profile mit einer Stromänderung von 350 A führen zu einer steigenden Sputterzeit, somit zu einer zunehmende Schichtdicke(**Tabelle 7**). Bei Ladungsdurchsätzen von bis zu 200 kAh und Profile mit hohen Stromänderungen wird eine maximale Schichtdicke von 780 nm festgestellt, da in diesem Alterungszustand sich metallisches Lithium abscheidet (**Tabelle 8**). Durch das Abscheiden von Lithium steigen die Sputterzeit signifikant an, sodass die geschätzte Schichtdicke zunimmt. Im **Abschnitt 7** werden die Messungen miteinander verglichen und diskutiert.

6.6. Elektronenmikroskopie

Kategorie I: Alterungszustand BdT, MdT1, MdT3 und EdT

Die Zusammensetzung der SEI wurde an den Graphitelektrodenquerschnitten der MdT1, MdT3 und EdT mittels EELS und EDS untersucht. Die Querschnitte wurden durch die zielgerichtete Ionen-Strahlmethode vorbereitet. Die **Abbildungen 27a-d** zeigen die REM Aufnahmen und FIB-REM Querschnittsaufnahmen, die aus der Mitte und dem Rand (**Abbildungen S55**) der Elektrode aufgenommen wurden. Zwischen den REM Aufnahmen der verschiedenen Alterungszuständen ist es schwierig einen merklichen morphologischen Unterschied zu erkennen, außer bei der EdT Probe (**Abbildung 27d**), da sich Risse an der Oberfläche zeigen. Ein heller Streifen wird auf der Elektrodenoberfläche sichtbar, der zum Pt-Schutzstreifen gehört. Zudem wird ersichtlich, dass sich die Partikel von BdT, MdT1 und EdT in der Größe zwischen dem Graphit und der Porosität unterscheiden. Sowohl zwischen den Partikeln als auch in der Mikrostruktur wird eine Oberflächenschicht mit Ablagerungen beobachtet. Bei der MdT3 Probe wird ersichtlich, dass die Partikel eine dunkle Färbung zeigen, die durch den Präparationsschritt entstanden ist, aber keine Schädigung darstellt. Die Porosität nimmt von BdT zu EdT zu, wodurch mehr Material in den Poren abgelagert wird. Die Schädigung führt zu einem Kontaktverlust zwischen den Partikeln. Aufgrund der kleinen Probengröße und möglichen Schnitt-/ Sputterschäden, sollen die Beobachtungen mit Vorsicht betrachtet werden. Die Aufnahmen des Dunkelfelds (**Abbildung 28e-h**) zeigen einen hellen Streifen, der zu der Platin-Beschichtung und einen grauen Bereich, der zum Graphit zugehörig ist. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen der Pt-Schicht und den folgenden Elementen wie Li, C, O und F sichtbar, wobei die Signale des Aktivmaterials und der SEI nur einen geringen Kontrastunterschied zeigen. Die Elementübersicht wird in **Abbildung 28** von Kohlenstoff (rot), Fluor (cyan), Phosphor (pink) bis Sauerstoff (gelb) gezeigt. Die Elementübersicht für Schwefel befindet sich im Anhang (**Abbildung S56**). In **Abbildung 28** werden alle Elemente außer Kohlenstoff überlagert dargestellt, sodass eine SEI Schichtdicke abgeschätzt werden kann. In der Aufnahme des Kohlenstoffs ist ein deutliches Signal vom Graphit als Hauptanteil des Elektrodenmaterials zu sehen. Ein schwächeres Signal wird von der oberen Schicht hin zum kleinen Zwischenraum, der zur SEI Schicht gehört, gemessen. Im Zwischenbereich sind Fluor, Lithium, Sauerstoff, Phosphor und Schwefel gleichmäßig verteilt, dass die Signalintensität zeigt. Zudem werden intensive Signale von Lithium und Sauerstoff in den Poren des Graphitpartikels beobachtet. Durch das Überlagern der Elementaufnahmen kann eine Dicke anhand der roten Pfeile abgeschätzt werden. Die Werte in **Tabelle 9** variieren von 8 nm bis 15 nm (BdT), 25 nm-58 nm (MdT1), 69 nm-77 nm (MdT3) und 120 nm- 220 nm (EdT).

6. Ergebnisse der elektrochemischen und analytischen Messungen

Tabelle 9: Überblick der Schichtdicken in den mittleren Bereichen der Elektroden aus den Kategorien I. Aufgrund von begrenzten Messmöglichkeiten und einem deutlichen Trend zu einer geringeren Dickenzunahme am Rand, wurden nur ausgewählte Proben gemessen.

Testnummer	Minimaler und maximaler Schichtdickenbereich in der Mitte (nm)	Minimaler und maximaler Schichtdickenbereich am Rand (nm)	Zielladungsdurchsatz (kAh)
BdT	8-15	-	
MdT1	25-58	9-12	100
MdT3	68-77	50-100	200
EdT	120-220	-	280

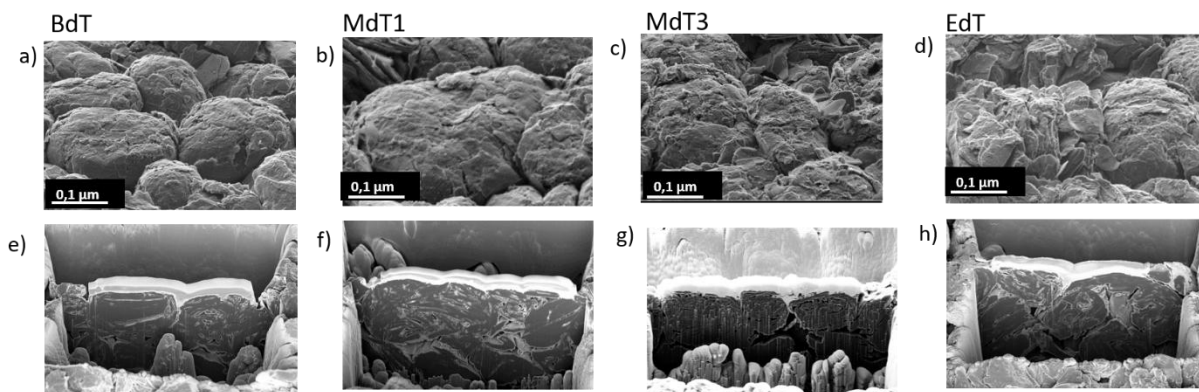


Abbildung 27: a)-d) Ansicht der Partikeloberfläche der Anode von BdT nach EdT von Kategorie I. e)-h) FIB-Querschnitte des Bereiches, an dem die SEI aufgenommen wurde. Der Pt- Streifen dient zum Schutz der Oberfläche.

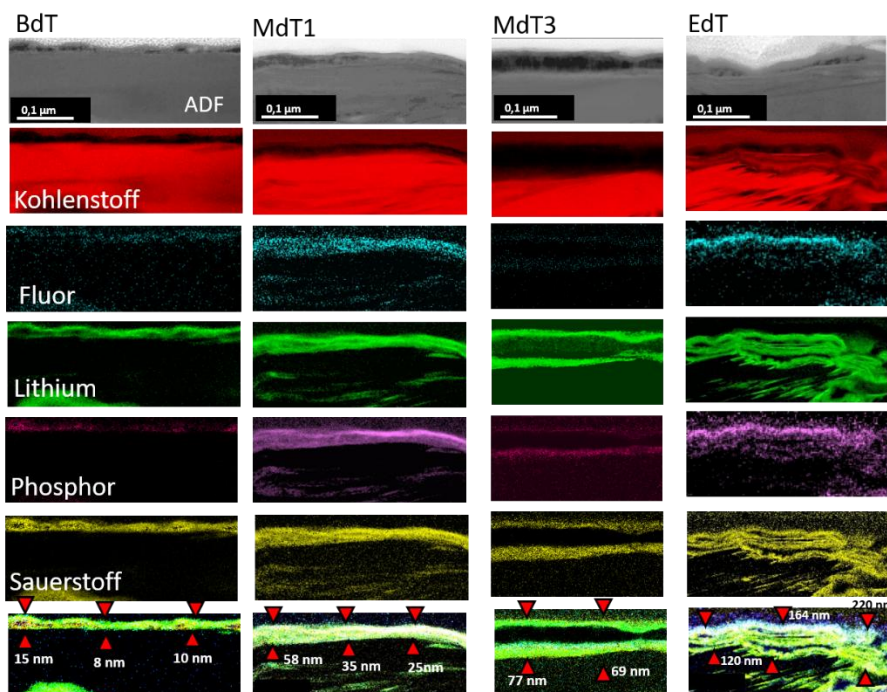


Abbildung 28: Dunkelfeldabbildungen und die entsprechenden EELS (Kohlenstoff, Lithium und Sauerstoff) und EDS (Fluor und Phosphor) Aufnahmen der Elektrodenquerschnitte aus der Elektrodenmitte sortiert von BdT nach EdT aus Kategorie I. Zur Abschätzung der Dicke wird sich an den roten Pfeilen orientiert.

Wie schon im vorherigen Abschnitt beschrieben, unterscheidet sich die geschätzte Dicke zwischen der Mitte und dem Rand. Dies wird auch in den Aufnahmen der überlagerten Elemente deutlich. Die Dickenabschätzungen (**Abbildung 29**) variieren von 10 nm-12 nm (MdT1), 21 nm-32 nm (MdT3) und 50 nm-100 nm (EdT). Dies wird auf die heterogene Wärmeverteilung und die resultierende Elektrolytverarmung zurückgeführt. Die Partikeloberflächenaufnahmen werden in **Abbildung S55** gezeigt. Es wird ersichtlich, dass die Alterung insbesondere die lange Einsatzdauer die Porenbildung begünstigt und die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten in den Poren ablagern, die auch wieder eine Elektrolytverarmung verursachen. An den neuentstandenen Porenoberflächen entstehen neue Grenzflächen, die den Elektrolyten irreversible zersetzen.

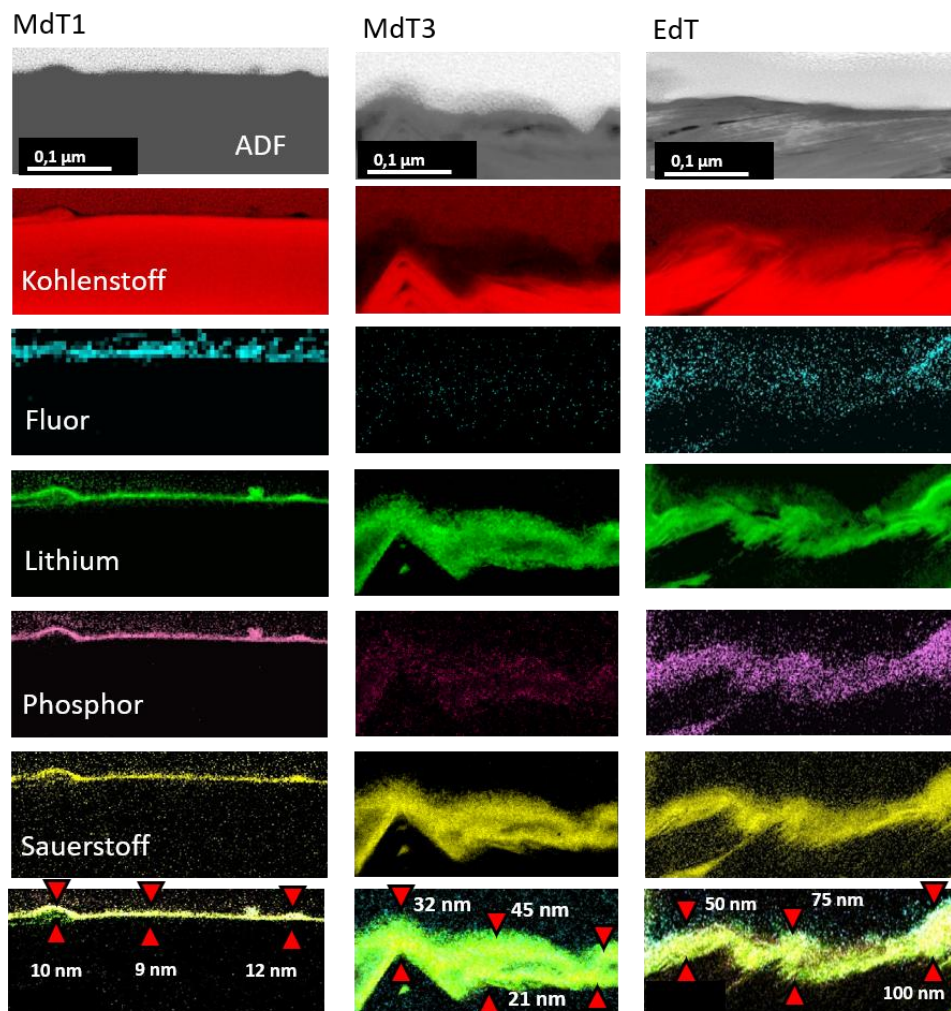


Abbildung 29: Dunkelfeldabbildungen und die entsprechenden EELS (Kohlenstoff, Lithium und Sauerstoff) und EDS (Fluor und Phosphor) Aufnahmen der Elektrodenquerschnitte, die aus den Randbereichen der Elektroden von MdT1, MdT3, EdT (Kategorie I) aufgenommen wurden.

Kategorie II: Alterungszustand 100 kAh + Kategorie III: Alterungszuständen 150 kAh und 200 kAh

Abbildung 29 zeigt die REM-Aufnahmen und FIB-REM Querschnittsaufnahmen, die aus der Mitte der Elektrode der Tests 2, 4, 5 und 11 aufgenommen wurden. Zwischen den REM-Aufnahmen der Tests aus Kategorie II ist es schwierig einen merklichen morphologischen Unterschied zu erkennen. An den Aufnahmen des Tests 11 aus Kategorie III wird eine dunklere Färbung der Partikel ersichtlich, die durch die Präparation eingetreten ist, aber keine Schädigung des Materials darstellt. In der FIB-REM Aufnahme fallen Risse nahe der Oberfläche deutlicher auf als im Vergleich zu Kategorie II.

Wie im vorherigen Abschnitt für die Kategorie I schon beschrieben wurde, zeigt das Dunkelfeld in **Abbildung 30** einen hellen Streifen, der zum Pt-Schutzstreifen gehört, und einen geringen Kontrastunterschied zwischen der SEI und dem Aktivmaterial. Die folgenden Übersichten zeigen die Elemente C, Li, P und O, die sich farblich gut unterscheiden lassen. Eine Überlagerung aller Elementübersichten lässt eine Schichtdicke abschätzen. Die Dicken der SEI Schichten der Tests 2 und 4 aus Kategorie II (**Tabelle 10**) liegen zwischen 37 nm-40 nm und 20 nm-38 nm. Bei Test 5 wird eine max. Schichtdicke von 64 nm (**Abbildung 31**) gemessen. Hier tritt bei einem frühen Alterungszustand eine deutliche Schichtdickenzunahme auf.

Für Kategorie III Test 11 wird eine geschätzte Dicke zwischen 20 nm und 38 nm in der Elektrodenmitte und zwischen 15 nm und 18 nm am Rand beobachtet. Insbesondere durch das deutliche Abscheiden an Lithium setzt sich die Schicht aus anorganischen Komponenten zusammen, die eine geringe Dicke als die zuvor gezeigten aufweist. Anhand der optischen Beobachtungen (**Abbildung 19**) zeigen sich schon bei einem Ladungsdurchsatz kleiner 200 kAh metallisches Lithium im Zentrum der Elektrode. Es sollte beachtet werden, dass aufgrund der begrenzten Messmöglichkeiten nur ausgewählte Proben gemessen werden konnten.

Trotz der variierenden Testbedingungen tritt ein vergleichbarer Dickenzuwachs bei Test 2 & 4 und MdT1 ein. Im Gegensatz dazu wird bei Test 5 und 11 zum einem ein stärkerer SEI Zuwachs als bei MdT1, zum anderen eine relativ dünne Schicht beobachtet. Anhand dieser Proben wird ersichtlich, dass sich die SEI Schicht unterschiedlich entwickeln kann und den direkten Einfluss der Testbedingungen bestätigt. Insbesondere Bedingungen wie steigende Anzahl an Hybridzyklen oder Stromprofiländerungen lassen entweder die anorganischen oder die organischen Komponenten stärker ausbilden und beeinflussen den Schichtzuwachs.

Tabelle 10: Überblick der Schichtdicken in den mittleren Bereichen der Elektroden aus den Kategorien II und III. Aufgrund von begrenzten Messmöglichkeiten und einem deutlichen Trend zu einer geringeren Dickenzunahme am Rand, wurden nur ausgewählte Proben gemessen. In Abbildung S57 wird die Elementübersicht des Tests 11 vom Elektrodenrand gezeigt.

