

# Detektion lokaler und zeitlicher Veränderungen der Elektroden-grenzschicht in Lithium-Ionen-Batterien mit dem elektrochemischen Rastermikroskop\*\*

Heinz Büller, Fabian Peters, Julian Schwenzel und Gunther Wittstock\*

**Abstract:** Die Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt (SEI; solid electrolyte interphase) in Lithium-Ionen-Batterien trennt das stark reduzierende lithiierte Graphit von reduzierbaren Elektrolytbestandteilen. Sie ist von kritischer Bedeutung für die Leistungsfähigkeit, Haltbarkeit und den sicheren Betrieb der Batterien. In-situ-Abbildung der SEI wird mit dem Feedback-Modus der elektrochemischen Rastermikroskopie mit 2,5-Di-tert-butyl-1,4-dimethoxybenzol als Mediator demonstriert. Die Bildung der SEI wird über eine Ver-ringerung der Regenerationskinetik des Mediators beobachtet. Kontinuierliche Abbildungen einzelner Probenregionen zeigen Fluktuationen der passivierenden Eigenschaften auf einer Zeitskala von 2 min bis zu 20 h mit einer inhomogenen Verteilung über den Bildausschnitt. Die Implikationen des demonstrierten Herangehens für die In-situ-Bewertung lokaler SEI-Eigenschaften auf Graphitelektroden werden in Bezug auf die Untersuchungen des Einflusses mechanischer Spannungen auf die Zuverlässigkeit der SEI und des Wirkungs-prinzips von Elektrolytadditiven zur Verbesserung der SEI-Eigenschaften diskutiert.

**L**ithium-Ionen-Batterien (LIBs) sind wegen ihrer hohen Energiedichte von ca. 150 Whkg<sup>-1</sup>, ihrer guten Zyklisierbarkeit und geringen Selbstentladungsrate die wichtigsten Energiespeicher für tragbare elektronische Geräte.<sup>[1]</sup> Diese Eigenschaften beruhen auf Lithium-Ionen, die sich zwischen zwei Insertionsverbindungen in den Batterieelektroden bewegen. LIBs erfahren eine zunehmende Bedeutung für Elektrowerkzeuge, Elektrotraktion von Fahrzeugen und die Speicherung von intermediär verfügbaren erneuerbaren Energien.<sup>[2]</sup> Die hohe Energiedichte beruht hauptsächlich auf


dem stark reduzierenden, lithiierten Graphit ([Li<sup>+</sup>]<sub>x</sub>[C<sub>6</sub><sup>-</sup>],  $x \leq 1$ ), das als Material für die negative Elektrode Verwendung findet. Jedoch zersetzen sich sogar organische Lösungsmittel und/oder Elektrolytsalze, wenn sie in direkten Kontakt mit diesem Material kommen. Glücklicherweise bilden die Zer-setzungsprodukte eine feste Grenzschicht zwischen Graphit-Elektrode und Elektrolyt (SEI, solid electrolyte inter-phase)<sup>[3]</sup>. Es handelt sich um eine elektronisch isolierende Schicht von 2 bis 100 nm Dicke,<sup>[4]</sup> die durch die Trennung der Elektrolytbestandteile vom lithiierten Graphit weitere che-mische Reaktionen stoppt, jedoch den Durchtritt von Li<sup>+</sup> während des Ladens und Entladens gestattet. Die SEI ver-hindert auch die Kointerkalation von Lösungsmittelmolekü-len, die ansonsten zur einer destruktiven Exfoliation des Graphits führen würde.<sup>[5]</sup> Die SEI bildet sich hauptsächlich während des ersten Ladezyklus und ist mit einer Ladung verbunden, die sich nicht zurückgewinnen lässt (irreversible Ladung).

Da LIB ihre überlegenen Eigenschaften nur durch die kinetische Stabilisierung durch die SEI zeigen können,<sup>[6]</sup> ist es nicht überraschend, dass bereits erhebliche Anstrengungen zur Analyse der SEI-Bestandteile unter Nutzung von Ex-situ-Techniken unternommen wurden.<sup>[7]</sup> Die SEI besteht aus an-organischen und organischen Verbindungen, die sich infolge der Reduktion des Elektrolytsalzes, der Lösungsmittel und Additive bilden.<sup>[8]</sup> Darüber hinaus ergeben sich aus raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen (SEM, scanning electron microscopy) klare Hinweise auf eine laterale Hete-rogenität ihrer Zusammensetzung.<sup>[9]</sup> Die SEI wird als dyna-misches System verstanden, d.h., die SEI-Bildung und die Auflösung ihrer Bestandteile könnten kontinuierlich ablaufen und durch Abspülen oder Transfer in ein Ultrahochvakuum gestört werden,<sup>[6]</sup> was die Notwendigkeit lokaler In-situ-Analysen unterstreicht. Zum Beispiel wurde Rasterkraftmi-kroskopie an hochgeordnetem pyrolytischen Graphit als Modellelektrode ausgeführt.<sup>[10]</sup> Jedoch wird bei diesen Mo-dellelektroden die typische Heterogenität von Komposit-elektroden nicht wiedergegeben. Untersuchungen der passi-vierenden Eigenschaften einer SEI erfolgten auch mittels einer Redoxsonde (Ferrocen) an rotierenden Scheibenelek-troden aus glasartigem Kohlenstoff (GC).<sup>[11]</sup> GC kam auch im Rahmen einer mikroelektrochemischen Zelle mit zwei räumlich fixierten Elektroden zur Beobachtung des Redox-recyclings von Additiven für den Überladungsschutz zum Einsatz.<sup>[12]</sup> Die Grundidee des Aufbau ähnelt etwas der elektrochemischen Rastermikroskopie (SECM, scanning electrochemical microscopy), die zur Untersuchung einer großen Vielfalt passivierter Elektroden Anwendung fand.<sup>[13]</sup> Die Erfahrung mit anderen elektrochemischen Anwendun-

