

**Laserinduzierte Plasmaspektroskopie an
strukturierten Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid
Dickschichtelektroden**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Peter Smyrek

Tag der mündlichen Prüfung: 19.09.2022

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Hans Jürgen Seifert
Korreferenten: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Wilhelm Pfleging
Prof. Dr.-Ing. Andrés Fabián Lasagni

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Kurzfassung	VI
Abstract	VIII
Nomenklatur	X
1. Einleitung	1
2. Zielsetzung der Arbeit	5
3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik und Forschung	8
3.1 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS)	8
3.1.1 Grundlagen und Funktionsprinzip	8
3.1.2 Qualitative und quantitative Bewertung von Spektren der laserinduzierten Plasmaspektroskopie	18
3.1.3 Multivariate Datenanalyse	20
3.1.4 LIBS an Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien	25
3.2 Materialbearbeitung mit Ultrakurzpulslasern	26
3.2.1 Zwei-Temperatur-Modell	27
3.2.2 Laserprozesse in der Batteriefertigung	29
3.3 Lithium-Ionen-Zelle	31
3.3.1 Aufbau und Funktionsweise	31
3.3.2 Zell- und Batteriekenngrößen	32
3.3.3 Zellkomponenten	44
4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden	53
4.1 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie an NMC-Dickschichtelektroden	53
4.1.1 Experimenteller Versuchsaufbau	53
4.1.2 Laserstrahlquelle	54
4.1.3 Spektrometer und Detektoreinheit	54
4.2 Versuchsmaterialien	55
4.2.1 Kathodenmaterial	55
4.2.2 Binder	56
4.2.3 Leitfähigkeitsadditiv	56
4.2.4 Referenzelektrode	56
4.2.5 Separator	56
4.2.6 Elektrolyt	56
4.3 Herstellungsprozess für Dickschichtelektroden	57
4.3.1 Schlickerherstellung	57
4.3.2 Foliengießverfahren	58
4.3.3 Kalandrierprozess	58
4.4 Zellausbauelemente	59
4.5 Lasergestützte Strukturierung von NMC-Dickschichtelektroden	59
4.5.1 Ultrakurzpulslaser	60
4.5.2 Versuchsaufbau und optische Strahlführung	60
4.5.3 Prozessparameter zur Erstellung von Mikrostrukturen	61
4.6 Weitere analytische Methoden	62
4.6.1 Rasterelektronenmikroskopie	62

4.6.2	Weißlichtprofilometrie	63
4.6.3	Röntgendiffraktometrie	63
4.6.4	Laserbeugungsverfahren zur Bestimmung der Partikelgröße	64
4.6.5	Analyseverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche	64
4.7	Chemische Analyse	65
4.7.1	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma	65
4.7.2	Trägergas-Heißextraktion	66
4.8	Elektrochemische Charakterisierung	66
4.8.1	Galvanostatische Coulometrie	66
4.8.2	Zyklische Voltammetrie	68
5.	Ergebnisse	69
5.1	Analyse des pulverförmigen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Aktivmaterials	69
5.2	Herstellung und Charakterisierung von $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ -Dickschichtelektroden.....	74
5.3	Herstellung von 3D-Architekturen in NMC-Dickschichtkathoden.....	77
5.3.1	Lasergestützte Strukturierung von NMC-Dickschichten	78
5.3.2	Herstellung von 3D-Architekturen mittels Kalandrier- und Prägeverfahren	81
5.4	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie an NMC-Dickschichtkathoden.....	83
5.4.1	Kalibrierung des LIBS-Systems	83
5.4.2	Lithium-Konzentrationsverteilung in Dickschichtelektroden.....	94
5.5	Betrachtung von Messunsicherheiten	124
6.	Diskussion	137
6.1	Laserinduzierter Temperaturanstieg bei der NMC-Strukturierung	137
6.2	Qualitative Lithium-Konzentrationsverteilung in NMC-Dickschichtelektroden.....	142
6.3	Degradationsprozesse in NMC-Dickschichtelektroden.....	143
6.4	Lithium-Diffusionskinetik in NMC-Dickschichtkathoden.....	152
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	157
	Literaturverzeichnis.....	163
	Anhang	178
	Veröffentlichungen	181

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Beteiligten und Verantwortlichen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt jedoch:

Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert für die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit, für die stetige Bereitschaft zu wissenschaftlichen Gesprächen auf dem Gebiet der Lithium-Ionen-Technologie, für die Unterstützung während meiner gesamten Forschungszeit am IAM-AWP sowie für die zahlreichen Möglichkeiten, mich im Rahmen wissenschaftlicher Konferenzen, von Forschungsaufenthalten und universitären Lehrveranstaltungen fachlich und persönlich weiterentwickeln zu dürfen,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Wilhelm Pfleging für die Übernahme des Korreferats, für den stets sehr engen fachlichen Kontakt mit inspirierenden und spannenden wissenschaftlichen Diskussionen auf dem Fachgebiet der Lasertechnik und der Lithium-Ionen-Technologie, für die Unterstützung und seinen Rat seit Beginn meines Promotionsvorhabens sowie für die gemeinsame Zeit auf internationalen Konferenzen, welche mich hinsichtlich meiner fachlichen und persönlichen Fähigkeiten sehr stark geprägt haben,

Herrn Prof. Dr. Andrés Fabián Lasagni (Technische Universität Dresden) für die Übernahme des Korreferats sowie für die fachlichen Diskussionen auf internationalen Konferenzen.

Des Weiteren möchte ich mich herzlich bei meinen Kolleginnen und Kollegen aus der Laserprozesstechnik Gruppe bedanken, sowie bei allen Studierenden und studentischen Hilfskräften:

Herrn Dipl.-Ing. (FH) Heino Besser danke ich für die fachlichen Ratschläge und Unterhaltungen auf dem Gebiet der Lasertechnik, für seine permanente Unterstützung während der Laborarbeiten sowie für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre,

Frau M. Sc. Yijing Zheng möchte ich für den wissenschaftlichen Austausch auf dem Fachgebiet der Lithium-Ionen-Technologie danken, für die witzigen Stunden im Büro sowie für ihre herzliche Art, während den wissenschaftlichen Konferenzen in China als „Food-Guide“ zu fungieren,

Frau Dr. Melanie Mangang, Herrn Dr. Robert Kohler und Herrn Dr. Johannes Pröll danke ich für die zahlreichen wissenschaftlichen Gespräche auf dem Gebiet der Laser- und Lithium-Ionen-Technologie, für die gemeinsamen Stunden im Labor sowie für die angenehme Arbeitsatmosphäre,

Frau Dipl.-Ing. (FH) Maika Torge danke ich für die Durchführung der Weißlichtprofilometrie-Messungen, für die zahlreichen photographischen Aufnahmen sowie für die fachlichen Gespräche im Bereich der Mikroanalytik,

Frau Petra Severloh möchte ich für die stets hervorragende Unterstützung in der Metallographie danken, für ihre Ratschläge bei der Anfertigung von Querschliffen und mikroskopischen Aufnahmen sowie für die tolle Zusammenarbeit während KIT-interner Lehrveranstaltungen,

Frau Alexandra Reif danke ich für die stetige Bereitschaft zur Durchführung von REM-Aufnahmen, Querschliffen und mikroskopischen Aufnahmen, für die fachlichen Diskussionen auf dem Gebiet der Mess-Technik und Analytik sowie für ihre stetig hilfsbereite Art,

Frau Nadine Kandora-Mann möchte ich für die Aufzeichnung von zahlreichen REM-Aufnahmen danken, sowie für die Anfertigung von CAD-Zeichnungen,

Herrn Jens Anhalt möchte ich für die tolle Zusammenarbeit während seiner Bachelorarbeit am IAM-AWP danken, für die gemeinsamen Stunden am LIBS sowie für seine Tätigkeit als studentische Hilfskraft, bei welcher er seine durchgeführten Arbeiten auf dem Gebiet der Lithium-Ionen-Technologie stets gewissenhaft durchgeführt hat.

Weiterhin gilt mein Dank all denjenigen am KIT, welche mich im Bereich der Analytik stark unterstützt haben:

Herrn Dr. Thomas Bergfeldt möchte ich für die zahlreichen ICP-OES Messungen an Batteriematerialien danken, sowie für seine fachlichen Ratschläge und wissenschaftlichen Diskussionen,

Herrn Dr. Peter Weidler danke ich für die röntgenographischen Untersuchungen (*ex situ* und *in situ*) an Batteriematerialien sowie für seine hilfsbereite Art, jederzeit wissenschaftliche Diskussionen führen zu können,

Frau Dipl.-Min. Dorit Nötzel möchte ich für die Charakterisierung der Batteriepulver (BET, Partikelgrößenverteilung) danken sowie für die anregenden Diskussionen im Bereich der Lithium-Ionen-Technologie.

Abschließend möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des IAM-AWP für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

*„Die Anstrengungen im Leben etwas zu erreichen sind minimal,
im Verhältnis zu der Energieleistung, das Erreichte zu konservieren.“*

Horst Rainer Menzel

Kurzfassung

Die Entwicklung neuer Aktivmaterialien und Elektrodenkonzepte sowie der Einsatz innovativer Fertigungsstrategien sind für die Etablierung von Lithium-Ionen-Batterien der nächsten Generation von entscheidender Bedeutung. Insbesondere die Realisierung einer zugleich hohen Energie- und Leistungsdichte ($> 250 \text{ Wh/kg}$ und $> 800 \text{ W/kg}$) ist für zukünftige Anwendungen im Hochstrombereich von hohem Interesse. Ein neuartiges Konzept, welches die Anforderungen an eine hohe Leistungsdichte bei Zellsystemen mit Elektroden-schichtdicken größer als $100 \mu\text{m}$ bewältigen könnte, ist die Entwicklung eines neuartigen Elektrodendesigns, mit dem gezielt dreidimensionale (3D) Elektrodenarchitekturen mit Hilfe lasergestützter Verfahren eingestellt werden. Dieses sogenannte „3D-Batterie-Konzept“ ermöglicht für den Betrieb bei hohen Zelleistungen zusätzliche Lithium-Ionen-Transportwege im flüssigen Elektrolyten und resultierend daraus, eine reduzierte Zellpolarisation. Des Weiteren kann aufgrund zusätzlicher Kapillarstrukturen eine homogene und schnelle Benetzung mit flüssigem Elektrolyt eingeleitet werden, sodass Elektrolytbefüllungsprozesse beschleunigt und kostenintensive Warmauslagerungsprozesse vernachlässigt werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid ($\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, NMC) Dickschichtelektroden unter Verwendung unterschiedlicher Verarbeitungsschritte (Schlickerherstellung, Foliengießverfahren, Heizstab-Trocknung, Kalandrierprozess) hergestellt. Ein wesentlicher Schwerpunkt der Untersuchungen beinhaltet die orts aufgelöste quantitative Analyse an NMC-Dickschichtelektroden unter Einsatz der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (engl.: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS). LIBS ist eine analytische Methode, welche qualitative und quantitative Informationen über die elementare Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe liefert. Zur Durchführung quantitativer Messungen ist eine materialspezifische Kalibrierung des LIBS-Systems erforderlich. Zu diesem Zweck wurden über elektrochemische Titration Referenzproben mit bekannter Zusammensetzung angefertigt und zur Durchführung einer multivariaten Kalibriermethode, der "Regression der partiellen kleinsten Quadrate", verwendet. Ziel dieser Forschungsarbeiten war die Bewertung des 3D-Batterie-Konzeptes an laserstrukturierten NMC-Dickschichtelektroden mit Hilfe elektrodenumfassender Lithium-Konzentrationsprofile, um Designkriterien hinsichtlich optimierter Elektrodenarchitekturen in Abhängigkeit vom Anwendungsszenario (z.B. Hochstromanwendung) und unter Berücksichtigung möglicher Degradationsprozesse abzuleiten. Die Einstellung der 3D-Elektrodenkonfiguration wurde mit Hilfe der lasergestützten Ablation realisiert, wobei der Strukturierungsprozess mit Ultrakurzpuls-Laserstrahlung erfolgte. Zusätzlich zur lasergestützten Strukturierung wurden NMC-Dickschichtelektroden mit variierenden Porositätsregionen, so wie sie bei einer Strukturierung über einen Kalandrierprozess mit strukturierten Walzen auftreten würden, untersucht, um Rückschlüsse im Hinblick auf mögliche Degradationsprozesse zu erhalten. Die Durchführung der LIBS-Analyse erfolgte an unstrukturierten, ultrakurzpuls-Laserstrukturierten und mittels Kalandrier- und Prägeverfahren lokal komprimierten NMC-Kathoden nach Elektrodenherstellung und *post mortem*. Für laserstrukturierte NMC-Dickschichtelektroden wurde mit dem Einsatz der quantitativen LIBS-Analyse die Lithium-Konzentration entlang der generierten Mikrosäulen