Testnummer	Minimaler und maximaler Schichtdickenbereich in der Mitte (nm)	Minimaler und maximaler Schichtdickenbereich am Rand (nm)	Zielladungsdurchsatz (kAh)
Kategorie II			
2	37-45	-	100
4	33-43	-	100
5	62-64	-	100
Kategorie III			
11	20-38	15-18	200

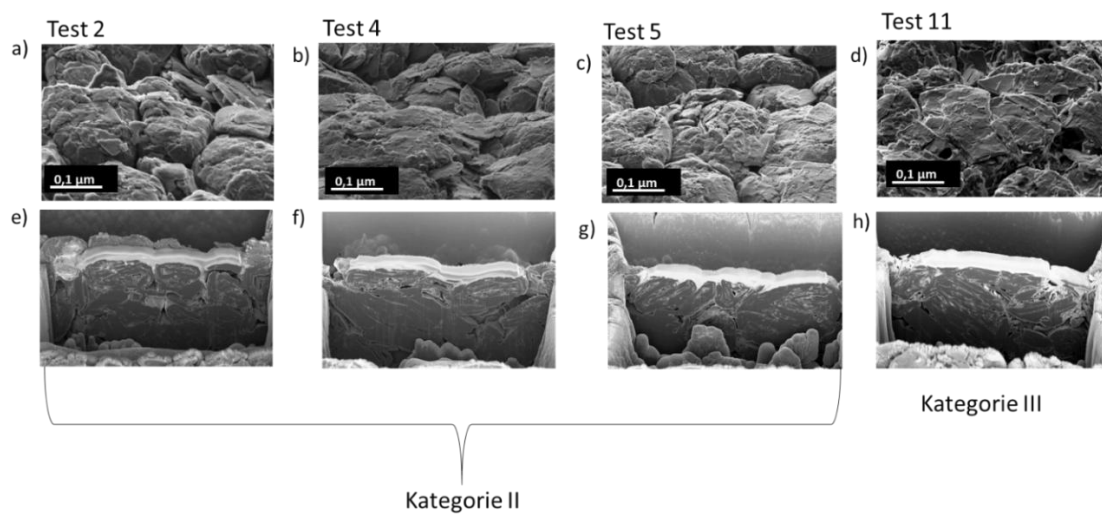


Abbildung 30: a)-c) Ansicht der Partikeloberfläche der Anode ausgewählter Tests aus Kategorie II. e)-g) FIB-Querschnitte der Bereiche für die SEI Untersuchung. d) und h) Aufnahme der Partikeloberfläche des ausgewählten Tests 11 aus Kategorie III sowie der FIB-Querschnitt. Aufgrund von limitierter Messmöglichkeit wurden diese Tests aus Kategorie II und III ausgewählt.

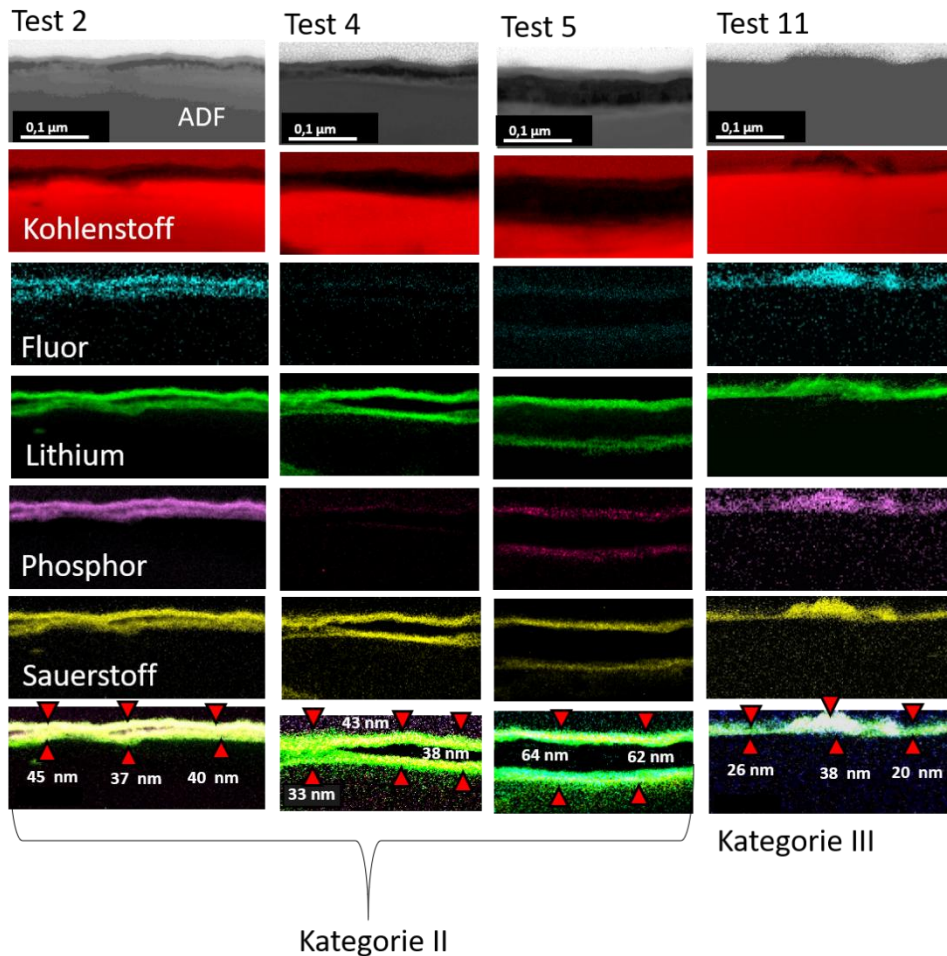


Abbildung 31: Dunkelfeldabbildungen und die entsprechenden EELS (Kohlenstoff, Lithium und Sauerstoff) und EDS (Fluor und Phosphor) Aufnahmen der Elektrodenquerschnitte, die aus Elektrodenmitten der Tests 2, 4, 5 (Kategorie II) und 11 (Kategorie III) aufgenommen wurden.

6.7. SEI Alterung in der Experimentalzelle im Vergleich zu großformatigen Zellen

Unter anderem war es Ziel dieser Arbeit den Alterungsprozess der großformatigen Zellen in einem Labormaßstab zu reproduzieren, damit die elektrochemischen und Materialanalysen vereinfacht werden und ein sicherer Umgang gewährleistet wird. Zudem kann der Übergang zu einem kleineren Maßstab Kosten einsparen, wenn das Alterungsverhalten abgebildet wird. Die großformatige Zelle wurde geöffnet, Elektroden entnommen und eine Seite der doppelseitigen Beschichtung mechanisch entfernt, um die sogenannten „Coins“ auszuschneiden, damit diese in das Experimentalzellengehäuse passen. Die Herausforderung besteht auf dem Laborzelllevel einen ähnlichen Trend bzgl. des Kapazitätserhalts zu erzielen. Zudem soll ein ähnliches Alterungsverhalten z.B. bei einem äquivalenten Ladungsdurchsatzes erreicht werden. Die **Abbildung 32** zeigt einen abnehmenden Kapazitätsverlauf über den Ladungsdurchsatz mit einem farblichen Verlauf von violett nach gelb der Experimentalzellen, die aus dem Elektrodenmaterial der großformatigen Zelle gebaut wurde. Zum Vergleichen wurde das Kapazitätsverhalten der großformatigen Zelle der **Abbildung 32** hinzugefügt. Drei der Experimentalzellen zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit mit einem geringen Kapazitätsverlust. Der gelb markierte Verlauf

zeigt eine stärkere Kapazitätsstreuung, was auf Kontaktprobleme hinweisen kann. Anhand der Messungen von Fill *et al.* werden die Stabilitäts- und Kontaktprobleme bei einer Langzeitstudien gezeigt.⁷⁹ Auf der Laborebene wird eine geringere Kapazitätsabnahme von $\pm 1\text{-}3\%$ bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vergleich zu der großformatigen Zelle beobachtet. Grundsätzlich zeigt sich auf der Experimentalzellebene ein langsamer Alterungseffekt im untersuchten Lebensdauerintervall. Dies tritt aufgrund der starken Randbereichseffekte innerhalb der rechteckigen Elektroden der großformatigen Zelle ein, siehe **Abbildung 19**. Bei den Elektroden mit kleinem Durchmesser tritt eine homogenere Reaktion über den gesamte Elektrodenbereich ein. Außerdem unterscheidet sich das Material/ Elektrolytvolumenverhältnis in den beiden Aufbauten, da eine zusätzliche Menge Elektrolyt in den Experimentalzellen verwendet wurde. Dennoch ist es eine flexible Möglichkeit die chemische Zusammensetzung der Oberflächenschicht bei einem frühen Lebenszustand zu überprüfen.

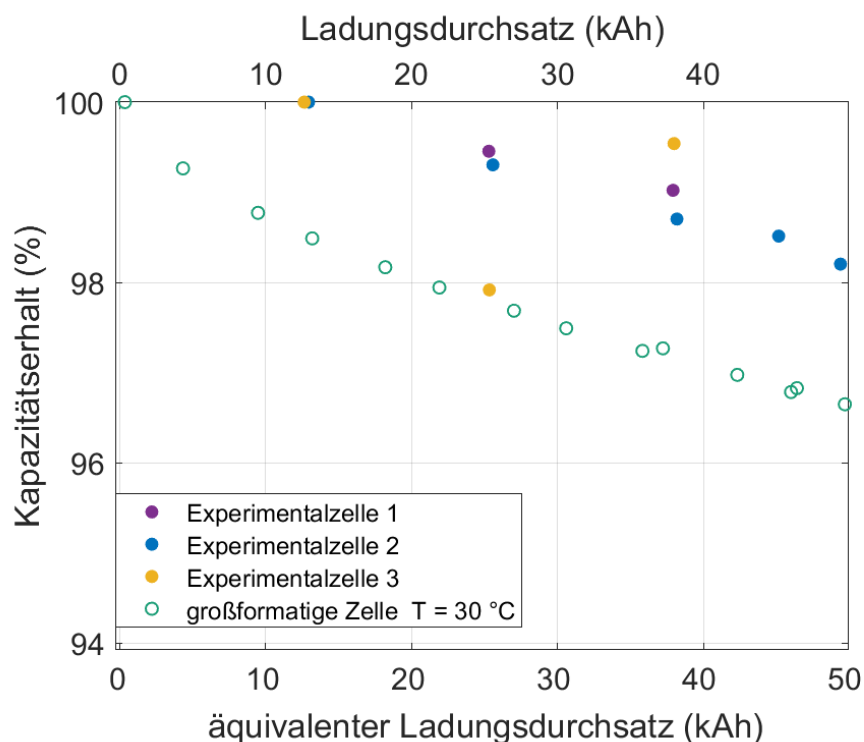


Abbildung 32: Kapazitätserhalt vs. Ladungsdurchsatz (obere x-Achse) für die Experimentalzelle. Zum Vergleich wurde der Kapazitätsverlauf der großformatigen Zelle hinzugefügt (vs. äquivalenter Ladungsdurchsatz, der nach der im Experimentteil gezeigten Berechnung 12 ermittelt wurde, untere x-Achse). Der erste RPT wurde bei 12,5 kAh durchgeführt, da zunächst die Zyklenstabilität getestet wurde. Eine zuverlässige Reproduzierbarkeit wird anhand der Übereinstimmung der Messergebnisse ersichtlich.

XPS-Analyse und Elektronenmikroskopie: Die XPS-Spektren zeigen eine Ähnlichkeit zu den Spektren der MdT1-Spektren der großformatigen Zelle, die bis 100 kAh zyklisierte. Die SEI Spezies und relativen Peakintensitäten treten in vergleichbaren Bindungsenergiebereichen (**Abbildung 33**) auf, die um

$\pm 0,2$ eV abweichen. An den Proben wurden unterschiedliche Positionen gemessen, damit eine Reproduzierbarkeit gezeigt werden kann. Zudem werden die atomaren Konzentrationen der Komponenten zwei unterschiedlicher Anodengrenzflächen in **Tabelle 11** gezeigt, die eine ähnliche Komponentenzusammensetzung aufweisen. Die atomare Verteilung beginnt mit dem BdT, das den initialen Referenzpunkt für die gealterten Zellen darstellt. Die größten atomaren Anteile bestehen aus C1s, Li1s und O1s in der MdT Exp.1 und 2-Proben. Die größte atomare Konzentration liegt zwischen 31 at.% und 39 at.% für Lithium vor, davon wurden max. 30 at.% LiF (**Tabelle 11**) gemessen. Der zweit größte Anteil wird der Graphit/ sp^2 -Kohlenstoffkomponente und der O1s Spezies wie $-(C=O)/-(C=O)O^-$ mit über 10 at.% (**Tabelle 11**) zu geordnet. Die Kombination aus Carboxyl-Spezies mit Li1s ist ein signifikanter Anteil in der ersten Schicht der SEI. Im Vergleich dazu zeigen LiF, sowie die atomaren Anteile von $-CH_2-/sp^3-C-$, $-CO-$, Carbonat- Spezies, als auch die $-C=O$ -Komponenten einen deutlichen Anstieg bei zunehmender Alterung. Die Komponentenzusammensetzungen unterschieden sich in der Lithiumkonzentration und O1s-Spezies deutlich von den großformatigen Zellen. Die Grenzschicht unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung in beiden Zelltypen. Diese Beobachtung setzt das sich mit der Alterung fort. Die entsprechenden Detailspektren aller Experimentalzellen werden in **Abbildungen S53** dargestellt.

Wenn nun die Abtragszeit der Oberflächen in der Experimentalzelle und in der großformatigen Zelle betrachtet werden, nimmt die Sputterzeit von 3,2 min für MdT Exp.1 (**Abbildung 34c**) auf 5 min für MdT1 aus Kategorie I (**Abbildung 26b**) zu. Weitere Abtragszeiten der Experimentalzellen von 3,5 min (MdT Exp.2), 3,3 min (MdT Exp.3) bis 4,5 min (MdT Exp.4) werden in den **Abbildungen S54** gezeigt. Die Ladungsdurchsätze steigen von MdT Exp.1 mit 25 kAh auf Exp.4 mit 70 kAh an. Die Schichtdicken nehmen über die Ladungsdurchsätze zu. Sie steigen von MdT Exp.1 nach Exp.4 von 78 nm auf 109 nm (**Tabelle S12**). Die Schichtdicken nehmen mit steigendem Ladungsdurchsatz zu und nähern sich MdT1 aus Kategorie I an. Dieser Wachstumstrend setzt sich für die zunehmenden Ladungsdurchsätze fort.

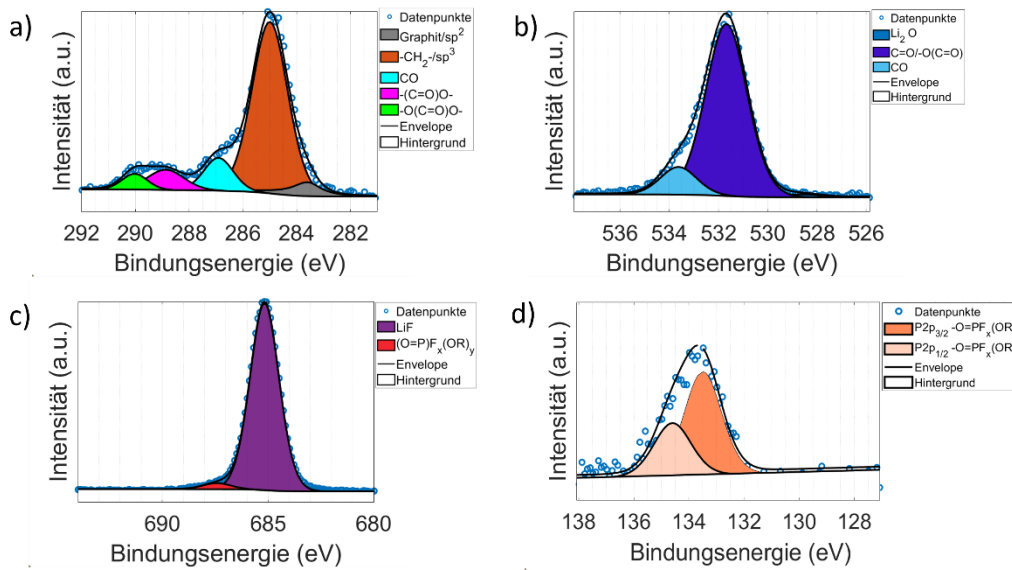


Abbildung 33: Detailspektren der Elemente: a) C1s-Spektrum b) O1s-Spektrum c) F1s-Spektrum d) P2p-Spektrum, die an der Anodenoberfläche einer Experimentalzelle aufgenommen wurden. Diese Spektren zeigen Zusammensetzung der SEI Spezies bei einem frühen Alterungszustand, die vergleichbar mit den Spektren der großformatigen Zelle sind.

Tabelle 11: Die Peakpositionen der C1s-, O1s-, F1s- und P2p- Spezies. MdT bezieht sich auf die atomare Konzentration der Experimentalzelle (Exp.). BdT und MdT1 werden der großformatigen Zelle zugeordnet.