[\*] M. Sc. H. Büller, Prof. Dr. G. Wittstock  
Institut für Chemie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
26111 Oldenburg (Deutschland)  
E-Mail: gunther.wittstock@uni-oldenburg.de

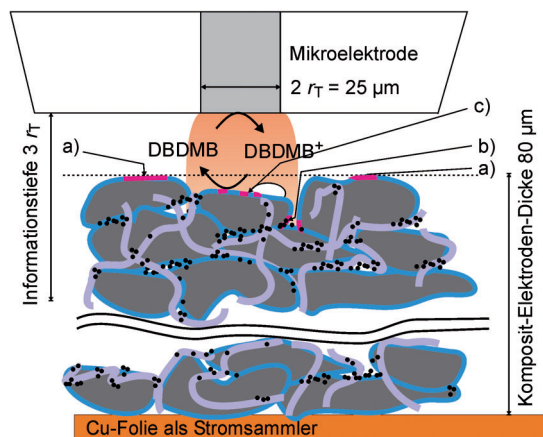
M. Sc. F. Peters, Dr. J. Schwenzel  
Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materi-  
alforschung IFAM  
Wiener Straße 12, 28359 Bremen (Deutschland)

[\*\*] Wir danken Dorothee Schuhmacher und der Austauschstudentin  
Caroline Valedvino Moitinho von der Universidade de São Paulo,  
Brasilien, für die technische Unterstützung bei den Langzeitexpe-  
rimenten und Sebastian Jentzsch für seinen Beitrag zum Zelldesign  
und für die Anfertigung der Pouchbag-Zellen. Diese Studie wurde  
im Rahmen des Graduiertenkollegs Energiespeicher und Elektro-  
mobilität Niedersachsen (GEENI) angefertigt. Das IFAM wird von  
Niedersachsens Ministerium für Wissenschaft und Kultur gefördert.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403935> zu finden.

gen lässt darauf hoffen, dass ein Verständnis des Zusammenspiels zwischen lokalen Strukturen/Zusammensetzungen und der lokalen Reaktivität eine große Hilfe für die Optimierung fortgeschrittener Elektrodenarchitekturen sein kann.<sup>[14]</sup> In diesem Kontext verfolgten Zampardi et al.<sup>[15]</sup> mit dem Feedback-Modus (FB) der SECM mit Ferrocen als Redoxmediator die irreversible Bildung einer SEI auf TiO<sub>2</sub>-basierten Pastenelektroden, wenn diese negativer als 0.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup> polarisiert wurden. Weitere zeitliche und örtliche Veränderungen konnten nicht aufgelöst werden.

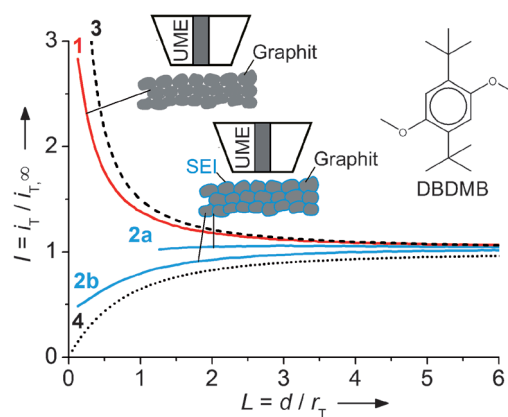
Hier erfolgte die Untersuchung der SEI auf Graphit-Komposit-Elektroden im SECM-FB-Modus (Schema 1), wobei die Elektroden zuvor in Zellen im verschlossenen



**Schema 1.** SECM-FB-Experimente an einer SEI-bedeckten Komposit-elektrode bestehend aus Graphitpartikeln (grau), Leitruß (schwarz) und PVDF-Binder (violett). Die SEI (blau) erfährt lokale Änderungen durch a) mechanischen Kontakt mit der ME, b) Bewegung von Partikeln und c) spontane Auflösungsprozesse, Bildung und Ablösung von Gasblasen und mechanische Spannungen innerhalb eines einzelnen Partikels. Die Informationstiefe des SECM-FB-Experiments ( $\approx 3 r_T$ ) ist durch den rötlichen Hintergrund hervorgehoben.