ermittelt. Anhand von Oberflächen- und Volumenanalysen konnte erstmals nachgewiesen werden, dass die Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen während des elektrochemischen Zyklisiervorgangs bevorzugt über die Außenkontur der Mikrosäulen erfolgt. Während NMC-Mikrosäulen nach der Formierung eine vollständig homogene Lithium-Konzentrationsverteilung einnahmen, wurden bei Lade- und Entladezeiten von 30 Minuten veränderte Lithium-Konzentrationsprofile, insbesondere in Mikrosäulen-Randbereichen, detektiert. Anhand der LIBS-Analyse ist davon auszugehen, dass die durch Laserstrukturierung zusätzlich bereitgestellten Lithium-Ionen-Transportwege im flüssigen Elektrolyten, insbesondere bei Hochstromanwendungen, aufgrund der reduzierten Zellpolarisation und der damit verbundenen Kapazitätserhöhung, die Leistungsfähigkeit der Zelle verbessern. Weitere Untersuchungen mit Hilfe der quantitativen LIBS-Analyse zeigen, dass eindeutige Rückschlüsse auf grundlegende Degradationsprozesse nach elektrochemischer Zyklisierung gezogen werden konnten. Für unstrukturierte NMC-Dickschichtelektroden, welche spontanes Zellversagen zeigten, wurden lokal erhöhte Lithium-Konzentrationswerte nachgewiesen. Für NMC-Dickschichtelektroden mit variierender Porosität wurde zudem ein inhomogenes Lithium-Konzentrationsprofil beobachtet. Versagenskritische Stellen, verbunden mit einer stark erhöhten Lithium-Konzentration, wurden entlang der Grenzfläche benachbarter Porositätsregionen detektiert. Anhand der mit LIBS gewonnenen Informationen konnten zudem unterschiedliche Entwicklungsstadien von Degradationsprozessen beschrieben werden. Dies ermöglichte eine modellhafte Darstellung des Degradationsverhaltens von Dickschichtelektroden, welche dem Szenario eines spontanen Zellversagens folgte. Insgesamt wurden vier unterschiedliche Elektrodensegmente detektiert, in welchen die Lithium-Konzentrationsverteilungen starke Abweichungen zu den von unzyklisierten Referenzelektroden nach dem Herstellungsprozess aufzeigten. In Abhängigkeit des Elektrodendesigns und Eigenschaften wie beispielsweise Porosität, Tortuosität oder Schichtanbindung, können Designkriterien zur Auslegung von optimierten 3D-Elektroden abgeleitet werden. Für laserstrukturierte NMC-Dickschichten kann modellhaft beschrieben werden, wie sich die Lithium-Konzentrationsverteilung in Abhängigkeit vom Lade- bzw. Entladestrom einstellt. Während bei der Formierung mit Lade- und Entladedauer von 10 Stunden eine homogene Ein- bzw. Auslagerung der Lithium-Ionen festgestellt wurde, bildeten die hauptsächlich an den Seitenflanken der Mikrostrukturen im direkten Kontakt zum Elektrolyten stehenden Partikel bei einer Lade- und Entladedauer von 30 Minuten bevorzugte Ein- bzw. Auslagerungspfade. Die elektrochemischen Eigenschaften wurden mit zyklischer Voltammetrie und galvanostatischen Messungen bestimmt. Gezeigt werden konnte, dass der Einsatz laserstrukturierter Elektroden dazu beiträgt, (i) die Zellebensdauer maßgeblich zu erhöhen und (ii) die Hochstromfähigkeit, insbesondere bei Elektrodenschichtdicken von $\geq 100 \mu\text{m}$, signifikant zu steigern. Zudem konnte anhand einer Temperaturabschätzung verifiziert werden, dass der Einsatz der Femtosekunden (fs)-Laserstrahlung während der lasergestützten Strukturierung von NMC-Dickschichtkathoden eine auf der Materialoberfläche induzierte Temperaturerhöhung hervorruft, bei welcher mögliche Materialmodifikationen ausgeschlossen werden können. Röntgenographische *in situ* XRD Aufheizversuche belegen, dass die Bildung neuer Phasen ausgeschlossen werden konnte und die Struktur von NMC nach dem erneuten Erreichen der Raumtemperatur keine Veränderung aufweist.

Abstract

The development of new active materials and electrode concepts, as well as the use of innovative manufacturing strategies are of crucial importance for the establishment of next-generation lithium-ion batteries. Especially the realization of a contemporaneous high energy (> 250 Wh/kg) and high power density (> 800 W/kg) is of great interest for future applications. A novel concept that could meet those requirements is based on the development of an innovative thick-film electrode design with laser-generated three-dimensional (3D) electrode architectures. This so-called 3D battery concept enables the formation of new lithium-ion transportation pathways in liquid electrolyte during high power cell operation and, as a result, a reduced cell polarization. Furthermore, the generation of additional capillary structures leads to a homogeneous and rapid wetting with liquid electrolyte and offers the possibility of a negligence of cost-intensive warm-aging processes.

In this work, lithium-nickel-manganese-cobalt-oxide ($\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, NMC) thick-film electrodes were manufactured using various processing steps (slurry preparation, tape casting, drying, calendaring). One important aspect of the investigation includes the spatially resolved quantitative analysis of NMC thick-film electrodes using laser-induced plasma spectroscopy (LIBS). LIBS is an analytical method which provides qualitative and quantitative information about the elemental composition of the sample. A sophisticated material-specific calibration of the LIBS system is required in order to carry out quantitative measurements. For this purpose, reference samples with defined elemental composition were prepared using electrochemical titration and were further used to apply a multivariate calibration method called "partial least squares regression". The goal of this research was to evaluate the 3D battery concept on ultra-short laser-structured NMC thick-film electrodes with the aid of electrode encompassed lithium concentration profiles in order to obtain electrode design criteria for enabling optimized lithium-ion transportation pathways in liquid electrolyte depending on the application scenario (e.g., high power operation), taking possible degradation processes into account. The adjustment of the 3D electrode configuration was realized with laser-assisted ablation, while the structuring process was performed using ultrashort pulsed laser radiation. In addition to laser-structuring, NMC thick-film electrodes with varying porosity, as one would achieve after a calendaring process with structured rolls, were investigated in order to draw conclusions with respect to possible degradation processes. The LIBS analysis was performed on unstructured, ultrashort laser-structured, and locally compressed NMC cathodes, subsequently to electrode manufacturing and electrochemical cycling (*post mortem*). For laser-structured NMC thick-film electrodes, the lithium concentration was determined along the generated microstructures using quantitative LIBS analysis. For the first time it was possible to demonstrate by surface and volume analyzes that during electrochemical cycling, lithium intercalation / deintercalation preferentially takes place along the contour areas of the laser-generated micro-pillars. While after formation NMC microstructures offer a completely homogeneous lithium concentration and distribution, altered lithium concentration profiles could be detected after electrochemical cycling at charging and discharging times of 30 minutes, located along the microstructure contour. Based on LIBS analysis, it can be concluded that the generation of new lithium-ion transportation pathways in liquid electrolyte,

realized by laser structuring, improves the electrochemical performance of the cell, especially at high power operations. Further investigations of the quantitative LIBS analysis show that clear conclusions could be deviated about degradation processes after electrochemical cycling. For unstructured NMC thick-film electrodes, which showed spontaneous cell failure, locally increased lithium concentration values were detected. An inhomogeneous lithium concentration profile was also observed for NMC thick-film electrodes with varying porosity. Critical points of failure, combined with a significantly increased lithium concentration, were detected along the interface between two porosity regions. Using the information obtained by LIBS, the continuous evolution of degradation processes could be visualized. This enabled a model-like description of the degradation behavior of thick-film electrodes, which follow the scenario of spontaneous cell failure. Four different electrode segments were detected in which the lithium concentration and its distribution showed a strong deviation from uncycled reference electrodes after manufacturing. Depending on the electrode design and properties such as porosity, tortuosity, or film adhesion, design criteria for optimized 3D electrodes could be derived. For laser-structured NMC thick-films, a model-like description related to the lithium concentration and its distribution can be identified as a function of charging or discharging currents. While a homogeneous intercalation and deintercalation of lithium-ions was observed during cell formation with charging and discharging durations for 10 hours, the particles, mainly located on the side-walls of the microstructures with a direct contact to liquid electrolyte formed preferred storage and retrieval paths at elevated charging and discharging durations of 30 minutes.

The electrochemical properties were investigated using cyclic voltammetry and galvanostatic measurements. It was shown that the use of laser-structured electrodes contributes to (i) a significant increase in cell lifetime and (ii) an enhancement of high-power capability, especially for electrodes with a thickness of $\geq 100 \mu\text{m}$. In addition, it could be verified by temperature estimation that the use of femtosecond (fs)-laser radiation during laser-assisted structuring of NMC thick film cathodes induces a temperature increase on material surface, at which potential material modifications could be ruled out. X-ray *in situ* heating tests show that the formation of new phases can be excluded and that the structure of NMC does not change after re-cooling down to room temperature.

Nomenklatur

Abkürzungen und chemische Symbole	Beschreibung
1D / 2D / 3D	Ein-, Zwei-, Dreidimensional engl.: One-, Two-, <i>Three-Dimensional</i> or 1-, 2-, 3- <i>Dimensional</i>
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
BET-Methode	Von den Wissenschaftlern Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller entwickelte Methode zur Größenbestimmung spezifischer Oberflächen mittels Gasadsorption
CF-LIBS	Kalibrierfreie laserinduzierte Plasmaspektroskopie engl.: <i>Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i>
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DEC	Diethylencarbonat
DLIP	Direkte Interferenz-Mustererzeugung durch Laserstrahlung engl.: <i>Direct Laser Interference Patterning</i>
DMC	Dimethylcarbonat
DoD	Ladungsmenge, welche im gegebenen Zustand aus der Zelle entfernt wird, bezogen auf die Gesamtladungsmenge, die in der Zelle gespeichert werden kann engl.: <i>Depth of Discharge</i>
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie engl.: <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EMC	Ethylmethylcarbonat
FWHM	Halbwertsbreite engl.: <i>Full Width at Half Maximum</i>
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma engl.: <i>Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy</i>
IAM-AWP	Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik engl.: <i>Institute for Applied Materials - Applied Materials Physics</i>
KIT	Karlsruher Institut für Technologie engl.: <i>Karlsruhe Institute of Technology</i>
LBNL	Forschungseinrichtung in Berkeley, USA engl.: <i>Lawrence Berkeley National Laboratory</i>
LIB bzw. LIBs	Lithium-Ionen-Batterie bzw. Lithium-Ionen-Batterien