Komponenten	Bindungsenergie (eV)	BdT (at.%)	MdT Exp.1 (at.%)	MdT Exp.2 (at.%)	MdT1 (at.%)
C1s					
sp ² -C/Graphit	284,4	5,5	0,9	0,3	1,0
-CH ₂ -/sp ³ -C	285	12,4	10,2	10,7	24,0
-CO-	286,7	1,0	1,6	6,5	6,1
-(C=O)O-	288,9	1,2	1,2	0,9	1,6
-O(C=O)O-	289,9	0,8	0,7	0,6	3,4
O1s					
Li ₂ O	528,0	-	-	0,2	-
-C=O-	531,4	22,9	10,0	8,7	27,2
-CO-	533,3	1,7	1,4	6,6	2,5
F1s					
LiF	685	9,0	30,9	23,5	4,8
(O=P)F _x (OR) _y	687,4	0,7	1,0	0,3	1,9
P2p					
O=PF _x (OR) _y (2p _{3/2})	133,3	2,3	1,7	3,1	1,4
P-S (2p _{3/2})	132	0,7	-	-	-
Li1s	55,4	35,3	38,9	31,7	24,5

Die mikroskopischen Untersuchungen mittels REM (**Abbildungen 34a-b**) lassen keinen deutlichen morphologischen Unterschied zwischen den Alterungszuständen erkennen. Im Vergleich zwischen den Querschnitten der FIB-REM Aufnahmen der BdT, MdT und MdT1 Proben nehmen die Poren zu, wodurch auch mehr Zersetzungsprodukt abgelagert wird. Wie schon im **Abschnitt 6.6** zuvor erwähnt

wurde, sollten die Beobachtungen aufgrund der kleinen Porengröße mit Vorsicht betrachtet werden. Im Dunkelfeldbereich kann die sehr helle graue Färbung als Platin Schutzschicht und die darunterliegende Schicht als SEI festgestellt werden. In der Kohlenstoff-Aufnahme der EELS/EDS-Messungen ist der Hauptanteil als Graphit zu sehen. Die Übersichten von Lithium, Sauerstoff, Phosphor und Fluor zeigen den größten Elementanteil in der Grenzschicht, die unterhalb des Platin Streifens gut erkennbar ist. Die Elementübersicht lässt eine Dicke zwischen 14 nm bis 25 nm annehmen (**Abbildung 34d**). Die kürzere Sputterzeit und die geringere geschätzte Dicke in den Experimentalzellen können eine Untersuchung des SEI Wachstums in einem frühen Alterungsprozesses ermöglichen. Diese Methode ermöglicht mehr statistisch relevante Ergebnisse, die in die Lebensdauervorhersage einfließen und einem Wachstumstrend folgen.

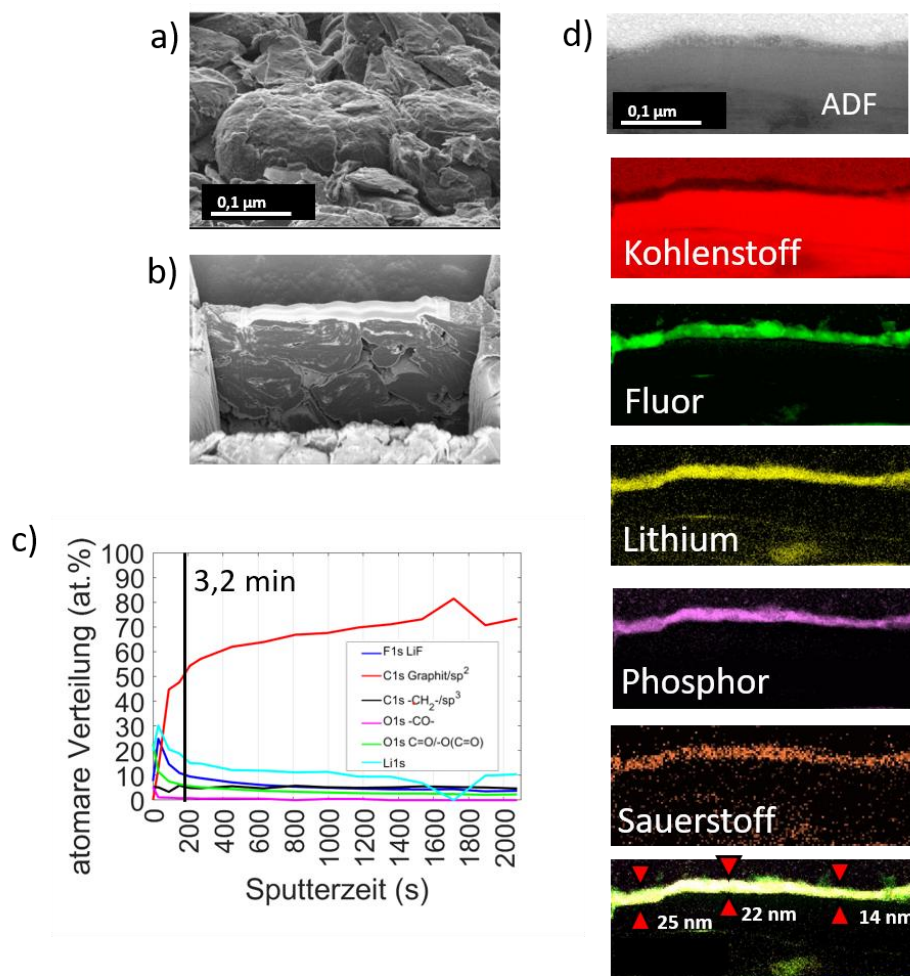


Abbildung 34: a) Ansicht der Partikeloberfläche von einer Experimentalzelle. b) FIB-Querschnitt aus dem Bereich, der für die SEI Untersuchung genutzt wird. c) Tiefenprofil an einer Graphitelektrode nach dem Alterungszustand MdT Exp1. Die Spezies werden zuvor diskutiert. Die schwarze Linie zeigt den Zeitpunkt an, wann das sp²-C Signal die atomare Konzentration von 50 at.% an der Oberfläche erreicht hat (Endkriterium zur Bestimmung der SEI).

7. Auswertung und Diskussion

Der Hauptgrund der Kapazitätsabnahme besteht im Verlust des Lithiums, das für das SEI Wachstum verwendet wird. Die geschätzte SEI Schichtdicke bei verschiedenen Alterungszuständen kann als Wachstumsrate bei definierten Betriebsbedingungen betrachtet werden. Die Korrelation von SEI Eigenschaften und elektrochemischen Ergebnissen ist eine Basis für ein datengetriebenes Model zur Lebensdauervorhersage. Diese Arbeit erweitert das SEI Wachstumsmodel z.B. das vier Parameter Model von Kolzenberg *et al.* ¹, das unter anderem die initiale SEI Dicke und die SEI Wachstumsrate als Parameter zur Quantifizierung des Lithiumverlusts nutzt. Beide Parameter können experimentell durch die Oberflächenuntersuchungen über die Lebensdauer hinweg bestimmt werden. Das SEI Wachstum und dessen chemische Zusammensetzung wurden an großformatigen Zellen untersucht, die mit definierten Fahrprofilen gealtert wurden.

Die Zellkapazität wurde über einen *Referenz Parameter Test* geprüft, um den Kapazitätsverlauf über den Lebensdauerabschnitt der Zelle zu quantifizieren. Das Testende wird erreicht sobald der Widerstand signifikant anstieg und/oder der Kapazitätserhalt auf 87% sank. Zusätzlich wurden im Labormaßstab Experimentalzellen gebaut, die den Kapazitätsverlauf und das Alterungsverhalten der großformatigen Zellen abbilden sollen. Dafür wurde das Elektrodenmaterial aus dem zerlegten Zellstapel entnommen und der Elektrolyt frisch hinzugefügt. Dieser Ansatz kann effizienter und kostengünstiger sein als das Testen von großformatigen Zellen.

Eine detaillierte Oberflächenanalyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie an Proben von unterschiedlichen Alterungszuständen zeigt eine wachsende Oberflächenschicht. Die Technik zur Untersuchung der Dicke ist Tiefen limitiert, sodass bestimmte SEI Komponenten, die sich in der „inneren“ SEI befinden, nicht detektiert bzw. unterschätzt werden. Die weiteren charakteristischen SEI Komponenten, im Allgemeinen die Kohlenstoff- Sauerstoff- Spezies wie Carbonate oder Ether steigen an der Oberfläche von BdT zu den späteren Alterungszuständen an. In den P2p-Spektren werden die PF_6^- -Signale als Zersetzungsprodukte z.B. Fluorophosphat ($O=PF_x(OR)_y$) identifiziert. Zusätzlich weisen Signale der P-S Komponenten auf ein schwefelhaltiges Additiv im Elektrolyten hin. Aufgrund der fehlenden weiterführenden Angaben des Herstellers konnte das Additiv nicht identifiziert werden.

Für eine präzisere Quantifizierung der SEI Schichtdicke wurden XPS-Tiefenprofile und EELS/EDS-Messungen an einem Elektrodenquerschnitt, der mit FIB vorbereitet wurde, durchgeführt. Beim XPS-Sputtern wird die Oberfläche mit Hilfe von monoatomaren Ar^+ -Ionen abgetragen, das schnell zu einer rauen Topographie führt. Je nach Oberflächenbeschaffenheit des Materials ändert sich die Sputterrate. Dafür wird näherungsweise eine konstante und homogene Sputterrate angenommen, die die SEI Schichtdickenzunahme abschätzen und auch überschätzen kann. Unter Berücksichtigung der Konzentration der SEI Spezies und des sp^2 -Kohlenstoffs des Graphits als Aktivmaterial kann eine Oberflächenschichtdicke über die Abtragszeit bestimmt werden. In **Abbildung 35** wird gezeigt, dass ein lineares Wachstum der

Schichtdicken eintritt und die absolute Rate eine variable Größe ist. Insbesondere anorganische Spezies sind schwer abzutragen und lassen die Abtragszeit deutlich ansteigen. Zum Vergleich wurden die Querschnitte der SEI/Graphit Elektroden mit Hilfe von EELS/EDS charakterisiert, da diese Methode eine Elementübersicht ermöglicht und eine SEI Dicke aus der überlagerten Elementansicht abschätzen lässt. Die geschätzten Dicken aus den XPS-Messungen werden von den großformatigen Zellen und Experimentalzellen als Funktion des Ladungsdurchsatzes in **Abbildung 35a, c** gezeigt. Hierfür wird in erster Näherung die SEI Wachstumsrate in einem linearer Fit mit 1,1 nm/kAh beschrieben (**Abbildung 35a**). Die Dickenmessung des Kategorie I EdT aus dem mittleren Bereich folgt nicht dem Trend und bestätigt die Annahme einer geänderten SEI Zusammensetzung. Wie schon im vorherigen **Abschnitt 6.2** erwähnt, zeigt sich ein Unterschied zwischen den Schichtdicken am Rand und in der Mitte. Es wird eine langsamere Wachstumsrate von 0,62 nm/kAh in **Abbildung 35b** erreicht. Die EELS/EDS-Messungen von EdT folgen nicht dem Wachstumstrend und bestätigt die Beobachtungen aus den XPS-Untersuchungen. Eine initiale SEI Dicke von 58 nm wurde anhand der schon zuvor zyklisierten Zellen gemessen. Die Dickenabschätzungen der EELS/EDS-Messungen (**Abbildung 35d**) zeigen auch den linearen Trend mit einer Rate von 0,3 nm/kAh. in der Elektrodenmitte und 0,1 nm/kAh zum Rand hin. **Abbildungen 36a und b** zeigen die Schichtdickenbereiche bezüglich der Alterungszustände. Die SEI setzt sich aus einer inhomogenen Schicht zusammen, sodass maximale und minimale Schichtdickenbereiche gemessen wurden. Im Alterungsverlauf nimmt die Inhomogenität in der Schicht zu, die anhand der Messwertdifferenz ersichtlich wird. Der Mittelwert aller Messpunkte wird als Datenpunkt für den Wachstumsverlauf verwendet.

Die Änderung der Schichtdicke ∂L_{SEI} kann in Abhängigkeit des Ladungsdurchsatzes betrachtet werden. Dieser Zusammenhang kann als Korrelation zwischen SEI Überspannung η_{SEI} , dem ohmschen Widerstand ρ und der Austauschstromdichte j_{tot} über der aktiven Oberfläche A angenommen werden. Wobei die zusätzlichen Größen einer Alterung unterliegen und nicht als konstant angesehen werden können. Somit kann aus **Gleichung 7** eine SEI Überspannung mit Hilfe einer experimentell bestimmten SEI Schichtdickenänderung $\frac{\partial L_{SEI}}{\partial t}$, die dem linearen Fit entspricht, ermittelt werden.

Die Ergebnisse aus **Kategorie I** zeigen, dass die Wachstumsraten sehr stark vom Alterungszustand und von den Techniken abhängen, die zum Bestimmen der SEI eingesetzt werden. Zudem zeigt sich ein SEI Schichtdickengradient über die Elektrodenfläche und Zellstapel. Die Ergebnisse verdeutlichen ein inhomogenes Altern über die Elektrodenfläche, die mit dem Temperaturgradienten während des Zyklisierens verknüpft werden kann. Die beiden Ansätze zeigen unterschiedliche Wachstumsraten, aber weisen in beiden Fällen einen linearen Zusammenhang zwischen SEI Dickenwachstum und Alterungsdauer auf, solange genügend Elektrolyt vorhanden ist. Die Proben vom Ende des Tests weisen auf Elektrolytverarmung hin und zeigen deutliche Abweichungen in Bezug auf SEI Dickenwachstum und Zusammensetzung. Auch wenn sich die SEI Zusammensetzung zwischen großformatiger und

Experimentalzelle unterscheidet, kann der Alterungstrend (**Abbildung 35**) in eine lineare SEI Wachstumsentwicklung eingeordnet werden. Nachdem der Ladungsdurchsatz normalisiert wurde, können die beiden Zellaufbauten verglichen werden. Für experimentelle Ergebnisse der SEI Wachstumsrate wurden die Zellen im Labormaßstab zusammengesetzt. Dafür wurde das Material aus den großformatigen Zellen genutzt. Statistisch gesehen, ermöglichen kleinere Zellen eine höhere Reproduzierbarkeit, da weniger Fehlerquellen wie ein eingeschränkter Wärmetransport auftreten.

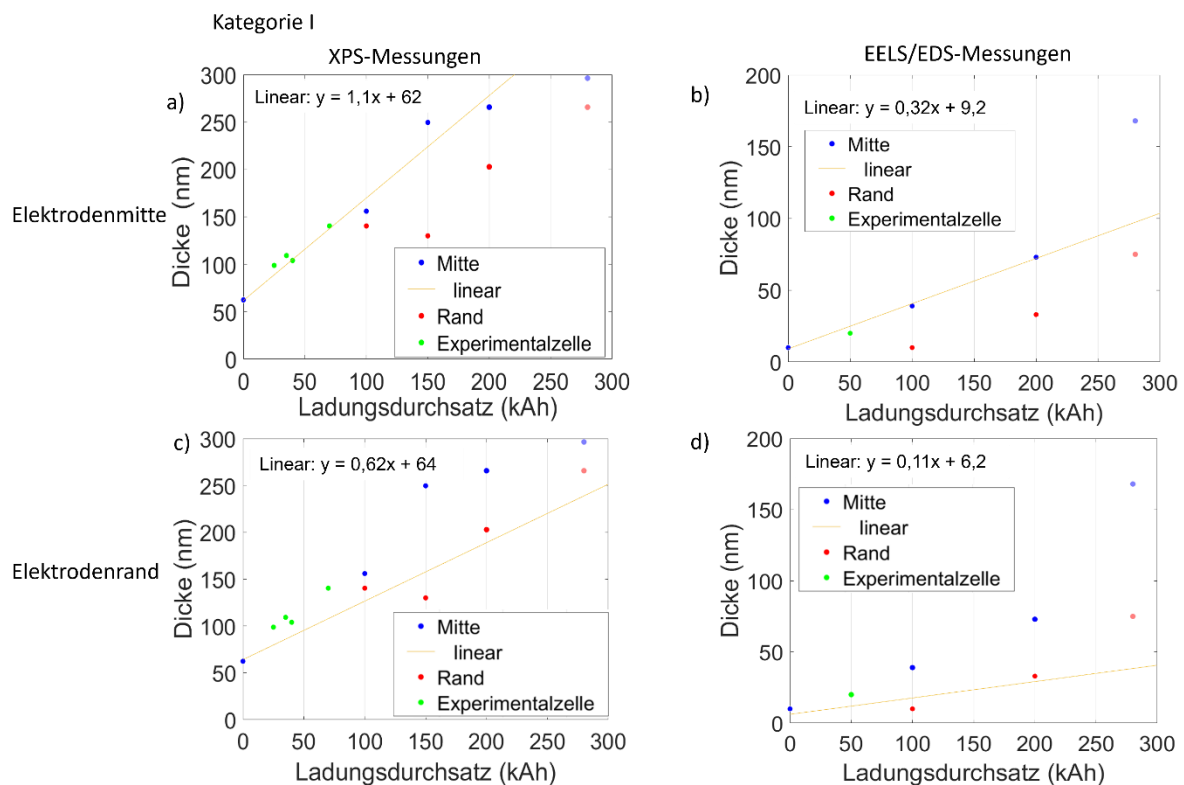


Abbildung 35: a)-b) Die SEI Dicke der großformatigen und der Experimentalzellen als Funktion der Ladungsdurchsätze. Die Messungen wurden in den Elektrodenmitten durchgeführt. a) Die Dicken werden aus den Tiefenprofilen der XPS-Messungen abgeleitet nachdem das 50 at.% Kriterium erreicht wurde (Abbildung 26). b) Es wird ein Durchschnitt aus den Dickenwerten der EELS/EDS Messungen gebildet. Die roten Pfeile in Abbildung 28 und 29 dienen der Orientierung und helfen die maximal und minimal Werte der SEI Schicht abzuschätzen. c)-d) Es wurden die gleichen Messungen wie bei a) und b) durchgeführt. Die Probenentnahme fand am Elektrodenrand statt.