Einsteckbeutel (pouch bag) konditioniert, extrahiert und in eine geschlossene SECM-Zelle<sup>[16]</sup> in einer Handschuhbox überführt wurden (Hintergrundinformationen SI-1, SI-2). Als Mediator diente 2,5-Di-*tert*-butyl-1,4-dimethoxybenzol (DBDMB) in 1M LiPF<sub>6</sub> in einem 1:1-Gemisch aus Ethylen-carbonat (EC) und Diethylcarbonat (DEC). Während die Verwendung von DBDMB als SECM-Mediator neu ist, kam es bereits als Additiv zum Überladungsschutz zum Einsatz.<sup>[17]</sup> Die reversible Oxidation zu DBDMB<sup>+</sup> führt bei einem Potential von  $E_T = 4.1$  V vs. Li/Li<sup>+</sup> zu einem außergewöhnlich stabilen diffusionskontrollierten Strom an einer Pt-Mikroelektrode (ME) (SI-3). Damit sind Untersuchungen über längere Zeiträume möglich, länger als alle unsere bisherigen Experimente mit Ferrocen-Derivaten.<sup>[18]</sup>

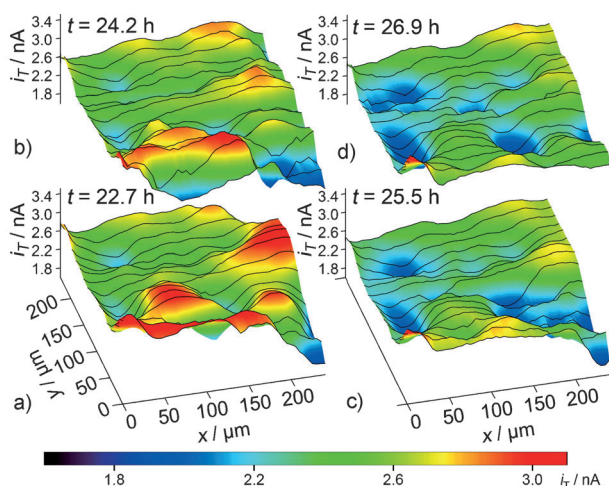
Die Abbildung 1 zeigt SECM-Annäherungskurven an eine unbedeckte und an eine SEI-bedeckte Graphitelektrode als normalisierten Strom  $I_T = i_T/i_{T,\infty}$  ( $i_{T,\infty}$  ist der experimentelle, diffusionslimitierte ME-Strom bei quasi-unendlicher Entfernung zur Probe) gegen den normalisierten Abstand  $L = d/r_T$  ( $d$  ist der Abstand,  $r_T$  der Radius der ME).  $I_T$  über einer ungeladenen Graphitelektrode beim Ruhepotential



**Abbildung 1.** SECM-FB-Annäherungskurven über einer ungeladenen Graphit-Elektrode (1) und verschiedenen geladenen Graphit-Elektroden nach SEI-Bildung (2); zum Vergleich sind die berechneten Kurven für eine diffusionslimitierte DBDMB-Regeneration an der Probe (3) und für eine inerte nichtleitende Probe (4) gezeigt. Weitere Informationen in SI-4.

(OCP, open circuit potential) von  $E_s(\text{OCP}) = 3.36$  V vs. Li/Li<sup>+</sup> ist nur geringfügig kleiner als der berechnete  $I_T$  bei einer unendlich schnellen DBDMB-Regeneration an der Probe (Abbildung 1, Kurve 3). Nach der Lithiierung ist  $E_s(\text{OCP})$  viel negativer und beträgt 0.134 V vs. Li/Li<sup>+</sup> (Abbildung SI-4).  $E_s(\text{OCP})$  wird durch das Li(Graphit)/Li<sup>+</sup>-Redoxpaar bestimmt. Im Gegensatz dazu definiert das Mediator-Redoxpaar DBDMB/DBDMB<sup>+</sup> an der ungeladenen Graphitelektrode das  $E_s(\text{OCP})$ . Trotz der stärkeren Triebkraft am lithiierten Graphit durch das negativere OCP ist die Kinetik der DBDMB-Regeneration an der lithiierten Graphitelektrode deutlich langsamer als an der ungeladenen (Abbildung 1, Kurven 2a und 2b). Dabei weisen beide Graphitelektroden gleiche Anteile von (isolierendem) Binder und Ruß auf. Die Annäherungskurven am lithiierten Graphit können von der gehinderten Diffusion über einer isolierenden, inerten Probe (Abbildung 1, Kurve 4) unterschieden werden. Daher zeigen sie, dass DBDMB<sup>+</sup> die elektronisch isolierende SEI durchqueren kann und mit endlicher Geschwindigkeit am lithiierten Graphit reagiert.