Abkürzungen und chemische Symbole	Beschreibung
LIBS	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie engl.: <i>Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i>
LiCoO ₂ , LCO	Lithium-Kobalt-Oxid
LiFePO ₄ , LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
LiMn ₂ O ₄ , LMO	Lithium-Mangan-Oxid
Li ₂ NaV ₂ (PO ₄) ₃	Lithium-Natrium-Vanadium-Phosphat
Li(Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3})O ₂ , Li(Ni _x Mn _y Co _z)O ₂ , Li(Ni _{1-x-y} Mn _x Co _y)O ₂ , NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
LIPS	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie engl.: <i>Laser-Induced Plasma Spectroscopy</i>
LSA	Laserinduzierte Stoß- oder auch Absorptionswelle engl.: <i>Laser Supported Absorption</i>
LSC	Lasergestützte Verbrennungswelle engl.: <i>Laser Supported Combustion</i>
LSD	Lasergestützte Detonationswelle engl.: <i>Laser Supported Detonation</i>
LSR	Lasergestützte Strahlungswelle engl.: <i>Laser Supported Radiation</i>
LTE	Lokales thermodynamisches Gleichgewicht engl.: <i>Local Thermodynamic Equilibrium</i>
MEMS	Mikroelektromechanische Systeme
MoS ₂	Molybdän-Disulfid
Nd:YAG	Neodym dotierter Yttrium-Aluminium-Granat (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)
NEMS	Nanoelektromechanische Systeme
NIR	Nahes Infrarot
NIST	Nationales Institut für Standards und Technologie engl.: <i>National Institute of Standards and Technology</i>
ODH	Festkörper-Diffusionsprozess in NMC-Kathoden engl.: <i>Oxygen Dumbbell Hopping</i>
PC1 / PC2	Hauptkomponente 1 / Hauptkomponente 2 engl.: <i>Principal Component 1 / Principal Component 2</i>
PCA	Hauptkomponentenanalyse engl.: <i>Principal Component Analysis</i>

Abkürzungen und chemische Symbole	Beschreibung
PE	Polyethylen
PLS	Regression der partiellen kleinsten Quadrate engl.: <i>Partial Least Squares Regression</i>
PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
$R\bar{3}m$	Raumgruppe des Materials $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ im voll lithiierten Zustand
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEI	Reaktionsschicht zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt engl.: <i>Solid Electrolyte Interface</i>
SoC	Ladezustand engl.: <i>State of Charge</i>
TiS_2	Titandisulfid
ToF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie engl.: <i>Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
TSH	Festkörper-Diffusionsprozess in NMC-Kathoden engl.: <i>Tetrahedral Site Hopping</i>
UKP	Ultrakurzpuls
UV	Ultraviolett
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie engl.: <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
XRD	Röntgenbeugung engl.: <i>X-ray Diffraction</i>

Formelzeichen	[Einheit]	Bedeutung
A	[-]	Absorptionsgrad
A_0	[nm]	Wellenlängenintegrierte Intensität der Emissionslinie
A_{EE}	[m ²]	Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Elektroden-Aktivmaterial
C_e	[J/m ³ K]	Volumenbezogene Wärmekapazität des Elektronensystems
C_g	[J/m ³ K]	Volumenbezogene Wärmekapazität des Gitter- bzw. Phononensystems
C_{max}	[mAh/g]	Gesamtladungsmenge, welche in einer Batterie gespeichert werden kann
C_{prak}	[mAh/g]	Praktische Kapazität einer LIB

Formelzeichen	[Einheit]	Bedeutung
C_{spez}	[mAh/g]	Spezifische Kapazität einer LIB
C_{tat}	[mAh/g]	In der Zelle tatsächlich gespeicherte Ladungsmenge
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
D_{eff}	[m ² /s]	Effektiver Diffusionskoeffizient
D_{el}	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient von Li ⁺ im flüssigen Elektrolyten
E	[V]	Elektrodenpotential
E_0	[V]	Normalpotential bzw. Standardelektrodenpotential
$\Delta E(i = 0)$	[V]	Elektrodenpotential im Gleichgewicht
$\Delta E(i \neq 0)$	[V]	Elektrodenpotential im Ungleichgewicht
\tilde{E}_0	[eV]	Energetischer Grundzustand
$\tilde{E}_{0,Exp}$	[J]	Freigesetzte Energie nach Plasmazündung
\tilde{E}_1	[eV]	Energetischer Zustand (angeregter Zustand)
$\Delta\tilde{E}$	[eV]	Energiedifferenz
E_{eff}	[meV]	Effektive Diffusionsbarriere
E_{Prak}^{Mat}	[Wh/kg]	Praktische Energiedichte (gravimetrisch)
F	[Ah/mol]	Faraday-Konstante: 26,8 Ah/mol
F_{EMK}	[V]	Elektromotorische Kraft
ΔG	[J/mol]	Freie Reaktionsenthalpie
ΔG_S	[J/mol]	Freie Standardreaktionsenthalpie
I	[A]	Betriebsstromstärke der Zelle unter Last
$I(t)$	[A]	Zeitabhängige Stromstärke
$I_0(t)$	[W/m ²]	Intensität der einfallenden Laserstrahlung
$I_D(\lambda)$	[-]	Doppler-Intensitätsverlauf
$I_{Laden / Entladen}$	[A]	Lade- bzw. -Entladestrom
$I_L(\lambda)$	[-]	Lorentz-Intensitätsverlauf
I_U	[Zählrate]	Intensität des Untergrunds
K	[W/mK]	Wärmeleitfähigkeit
K_e	[W/m ³ K]	Pro Volumeneinheit bezogene Wärmeleitfähigkeit

Formelzeichen	[Einheit]	Bedeutung
L_{Prak}^{Zelle}	[W/kg]	Leistungsdichte (gravimetrisch)
M	[kg]	Masse der emittierenden Spezies
M_{mol}	[g/mol]	Molare Masse
N_M	[-]	MacMullin Zahl
N_P	[-]	Pulsanzahl
$N_{P\ddot{U}}$	[%]	Pulsüberlapp
Ox	[-]	Oxidierte Spezies
P_E	[J]	Pulsenergie
P_M	[W]	Mittlere Leistung des Lasers
N_{PA}	[m]	Puls-zu-Puls Abstand
$N_{P\ddot{U}}$	[m]	Pulsüberlapp
Q	[Ah]	Ladung
Q_{1D}	[J/m ²]	Energiedichte der Oberflächenquelle bei eindimensionaler Wärmeleitung
Q_{akt}	[Ah]	Ladung, bezogen auf den aktuellen Zustand
Q_{Zelle}	[Ah]	Gesamtladung der Zelle
R	[J/molK]	Universelle Gaskonstante: 8,314 J/molK
$R(t)$	[m]	Expansionsabstand zwischen Materialoberfläche und Druckwellenposition
Red	[-]	Reduzierte Spezies
R_i	[Ω]	Innerer Zellwiderstand
S	[J]	Streckenenergie
S_e	[W/m ³]	Quellterm, welcher die optische Anregung durch den Laserpuls beschreibt
T	[K]	Temperatur
T_e	[K]	Elektronentemperatur
T_g	[K]	Gittertemperatur
U_0	[V]	Ruhspeisung / Leerlaufspannung
U_{0S}	[V]	Gleichgewichtsspannung unter Standardbedingungen (1 mol/l)
Z_{Zelle}	[Ω]	Gesamtwiderstand der Zelle

Formelzeichen	[Einheit]	Bedeutung
c	[m/s]	Lichtgeschwindigkeit
c, c_0, c_0^*	[mol/m ³]	An der Elektrode vorliegende Oberflächenkonzentration
c_p	[J/kgK]	Spezifische Wärmekapazität
d_1	[m]	Abstand der Lithium-Lagen im Wirtsgitter
f	[Hz]	Repetitionsrate des Lasers
g	[J/m ³ Ks]	Elektron-Phonon Kopplungskonstante
h_{AT}	[m]	Abtragstiefe
i	[A]	Diffusionsstrom
i_{grenz}	[A]	Diffusionsgrenzstrom
j_0	[mA/cm ²]	Teilstromdichte
$j_{0,A}$	[mA/cm ²]	Beitrag der anodischen Teilstromdichte
$j_{0,K}$	[mA/cm ²]	Beitrag der kathodischen Teilstromdichte
j_D	[mA/cm ²]	Durchtrittsströmdichte
j_{grenz}	[A/m ²]	Diffusionsgrenzströmdichte
k_B	[J/K]	Boltzmann-Konstante: $1,380649 \cdot 10^{-23}$ J/K
l	[μ m]	Minimal mögliche Weglänge der Lithium-Ionen
l_{eff}	[μ m]	Effektive Weglänge der Lithium-Ionen
l_{th}	[m]	Materialspezifische thermische Diffusionslänge
m_{akt}	[kg]	Aktivmasse
m_{AT}	[kg]	Abgetragene Masse der Kompositschicht
m_{zelle}	[kg]	Zellgewicht
n	[mol]	Stoffmenge
n_e	[1/cm ³]	Elektronendichte
t_{EI}	[s]	Elektrolysezeit
t	[s]	Zeit
t_{SW}	[s]	Zeit, beginnend mit der Stoßwellenentstehung
v_L	[m/s]	Scangeschwindigkeit
x_{Li}^{NMC}	[-]	Lithium-Konzentration in NMC-Dickschichtkathoden

Formelzeichen	[Einheit]	Bedeutung
z	[m]	Normal zur Probenoberfläche verlaufende Ortskoordinate
z_e	[-]	Anzahl der ausgetauschten Elektronen pro Stoffumsatz

Formelzeichen	[Einheit]	Bedeutung
α	[1/m]	Absorptionskoeffizient
α_A	[-]	Ladungsdurchtrittsfaktor für Oxidationsreaktion
α_B	[-]	Bruggemann Exponent ($\alpha_B = 0,5$ für sphärische Partikel)
α_K	[-]	Ladungsdurchtrittsfaktor für Reduktionsreaktion
$a_{Ox,K/A}$	[mol/l]	Aktivität der an der Oxidation teilnehmenden Spezies (Kathode / Anode)
$a_{Red,K/A}$	[mol/l]	Aktivität der an der Reduktion teilnehmenden Spezies (Kathode / Anode)
γ	[J/m ³ K ²]	Reduzierte spezifische Wärme der Elektronen
$\gamma(\tau)$	[-]	Vorfaktor zur Korrektur der Tortuosität in porösen Elektrodendickschichten
δ_N	[nm]	Dicke der Nernstschen Grenzschicht
ε	[%]	Porosität der Dickschichtelektrode
η_c	[V]	Diffusionsüberspannung
$(\eta_c)_{A,K}$	[V]	Konzentrationspolarisation an der Anode / Kathode
η_{ct}	[V]	Aktivierungspolarisation / Ladungsdurchtrittsüberspannung
$(\eta_{ct})_{A,K}$	[V]	Aktivierungspolarisation / Ladungsdurchtrittsüberspannung an der Anode bzw. Kathode
Θ	[-]	Heaviside Funktion
κ	[m ² /s]	Temperaturleitfähigkeit
κ_{NMC}	[m ² /s]	Temperaturleitfähigkeit der NMC Kathode

Formelzeichen	[Einheit]	Bedeutung
λ	[nm]	Wellenlänge
λ_c	[nm]	Zentrale Wellenlänge
$\Delta\lambda_D$	[nm]	Volle Doppler-Halbwertsbreite
$\Delta\lambda_L$	[nm]	Volle Lorentz-Halbwertsbreite
μ_A	[V]	Elektrochemisches Potential der Anode
μ_K	[V]	Elektrochemisches Potential der Kathode
$\nu_{Ox,A/K}$	[-]	Stöchiometrische Koeffizienten der während der Oxidation reagierenden Spezies (Kathode / Anode). Für Produkte ist der Koeffizient negativ ($\nu_i < 0$)
$\nu_{Red,A/K}$	[-]	Stöchiometrische Koeffizienten der während der Reduktion reagierenden Spezies (Kathode / Anode). Für Produkte ist der Koeffizient negativ ($\nu_i < 0$)
ξ_0	[-]	Dimensionslose Konstante, abhängig vom expandierenden Gas
ρ_0	[kg/m ³]	Dichte des Umgebungsmediums
τ	[-]	Tortuosität
τ_e	[s]	Abkühlzeit des Elektronensystems
τ_g	[s]	Aufheizzeit des Gitter- bzw. Phononensystems
τ_L	[s]	Laserpulslänge
ω_0	[m]	Laserstrahltaile (Fokusradius)

1. Einleitung

Seit der weltweit ersten Vermarktung von Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) durch die Firma Sony im Jahre 1991 ist der Bedarf nach größtmöglicher Leistungs- und Energieeffizienz rasant gestiegen. Lithium-Ionen-Batterien, welche sich durch ihre Eigenschaften wie beispielsweise einer gravimetrischen Energie- und Leistungsdichte von 150 Wh/kg - 260 Wh/kg und 340 W/kg - 500 W/kg auszeichnen [1-6], wurden zu einer erfolgversprechenden Technologie für Transportanwendungen (Hybrid-Elektrofahrzeuge, Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeuge oder vollelektrische Fahrzeuge) sowie für stationäre elektrochemische Speichersysteme [7-13]. Allerdings ist darauf hinzuweisen, dass die momentanen Kosten (≈ 200 Euro/kWh [14]) und Leistungsgrenzen der derzeitigen LIB ihre schnelle Implementierung und Akzeptanz für Elektrofahrzeuge und deren effizienten Einsatz in Kombination mit Solar- und Windkraftanlagen erschweren [15]. Eine effiziente stationäre Speicherung ist erforderlich, um die intermittierenden Eigenschaften von beispielsweise Windkraftanlagen zu kompensieren und um deren Stromspitzen bei der Einspeisung ins Stromnetz zu glätten [16].