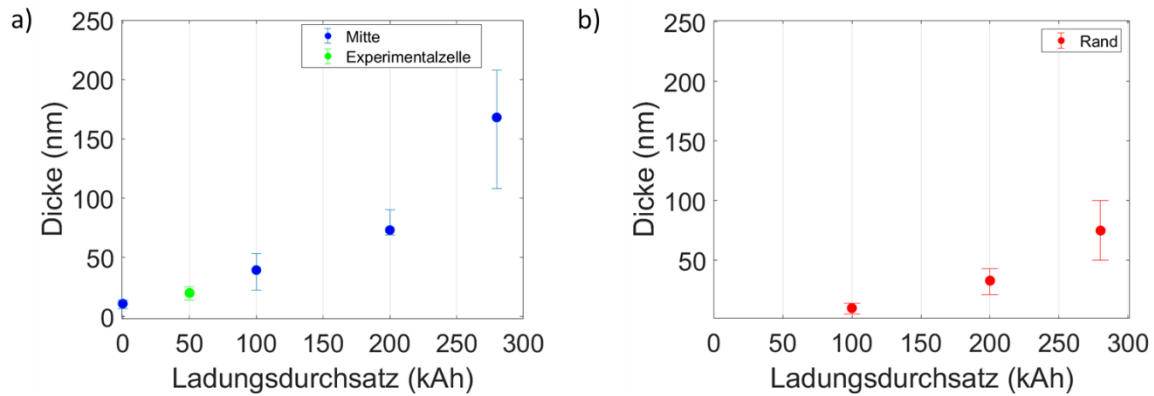


Abbildung 36 :a) Zusätzlich zu den Messungen wurden die Fehlerbalken, die die maximalen und minimalen Schichtdickenwerte der SEI aus der Elektrodenmitte beschreiben, hinzugefügt. b) Fehlerbalken von den maximalen und minimalen Dickenwerten am Elektrodenrand.

Auch für **Kategorie II** wurde eine detaillierte Oberflächenanalyse mittels XPS durchgeführt. Ähnlich wie zu Kategorie I steigen die charakteristischen SEI Komponenten wie Carboxylat bei einem höheren Ladungsdurchsatz. Ebenfalls wurden Signale für die Fluoroalkylphosphat ($\text{O}=\text{PF}_x(\text{OR})_y$)-Spezies gemessen, die im P2p-Spektrum beobachtet wurden. Eine genauere Quantifizierung der Schicht konnte über die Tiefenprofile erzielt werden. **Abbildung 37a** zeigt die geschätzte Dicke in der Elektrodenmitte der Tests 1, 3, 4 und 7 mit einem deutlichen Zuwachs auf 300 nm. Im Gegensatz dazu können die geschätzten Dicken zwischen 100 nm und 200 nm der Tests 2, 5, 6 und 8 mit MdT1 aus Kategorie I verglichen werden. Die Dicken am Rand (**Abbildung 37b**) können bei ca. 200 nm geschätzt werden und zeigen einen konstanten Trend über die Testnummern hinweg. Die Dickenabschätzung für Test 8 folgt nicht mehr diesem Trend. Weitere relevante SEI schichtspezifische Informationen werden aus die Elementübersicht der EELS/EDS Messungen erhalten. Für Test 2 und 4 liegt eine vergleichbare Dicke mit 40 nm zu MdT1 vor, für Test 5 wird eine Zunahme auf 63 nm beobachtet (**Abbildung 37c**). **Abbildung 37d** zeigt die Abweichungen der Schichtdickenmessungen der SEI anhand der Testbedingungen. Die Messwertdifferenzen zwischen den minimalen und maximalen gemessenen Schichtdicken sind gering, sodass eine eher homogene zusammengesetzte SEI vorliegt als in Kategorie I.

Auf der einen Seite nimmt die SEI Schicht um 100 nm bei den XPS-Messungen zu, da möglicherweise aufgrund der anorganischen Komponenten eine längere Abtragszeit benötigt wird als bei überwiegend organischen Schichten. Auf der anderen Seite treten vergleichbare SEI Schichtendicken ein und lassen auf eine ähnliche Komponentenzusammensetzung schließen. Entscheidend ist der Einfluss unterschiedlicher Testbedingungen auf die SEI Schichtzusammensetzung, welche eine früh eintretende Alterung verursachen. Es wird ersichtlich, dass herausfordernde Betriebsbedingungen zum Beispiel eine Temperatur von 40 °C, hohes Stromdelta von max. 350 A in den Variationsprofilen, SoC_{max} von 100% und 13-malige Wiederholung der hybriden Zyklen eine Ausbildung einer anorganischen Schicht und

das Abscheiden von Lithium begünstigen können. Es entspricht nicht mehr dem lineare Wachstumsverhalten aus Kategorie I.

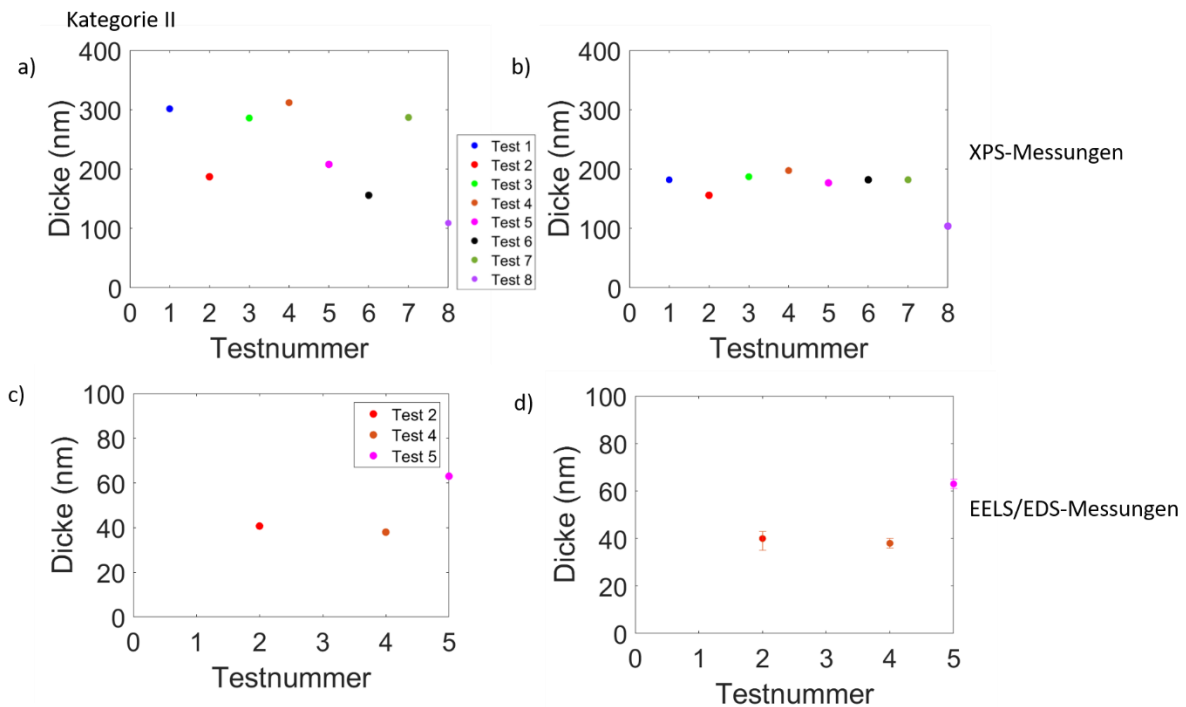


Abbildung 37: a)-b) Die Dicken zugeordnet zu ihren Testnummern werden aus den Tiefenprofilen der XPS-Messungen abgeleitet nachdem das 50 at.% Kriterium erreicht wurde. a) die Proben wurden der Elektrodenmitte entnommen. b) Probenentnahme am Elektrodenrand. c) Die geschätzten Dickenwerte aus den EELS/EDS-Messungen von der Elektrodenmitte. d) Fehlerbalken der maximalen und minimalen Schichtdicken, da die SEI eine inhomogene Schichtverteilung ist.

Für **Kategorie III** wurden ebenfalls Tiefenprofile für die Quantifizierung der SEI Schicht gemessen. Die geschätzten Dicken aus der Elektrodenmitte (**Abbildung 38**) der Test 9 und 10 variieren zwischen 198 nm und 140 nm. Diese zeigen eine deutliche Abweichung verglichen zu Kategorie I. Am Rand liegen diese zwischen 130 nm und 135 nm und ähneln der Kategorie I.

Ein größerer Unterschied wird bei den Schichtdicken von den Test 11 und 12 beobachtet. Mit 780 nm im mittleren Bereich weicht die Dickenabschätzung deutlich von Test 12 ab. Für den Randbereich werden Dicken zwischen 68 nm und 328 nm beobachtet.

Für Test 11 wurden zusätzlich EELS/EDS- Messungen durchgeführt, sodass über die Elementübersicht SEI Dicken geschätzt werden konnten. In der Mitte variiert die Dicke von 20 nm bis 38 nm. Die Dickenabschätzung am Rand liegt zwischen 15 nm und 18 nm. Auch diese Messungen zeigen eine deutliche Abweichung zu Kategorie I.

Anhand der variierenden Schichtdicken zeigt sich, dass sich die Komponentenzusammensetzung mit zunehmenden Alterungszustand verändert. Meistens tritt das Abscheiden von metallischem Lithium

und Elektrolytverarmung auf, dadurch wird die SEI Schichtentwicklung beeinflusst. Eine starke Schädigung wirkt sich direkt auf die SEI Schichtzusammensetzung aus. Die atomare Konzentration der anorganischen Komponenten steigt an, dadurch nimmt die Zeit zum Abtragen der Schicht zu und das lineare Wachstumsverhalten aus Kategorie I ist nicht mehr gültig.

Die EELS/EDS- Messungen zeigen SEI Schichtdicken (**Tabelle 10**), die langsamer über den Alterungsprozess wachsen. Dieser Trend wird auch beim linearen Fit der Kategorie I beobachtet; es besteht eine geringere Wachstumsrate als bei den Ergebnissen der Tiefenprofile. Die Ergebnisse der beiden Messmethoden folgen den Wachstumstrends aus Kategorie I, solange genügend Elektrolyt in der Zelle vorliegt und keine Elektrolytverarmung eintritt.

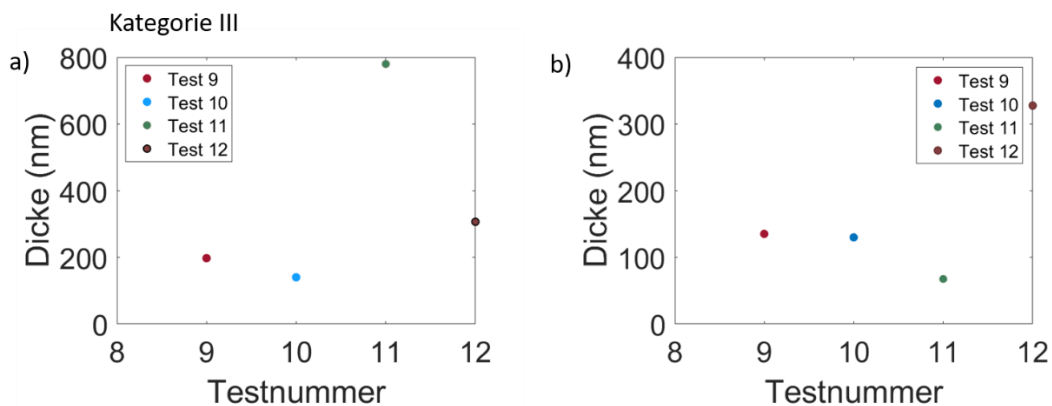


Abbildung 38: a)-b) Die Dicken zugeordnet zu ihren Testnummern werden aus den Tiefenprofilen der XPS-Messungen abgeleitet nachdem das 50 at.% Kriterium erreicht wurde. a) die Proben wurden aus der Elektrodenmitte entnommen. b) Entnahme am Elektrodenrand.

7.1. Einordnen der Ergebnisse hinsichtlich der Zellkomponenten und -verhalten

Elektroden: Anhand von **Abbildung 19** wird durch die visuelle Betrachtung an den Anoden ersichtlich, dass bei steigenden Ladungsdurchsätzen die Verfärbung in der Elektrodenmitte und das Abscheiden von metallischem Lithium zunimmt. Diese Schädigungen setzen sich auf dem Separator und an der Kathode (**Abbildung S39, S40**) insbesondere bei den Tests 7, 8 und 11 fort. Verfärbungen des Separators, Lösen des Aktivmaterials von der Elektrode und mechanische Veränderungen an der Kathodenmitte können rein optisch beobachtet werden. Wang *et al.*⁸⁰ zeigt am Kathodenmaterial in einer kommerziellen Zelle die massive Änderung in der Partikelstruktur und eine sichtbare Partikelschädigung. Es resultiert eine deutliche Kapazitätsabnahme der Kathode, das sich auf die Zelleistung auswirkt.

In den Elektrodenquerschnitten (**Abbildung 27 und 30**) der Anoden kann zumindest bei MdT3, EdT (Kategorie I) und Test 11 (Kategorie III) eine zunehmende Porosität im Aktivmaterial beobachtet werden. Bedingungen wie eine lange Einsatzdauer oder Stromprofile über 200 A können die Porenbildung begünstigen, sodass sich die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten zunehmend in den Poren ablagern.

Es folgt, eine verminderte Stabilität der Aktivmaterialpartikel und Diffusionswege werden mit Zersetzungsprodukten blockiert, sodass die Elektrolytdiffusion mit zunehmender Zellalterung eingeschränkt werden kann. Wie zuvor erwähnt, sollte aufgrund der Mikrostruktur und des Sputtervorgangs eine weiterführende Interpretation mit einer Methodenentwicklung in Bezug auf die Kyrotechnik und FIB/REM verbunden werden. Zusätzlich sollte die Lithiierung der Partikel betrachtet werden, da die Annahme besteht, dass zunächst die grenzflächennahen Partikel lithiiert werden bevor SEI Wachstum und Lithiumabscheidung die Interkalation in das Graphit einschränkt.

Elektrolyt und Grenzschicht: Mit fortschreitender Alterung wie von BdT nach EdT (Kategorie I) zersetzt sich der Elektrolyt. Dies führt zu einer Änderung der Komponentenzusammensetzung der SEI insbesondere an der Grenzschicht zum Elektrolyten in der Elektrodenmitte. Mit zunehmenden Alterungszustand nehmen die Graphit- und LiF-Konzentrationen (**Abbildung 21 und 23**) ab. Die atomaren Verteilungen der organischen Spezies des $\text{sp}^3\text{-C/-CH}_2\text{-}$ und des Carbonyls (**Abbildung 21 und 24**) treten deutlich auf und bilden sich nun zusätzlich zu den anorganischen Komponenten. Die fortschreitende Elektrolytzersetzung lässt die SEI wachsen und führt zu einer Elektrolytverarmung. Außerdem begünstigt lokaler Wärmestau aufgrund der Zellgeometrie die Schädigungen. Zusätzlich tritt eine hohe Lithiumkonzentration auf, die als Li-Spezies in der SEI besteht und den Lithiumverlust verursacht. Für EdT setzt sich der Komponententrend von BdT nach MdT3 nicht fort, da nun das Abscheiden von Lithium eintritt und die SEI Schichtzusammensetzung beeinflussen, indem die anorganische Li-Spezies zunimmt. Der signifikante Lithiumverlust führt zu einer deutlich sinkenden Kapazität und vermindert die Lebensdauer der Zelle.

Bedingungen wie Temperaturen von 40 °C, Stromprofile über 200 A, Ladungsgrenzen bei 100% und mehrmalige Wiederholungen von hybriden Zyklen (Kategorie II) verändern die Grenzschicht in ihre Zusammensetzung deutlich und lassen die Zunahme der atomaren Verteilungen der Spezies wie LiF, $\text{sp}^3\text{-C/-CH}_2\text{-}$, Carbonyle oder Li1s (**Abbildung 21-24**) beobachten. Das Abscheiden von Lithium und die Elektrolytverarmung können nun schon bei einem frühen Alterungszustand von 100 kAh beobachtet werden. Bei Ladungsdurchsätzen von 150 kAh kann die Komponentenzusammensetzung mit MdT2 verglichen werden, damit ähneln sich die Grenzschichtzusammensetzungen. Auch wenn die Bedingungen mit Stromprofilen (max. 100 A) vom der Kategorie I abweichen. Bei Alterungszuständen von 200 kAh (Kategorie III) und unter den gleichen Bedingungen wie bei 150 kAh (Kategorie II) bzw. mit einer maximalen Ladeleistung tritt das Lithiumabscheiden auf und die Lithiumkonzentration in der SEI nimmt deutlich zu. Damit begünstigen diese Bedingungen den Schädigungsvorgang 80 kAh früher im Vergleich zu EdT (Kategorie I).