Die Annäherungskurven über unterschiedlichen Regionen einer SEI-bedeckten Graphitelektrode zeigen darüber hinaus signifikante Unterschiede (Abbildung 1, Kurven 2a vs. 2b) und verweisen damit auf eine laterale Heterogenität der passivierenden SEI-Eigenschaften. Abbildung 2 zeigt SECM-FB-Bilder einer SEI-bedeckten Graphitelektrode. Diese wurden aus einer längeren Bildserie in SI-9 ausgewählt. Insgesamt wurden fünf Proben mit ähnlichem Verhalten untersucht. Aufgrund der Rauigkeit der Graphitelektrode (experimentelle Rauigkeit war  $R_a = 2.5$  µm (SI-1)), kann man variierende SECM-Ströme durch eine Änderung des Arbeitsabstandes  $d$  erwarten. Zudem ändern sich die Ströme auch durch die lateralen Unterschiede in der Regenerationskinetik. Anhand eines einzelnen Bildes ist es unmöglich, beide Einflüsse zu separieren. Auch alternative SECM-Ansätze zur Lösung des Problems sind nicht ohne Weiteres anwendbar (SI-6). Unter der Annahme, dass  $d$  und die lokale Kinetik sich nicht mit der Zeit ändern, sollten die relativen  $i_T(x,y)$  in einer

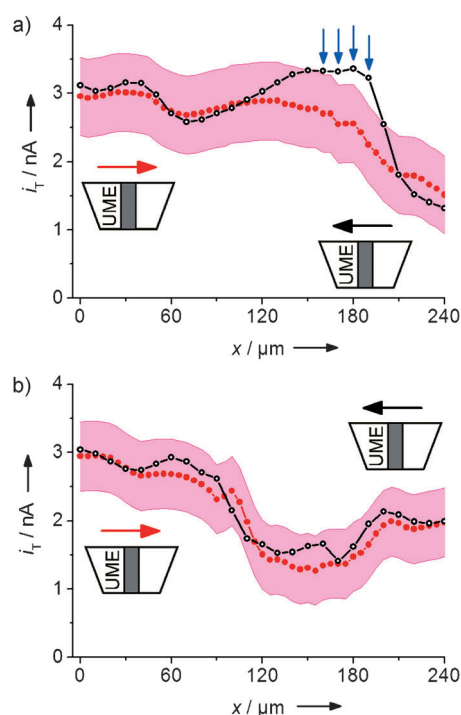


**Abbildung 2.** SECM-Feedback-Bilder bei  $d \approx 3 \mu\text{m}$  einer bestimmten Region einer SEI-bedeckten Graphitelektrode, aufgenommen nach a) 22.7 h, b) 24.2 h, c) 25.5 h und d) 26.9 h nachdem die Elektrolytlösung in die SECM-Zelle gefüllt wurde. Experimentelle Details in SI-5.

Bildserie über einem identischen Bildausschnitt konstant bleiben. Tatsächlich finden sich einige Bereiche wie z.B. der hintere Bereich in Abbildung 2 a–d, der über Stunden hinweg stabile  $i_T$  über SEI-bedeckten Graphitelektroden aufweist. Andere Bereiche zeigen dagegen deutliche Änderungen. So ändern sich im Bereich um  $(x/\mu\text{m}, y/\mu\text{m}) = (200, 50)$  in Abbildung 2 a zunächst hohe  $i_T(x, y)$  (vs. dem durchschnittlichen ME-Strom  $\langle i_T \rangle$  des Bildes) zu niedrigen  $i_T(x, y)$  in Abbildung 2 c. Die gegensätzliche Entwicklung veranschaulicht der Bereich um  $(240, 0)$ : Relativ kleine  $i_T(x, y)$  in Abbildung 2 a nehmen innerhalb von 4 h bis zur Abbildung 2 d zu. Diese Effekte können nicht alleine durch topographische Änderungen erklärt werden, da die Probe während der Messungen weder berührt noch deformiert wurde. Folglich spiegeln diese Änderungen die räumlichen und zeitlichen Heterogenitäten der SEI-Eigenschaften wider.