Ein derzeitiger Forschungsschwerpunkt im Bereich der LIB-Technologie befasst sich mit der Steigerung der Energie- und Leistungsdichte, bei der zugleich Produktions- und Materialkosten reduziert werden sollen. Inspiriert vom kommerziellen Erfolg des Kathodenmaterials Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid ($\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, NMC) wurden neue, mit Nickel angereicherte Schichtoxide unterschiedlicher Zusammensetzungen ($\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)\text{O}_2$, mit $1-x-y > 0,5$) zur Erhöhung der reversiblen Kapazität entwickelt [17]. Gleichzeitig konnte im Labormaßstab die Herstellung von Elektroden mit Schichtdicken von bis zu 320 μm realisiert werden [18], mit dem Ziel, die Menge an inaktivem Material zu reduzieren und somit die Energiedichte auf Zellebene zu steigern. Jedoch ist der Einsatz solcher Dickschichtelektroden mit Schichtdicken ab 100 μm in Lithium-Ionen-Zellen für Hochstromapplikationen nur bedingt realisierbar. Zum einen wird die mechanische Integrität der Elektrodenschicht beeinträchtigt, zum anderen wird aufgrund der hohen Flächenbelastung von größer 20 mg/cm^2 bzw. größer 4,0 mAh/cm^2 eine Diffusionsüberspannung aufgebaut, welche die abrufbare Kapazität der Zelle reduziert [19].

Ein Ansatz, welcher den Batteriebetrieb mit einer zugleich hohen Energie- und Leistungsdichte ermöglicht, basiert auf dem von Long et al. [20] im Jahr 2004 für Mikrobatterien eingeführten 3D-Batterie-Konzept (Abbildung 1.1). Im Vergleich zur planaren Elektrodenanordnung, welche den heutigen Stand der Technik für Kompositelektroden repräsentiert (Abbildung 1.1a), ist die Elektrodengeometrie innerhalb der Zelle in einer dreidimensionalen (3D) Konfiguration angeordnet (Abbildung 1.1b). Nach Long et al. [20] besteht die allgemeine Strategie dieses Ansatzes darin, Zellstrukturen zu entwerfen, die die Leistungs- und Energiedichte maximieren und gleichzeitig kurze Lithium-Ionen-Transportwege bereitstellen. Es wird eine vergrößerte Aktivoberfläche erreicht, welche die Transportwege für Lithium-Ionen verkürzt. Die Aktivoberfläche wird dabei als Fläche der Elektrode bezeichnet, welche in direktem Kontakt zum flüssigen Elektrolyten steht. Des Weiteren nimmt der Ladungsdurchtrittswiderstand ab und es wird erwartet, dass eine Verringerung der mechanischen Spannung aufgrund von Volumenausdehnung und -kontraktion während der Lithiierung und Delithiierung die Zyklenlebensdauer verlängert [21]. Im Bereich der Mikrobatterien wurde der Ansatz des 3D-

Batterie-Konzeptes hauptsächlich für Mikro- und Nanoelektromechanische Systeme (MEMS/NEMS) angewendet [22]. Die technische Umsetzung wurde u.a. mit Verfahren wie beispielsweise der Photolithographie, mit Ätz-Verfahren oder der Dünnschichtabscheidung erreicht [23, 24].

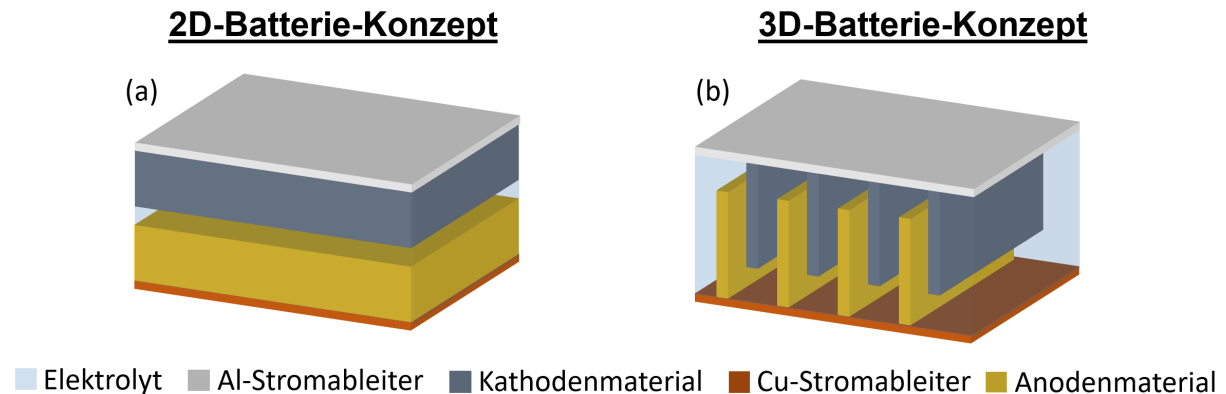


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des (a) 2D- und (b) 3D-Batterie-Konzeptes für Mikrobatterien in Anlehnung an [20].

Für Kompositelektroden, wie sie heute in der Fertigung von Lithium-Ionen-Zellen integriert werden, wurde die Umsetzung des 3D-Batterie-Konzeptes erstmals in der Arbeitsgruppe von W. Pfleging et al. [25-27] am Karlsruher Institut für Technologie (KIT, IAM-AWP) realisiert. Durch den Einsatz von lasergestützten Verfahren wurden dreidimensionale Elektrodenarchitekturen generiert, mit dem Ziel, eine Verbesserung der Zyklenstabilität, eine Erhöhung der Zelllebensdauer sowie einen zeitlich beschleunigten Elektrolyt-befüllungsprozess zu erreichen. Letzteres ist auf die spontane und homogene Benetzung der modifizierten Elektrodenoberfläche mit flüssigem Elektrolyten zurückzuführen [22, 28, 29]. Forschungsarbeiten der Gruppe W. Pfleging et al. belegen, dass der Prozess der Laserstrukturierung, welcher die Einstellung des 3D-Batterie-Konzeptes ermöglicht, die oben genannten Ziele erfüllt. Des Weiteren ist das 3D-Batterie-Konzept auf unterschiedliche Elektrodenmaterialien (z.B. LiFePO_4 , LiMn_2O_4 oder $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)\text{O}_2$) übertragbar, bzw. kann das Elektrodendesign im Schichtdickenbereich von $50\ \mu\text{m}$ bis $250\ \mu\text{m}$ eingestellt werden [19, 21, 30-36]. Für das in dieser Arbeit verwendete Kathodenmaterial NMC wurde die Anwendung des 3D-Batterie-Konzeptes für Dickschichtkathoden bereits demonstriert. Pröll et al. [28] konnten zeigen, dass durch die Einstellung des 3D-Batterie-Konzeptes die Benetzbarkeit von NMC-Dickschichtkathoden signifikant verbessert wurde. Aufgrund der generierten Mikrokapillarstrukturen wurde eine spontane Benetzung mit flüssigem Elektrolyten eingeleitet, sodass Warmauslagerungsprozesse vernachlässigt werden konnten. Zudem belegen elektrochemische Daten, dass im Vergleich zu Zellen mit unstrukturierten Elektroden die Lebensdauer signifikant zunimmt und eine verbesserte Zyklenstabilität, insbesondere für hohe C-Raten¹, vorliegt. Rakebrandt et al. [34] und Zhu et al. [36] demonstrierten zudem, dass

¹ Die C-Rate ergibt sich aus dem Quotienten des angelegten Lade- bzw. Entladestroms [A] und der praktischen Kapazität [Ah] der Zelle. Eine C-Rate von beispielsweise 2C entspricht einem elektrischen Strom, welcher zum Laden bzw. Entladen der Zelle in einer halben Stunde benötigt wird.

der Prozess der Laserstrukturierung auch auf NMC-Schichtdicken bis zu 250 μm übertragen werden kann. Je nach Elektrodenstruktur wurde ein Masseverlust von weniger als vier Prozent erreicht. Neueste Arbeiten der Gruppe W. Pfleging et al. [37-39] befassen sich mit der lasergestützten Strukturierung von Dickschichtelektroden, welche kathodenseitig auf einer wasserbasierten Herstellungsrouten beruhen und anodenseitig Silizium-Graphit-Komposite verwenden. Inzwischen gibt es auf internationaler Ebene Forschungsgruppen, welche sich in Anlehnung an die Arbeiten des KIT dem Prozess der Laserstrukturierung an Batteriematerialien annehmen [40-48]. Das zentrale Ziel ist hierbei die Leistungsfähigkeit der Zelle, insbesondere im Hochstrombereich, mit dem Konzept der 3D-Batterie zu steigern.

Für LIBs der nächsten Generation sind die momentan bestehenden und zukünftigen Anforderungen und Kenngrößen in Abbildung 1.2 dargestellt. Neben einer gravimetrischen Energiedichte von größer als 275 Wh/kg (auf Zell-Level) wird prognostiziert, dass die auf Zell-Level bezogene Leistungsdichte Werte von größer als 800 W/kg erreicht. Zudem sollte der Ladevorgang innerhalb von 15 Minuten realisierbar sein und die Gesamtlebensdauer auf Batterie-Level für vollelektrische Fahrzeuge ca. 2000 Zyklen betragen [1].

	Energiedichte	Leistungsdichte	Schnellladezeiten	Zelllebensdauer
2021 (heute)	160 – 260 Wh/kg 450 – 730 Wh/l	340 – 500 W/kg ca. 1000 W/l	15 – 30 min (vollelektrisches Fahrzeug)	ca. 5000 Zyklen (in Kombination mit C-Anoden)
2030 (zukünftig)	275 – 320 Wh/kg 750 – 900 Wh/l	800 – 1200 W/kg ca. 2000 W/l	10 – 15 min (vollelektrisches Fahrzeug)	ca. 10000 Zyklen (in Kombination mit C-Anoden)

Abbildung 1.2: Leistungsindikatoren (auf Zell-Level) für die Forschung und Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien nach Armand et al. [1] und der European Energy Storage Technology Development Roadmap [14].