Der Elektrolyt wird in dieser Arbeit nicht näher untersucht, aber sollte mit Hilfe von Methodenentwicklungen z.B. in der Gaschromatographie während der Alterung charakterisiert werden, inwieweit eine irreversible Elektrolytzersetzung stattfindet, die sowohl Lithium- als auch Lösemittelverlust bewirkt.

SEI Alterung und Lebensdauervorhersage: Mit Hilfe der Tiefenprofile kann die SEI Schichtzusammensetzung identifiziert und die Abtragszeit bis zum 50 at.% Kriterium bestimmt werden. Bei Alterungszuständen über 150 kAh nimmt die anorganische Spezies in der Schicht zu, dass durch eine steigende Abtragszeit festgestellt wird (**Tabelle 6**). Wie zuvor erwähnt, tritt das Abscheiden von Lithium bei herausfordernden Bedingungen schon bei 100 kAh auf. Es folgt ein spätes Eintreten des Lithium-Maximums und des 50 at.% Kriteriums (**Tabelle 7**). Aus der Abtragszeit und einer konstanten Sputterraten können die Schichtdicken abgeschätzt und verglichen werden. Die **Abbildung 35a und c** zeigt die variierenden Schichtdicken zwischen dem mittleren und dem Randbereich der Elektrode gegen die Ladungsdurchsätze. Daraus können lineare Wachstumstrends für die Alterung bestimmt werden, die sich in deren absoluten Raten unterscheiden. Dies kann auf den eingeschränkten Wärmetransport aus der Elektrodenmitte zurückgeführt werden und lässt eine inhomogene Schichtverteilung über die Elektrode annehmen. Die Schichtdicken von EdT folgen nicht mehr dem Wachstumstrend, da nun metallisches Lithium auftritt und sich die SEI Schichtdickenzusammensetzung deutlich verändert.

Weitere Untersuchungen mittels Elektronenmikroskopie bestätigen die linearen Wachstumstrends abhängig vom Elektrodenbereich. Die absoluten Wachstumsraten (**Abbildung 35b**) unterscheiden sich zur vorherigen Methode. Daher sollte die Rate als variable Größe betrachtet werden, die von der Analysemethode abhängt. Für die SEI (**Abbildung 28, 29, 31**) werden maximale und minimale Schichtdickenbereiche gemessen, die die Annahme einer heterogenen Schichtdickenverteilung bestätigen.

Unter Bedingungen wie einer Temperatur von 40 °C oder mehrmalige Wiederholungen hybrider Zyklen tritt ein deutlicher Zuwachs der Schichtdicken in der Elektrodenmitte ein (**Abbildung 37**). Im Vergleich zu der zuvor beschriebenen Zunahme gilt der lineare Trend bei 100 kAh nicht mehr. Am Elektrodenrand wachsen die Schichtdicken unabhängig von der Testbedingung. Dies bestätigt die Annahme einer inhomogenen Verteilung der SEI Schicht über die Elektrode. Bei Alterungszuständen ab 150 kAh und insbesondere mit Stromprofilen über 200 A (**Abbildung 37**) führen Elektrolytverarmung und das Abscheiden von Lithium zu einer deutlichen Änderung der Schichtzusammensetzung und deren Dicke, sodass der lineare Wachstumstrend ebenfalls nicht mehr gilt.

Unter moderaten Bedingungen wie in Kategorie I beschrieben sind, kann nun ein lineares SEI Wachstum über die Alterung für die Lebensdauervorhersage angenommen werden. Nun kann die Schichtdickenänderung als linearer Fit im SEI Wachstumsmodell nach von Kolzenberg *et al.* ¹ eingesetzt werden. **Gleichung 7** beschreibt die Überspannung η_{SEI} , die sich mit der Alterung ändert und vom SEI Wachstum abhängt. Zudem unterliegen der ohmsche Widerstand ρ und die Austauschstromdichte j_{tot} über der aktiven Oberfläche A ebenfalls einer Alterung, die berücksichtigt werden müssen. Nun kann über das lineare Wachstumsverhalten die SEI Überspannung bestimmt werden. Dadurch besteht die Möglichkeit ein Elektrodenoberflächenpotential und deren Potentialverluste zu ermitteln, um ein frühzeitiges Abscheiden von Lithium zu erkennen, bevor eine irreversible Schädigung entsteht. So könnte

ausgehend vom SEI Wachstum über die Alterung mit Hilfe des Elektrodenpotentials die Schädigung vorhergesagt werden.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem Ziel der Energiewende hin zur Elektromobilität stehen Energiespeichersysteme wie die Lithium-Ionen-Batterie stark im Fokus. Besonders Langlebigkeit und Stabilität der Batteriezelle sind Voraussetzungen für eine erfolgreiche Transformation von Verbrennungsmotoren zu den elektrisch betriebenen Fahrzeugen. Hierfür muss das Verständnis des Alterungsverhaltens der Zelle vertieft werden, damit Lebensdauervorhersagen präziser werden. Langzeitstudien an Zellen bieten die Möglichkeit Einblicke in das Zellverhalten zu erhalten. Daher wurden in dieser Arbeit umfangreiche Alterungstests bei unterschiedlichen Testbedingungen durchgeführt. Anhand der elektrochemischen Charakterisierung konnten die Alterungszustände identifiziert werden, da die kontinuierliche Kapazitätsabnahme mit dem Anstieg des Ladungsdurchsatzes korreliert. Der Widerstandsverlauf zeigte zunächst keinen Anstieg, erst ab einem Ladungsdurchsatz von fast 300 kAh. Während der Alterung treten Schädigungsmechanismen wie das Abscheiden von Lithium oder Elektrolytverarmung in der Zelle ein, die die Zellleistung beeinflussen oder zu einem Ausfall führen können. Für eine frühe Erkennung brauchen datengesteuerte Modellannahmen Inputparameter wie eine SEI Wachstumsrate.

Anhand der Untersuchungen liegt ein umfangreiches Verständnis der SEI Alterung in den Experimentalzellen und in den großformatigen Zellen hinsichtlich der Grenzschicht zum Elektrolyten als auch in der Schichtzusammensetzung über eine Alterungsdauer von 25 kAh bis 280 kAh vor. Unter moderaten Bedingungen wie in Kategorie I beschrieben, lässt sich ein linearer SEI Wachstumstrend feststellen. Die absoluten Raten werden in SEI Wachstumsmodellen als Variablen betrachtet. Bedingungen wie Temperaturen von 40 °C, Stromprofile über 200 A sowie eine hohe hybride Zyklenanzahl beeinflussen direkt die SEI sowohl in deren Grenzschicht zum Elektrolyten als auch in dessen Schichtzusammensetzung, sodass eine hohe atomare Konzentration der anorganischen Komponenten bei Kategorie II und III eintritt. Elektrolytverarmung und Lithiumabscheidung treten als Schädigungen deutlich hervor. Diese Schichtdicken steigen um ca. 100 nm für Kategorie II und folgen nicht mehr dem linearen Trend im Vergleich zu Kategorie I. Es muss berücksichtigt werden, dass die Sputterraten eine Konstante ist und dient zum Abschätzen der Schichtdicken. Im Vergleich dazu zeigen die elektronenmikroskopischen Messungen ebenfalls einen linearen Wachstumstrend, aber unterscheiden sich zur XPS-Messmethode in den absoluten Raten. Daher müssen beide Methoden getrennt betrachtet und diskutiert werden. Nun kann in der Lebensdauervorhersage unter moderaten Bedingungen wie in Kategorie I ein lineares SEI Wachstum angenommen werden. In einem SEI Wachstumsmodell kann die SEI Überspannung durch das Wachstum bestimmt werden, sodass Elektrodenoberflächenpotentiale berechnet werden

könnten. Dies wäre eine Möglichkeit eine Potentialabnahme zu bestimmen und irreversibles Schädigen des Elektrodenmaterials vorherzusagen.

Die Ergebnisse und Annahmen beziehen sich auf den Elektrolyten sowie auf das Anoden- und Kathodenmaterial, das in der **experimentellen Durchführung** beschrieben ist. In Zukunft sollten z.B. Cobalt-ärmere Kathodenmaterialien sowie Anoden mit Silizium-Anteilen in Fokus gerückt werden. Diese Materialänderung wird vermutlich die Zusammensetzung und Schichtdicke der SEI maßgeblich beeinflussen. Basierend auf weiteren Untersuchungen können auch die Datensätze für eine Modellvalidierung erweitert werden. Sowohl physikalisch-motivierte als auch datengesteuerte Modelle können durch den Input verbessert werden. Aber auch die Wechselwirkungen zwischen den Schädigungsmechanismen sollten besser verstanden werden, um in einem möglichen späteren Lebensdauermodell abgebildet werden zu können.

Anhang

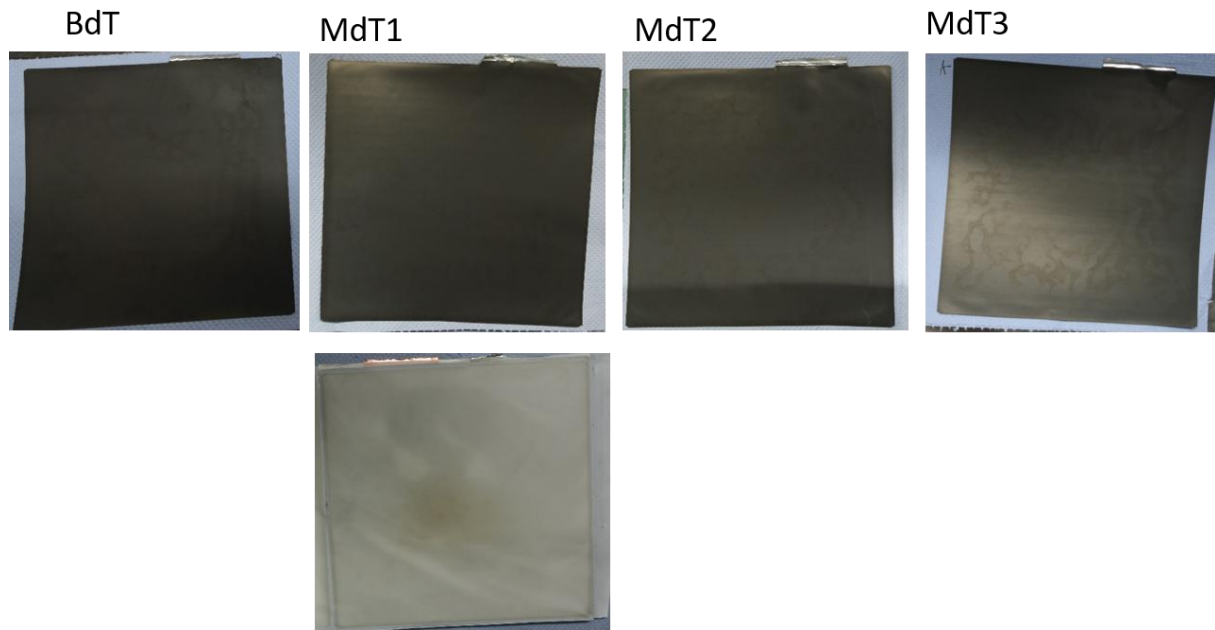


Abbildung S39: Fotoaufnahmen der Kathodenmaterialien von Kategorie I. Am Separator konnten die ersten braunen Verfärbungen beobachtet werden.

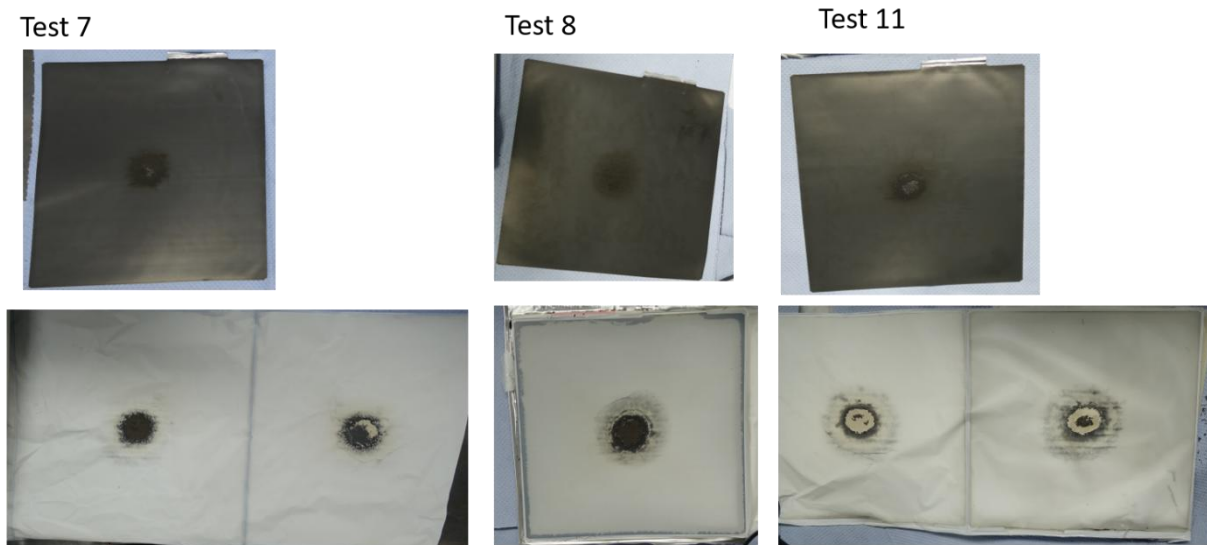


Abbildung S40: Schädigungen in der Kathodenmitten (Kategorie II und III), die durch das metallische Lithium an der Anode verursacht wurden. Die Separatoren wurden ebenfalls geschädigt und zeigen den Abdruck des metallischen Lithiums und der anorganischen Komponenten (graue Färbung).

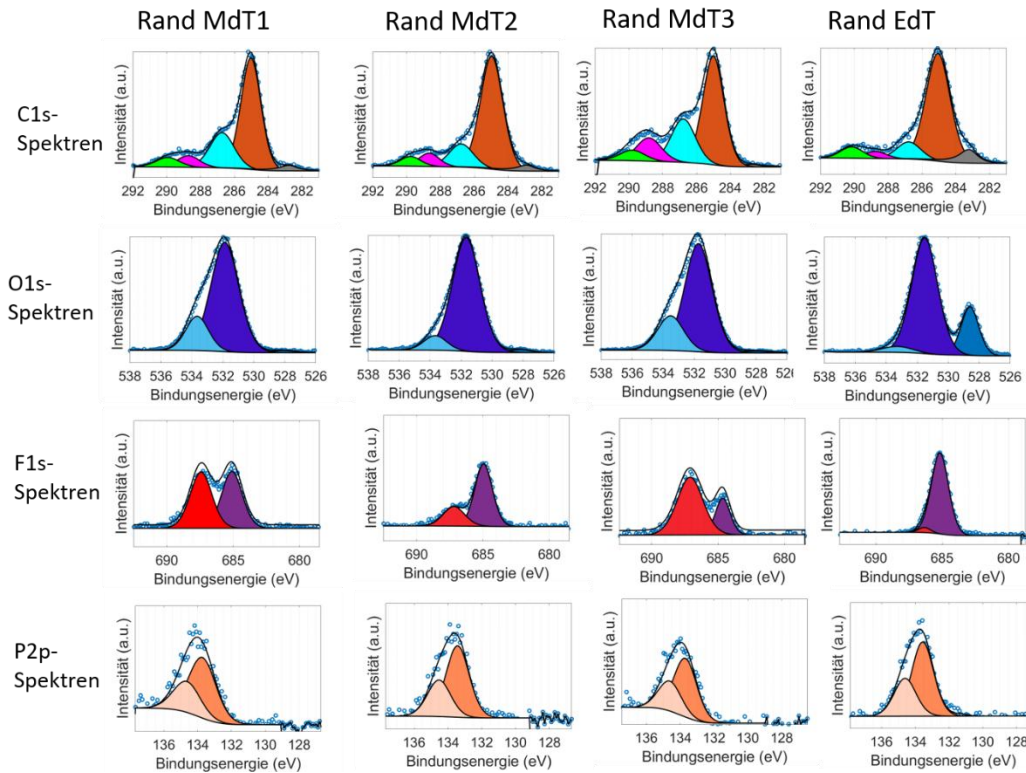


Abbildung S41: Die Detailspektren der C1s-, O1s-, F1s- und P2p- Spezies. Insbesondere die Intensität des LiF-Peaks nimmt für EdT deutlich zu.