Ein Vergleich zwischen Hin- und Rückscans (Abbildung 3) über derselben Messstrecke innerhalb eines Bildes veranschaulicht die Änderungen der SEI-Eigenschaften, die innerhalb von 5 min erfolgen und nicht aus dem Vergleich ganzer Bilder wie in Abbildung 2 ersichtlich sind. Sie wurden aus einer Bilderreihe zu unterschiedlichen Zeitpunkten extrahiert (Abbildung SI-9). Abbildung 3 a zeigt ein Beispiel mit einer fast perfekten Übereinstimmung von Hin- und Rückscan mit Ausnahme des Bereichs  $120 \leq x/\mu\text{m} \leq 210$ . In diesem Bereich ist ein substantieller Unterschied zwischen Hin- und Rückscan erkennbar. Diese Unterschiede wurden bevorzugt in Regionen beobachtet, die sich nahe an Bereichen mit niedrigen  $i_T(x, y)$  befanden. Die niedrigen  $i_T(x, y)$ -Bereiche stellen möglicherweise hervorstechende SEI-bedeckte Graphitpartikel dar. Im Unterschied zu Abbildung 3 a zeigen viele Hin- und Rückscanpaare nur geringfügige Abweichungen wie in Abbildung 3 b. Bei ungeladenem Graphit überschritten diese Abweichungen in der Regel 8 % von  $\langle i_T \rangle$  nicht, was deutlich niedriger als in Abbildung 3 a ist.

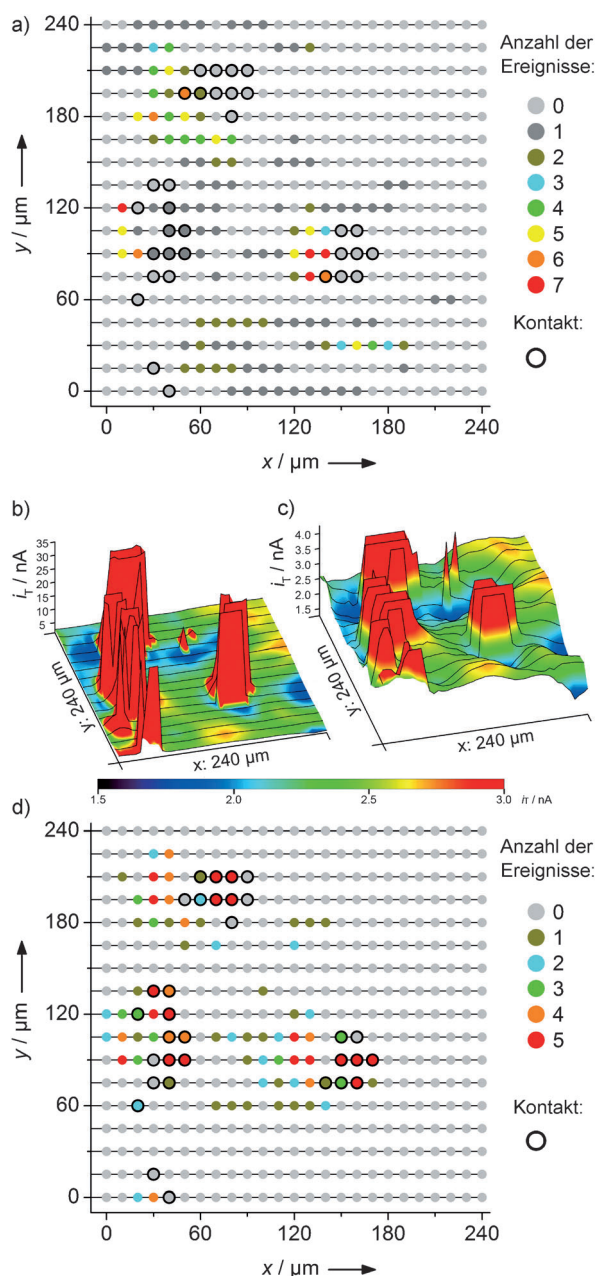
Zweidimensionale, farbkodierte Histogramme (Abbildung 4 a, d) wurden konstruiert, um die Beobachtung zu be-



**Abbildung 3.** Vergleich von Hin- und Rücklinienscans derselben Region a) mit kurzzeitigen Änderungen und b) ohne signifikante kurzzeitige Änderungen.

legen, dass kurzzeitige Stromänderungen lokal konzentriert erfolgen. In den Histogrammen werden an jeder Messposition Ereignisse gezählt, bei denen  $i_T(x, y)$  im Rückscan um mehr als  $0.21 \langle i_T \rangle$  von  $i_T(x, y)$  im Hinscan an derselben Stelle abweicht. Die 21 %-Grenze ist in Abbildung 3 als pinker Bereich dargestellt und wurde ausgewählt, um das Zählen zufälliger Variationen aufgrund experimenteller Unzulänglichkeiten zu vermeiden. An 69 % aller Messpunkte trat kein Ereignis auf, 13 % aller Messpunkte wiesen mehr als ein Ereignis auf. Die Auswertung weiterer Proben mit dieser Methode ergab eine relative stabile Fraktion von Punkten (6 bis 21 %) mit mehr als einem Ereignis. 28 Stunden nach der Elektrolytzugabe zur SECM-Zelle und der Aufnahme von mehreren Bildern (SI-5), wurde die ME schrittweise auf die Graphitelektrode zubewegt, bis die ME die hervorstechenden Bereiche der Probe berührte (Bereich a in Schema 1). Diese Situation ist eindeutig an einem Kurzschlussstrom erkennbar (Abbildung 4 b), der zu einem Strom außerhalb des Messbereichs führt. Dabei folgt  $i_T$  in den anderen Bereichen des Bildausschnitts stets dem Trend der vorhergehenden und nachfolgenden Bilder der gesamten Serie (Abbildung 4 c, SI-5). Offene Kreise in den Histogrammen (Abbildung 4 a und d) stellen die Positionen des mechanischen Kontakts in Abbildung 4 b dar. Der mechanische Kontakt erfolgte bevorzugt in Regionen, die geringere  $i_T$  in der vorhergehenden Bilderreihe zeigten (vgl. Abbildung 2 c, d). Vor dem mechanischen Kontakt würde  $i_T$  in Annäherungskurven über diese Regionen mit abnehmender  $d$  monoton abnehmen (vgl. Abbildung 1, Kurve 2 b). Die Hochstrom-Regionen in Abbildung 4 b besitzen Größen und Formen typisch für Graphitpartikel (Abbildung SI-1) und deuten damit an, dass die Partikel relativ