Hinsichtlich der Optimierung von Elektroden durch Laserstrukturierung ist es essentiell, die generierten 3D-Architekturen mit elektrochemischen und chemischen Daten zu korrelieren. In Abhängigkeit der elektrochemischen Zyklisierung kann auf das Degradationsverhalten der Kompositmaterialien zurückgeschlossen werden. Die Beurteilung ist maßgeblich von der eingesetzten Charakterisierungsmethode abhängig. Während *in situ* Messungen eine direkte Überwachung von mikro- und nanoskaligen Prozessen ermöglichen, sind *ex situ* Techniken (auch *post mortem* Techniken genannt) bei Bedarf an eine höhere Auflösung während der Materialcharakterisierung effektiv [49]. Zur Beurteilung von Degradationsmechanismen bzw. zur Optimierung des Elektrodenaufbaus kann eine 3D-Abtastung der Elektrode unter Verwendung von chemischen und elektrochemischen Informationen den Zustand der Zelle beschreiben. Charakterisierungsmethoden wie beispielsweise die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Auger-Elektro-

nenspektroskopie (AES) oder Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS), bieten eine hohe laterale Auflösung. Für Volumenanalysen sind sie jedoch weniger effektiv, da die Tiefeninformationen der Methoden, beispielsweise für XPS, AES und ToF-SIMS, im Bereich wenigen Nanometer ($\approx 0,3$ nm bis 10 nm) liegen. EDX weist zwar eine Tiefenauflösung im Bereich einiger Mikrometer (≈ 1 μm bis 5 μm) auf, ist jedoch als Analyseverfahren zur Detektion sehr leichter Elemente wie beispielsweise Lithium aufgrund des Beryllium-Fensters nicht anwendbar. Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) ist eine Methode der chemischen Analyse, mit welcher Elektrodenmaterialien mit einer Tiefenauflösung von 2 μm bis 8 μm analysiert werden können. Als Anwendungsform der atomaren Emissionsspektroskopie kann die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung innerhalb weniger Sekunden sowohl qualitativ, als auch quantitativ erfolgen. Je nach Tiefenschärfe der Laserstrahlung ist es zudem möglich, Probendicken von bis zu 500 μm vollständig, schnell und ohne Nachführung der Fokusslage zu analysieren. Mit der Auswahl geeigneter Messparameter können somit Elektrodendickschichten vollständig erfasst und im Bereich von wenigen Mikrometern bis hin zu Pouch-Zellabmessungen untersucht werden. Im Bereich der LIB-Materialcharakterisierung wurde LIBS bereits erfolgreich eingesetzt, wie beispielsweise bei der Untersuchung von Feststoffelektrolyten [50]. Zudem konnte die Bindemittelverteilung innerhalb der Elektrode qualitativ analysiert und anhand der chemischen Zusammensetzung (auch an Grenzflächen) beschrieben werden [51, 52]. Weitere Publikationen beschreiben den Einsatz von LIBS an Dickschichtelektroden (Anoden und Kathoden), um die Lithium-Konzentrationsverteilung semi-quantitativ zu untersuchen [53-55]. Neueste Veröffentlichungen zeigen, dass LIBS zur Parameteroptimierung von laserstrukturierten $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ -Kathoden eingesetzt wird. In Abhängigkeit von Strukturgeometrie und -tiefe wurde die Lithium-Konzentrationsverteilung als Funktion der Stromdichte untersucht [56].

Der Einsatz der LIBS Methode eröffnet neue Möglichkeiten, um Batteriematerialien als Funktion der elektrochemischen Belastungszyklen *post mortem* zu charakterisieren, um daraus Rückschlüsse auf Degradationsprozesse und deren Entstehung ziehen zu können.

2. Zielsetzung der Arbeit

Die anwendungsorientierte Forschung und Entwicklung für die LIB-Technologie ist zunächst darauf ausgerichtet, eine Erhöhung der Energie- und Leistungsdichte auf Zellebene zu erzielen und gleichzeitig kosteneffiziente Produktions- und Fertigungsschritte umzusetzen. Im Allgemeinen werden nach dem Stand der Technik zweidimensionale (2D) Elektrodenkonfigurationen verwendet, bei denen die maximal gespeicherte Energiemenge von der Flächenbeladung der Elektroden abhängt (Abbildung 2.1a,b,c: Dünnschicht-, Standard Schichtdicken- und Dickschicht-Konzept). Kompositelektroden mit einer Flächenbeladung von kleiner als 10 mg/cm^2 bzw. 2 mAh/cm^2 bieten aufgrund ihrer geringen Schichtdicke ($< 50 \text{ }\mu\text{m}$) kurze Lithium-Ionen-Transportwege, wodurch eine hohe Leistungsdichte erreicht werden kann. Derartige Elektroden werden insbesondere für Hochstromapplikationen eingesetzt, verbunden mit der Fähigkeit, hohe Entladeraten mit Zeiten von kleiner oder gleich 30 Minuten bereitzustellen. Für Flächenbeladungen von größer 10 mg/cm^2 bzw. 2 mAh/cm^2 wird aufgrund der ansteigenden Zellpolarisation die Hochstromfähigkeit der Zellen minimiert. Für geringe Lade- und Entladeraten wird jedoch eine hohe spezifische Kapazität erreicht, sodass die Energiedichte für Elektroden mit zunehmender Schichtdicke steigt. Ein innovativer Ansatz, um sowohl eine Steigerung der Energie- als auch Leistungsdichte zu erzielen, ist die Kombination zweier Batterie-Konzepte: (i) das „Dickschicht-Konzept“, welches aufgrund einer auf Zell-Level geringeren Menge an inaktiven Materialien hohe Energiedichten ermöglicht und (ii) das „dreidimensionale (3D)-Batterie-Konzept“, welches aufgrund einer geringeren Tortuosität der Kompositelektrode kürzere Lithium-Ionen-Transportwege im flüssigen Elektrolyt bereitstellt und somit die Zellpolarisation im Zellbetrieb maßgeblich reduzieren kann (Abbildung 2.1d: 3D-Batterie-Konzept). Letzteres ist für die Anwendung im Hochstrombereich entscheidend und abhängig davon, wie die Auslegung der freistehenden Mikrostrukturen erfolgt und sich im Hinblick auf die Lithium-Einlagerung bzw. Lithium-Auslagerung bei hohen C-Raten auswirkt. Die Kombination von Dickschicht-Konzept und 3D-Batterie-Konzept wurde von Zhu et al. [36] für NMC-Kathoden bereits erfolgreich umgesetzt. Dabei wurden NMC-Elektroden mit einer Schichtdicke von $151 \text{ }\mu\text{m}$ und $250 \text{ }\mu\text{m}$ hergestellt, sodass mit einer Flächenbeladung von $5,6 \text{ mAh/cm}^2$ und $9,4 \text{ mAh/cm}^2$ das Dickschicht-Konzept abgedeckt wurde. Die Realisierung des 3D-Batterie-Konzeptes erfolgte mit der lasergestützten Strukturierung von NMC-Kathoden. Elektrochemische Analysen belegen, dass Zellen mit laserstrukturierten NMC-Elektroden im Vergleich zu Zellen mit unstrukturierten NMC-Elektroden eine verbesserte Leistungsfähigkeit aufweisen. Zudem konnte eine höhere spezifische Kapazität erreicht werden, sodass die Kombination beider Konzepte, Dickschicht- und 3D-Batterie-Konzept, erfolgreich umgesetzt werden konnte. Zunehmend werden Arbeiten im Bereich der Laserstrukturierung von Dickschichtelektroden publiziert [19, 21, 28, 36, 38, 40-48, 56, 57]. Kompositelektroden werden mit unterschiedlicher Strukturgeometrie wie beispielsweise Kreuzmuster, Kapillarstrukturen oder Lochstrukturen versehen, um das Konzept der 3D-Batterie zu erfüllen und damit eine gleichzeitige Erhöhung der Energie- und Leistungsdichte zu erreichen.

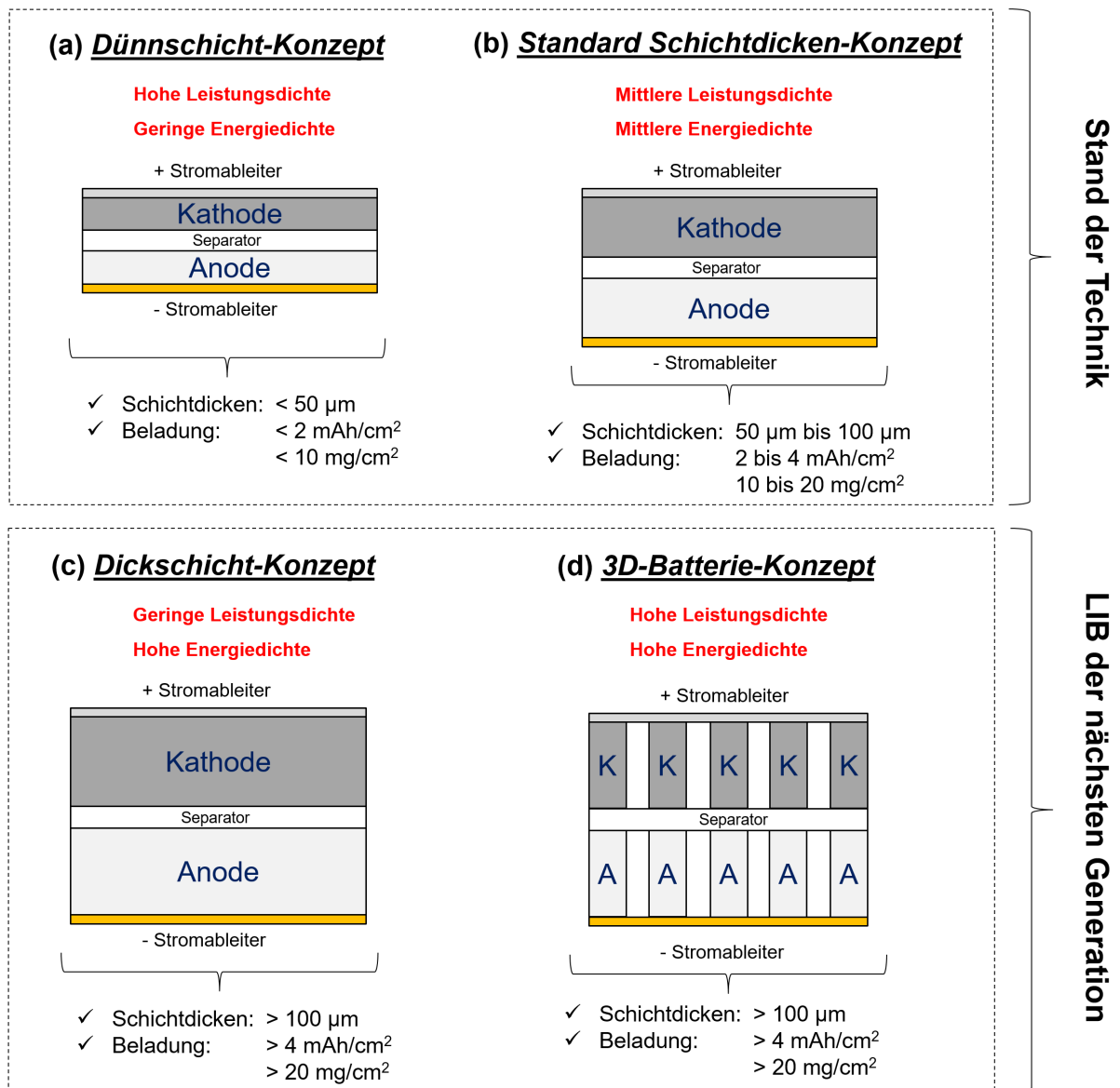


Abbildung 2.1: Aus dem Stand der Technik und Forschung abgeleitete schematische Darstellung und Kenndaten des Dünnschicht-, Standard Schichtdicken-, Dickschicht- und optimierten 3D-Batterie-Konzeptes: (a) Dünnschicht-Konzept [58-60], (b) Standard Schichtdicken-Konzept [3, 61, 62], (c) Dickschichtkonzept [18, 34, 36, 63, 64] und (d) 3D-Batterie-Konzept [19, 21, 28, 36, 38, 40-48, 56, 57].