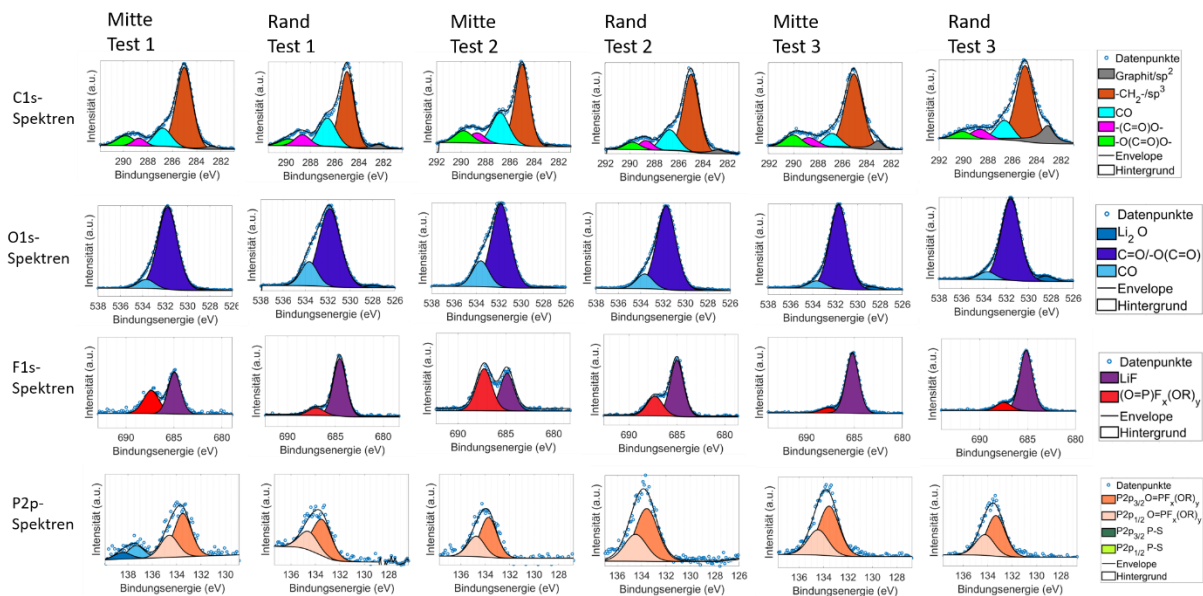


Abbildung S42 Die Detailspektren der C1s-, O1s-, F1s- und P2p- Spezies aus Kategorie II. Die Intensitäten der Komponenten ändern sich abhängig von den Testbedingungen. Insbesondere LiF tritt bei einigen Tests besonders deutlich hervor. Bei Test 1 Mitte fallen noch zusätzliche Peaks im P2p-Spektrum auf. Diese können möglicherweise Leitsalzresten, die sich nicht vollständig zersetzen, zugeordnet werden.

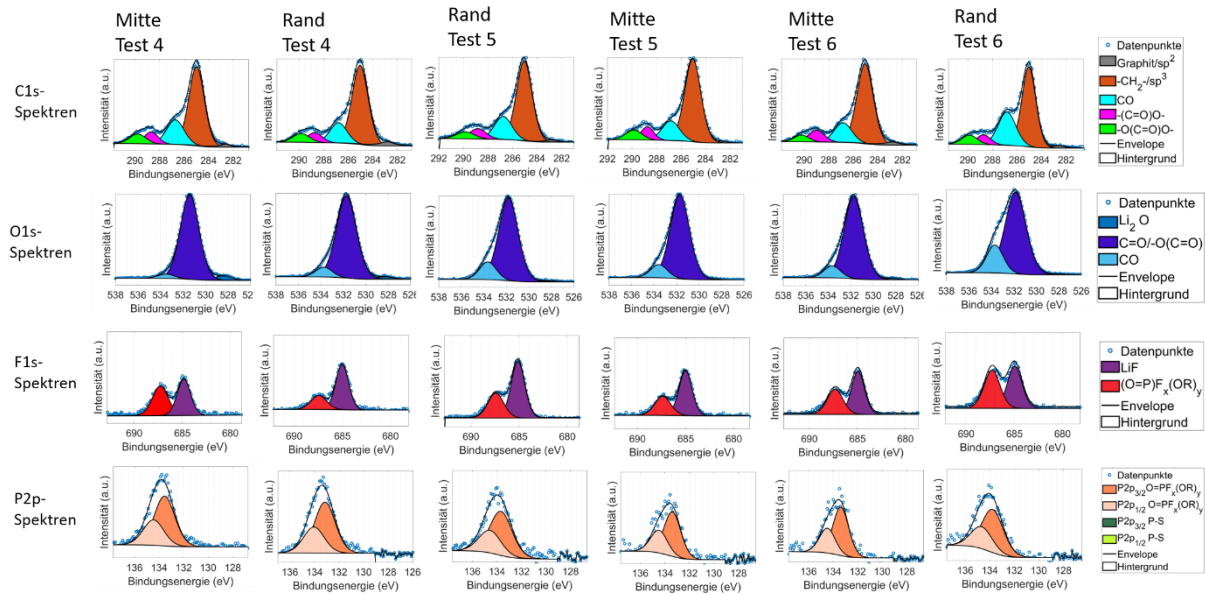


Abbildung S43: Die Detailspektren der C1s-, O1s-, F1s- und P2p- Spezies aus Kategorie II. Die Intensitäten der Komponenten ändern sich abhängig von den Testbedingungen. Insbesondere die Signale der LIF und Carbonyl-Spezies treten deutlich intensiver bei Test 4 Mitte und 6 Mitte hervor.

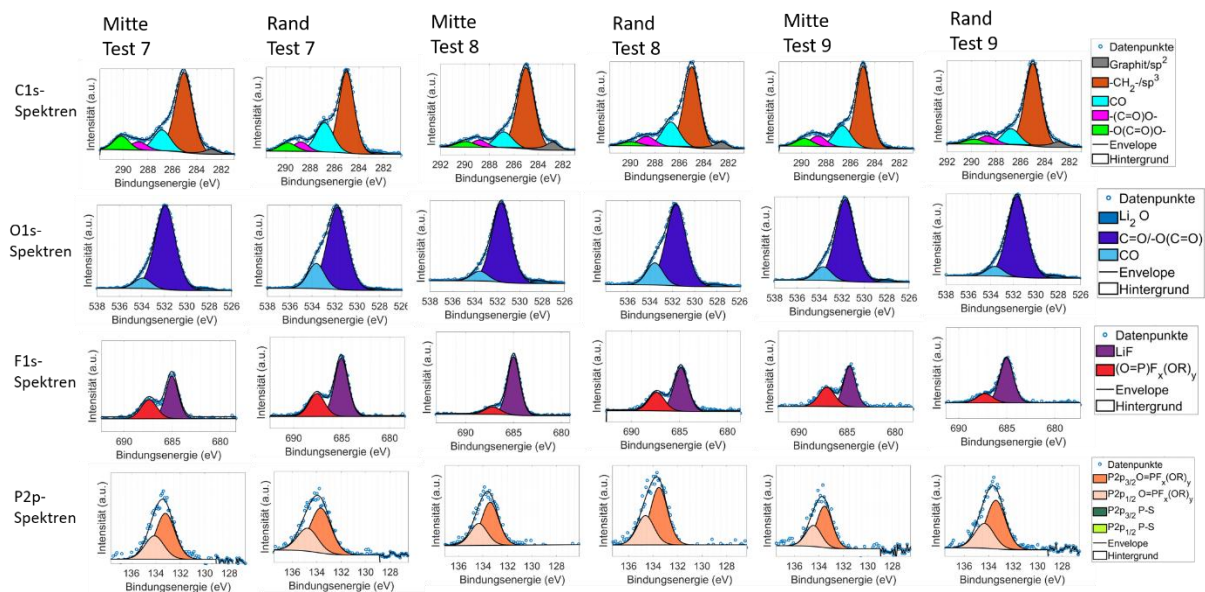


Abbildung S44: Die Detailspektren der C1s-, O1s-, F1s- und P2p- Spezies aus Kategorie II und III. Die Intensitäten der Komponenten ändern sich abhängig von den Testbedingungen.

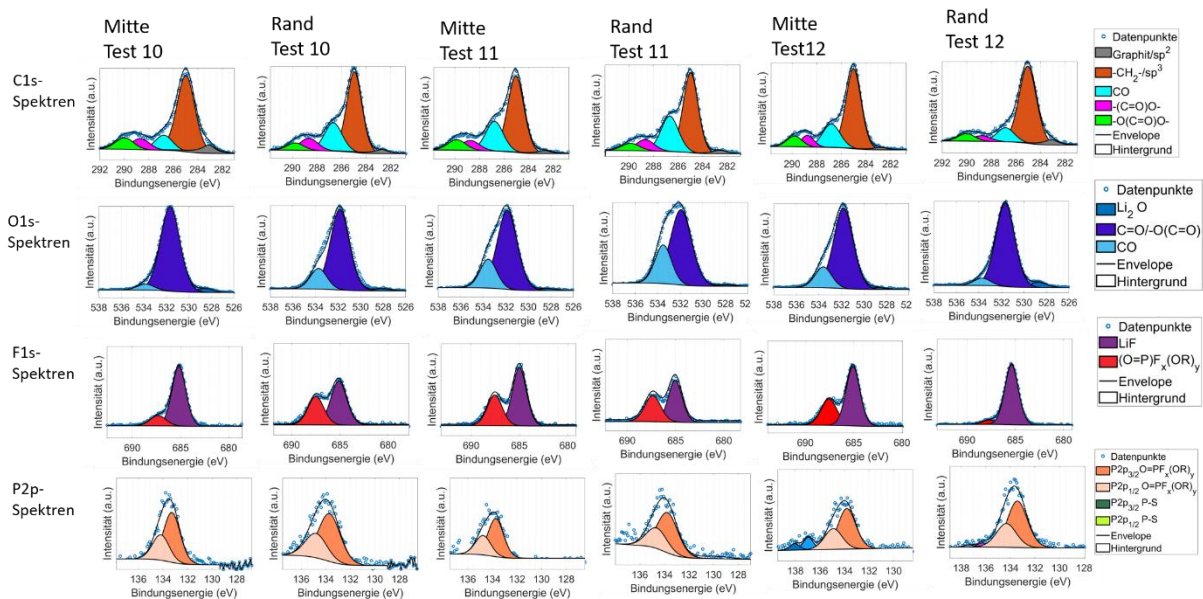


Abbildung S45: Die Detailspektren der C1s-, O1s-, F1s- und P2p- Spezies aus Kategorie III. Die Intensitäten der Komponenten ändern sich abhängig von den Testbedingungen. In Test 12 Mitte können zusätzliche Signale im P2p-Spektrum beobachtet werden. Diese können dem nicht vollständig umgesetzten Leitsalze zugeordnet werden.

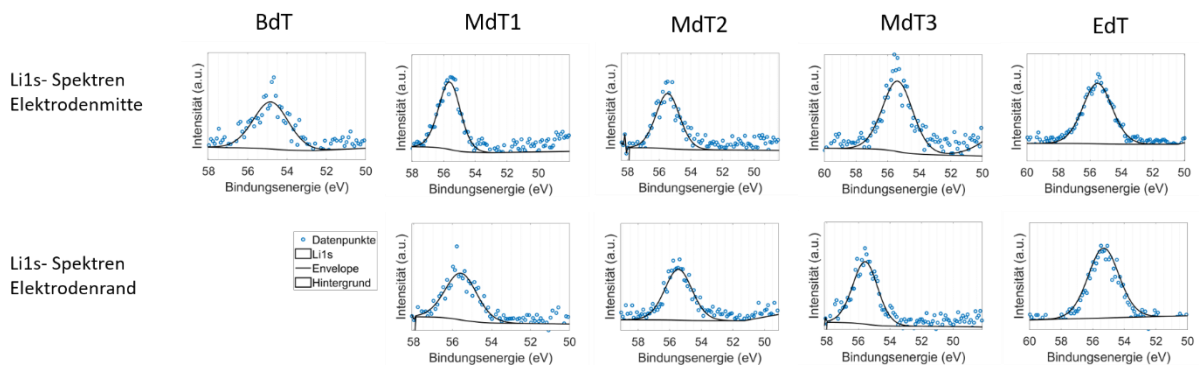


Abbildung S46: Detailspektren der Li1s-Komponente aus Kategorie I.

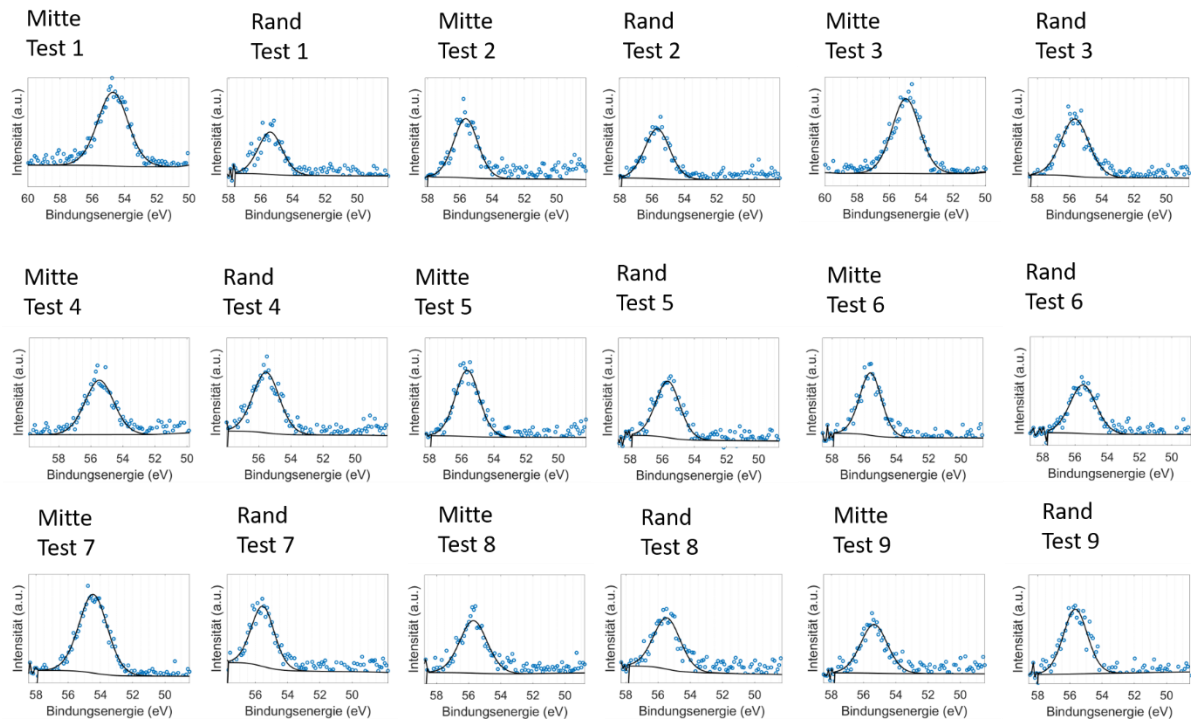


Abbildung S47: Detailspektren der Li1s-Komponente aus Kategorie II und III.

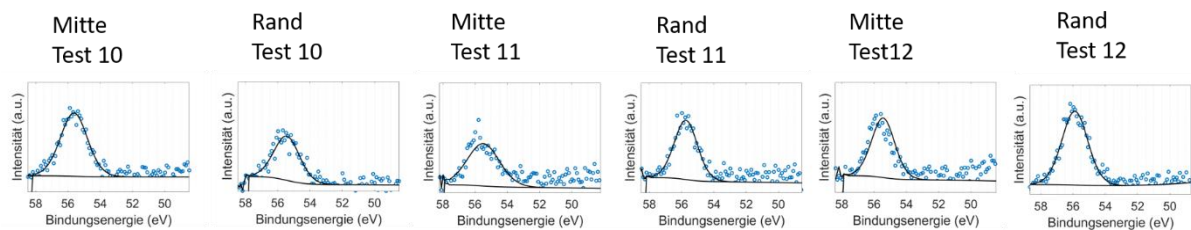


Abbildung S48: Detailspektren der Li1s-Komponente aus Kategorie III.

Kategorie I Rand

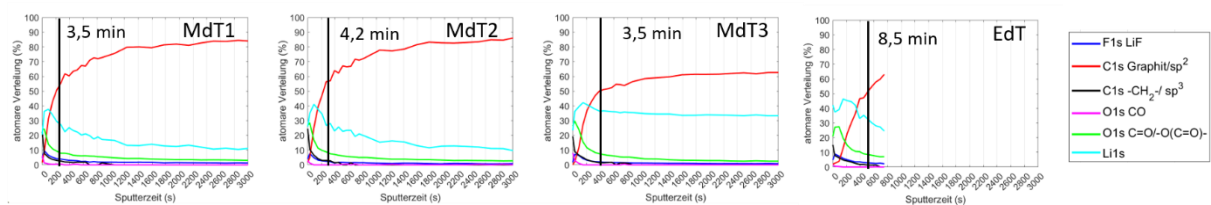


Abbildung S49: Die Tiefenprofile der Kategorie I. Ein zunehmender Alterungszustand lässt die Abtragszeiten nach EdT steigen. Bei EdT wurde das Sputtern nach dem Erreichen vom 50 at.-%-Kriterium abgebrochen.