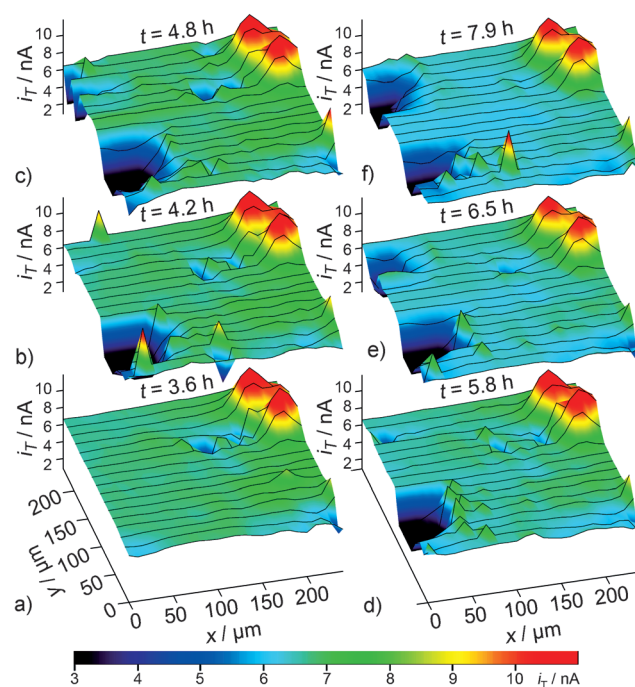


**Abbildung 4.** Lokale SEI-Instabilität. Die Farbcodes veranschaulichen die Anzahl der Ereignisse mit Stromänderungen von mehr als  $0.21 \langle i_T \rangle$  in einer Serie von acht (a) und fünf (d) SECM-FB-Bildern. FB-Bilder während des Kontakts (b,  $d \approx 0$ ) zeigen einen Kurzschlussstrom und zur gleichen Zeit (c) lokale Merkmale. Vollständige Datensätze und experimentelle Details in SI-5.

flach sind. Bereiche mit einer großen Anzahl an Ereignissen in Abbildung 4 a befinden sich in der Regel nahe der Kontaktpositionen, jedoch selten direkt auf diesen. Nur 6 % der Kontaktpositionen stimmen vor dem Kontakt mit Positionen mit multiplen Ereignissen überein! Folglich sind 1) die lokalen Änderungen der SEI nicht durch die ME verursacht und 2) auf SEI-Schäden in der Kontaktzone zwischen Partikeln der oberen Schichten zurückzuführen (Schema 1, Regionen b).

Aufgrund des Kontakts wird die SEI wahrscheinlich beschädigt. Nach der Aufzeichnung von Abbildung 4b wurde die ME  $3 \mu\text{m}$  zurückgezogen und die Bildaufnahme fortgesetzt (Abbildung SI-11). In dieser Serie konnte man nunmehr auf 61 % der Kontaktpositionen multiple Ereignisse zählen, bei denen  $i_T(x, y)$  der Hin- und Rückscans um mehr als  $0.21 \langle i_T \rangle$  voneinander abwichen (Abbildung 4d). Offensichtlich wird die Regeneration der beschädigten SEI von starken lokalen und temporalen Änderungen der passivierenden SEI-Eigenschaften begleitet. Dies stimmt mit unseren Beobachtungen nach zufälligen Kontakten zwischen ME und Graphitelektrode an Proben überein, die dann verworfen werden mussten.