Aufbauend darauf soll im Rahmen dieser Arbeit die laserinduzierte Plasmaspektroskopie als Analysemethode eingesetzt werden, um das 3D-Batterie-Konzept an laserstrukturierten NMC-Dickschichtelektroden im Hinblick auf Lithium-Konzentrationsprofile zu bewerten. Dazu benötigt werden Referenzproben mit variierendem Konzentrationsgehalt, sodass mit dem Einsatz geeigneter Regressionsmethoden die Durchführung einer materialspezifischen Kalibrierung des LIBS-Systems durchgeführt werden kann. In Abhängigkeit des Zyklisierverhaltens (*post mortem*) sollen Lithium-Konzentrationsprofile orts aufgelöst aufgezeichnet werden. Je nach Auslegung des Elektrodendesigns werden die mittels LIBS gewonnenen Lithium-Konzentrationsprofile eingesetzt, um Kriterien für die Auslegung optimierter 3D Elektrodenarchitekturen ableiten zu können und um Rückschlüsse auf mögliche

Degradationsprozesse in Elektroden zu ziehen. Hierzu sollen sowohl planare 2D-Elektrodenanordnungen (unstrukturiert), als auch 3D-Elektroden mit freistehenden Mikrostrukturen (strukturiert) untersucht werden. Die Herstellung der NMC-Dickschichtkathoden soll mit dem Foliengießverfahren durchgeführt werden, mit dem Ziel, eine homogene Partikelverteilung innerhalb der Elektrode zu realisieren und gleichzeitig eine ausreichende Schichtanbindung an den Stromableiter zu gewährleisten. Die Einstellung der Porosität und Schichtdicke soll ein Kalandrierprozess erlauben. Weiterhin ist der Einsatz von Ultrakurzpuls (UKP)-lasergestützter Ablation vorgesehen, mit der die Generierung von 3D-Elektrodenarchitekturen ermöglicht werden soll. UKP-Laser weisen aufgrund von sehr kurzen Pulslängen im Femtosekundenbereich (fs-Bereich, $fs = 10^{-15} s$) hohe Pulsspitzenleistungen auf, welche Intensitäten im Bereich von größer $10^{12} W/cm^2$ ermöglichen. Hinsichtlich der Ablation bieten UKP-Laser zudem den Vorteil, dass die thermische Einwirkung ins Material im Vergleich zu konventionellen Lasern, z.B. Lasersysteme mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich, wesentlich geringer ausfällt. Der Vergleich der Pulslängen „500 fs“ und „200 ns“ zeigt, dass die Wärmeeindringtiefe für UKP-Laserstrahlung um einen Faktor von ca. 630 geringer ausfällt. Die Generierung der freistehenden Architekturen soll unter dem Einsatz geeigneter Laserparameter (Pulslänge, Leistung, Repetitionsrate, Scangeschwindigkeit) erfolgen. Neben der Untersuchung von laserstrukturierten NMC-Dickschichtelektroden werden zudem NMC-Kathoden mit lokal variierender Porosität analysiert. Das Ziel ist es hierbei, den Einfluss der Lithium-Konzentrationsverteilung an NMC-Elektroden mit unterschiedlichen Porositätsregionen *post mortem* aufzudecken. Mittels geeigneten Komprimierverfahren sollen die Elektrodendickschichten hierzu lokal verdichtet und im Hinblick auf die elektrochemischen und chemischen Eigenschaften ausgewertet werden. Die elektrochemischen Eigenschaften (spezifische Kapazität, Zyklenbeständigkeit, Lebensdauer) der NMC-Kathoden werden unter Verwendung galvanostatischer Messungen untersucht. Die hergestellten NMC-Dickschichtelektroden sollen dazu in Halbzellen (Swagelok®-Design) verbaut und in Abhängigkeit der C-Rate zyklisiert werden. Mit Hilfe der LIBS-Analytik werden die unstrukturierten und strukturierten NMC-Kathoden hinsichtlich ihrer Lithium-Konzentrationsverteilung quantifiziert. Dazu sollen Struktur-Eigenschaftskorrelationen aufgedeckt werden, welche die Entwicklung von 3D-Elektroden mit Schichtdicken größer als $100 \mu m$ ermöglichen. Durch die Korrelation von Prozessparametern, Mikrostrukturen und den daraus resultierenden elektrochemischen Eigenschaften soll ein grundlegendes Verständnis aufgebaut werden, um Zusammenhänge im Hinblick auf erzielbare Energie- und Leistungsdichten zu verstehen. Abschließend soll eine Identifizierung und Bewertung der Zelldegradationsprozesse im Hinblick auf Einflüsse durch Material- und Mikrostruktur-Kenndaten erfolgen, um daraus geeignete Elektrodenstrukturen mit u.a. verbesserter Hochstromfähigkeit ableiten zu können.

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik und Forschung

In diesem Kapitel werden zunächst die physikalischen Grundlagen der laserinduzierten Plasmaspektroskopie dargelegt sowie die zur Kalibrierung des LIBS-Systems notwendigen Regressionsmodelle erläutert. Weiterhin wird auf die Material-Wechselwirkung mit Ultrakurzpulslaserstrahlung eingegangen. Anhand des Zwei-Temperatur-Modells wird die Energieeinkopplung in stark absorbierende Materialien beschrieben. Aktuelle Entwicklungen zur LIB-Technologie werden dargelegt und anhand von Anwendungsbeispielen, welche die lasergestützte Prozessierung von Batteriematerialien beinhalten, beleuchtet. Abschließend werden Grundlagen zum Aufbau und Funktionsprinzip von Lithium-Ionen-Batterien erörtert, grundlegende Batterie- und Zellkenngrößen eingeführt sowie die zur Herstellung von Dickschichtkathoden benötigten Prozessschritte vorgestellt.

3.1 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS)

In diesem Unterkapitel werden die Grundlagen und Funktionsweise der laserinduzierten Plasmaspektroskopie erörtert und anhand von physikalischen Prozessen, welche während der LIBS-Analyse auftreten, beleuchtet. Die Bewertung von LIBS-Spektren wird anhand qualitativer und quantitativer Methoden durchgeführt. Ferner werden Verfahren der multivariaten Datenanalyse präsentiert, welche zum einen auf die Reduzierung der Datenmenge abzielen (Hauptkomponentenanalyse), zum anderen zur Erstellung von Kalibrierkurven eingesetzt werden (Regression der partiellen kleinsten Quadrate). Das Unterkapitel endet mit Anwendungsbeispielen der LIBS-Analytik im Bereich der Batterieentwicklung.

3.1.1 Grundlagen und Funktionsprinzip

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (engl.: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS oder *Laser-Induced Plasma Spectroscopy*, LIPS) ist eine Anwendungsform der atomaren Emissionsspektroskopie (engl.: *atomic emission spectroscopy*) [65], welche es ermöglicht, die chemische Zusammensetzung eines Probenmaterials zu charakterisieren. Erstmals wurde die analytische Methode im Jahr 1962 von Fred Brech und Lee Cross am *X. Colloquium Spectroscopicum Internationale* an der *University of Maryland* vorgestellt und erlangte kurzerhand große Aufmerksamkeit. Mit dem Einsatz eines Rubinlasers und in Kombination mit einer zusätzlichen Anregungsquelle (*Micro-emission spectroscopy*) wurde erstmals die Aufzeichnung eines Eisenspektrums aus dem Plasma demonstriert [66]. Vorangetrieben durch die Entwicklung geeigneter Lasertypen, erlangte die Plasmaspektroskopie schließlich in den 80er Jahren ihren Durchbruch. Thomas R. Loree und Leon J. Radziemski (Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA), führten 1981 das Akronym „LIBS“ ein, indem Sie sich auf den Luft-Durchbruch während der Plasmaerzeugung bezogen [67]. Die von Los Alamos National Laboratory durchgeführten Pionierarbeiten sorgten erneut für große Aufmerksamkeit und leiteten ein Wiederaufleben der Forschungsarbeiten im Bereich der LIBS-Analytik ein [66]. Heutzutage findet die Plasmaspektroskopie in den verschiedensten Anwendungsbereichen

ihren Einsatz [68-72] und wird als effektive Methode beschrieben, wenn eine vollständige chemische Elementanalyse erforderlich ist [73]. Geprägt durch ihre Einfachheit, bietet das berührungslose Verfahren eine simultane Multi-Element-Analyse an festen, flüssigen sowie gasförmigen Substanzen. Darüber hinaus sind Untersuchungen an Umgebungsluft möglich, so dass die LIBS-Methode aufgrund vernachlässigbarer Probenpräparation eine schnelle Materialcharakterisierung zulässt.

Bei der spektrochemischen LIBS-Analyse werden zur Generierung des Plasmas gepulste Lasersysteme eingesetzt, welche Intensitäten im Bereich von 1 - 10 GW/cm² liefern. Über Spiegel, Strahlformungs- und Fokussieroptiken wird der Laserstrahl auf das zu untersuchende Probenmaterial geführt, so dass beim Auftreffen des Laserstrahls das Material lokal erhitzt, verflüssigt, verdampft und schließlich in den Plasmazustand überführt wird. Ein Teil des vom Plasma emittierten Lichts wird über einen Lichtwellenleiter in ein Spektrometer eingekoppelt und spektral aufgelöst. Über einen Detektor werden anschließend für eine bestimmte Aufzeichnungsdauer die Wellenlängen und Intensitäten der elementspezifischen Emissionslinien registriert und in Form eines Spektrums ausgegeben. Je nach Anwendung kann die Messung des Probensystems sowohl orts aufgelöst an der Oberfläche (engl.: *elemental surface mapping*), als auch im Materialinneren (engl.: *depth profiling*) erfolgen. Eine Kombination beider Verfahren (engl.: *layer by layer*) lässt eine dreidimensionale Analyse zu, deren Auflösung je nach Laserquelle und Fokussieroptik im Nano- bzw. Sub-Mikrometer-Bereich liegen kann [74].

Der Entstehungsprozess eines laserinduzierten Plasmas, welcher während der LIBS-Analyse an Feststoffen stattfindet, ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Trifft ein Laserstrahl auf das zu untersuchende Probenmaterial, so wird ein Teil des Strahls reflektiert (Abbildung 3.1a) bzw. absorbiert (Abbildung 3.1b). Je nach Auslegung des Lasers ist die Pulsdauer zur weiteren Entwicklungsbeschreibung des Plasmas entscheidend. Für Pulslängen im Nanosekunden (ns)-Bereich werden typischerweise Strahlungsintensitäten im Bereich von mehreren GW·cm⁻² verwendet, um die absorbierte Energie in Wärme umzuwandeln und somit das Probenmaterial lokal zu verdampfen. Aufgrund des an der Oberfläche abgetragenen Materials entsteht eine Materialdampf Wolke, welche mit zunehmender Bestrahlungsstärke in Form von Tröpfchen im Submikrometer-Bereich kondensiert. Dies führt zur Absorption und Streuung des Laserstrahls (Abbildung 3.1c) und induziert schließlich eine starke Materialerwärmung, Ionisierung und Plasmabildung (Abbildung 3.1d) sowie eine Anzahl an Prozessen, welche sowohl im Feststoff, als auch im ablatierten Material stattfinden. Die dynamische Entwicklung von laserinduzierten Plasmen zeichnet sich durch eine schnelle Expansion ablatierter Fragmente aus (Abbildung 3.1e). Das anschließende Abkühlen des Materialdampfplasmas unterstützt die Bildung von mehratomigen Aggregaten und Clustern (Abbildung 3.1f). Nach einer Zeit von etwa 100 µs wird das abgetragene Material gemeinsam mit dem geschmolzenen Material um den Krater (Abbildung 3.1g) abgelagert, dessen Form und Abmessungen (Abbildung 3.1h) von den Probeneigenschaften und den Laserparametern (Energiedichte, Wellenlänge, Pulsbreite) abhängen.