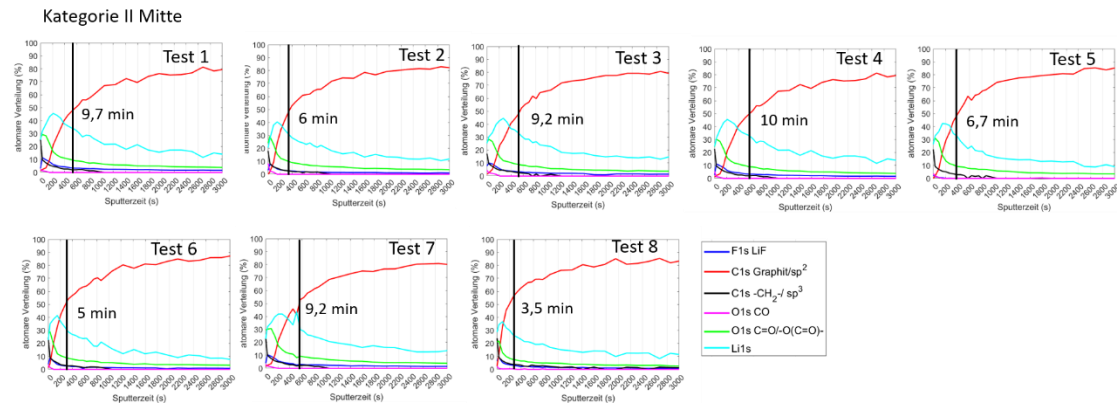


Abbildung S50: Die Tiefenprofile der Kategorie II aus der Elektrodenmitte. Auch hier nehmen die Sputterzeiten abhängig von den Testbedingungen zu.

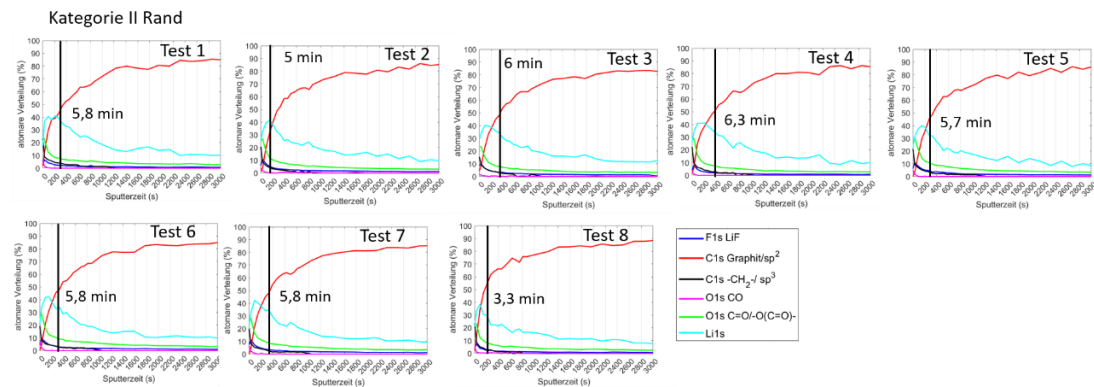


Abbildung S51: Die Tiefenprofile der Kategorie II vom Elektrodenrand. Trotz variierender Testbedingungen sind die Sputterzeiten vergleichbar.

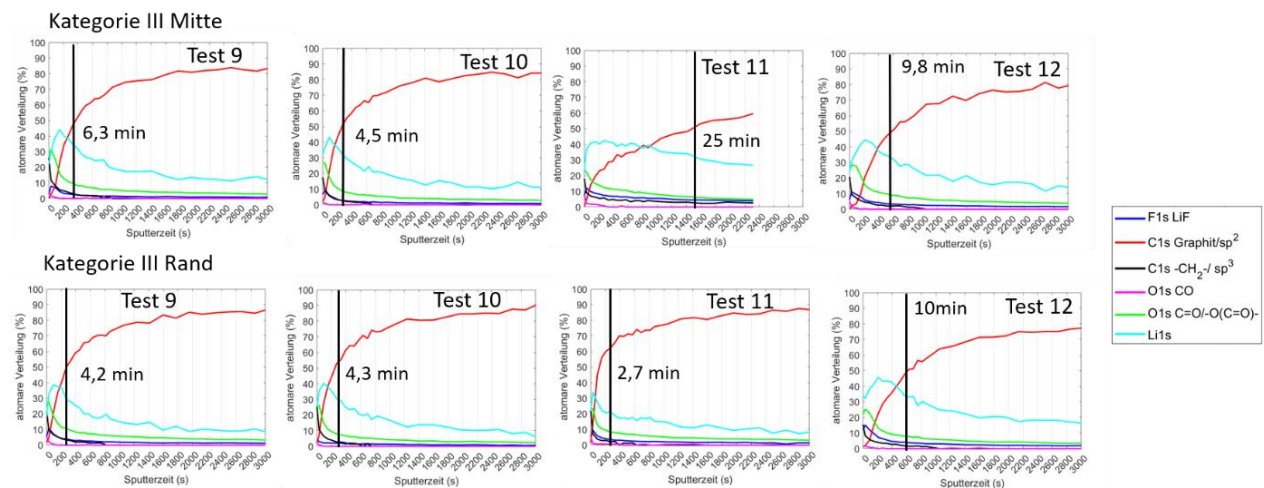


Abbildung S52: Die Tiefenprofile der Kategorie III aus der Elektrodenmitte und -rand.

Tabelle S12: Übersicht der Abtragszeiten der SEI in den Experimentalzellen. Bei zunehmenden Ladungsdurchsatz nimmt die Sputterzeit und die Schichtdicke zu.

Testnummer	Abtragszeit (min)	Schichtdicke (nm)	Ladungsdurchsatz (kAh)
MdT Exp.1	3,2	99	25
MdT Exp.2	3,5	109	35
MdT Exp.3	3,3	104	40
MdT Exp.4	4,5	140	70

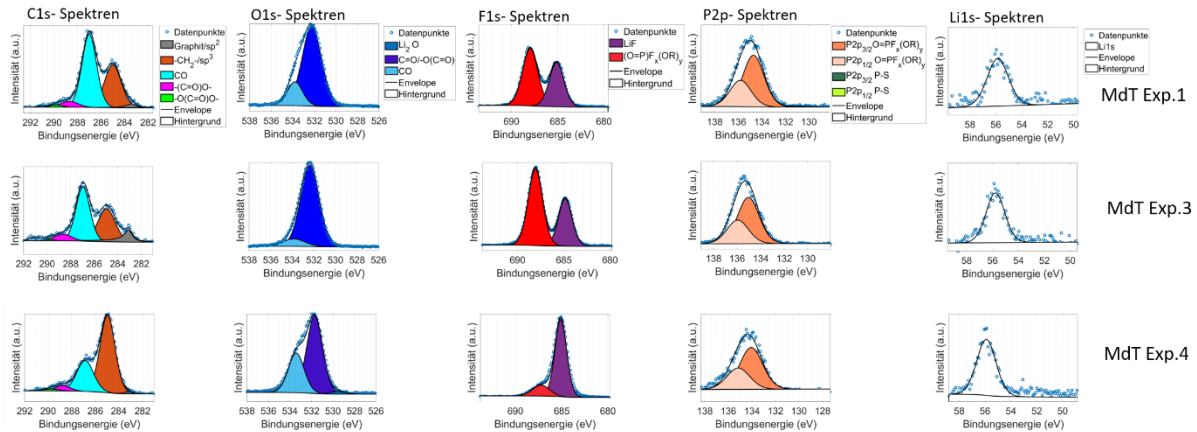


Abbildung S53: Detailspektren der C1s-, O1s-, F1s-, P2p- und Li1s-Spezies. Die Peaks der CO- und Fluorophosphat-Komponenten treten intensiv bei MdT Exp.1 und 3 auf. Bei steigendem Ladungsdurchsatz nehmen die beiden Spezies ab.

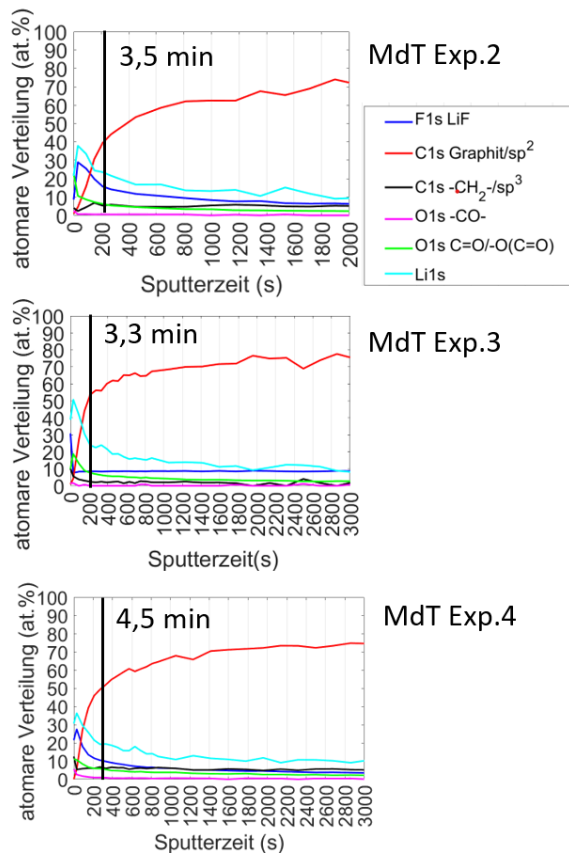


Abbildung S54: die Zunahme der Sputterzeit lässt auf eine wachsende SEI Schicht schließen.

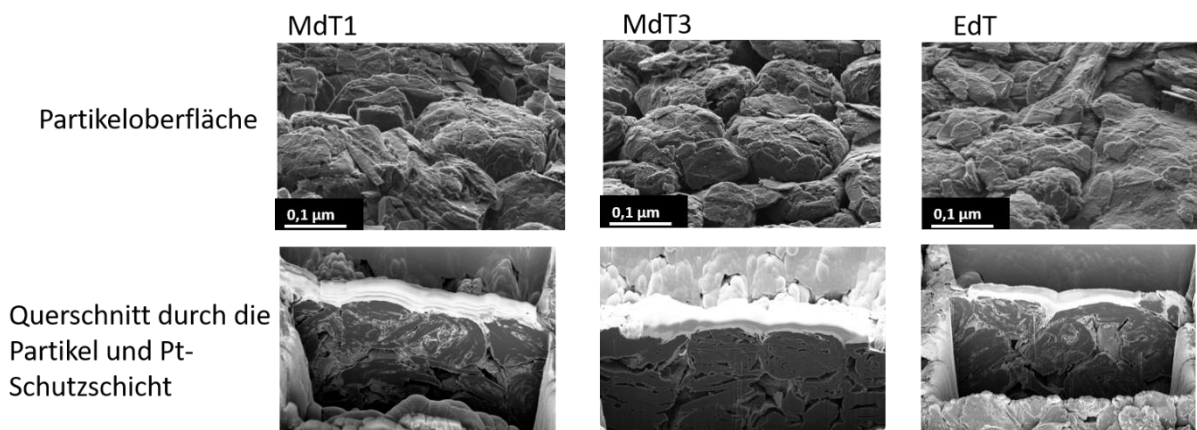


Abbildung S55: Aufnahmen der Partikeloberflächen am Elektrodenrand. Es kann eine Zunahme an Poren und deren Größe bei steigenden Ladungsdurchsatz beobachtet werden.

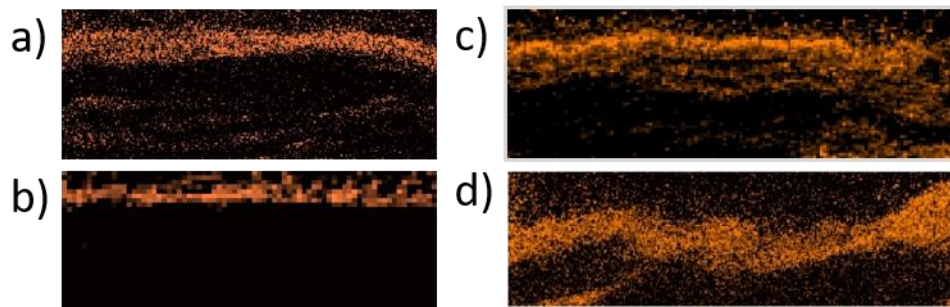
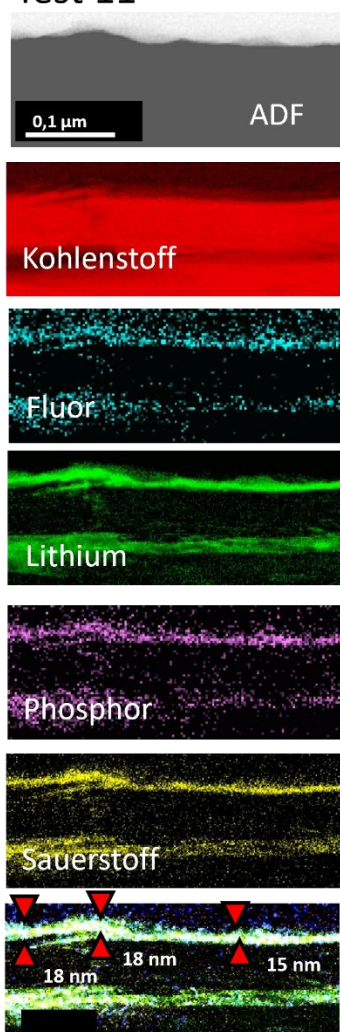


Abbildung S56: Schwefel tritt als Spezies vermutlich als Additiv aus dem Elektrolyten auf.

Test 11



Kategorie III

Abbildung S57: EELS- und EDS-Messungen des Elektrodenrands von Test 11.

Wissenschaftliche Arbeit

Es wurde folgendes Manuskript bei *Journal of Power Sources* eingereicht:

- Evolution and in-depth analysis of the SEI thickness growth over the lifetime of Li-ion cells from an automotive battery

Franziska Allgayer^{a,b}, Markus H. Hofmann^a, Helmut Ehrenberg^b, Mathias Storch^a, Fabian Jeschull^b

^a Mercedes-Benz AG, Mercedesstraße 120, 70372 Stuttgart, Germany

^b Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute for Applied Materials (IAM), Hermann-von-Helmholtz Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Literaturverzeichnis

- (1) Von Kolzenberg, L.; Stadler, J.; Fath, J.; Ecker, M.; Horstmann, B.; Latz, A. A Four Parameter Model for the Solid-Electrolyte Interphase to Predict Battery Aging during Operation. *Journal of Power Sources* **2022**, 539, 231560. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231560>.
- (2) Bundesnetzagentur Veröffentlicht Daten Zum Strommarkt 2024. <https://www.bundesnetzagentur.de/1043198>.
- (3) Ecker, M.; Shafiei Sabet, P.; Sauer, D. U. Influence of Operational Condition on Lithium Plating for Commercial Lithium-Ion Batteries – Electrochemical Experiments and Post-Mortem-Analysis. *Applied Energy* **2017**, 206, 934–946. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.034>.
- (4) Holze, R. *Elektrische Energie: Speichern und Wandeln*; essentials; Springer Fachmedien Wiesbaden: Wiesbaden, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-26572-4>.
- (5) Broussely, M.; Biensan, Ph.; Bonhomme, F.; Blanchard, Ph.; Herreyre, S.; Nechev, K.; Staniewicz, R. J. Main Aging Mechanisms in Li Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2005**, 146 (1–2), 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.172>.
- (6) Yoshida, T.; Takahashi, M.; Morikawa, S.; Ihara, C.; Katsukawa, H.; Shiratsuchi, T.; Yamaki, J. Degradation Mechanism and Life Prediction of Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153 (3), A576. <https://doi.org/10.1149/1.2162467>.
- (7) Kabir, M. M.; Demirocak, D. E. Degradation Mechanisms in Li-Ion Batteries: A State-of-the-Art Review: Degradation Mechanisms in Li-Ion Batteries: A State-of-the-Art Review. *Int J Energy Res* **2017**, 41 (14), 1963–1986. <https://doi.org/10.1002/er.3762>.
- (8) Markevich, E.; Salitra, G.; Afri, M.; Talyosef, Y.; Aurbach, D. Improved Performance of Li-metal|LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cells with High-Loading Cathodes and Small Amounts of Electrolyte Solutions Containing Fluorinated Carbonates at 30 °C–55 °C. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167 (7), 070509. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab67a1>.
- (9) Was ist die Energiedichte einer Lithium-Ionen-Batterie?. 2022. <https://etekware.com/de/energy-density-lithium-ion-battery/>.
- (10) Holleman, A. F. *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*; Wiberg, E., Ed.; De Gruyter, 1964. <https://doi.org/10.1515/9783112312889>.
- (11) Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novák, P. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **1998**, 10 (10), 725–763. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z).
- (12) Zhang, Q.; Wang, Z.; Zhang, S.; Zhou, T.; Mao, J.; Guo, Z. Cathode Materials for Potassium-Ion Batteries: Current Status and Perspective. *Electrochem. Energ. Rev.* **2018**, 1 (4), 625–658. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0023-y>.
- (13) *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*; Korthauer, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2>.
- (14) Kinson C. Kam; Marca M. Doeff. Electrode Materials for Lithium Ion Batteries.
- (15) De Biasi, L.; Schwarz, B.; Brezesinski, T.; Hartmann, P.; Janek, J.; Ehrenberg, H. Chemical, Structural, and Electronic Aspects of Formation and Degradation Behavior on Different Length Scales

of Ni-Rich NCM and Li-Rich HE-NCM Cathode Materials in Li-Ion Batteries. *Advanced Materials* **2019**, *31* (26), 1900985. <https://doi.org/10.1002/adma.201900985>.