Abbildung 5 a zeigt ein flaches Bild mit Strömen um  $6 \text{ nA}$  mit einem topographischen Merkmal an der rechten, äußeren Ecke, das innerhalb der Serie als Nachweis für den gleichbleibenden Bildausschnitt diente ( $i_{T,\infty} = 5.8 \text{ nA}$ ). In Abbildung 5b entwickelt sich ein Bereich in der vorderen, linken



**Abbildung 5.** Detektion von Gasblasen innerhalb einer Serie von SECM-FB-Bildern einer identischen Region einer SEI-bedeckten Graphitelektrode bei  $d \approx 3 \mu\text{m}$ . Aufgenommen nach a) 3.6 h, b) 4.2 h, c) 4.8 h, d) 5.8, e) 6.5 h und f) 7.9 h nachdem die Elektrolytlösung in die SECM-Zelle gefüllt wurde. Vollständiger Datensatz und experimentelle Details in SI-5.

Ecke mit  $i_T$  um  $1 \text{ nA}$ . Bei der Analyse der Annäherungskurven in Abbildung 1 wird ersichtlich, dass so eine deutliche Änderung nur erklärt werden kann, wenn eine Oberfläche mit endlicher Kinetik (vgl. Abbildung 1, Kurve 2) inert wird (vgl. Abbildung 1, Kurve 4) und sich  $d$  reduziert. Änderungen von  $d$  können aufgrund von verschiedenen Prozessen wie z. B. Schwellen oder Abnahme von mechanischen Spannungen in der kalandrierten Kompositelektrode erfolgen. Jedoch widerspricht die Annahme solch deutlicher und simultaner Änderungen von Topographie und passivierenden Eigen-

schaften der Beobachtung von schrittweisen Veränderungen in Abbildung 2, aber auch den kurzzeitigen Fluktuationen mit geringerer Amplitude in Abbildung 3. Zudem fällt die scharfe Begrenzung dieser Regionen auf, die nicht typisch für die beobachteten Merkmale in Abbildung 2 war. Darüber hinaus entwickeln sich in Abbildung 5c zwei neue Regionen mit ähnlich niedrigem Strom in der linken, äußeren Ecke des Bildes. Diese Niedrigstrom-Merkmale verschwinden in Abbildung 5d, d. h. 1 h nach Aufzeichnung von Abbildung 5c. In Abbildung 5e tritt an derselben Stelle erneut ein Niedrigstrom-Merkmal auf.

Aufgrund der signifikanten Stromabnahme, der scharfen Begrenzung der betroffenen Regionen und des plötzlichen Auftretens, Verschwindens und Wiederauftretens der Merkmale, ordnen wir diese Bildmerkmale vorläufig der Bildung, der Ablösung und der erneuten Bildung von Gasblasen an der Kompositelektrode zu. Über die Gasbildung an der Graphit | SEI-Grenzfläche, gefolgt von einer Umformung der SEI, wurde auf der Grundlage von Ex-situ-SEM-Bildern und der Detektion gasförmiger Produkte berichtet.<sup>[19]</sup> Eine Gasblase stellt ein räumlich hervorstehendes und elektrisch isolierendes Hindernis für die Mediatordiffusion dar (Abnahme des Arbeitsabstands). Daher könnte es die starken, lokalen Abnahmen von  $i_T(x,y)$  gut erklären. Zudem erklärt die Gasflüssig-Grenzfläche die scharfe Begrenzung der Niedrigstrom-Regionen. Auffällig ist außerdem, dass die Bereiche, denen Blasen zugeordnet werden, von kleinen Stromfluktuationen umgeben sind, die auf eine instabile SEI hinweisen.

Zusammenfassend wurden zum ersten Mal in situ an einer typischen Graphitelektrode spontane lokale und zeitliche Änderungen der SEI-Eigenschaften detektiert. Diese Änderungen führen zu charakteristischen Merkmalen in SECM-Bildern und sind möglicherweise auf Volumenänderungen aufgrund von Ladung/Entladung, Auflösung von SEI-Komponenten oder Gasentwicklung zurückzuführen (Schema 1, Region c). Die Bildung und Ablösung von Gasblasen wurde in situ detektiert. Dabei wurden die Gasblasen von den eher graduellen Änderungen der SEI-Eigenschaften unterschieden (Abbildung 5). Das bevorzugte Auftreten von kurzzeitigen Ereignissen (Abbildung 4) nahe der Ränder der Merkmale, die als einzelne Graphitpartikel erscheinen, deutet auf eine mechanische Beschädigung der SEI innerhalb der porösen Kompositelektrode hin (Schema 1, Regionen b). Es ist denkbar, dass die lokalen SEI-Schädigungen auf geringfügigen Partikelbewegungen aufgrund von Volumenausdehnungen durch Lithiierung, Schwellen des polymeren Binders und/oder Abnahme mechanischer Spannungen nach dem Kalandrieren beruhen. Diese spontanen Änderungen können eindeutig von SEI-Schädigungen infolge eines mechanischen Kontakts mit der ME unterschieden werden (Schema 1, Region a). Jeglicher Schaden an der SEI ist nachteilig für die Lebensdauer der Batterie, da Elektrolytkomponenten bei der Erneuerung der SEI verbraucht werden. Zudem kann während des Ladens die Abscheidung von metallischem Lithium auf unbedecktem Graphit erfolgen, was die Sicherheit erheblich beeinträchtigt. Daher ist Selbstheilung gelegentlicher Defekte der SEI essentiell. Die Repassivierung beschädigter Regionen wurde in situ verfolgt und dauert einige Stunden, während der die betroffenen Regionen anfällig für weitere