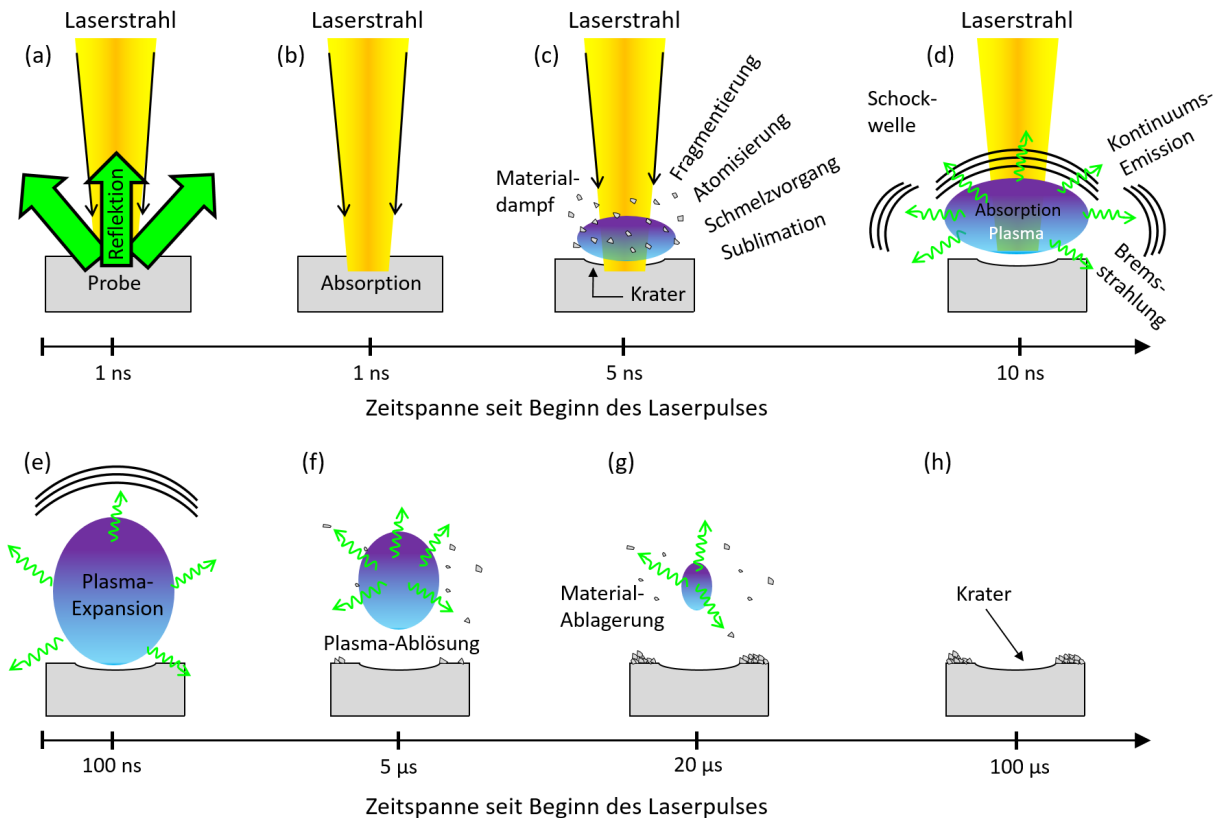


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Plasma-Entstehungs- und Abkühlungsprozesses während der LIBS-Anwendung mit Laserpulsdauern im ns-Bereich [65, 75, 76].

3.1.1.1 Entstehung laserinduzierter Plasmen

Trifft elektromagnetische Strahlung auf einen Festkörper, wird infolge der in das Material eingekoppelten Laserintensität die Temperatur im Material und insbesondere an dessen Oberfläche erhöht. Bei absorbierten Intensitäten oberhalb von 10^5 W/cm^2 bis 10^6 W/cm^2 wird der Werkstoff geschmolzen oder sogar verdampft. Der Intensitätsanteil der dabei in die Materialoberfläche eindringenden Laserstrahlung wird im Wesentlichen über die Fresnel-Gleichungen in Abhängigkeit von Wellenlänge, Brechungsindex, optischer Absorptionskoeffizient, Absorptionsgrad, etc.) bestimmt. Ferner ist eine ausreichende Intensität pro Laserpuls erforderlich, um die Gasphase des zu untersuchenden Materials einzuleiten. Im Bereich der LIBS-Analytik werden für ns-Laserpulse Laserintensitäten von 10^7 W/cm^2 bis 10^{11} W/cm^2 angegeben [77-79]. Im Vergleich zu ultrakurzen Pulsen erfolgt hier die Überführung des Materials in die Gasphase zunächst über den Prozess der Schmelzbildung, wobei die Wärmeleitung in das Material sowie mögliche Strahlungsverluste (T^4 -Gesetz von Stefan und Boltzmann) und Konvektionsverluste im Hinblick auf die Laserablation die Energieverluste darstellen. Wenn der vorliegende Laserstrahlradius im Vergleich zur materialspezifischen thermischen Diffusionslänge, welche durch $l_{th} = 2 \cdot \sqrt{\kappa \cdot \tau_L}$ mit κ = Temperaturleitfähigkeit und τ_L = Pulslänge des Lasers beschrieben wird, wesentlich größer ist, dann kann der Verdampfungsprozess unter Verwendung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung beschrieben werden. Die Temperaturverteilung im Material $T(x, y, z, t)$ ist dann charakterisiert durch die in Gleichung 3-1 dargestellte Beziehung [80].

$$\rho_0 c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial z} \left(K \frac{\partial T}{\partial z} \right) + A \cdot I_0(t) \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha z} \quad (3-1)$$

ρ_0	[kg/m ³]	Dichte des Umgebungsmediums
T	[K]	Temperatur
c_p	[J/kgK]	Spezifische Wärmekapazität
α	[1/m]	Absorptionskoeffizient
K	[W/mK]	Wärmeleitfähigkeit
$I_0(t)$	[W/m ²]	Intensität der einfallenden Laserstrahlung
z	[m]	Normal zur Probenoberfläche verlaufende Ortskoordinate
A	[-]	Absorptionsgrad
t	[s]	Zeit

Nach der Materialverdampfung setzt die eigentliche Plasmabildung ein. Über den Mechanismus der inversen Bremsstrahlung absorbieren freie Elektronen die Photonenenergie des Laserpulses und werden dadurch beschleunigt. Aufgrund des Prozesses der Elektronenstoßionisation werden weitere freie Elektronen erzeugt, deren kinetische Energie ebenso über die Absorption der Photonenenergie erhöht wird, sodass wiederum über Stoßprozesse der Energietransfer auf weitere Elektronen erfolgt. Es entsteht ein lawinenartiges, exponentielles Wachstum der Elektronendichte (Kaskadenionisation), was zur Folge hat, dass die Elektronentemperatur im Materialdampf weiter steigt und die Bildung eines expandierenden Plasmas hervorgerufen wird mit einer spezifischen von den Laserparametern abhängigen Elektronendichte (n_e). Nach Konjevic et al. [81] weist ein laserinduziertes Plasma bzw. Materialdampfplasma eine Lebensdauer von mehreren Mikrosekunden auf, verbunden mit einer Elektronendichte im Bereich von $10^{16} \text{ cm}^{-3} < n_e < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Elektronentemperatur $k_B \cdot T_e$ von $\approx 1 \text{ eV}$.

3.1.1.2 Plasmaentwicklung

Die Entwicklung des Plasmas wird durch die Ausbildung einer gasdynamischen Druckwelle beschrieben. Diese ist charakterisiert durch eine schnell expandierende Schockfront, gefolgt von einer rücklaufenden Verdünnungswelle, welche sich in das Materialinnere ausbreiten kann. Die im Materialdampfplasma anfänglichen Expansionsraten der Schockfront liegen für eine sphärische Ausbreitung in die Umgebungsatmosphäre bei ca. 10^4 m/s [82]. Der zeitabhängige Expansionsabstand $R(t)$ (Gleichung 3-2) zwischen der Oberfläche des Probenmaterials und der Position der Druckwelle hängt dabei stark von der freigesetzten Energie $\tilde{E}_{0,Exp}$ ab, welche die Stoßwelle in Richtung der Umgebungsatmosphäre antreibt (Taylor-Sedov-Modell) [83].

$$R(t) = \xi_0 \left(\frac{\tilde{E}_{0,Exp}}{\rho_0} \right)^{1/5} \cdot t_{SW}^{2/5} \quad (3-2)$$

$R(t)$	[m]	Expansionsabstand zwischen Materialoberfläche und Druckwellenposition
ξ_0	[-]	Dimensionslose Konstante, abhängig vom expandierenden Gas

$\tilde{E}_{0,Exp}$ [J]	Freigesetzte Energie nach Plasmazündung
ρ_0 [kg/m ³]	Dichte des Umgebungsmediums (Luft)
t_{SW} [s]	Zeit, beginnend mit der Stoßwellenentstehung

In der Literatur wird der Wert der freigesetzten Energie mit etwa 10 % bis 17 % der Laserpulsenergie angegeben [83, 84]. Aufgrund der Wechselwirkung des Plasmas mit der umgebenden Atmosphäre wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schockfront verlangsamt. Für das in dieser Arbeit eingesetzte LIBS-System ist der nach Gleichung 3-2 berechnete, zeitabhängige Expansionsabstand $R(t)$ zwischen Materialoberfläche und Druckwellenposition für Zeiten $t_{SW} = 1$ ns bis $t_{SW} = 500$ ns in Abbildung 3.2a dargestellt. Die Berechnung wurde mit $\xi_0 = \sqrt[5]{1,175} = 1,0328$ [65, 85], $\tilde{E}_{0,Exp} = 0,00051$ mJ ($\cong 17$ % der Laserpulsenergie) [83, 84] und $\rho_0 = 1,204$ kg/m³ durchgeführt. Deutlich zu erkennen ist der anfänglich schnell zunehmende Anstieg des Schockwellenabstandes $R(t)$, welcher für Zeiten von $t_{SW} = 5$ ns, $t_{SW} = 25$ ns, $t_{SW} = 50$ ns, $t_{SW} = 75$ ns und $t_{SW} = 100$ ns, $t_{SW} = 125$ ns und $t_{SW} = 150$ ns jeweils $R(t) = 104,5$ μm , $R(t) = 198,9$ μm , $R(t) = 262,5$ μm , $R(t) = 308,7$ μm , $R(t) = 346,3$ μm , $R(t) = 378,7$ μm und $R(t) = 407,3$ μm beträgt. Zu späteren Zeiten, beispielsweise für $t_{SW} = 300$ ns, $t_{SW} = 400$ ns bzw. $t_{SW} = 500$ ns, wurde der Expansionsabstand zu $R(t) = 537,5$ μm , $R(t) = 603$ μm bzw. $R(t) = 659,3$ μm berechnet. Verglichen mit der Literatur ist der in dieser Arbeit berechnete Verlauf des Expansionsabstandes in sehr guter Übereinstimmung, beispielsweise mit der von Proneala et al. [86] durchgeführten Studie, bei welcher die $R(t)$ - Werte anhand eines zeitaufgelösten Schattenbildapparates experimentell ermittelt wurden (Abbildung 3.2b). Auffallend ist, dass der Expansionsabstand $R(t)$ mit Zunahme der Energiedichte [J/cm^2] steigt.