(16) Allgayer, F. Charakterisierung Der Graphit-Elektrolyt-Grenzfläche Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie Der Lithium- Und Kalium-Ionen-Zellen, 2020.

(17) Kondrakov, A. O.; Schmidt, A.; Xu, J.; Geßwein, H.; Mönig, R.; Hartmann, P.; Sommer, H.; Brezesinski, T.; Janek, J. Anisotropic Lattice Strain and Mechanical Degradation of High- and Low-Nickel NCM Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (6), 3286–3294. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12885>.

(18) Goriparti, S.; Miele, E.; De Angelis, F.; Di Fabrizio, E.; Proietti Zaccaria, R.; Capiglia, C. Review on Recent Progress of Nanostructured Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2014**, *257*, 421–443. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>.

(19) Kubota, K.; Dahbi, M.; Hosaka, T.; Kumakura, S.; Komaba, S. Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion.” *The Chemical Record* **2018**, *18* (4), 459–479. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700057>.

(20) *Handbook of Battery Materials*, 1st ed.; Daniel, C., Besenhard, J. O., Eds.; Wiley, 2011. <https://doi.org/10.1002/9783527637188>.

(21) Allgayer, F. Charakterisierung Der Graphit-Elektrolyt-Grenzfläche Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie Der Lithium- Und Kalium-Ionen-Zellen, 2020.

(22) Dahn, J. R. Phase Diagram of $\text{Li} \times \text{C}_6$. *Phys. Rev. B* **1991**, *44* (17), 9170–9177. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.9170>.

(23) Gavritchev, K. S.; Sharpataya, G. A.; Smagin, A. A.; Malyi, E. N.; Matyukha, V. A. Calorimetric Study of Thermal Decomposition of Lithium Hexafluorophosphate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2003**, *73* (1), 71–83. <https://doi.org/10.1023/A:1025125306291>.

(24) Campion, C. L.; Li, W.; Lucht, B. L. Thermal Decomposition of LiPF_6 -Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (12), A2327. <https://doi.org/10.1149/1.2083267>.

(25) Hwang, S.; Kim, D.-H.; Shin, J. H.; Jang, J. E.; Ahn, K. H.; Lee, C.; Lee, H. Ionic Conduction and Solution Structure in LiPF_6 and LiBF_4 Propylene Carbonate Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (34), 19438–19446. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06035>.

(26) Goodenough, J. B.; Park, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (4), 1167–1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>.

(27) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4303–4418. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>.

(28) Wang, F.; Borodin, O.; Ding, M. S.; Gobet, M.; Vatamanu, J.; Fan, X.; Gao, T.; Eidson, N.; Liang, Y.; Sun, W.; Greenbaum, S.; Xu, K.; Wang, C. Hybrid Aqueous/Non-Aqueous Electrolyte for Safe and High-Energy Li-Ion Batteries. *Joule* **2018**, *2* (5), 927–937. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.02.011>.

(29) Peljo, P.; Girault, H. H. Electrochemical Potential Window of Battery Electrolytes: The HOMO–LUMO Misconception. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (9), 2306–2309. <https://doi.org/10.1039/C8EE01286E>.

- (30) Agubra, V. A.; Fergus, J. W. The Formation and Stability of the Solid Electrolyte Interface on the Graphite Anode. *Journal of Power Sources* **2014**, *268*, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.024>.
- (31) Gerasimov, M.; Soto, F. A.; Wagner, J.; Baakes, F.; Guo, N.; Ospina-Acevedo, F.; Röder, F.; Balbuena, P. B.; Krewer, U. Species Distribution During Solid Electrolyte Interphase Formation on Lithium Using MD/DFT-Parameterized Kinetic Monte Carlo Simulations. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127* (10), 4872–4886. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05898>.
- (32) Perez-Beltran, S.; Kuai, D.; Balbuena, P. B. SEI Formation and Lithium-Ion Electrodeposition Dynamics in Lithium Metal Batteries via First-Principles Kinetic Monte Carlo Modeling. *ACS Energy Lett.* **2024**, *9* (11), 5268–5278. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c02019>.
- (33) Edström, K.; Herstedt, M.; Abraham, D. P. A New Look at the Solid Electrolyte Interphase on Graphite Anodes in Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2006**, *153* (2), 380–384. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.062>.
- (34) Andersson, A. M.; Herstedt, M.; Bishop, A. G.; Edström, K. The Influence of Lithium Salt on the Interfacial Reactions Controlling the Thermal Stability of Graphite Anodes. *Electrochimica Acta* **2002**, *47* (12), 1885–1898. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00044-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00044-0).
- (35) Schulz, N.; Hausbrand, R.; Dimesso, L.; Jaegermann, W. XPS-Surface Analysis of SEI Layers on Li-Ion Cathodes: Part I. Investigation of Initial Surface Chemistry. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (5), A819–A832. <https://doi.org/10.1149/2.0061805jes>.
- (36) Rikka, V. R.; Sahu, S. R.; Chatterjee, A.; Satyam, P. V.; Prakash, R.; Rao, M. S. R.; Gopalan, R.; Sundararajan, G. In Situ/Ex Situ Investigations on the Formation of the Mosaic Solid Electrolyte Interface Layer on Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (50), 28717–28726. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09210>.
- (37) Petzl, M.; Kasper, M.; Danzer, M. A. Lithium Plating in a Commercial Lithium-Ion Battery – A Low-Temperature Aging Study. *Journal of Power Sources* **2015**, *275*, 799–807. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.065>.
- (38) Kosch, S.; Rheinfeld, A.; Erhard, S. V.; Jossen, A. An Extended Polarization Model to Study the Influence of Current Collector Geometry of Large-Format Lithium-Ion Pouch Cells. *Journal of Power Sources* **2017**, *342*, 666–676. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.110>.
- (39) Winter, M. The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries, 2009.
- (40) Storch, M.; Hahn, S. L.; Stadler, J.; Swaminathan, R.; Vrankovic, D.; Krupp, C.; Riedel, R. Post-Mortem Analysis of Calendar Aged Large-Format Lithium-Ion Cells: Investigation of the Solid Electrolyte Interphase. *Journal of Power Sources* **2019**, *443*, 227243. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227243>.
- (41) Von Kolzenberg, L.; Latz, A.; Horstmann, B. Solid–Electrolyte Interphase During Battery Cycling: Theory of Growth Regimes. *ChemSusChem* **2020**, *13* (15), 3901–3910. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000867>.
- (42) Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 1st ed.; Wiley, 2003. <https://doi.org/10.1002/3527602658>.

- (43) Hofmann, S. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide*; Springer series in surface sciences; Springer: Heidelberg ; New York, 2013.
- (44) Watts, J. F.; Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, 1st ed.; Wiley, 2003. <https://doi.org/10.1002/0470867930>.
- (45) Klaua, M.; Oertel, G. Auger-Elektronenspektroskopie. In *Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen*; Brümmer, O., Heydenreich, J., Krebs, K. H., Schneider, H. G., Eds.; Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden, 1979; pp 295–314. https://doi.org/10.1007/978-3-322-83622-9_14.
- (46) *Surface Analysis: The Principal Techniques*, 2. ed.; Vickerman, J. C., Ed.; Wiley: Chichester, 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470721582>.
- (47) Briggs, D.; Seah, M. P. *Practical Surface Analysis*, 2nd ed.; J. Wiley and sons Salle + Sauerländer: Chichester New York Brisbane [etc.] Aarau Frankfurt am Main Salzburg, 1990.
- (48) Tusche, C.; Chen, Y.-J.; Schneider, C. M.; Kirschner, J. Imaging Properties of Hemispherical Electrostatic Energy Analyzers for High Resolution Momentum Microscopy. *Ultramicroscopy* **2019**, *206*, 112815. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.112815>.
- (49) Klein, A.; Mayer, T.; Thissen, A.; Jaegermann, W. Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry: Analysis of Composition, Chemical Bonding, and Electronic Structure of Surfaces and Interfaces. In *Methods in Physical Chemistry*; Schäfer, R., Schmidt, P. C., Eds.; Wiley, 2012; pp 477–512. <https://doi.org/10.1002/9783527636839.ch15>.
- (50) Bashouti, M. Y.; Ristein, J.; Haick, H.; Christiansen, S. A Non-Oxidative Approach Towards Hybrid Silicon Nanowire- Based Solar Cell Heterojunctions. *Hybrid Materials* **2014**, *1* (1). <https://doi.org/10.2478/hyma-2013-0002>.
- (51) Reimer, L.; Kohl, H. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, 5., th ed. Softcover version of original hardcover edition 2008.; Springer Series in Optical Sciences; Springer New York: New York, NY, 2010.
- (52) Mahadeshwara, M. R. *Transmission electron microscopy*. <https://www.tri-bonet.org/wiki/transmission-electron-microscopy/>.
- (53) Bauch, J.; Rosenkranz, R. EELS - Elektronenenergieverlustspektroskopie. In *Physikalische Werkstoffdiagnostik*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2017; pp 74–75. https://doi.org/10.1007/978-3-662-53952-1_37.
- (54) Bauch, J.; Rosenkranz, R. *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53952-1>.
- (55) Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*, 3. ed., [Nachdr.]; Wiley: Hoboken, NY, 2009.
- (56) Griffiths, D. J. *Introduction to Electrodynamics*, 4 ed.; Cambridge university press: Cambridge, 2017.
- (57) Waag, W.; Fleischer, C.; Sauer, D. U. On-Line Estimation of Lithium-Ion Battery Impedance Parameters Using a Novel Varied-Parameters Approach. *Journal of Power Sources* **2013**, *237*, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.034>.

- (58) Stadler, J.; Krupp, C.; Ecker, M.; Bandlow, J.; Spier, B.; Latz, A. Investigation and Modeling of Cyclic Aging Using a Design of Experiment with Automotive Grade Lithium-Ion Cells. *Journal of Power Sources* **2022**, 521, 230952. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230952>.
- (59) Mühl, T. *Elektrische Messtechnik: Grundlagen, Messverfahren, Anwendungen*; Springer Fachmedien Wiesbaden: Wiesbaden, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-29116-7>.
- (60) Fath, J. P.; Dragicevic, D.; Bittel, L.; Nuhic, A.; Sieg, J.; Hahn, S.; Alsheimer, L.; Spier, B.; Wetzel, T. Quantification of Aging Mechanisms and Inhomogeneity in Cycled Lithium-Ion Cells by Differential Voltage Analysis. *Journal of Energy Storage* **2019**, 25, 100813. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100813>.
- (61) Gantenbein, S.; Schönleber, M.; Weiss, M.; Ivers-Tiffée, E. Capacity Fade in Lithium-Ion Batteries and Cyclic Aging over Various State-of-Charge Ranges. *Sustainability* **2019**, 11 (23), 6697. <https://doi.org/10.3390/su11236697>.
- (62) Sieg, J.; Storch, M.; Fath, J.; Nuhic, A.; Bandlow, J.; Spier, B.; Sauer, D. U. Local Degradation and Differential Voltage Analysis of Aged Lithium-Ion Pouch Cells. *Journal of Energy Storage* **2020**, 30, 101582. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101582>.
- (63) Rufino Júnior, C. A.; Sanseverino, E. R.; Gallo, P.; Amaral, M. M.; Koch, D.; Kotak, Y.; Diel, S.; Walter, G.; Schweiger, H.-G.; Zanin, H. Unraveling the Degradation Mechanisms of Lithium-Ion Batteries. *Energies* **2024**, 17 (14), 3372. <https://doi.org/10.3390/en17143372>.
- (64) Klein, B. *Versuchsplanung - DoE: Einführung in die Taguchi/Shainin-Methodik*, 2., korrigierte und erw. Aufl.; Oldenbourg: München Wien, 2007.
- (65) Stadler, J.; Groch, T. K.; García, M.; Storch, M.; Fath, J.; Ecker, M.; Latz, A. Comprehensive Analysis of Lithium-Ion Cells and Their Aging Trajectory toward Nonlinear Aging. *Journal of Energy Storage* **2023**, 65, 107247. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107247>.
- (66) Aufbau Der PAT-Zelle.
- (67) Avantage Data Analysis Manuel. https://imf.ucmerced.edu/sites/g/files/ufvvjh1081/f/documents/xps_avantage_data_analysis_manual_1.pdf.
- (68) Dahn, H. M.; Smith, A. J.; Burns, J. C.; Stevens, D. A.; Dahn, J. R. User-Friendly Differential Voltage Analysis Freeware for the Analysis of Degradation Mechanisms in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159 (9), A1405–A1409. <https://doi.org/10.1149/2.013209jes>.
- (69) Solchenbach, S.; Tacconis, C.; Gomez Martin, A.; Peters, V.; Wallisch, L.; Stanke, A.; Hofer, J.; Renz, D.; Lewerich, B.; Bauer, G.; Wichmann, M.; Goldbach, D.; Adam, A.; Spielbauer, M.; Lamp, P.; Wandt, J. Electrolyte Motion Induced Salt Inhomogeneity – a Novel Aging Mechanism in Large-Format Lithium-Ion Cells. *Energy Environ. Sci.* **2024**, 17 (19), 7294–7317. <https://doi.org/10.1039/D4EE03211J>.
- (70) Shellikeri, A.; Watson, V.; Adams, D.; Kalu, E. E.; Read, J. A.; Jow, T. R.; Zheng, J. S.; Zheng, J. P. Investigation of Pre-Lithiation in Graphite and Hard-Carbon Anodes Using Different Lithium Source Structures. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164 (14), A3914–A3924. <https://doi.org/10.1149/2.1511714jes>.
- (71) Blyth, R. I. R.; Buqa, H.; Netzer, F. P.; Ramsey, M. G.; Besenhard, J. O.; Golob, P.; Winter, M. XPS Studies of Graphite Electrode Materials for Lithium Ion Batteries. *Applied Surface Science* **2000**, 167 (1–2), 99–106. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00525-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00525-0).

- (72) Agubra, V.; Fergus, J. Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms. *Materials* **2013**, *6* (4), 1310–1325. <https://doi.org/10.3390/ma6041310>.
- (73) Jeschull, F.; Maibach, J.; Félix, R.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Edström, K.; Memm, M.; Brandell, D. Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Water-Processed Graphite Electrodes Examined in a 65 mAh Full Cell Configuration. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *acsam.8b00608*. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00608>.
- (74) Jankowski, P.; Lindahl, N.; Weidow, J.; Wieczorek, W.; Johansson, P. Impact of Sulfur-Containing Additives on Lithium-Ion Battery Performance: From Computational Predictions to Full-Cell Assessments. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (6), 2582–2591. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00295>.
- (75) Parimalam, B. S.; MacIntosh, A. D.; Kadam, R.; Lucht, B. L. Decomposition Reactions of Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) Components with LiPF_6 . *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (41), 22733–22738. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08433>.
- (76) Heiskanen, S. K.; Kim, J.; Lucht, B. L. Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries. *Joule* **2019**, *3* (10), 2322–2333. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.08.018>.
- (77) Young, B. T.; Heskett, D. R.; Nguyen, C. C.; Nie, M.; Woicik, J. C.; Lucht, B. L. Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) Investigation of the Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) in Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (36), 20004–20011. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04845>.
- (78) Baer, D. R.; Engelhard, M. H.; Lea, A. S.; Nachimuthu, P.; Droubay, T. C.; Kim, J.; Lee, B.; Mathews, C.; Opila, R. L.; Saraf, L. V.; Stickle, W. F.; Wallace, R. M.; Wright, B. S. Comparison of the Sputter Rates of Oxide Films Relative to the Sputter Rate of SiO_2 . *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2010**, *28* (5), 1060–1072. <https://doi.org/10.1116/1.3456123>.
- (79) Fill, A.; Koch, S.; Pott, A.; Birke, K.-P. Current Distribution of Parallel-Connected Cells in Dependence of Cell Resistance, Capacity and Number of Parallel Cells. *Journal of Power Sources* **2018**, *407*, 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.061>.
- (80) Wang, H.; Whitacre, J. F. Inhomogeneous Aging of Cathode Materials in Commercial 18650 Lithium Ion Battery Cells. *Journal of Energy Storage* **2021**, *35*, 102244. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102244>.