kurzzeitige Stromfluktuationen waren. Weitere Forschung mit dieser Methodik gilt dem Einfluss von Additiven, des Zyklisierens und definiertem mechanischem Stress auf die SEI-Bildung und SEI-Stabilität. Darüber hinaus werden auch die Eigenschaften der SEIs auf anderen Batterieelektroden untersucht.

Eingegangen am 3. April 2014,  
veränderte Fassung am 29. Mai 2014  
Online veröffentlicht am 30. Juli 2014

**Stichwörter:** Elektrochemie · Elektrodengrenzschicht (SEI) · In-situ-Analyse · Lithium-Ionen-Batterie · Rastersondenmikroskopie

- [1] C. D. Rahn, C. Y. Wang, *Battery Systems Engineering*, Wiley, Hoboken, **2012**.
- [2] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science* **2011**, 334, 928.
- [3] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 2047.
- [4] K. Edström, M. Herstedt, D. P. Abraham, *J. Power Sources* **2006**, 153, 380; T. Yoshida, M. Takahashi, S. Morikawa, C. Ihara, H. Katsukawa, T. Shiratsuchi, J.-i. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A576.
- [5] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, *Solid State Ionics* **2002**, 148, 405.
- [6] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 6332.
- [7] P. Niehoff, S. Passerini, M. Winter, *Langmuir* **2013**, 29, 5806; A. M. Andersson, A. Henningson, H. Siegbahn, U. Jansson, K. Edström, *J. Power Sources* **2003**, 119–121, 522; E. Peled, D. Bar Tow, A. Merson, A. Gladkikh, L. Burstein, D. Golodnitsky, *J. Power Sources* **2001**, 97–98, 52; M. Dollé, S. Grugeon, B. Beaudoin, L. Dupont, J. M. Tarascon, *J. Power Sources* **2001**, 97–98, 104; M. E. Spahr, T. Palladino, H. Wilhelm, A. Wuersig, D. Goers, H. Buqa, M. Holzapfel, P. Novák, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A1383.
- [8] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3243.
- [9] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, L208; W. Märkle, C.-Y. Lu, P. Novák, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A1478.
- [10] S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources* **2003**, 119–121, 555; A. v. Cresce, S. M. Russell, D. R. Baker, K. J. Gaskell, K. Xu, *Nano Lett.* **2014**, 14, 1405; Z. Jing, Z. Kaiyang in *Nanotechnology for Sustainable Energy*, Vol. 1140, American Chemical Society, Washington, **2013**, S. 23.
- [11] M. Tang, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A530.
- [12] L. M. Moshchuk, M. Bulinski, W. M. Lamanna, R. L. Wang, J. R. Dahn, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 1497.
- [13] B. Liu, A. J. Bard, M. V. Mirkin, S. E. Creager, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1485; S. E. Pust, D. Scharnweber, C. Nunes Kirchner, G. Wittstock, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 878; Y. González-García, J. M. C. Mol, T. Muselle, I. De Graeve, G. Van Assche, G. Scheltjens, B. Van Mele, H. Terryn, *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 169; F. Forouzan, A. J. Bard, M. V. Mirkin, *Isr. J. Chem.* **1997**, 37, 155.
- [14] E. Klusmann, J. W. Schultze, *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 3325; S. Schmachtel, S. E. Pust, K. Kontturi, O. Forsen, G. Wittstock, *J. Appl. Electrochem.* **2010**, 40, 581; A. R. Zeradjanin, N. Menzel, W. Schuhmann, P. Strasser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 13741.
- [15] G. Zampardi, E. Ventosa, F. La Mantia, W. Schuhmann, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9347.
- [16] W. Nogala, K. Szot, M. Burchardt, F. Roelfs, J. Rogalski, M. Opallo, G. Wittstock, *Analyst* **2010**, 135, 2051.

- [17] J. Chen, C. Buhrmester, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, A59; J. H. Chen, L. M. He, R. L. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, A1636.
- [18] G. Wittstock, H. Emons, M. Kummer, J. R. Kirchhoff, W. R. Heineman, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 348, 712; G. Wittstock, T. Wilhelm, S. Bahrs, P. Steinrück, *Electroanalysis* **2001**, 13, 669; C. Zhao, I. Zawisza, M. Nullmeier, M. Burchardt, M. Träuble, I. Witte, G. Wittstock, *Langmuir* **2008**, 24, 7605.
- [19] P. Lu, C. Li, E. W. Schneider, S. J. Harris, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 896.
-