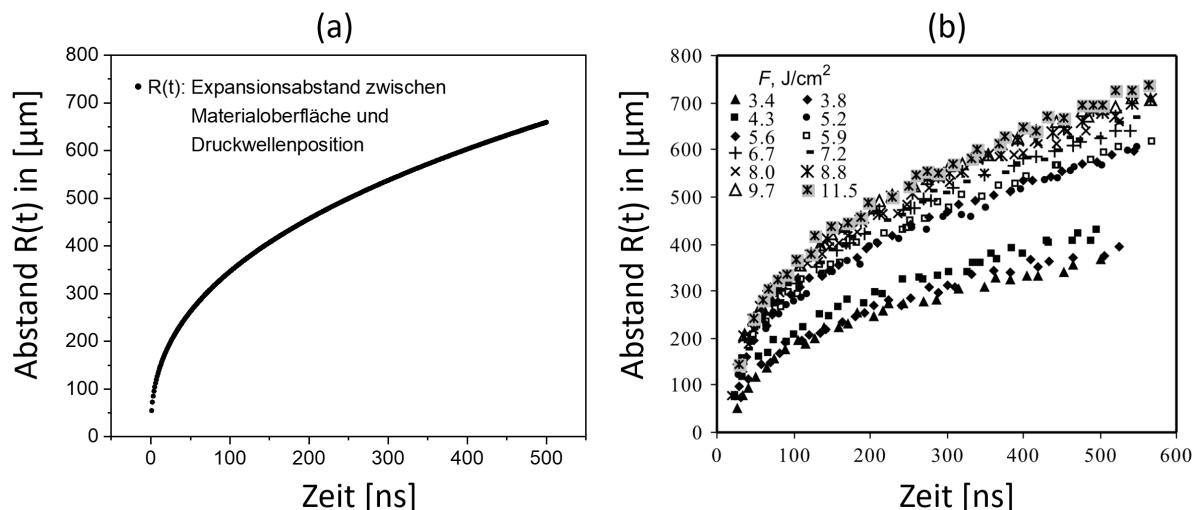


Abbildung 3.2: Zeitliche Abfolge des Expansionsabstandes $R(t)$ zwischen Materialoberfläche und Druckwellenposition. (a) nach Gleichung 3-2 durchgeführte Berechnung anhand der verwendeten Laserparameter des LIBS-Systems, (b) experimentell ermittelte Daten durch Proneala et al. [86].

Ein derartiges Verhalten wurde ebenso in der von Hussein et al. [83] durchgeführten Studie beobachtet. In beiden Fällen wurde ein Nd:YAG Laser mit einer Grundwellenlänge von

1064 nm eingesetzt. Die Laserpulsdauer wurde mit 5 ns [86] bzw. 6 ns [83] angegeben. Ferner wurde der Laserstrahl auf einen Durchmesser von 160 μm [86] bzw. 100 μm [83] (Laserstrahldurchmesser) fokussiert.

Die Beschreibung der Plasmaausbreitung ist daher von der einfallenden Laserintensität (Fluenz) sowie Pulsdauer [87] abhängig und kann weiterhin anhand von klassifizierten, laserinduzierten Stoß- oder auch Absorptionswellen (engl.: *Laser Supported Absorption*, LSA) beschrieben werden:

- Lasergestützte Verbrennungswellen (engl.: *Laser Supported Combustion*, LSC)
- Lasergestützte Detonationswellen (engl.: *Laser Supported Detonation*, LSD)
- Lasergestützte Strahlungswellen (engl.: *Laser Supported Radiation*, LSR)

Die Unterschiede in der Plasmaausbreitung ergeben sich aus den verschiedenen Mechanismen, mit denen die absorbierende Front in die kühle Atmosphäre gebracht wird. Die Merkmale, die bei der Unterscheidung der oben genannten LSC-, LSD- und LSR-Wellen dominieren, sind die Ausbreitungsgeschwindigkeit, der Druck sowie die Auswirkung der radialen Ausdehnung auf die nachfolgende Plasmaentwicklung [87]. Ferner unterscheiden sie sich in ihrer Vorhersage über den Durchlässigkeitstransfer elektromagnetischer Strahlung sowie den Energietransfer des Plasmas an die Umgebung. Für Intensitäten, welche insbesondere im Bereich der LIBS-Analytik ihren Einsatz finden, werden lasergestützte Verbrennungs- und Detonationswellen LSC und LSD induziert. Hier ist das Plasma im Grenzgebiet mit der umgebenden Atmosphäre genügend durchlässig, sodass die einfallende Laserstrahlung (für Laserwellenlängen $\lambda < 10,6 \mu\text{m}$) eindringen kann [65]. Für Laserpulslängen von größer als 10^{-6} s wird üblicherweise ein Modell für lasergestützte Verbrennungswellen (LSC) angenommen, da die absorbierte Energie zu einem langsamen, mit Unterschall expandierendem Plasma führt, während für kürzere Laserpulse von einer lasergestützten Detonationswelle (LSD) mit Überschall ausgegangen wird, welche eine schnell expandierende Stoßwellenfront erzeugen [65]. Für die LIBS-Untersuchungen ist die weitere Betrachtung der LSR-Welle irrelevant.

3.1.1.3 Plasma-Emissionsprozess

Das laserinduzierte Plasma ist zeitlich begrenzt und daher nur in einem bestimmten Zeitfenster der LIBS-Analytik zugänglich. Die zeitliche Entwicklung des laserinduzierten Plasmas sowie die Ausbildung des daraus resultierenden Element-Emissionsspektrums sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Noch während der Interaktion des Laserpulses mit dem Materialdampf beginnt die Ausbildung des Emissionsprozesses und dauert mehrere Mikrosekunden an. Der nahe der Probenoberfläche generierte und stark ionisierte Dampf emittiert zunächst ein intensives Kontinuum, welches innerhalb der ersten Nanosekunden stark dominiert und einen Beweis für die Existenz einer Plasmaschicht mit hoher Dichte darstellt (Abbildung 3.3a) [80, 88].

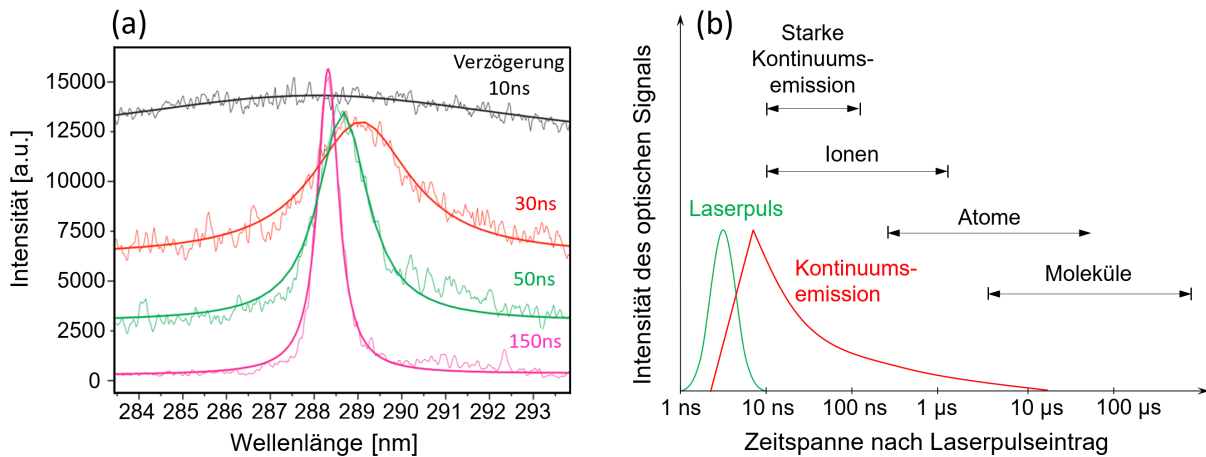


Abbildung 3.3: Zeitliche Abfolge laserinduzierter Plasmen: (a) SiI-Emissionslinie ($\lambda = 288,16 \text{ nm}$) als Funktion des Messzeitpunkts (10 ns, 30 ns, 50 ns und 150 ns) nach dem Laserpulseintrag mit 46 GW/cm^2 [88] und (b) schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufes von Emissionen unterschiedlicher Spezies (Ionen, Atome, Moleküle) nach Entstehung des laserinduzierten Plasmas [65].

Zu Beginn der Plasmaemission dominiert die Kontinuums-emission, welche für die atomare Element-Spektroskopie unbedeutend ist. Die Energieänderung ΔE der Übergänge (frei-frei und frei-gebunden) ist unspezifisch, sodass die freien Elektronen keine diskreten Energieniveaus einnehmen. Daher ist ein Rückschluss auf die Plasma- bzw. Probenzusammensetzung in diesem Zeitfenster nicht möglich. Erst nach dem Abklingen des Laserpulses und damit nach Einstellung der Energiezufuhr kühlt das Plasma ab. Die Kontinuums-emission schwächt sich ab, wodurch das Signal der spezifischen Emissionslinien eine dominante Ausprägung erlangt (Abbildung 3.3a,b). Im Spektrum werden zunächst Emissionslinien von Ionen detektiert. Anschließend dominieren die Spektrallinien der Atome bevor in einer späteren Phase Energieemissionen von Molekülen messbar werden. Für LIBS-Untersuchungen ist eine zeitaufgelöste Messung der elektromagnetischen Emissionen des Plasmas erforderlich, um Informationen über die elementspezifische Zusammensetzung der Probe zu beziehen. Für Nd:YAG-Laser mit Laserpulslängen im Nanosekunden-Bereich (2 ns bis 3 ns) und bei Wellenlängen im nahinfraroten Bereich ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) erfolgt die Detektion der Zustände (Ionen, Atome, Moleküle) im μs -Bereich. Für den Einsatz wesentlich längerer (CO_2 -Laser) bzw. kürzerer Pulslängen (Piko- oder Femtosekundenlaser) ist der Messbereich entsprechend verlängert bzw. verkürzt [65].

3.1.1.4 Verbreiterungsmechanismen

Für die spektroskopische Untersuchung von Emissionslinien aus einem laserinduzierten Plasma ist neben der Intensität und dem Profil der Spektrallinie ebenso die Linienbreite und Linienposition zu berücksichtigen. Diese werden über Verbreiterungsmechanismen beeinflusst und sind für die Analyse der LIBS-Untersuchung zu unterscheiden. Die relevanten Verbreiterungsmechanismen für Emissionslinien von LIBS-Plasmen sind die natürliche Linienverbreiterung, die Dopplerverbreiterung, die Starkverbreiterung und die Konzentrationsverbreiterung.

Natürliche Linienverbreiterung:

Infolge der Heisenbergschen Unschärferelation kommt es aufgrund der endlich bedingten Lebensdauer jedes angeregten Zustands zu einer Verbreiterung der Emissionslinie, welche durch ein Lorentz-Profil gekennzeichnet ist. Der Größenbereich der natürlichen Linienbreite liegt bei etwa 10^{-2} pm [89], sodass Sie im Vergleich zur Doppler-, Stoß- und Konzentrationsverbreiterung in LIBS-Plasmen vernachlässigbar ist.

Doppler-Verbreiterung:

Die Doppler-Verbreiterung ist aufgrund der thermisch bedingten Bewegung der angeregten Atome zu beobachten. Die emittierenden Spezies bewegen sich hierbei relativ zur Ausbreitungsrichtung des Lichts und die Frequenz der ausgesendeten Photonen verändert sich dermaßen, dass auf Basis der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ein Linienprofil in Form einer Gauß-Funktion mit dem sogenannten Dopplerprofil entsteht [90].

$$I_D(\lambda) = I_U + A_0 \left(\frac{4 \ln(2)}{\pi (\Delta\lambda_D)^2} \right)^{1/2} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(\lambda - \lambda_c)^2}{(\Delta\lambda_D)^2} \right] \quad (3-3)$$

$I_D(\lambda)$	[-]	Doppler-Intensitätsverlauf
λ	[nm]	Wellenlänge
λ_c	[nm]	Zentrale Wellenlänge
$\Delta\lambda_D$	[nm]	Volle Doppler-Halbwertsbreite
A_0	[nm]	Wellenlängenintegrierte Intensität der Emissionslinie
I_U	[Zählrate]	Intensität des Untergrunds

Für den Fall der thermischen Doppler-Verbreiterung gilt für die volle Halbwertsbreite [91]

$$\Delta\lambda_D = \left(\frac{8k_B T \ln(2)}{Mc^2} \right)^{1/2} \cdot \lambda_c \quad (3-4)$$

k_B	[J/K]	Boltzmann-Konstante
M	[kg]	Masse der emittierenden Spezies
c	[m/s]	Lichtgeschwindigkeit
T	[K]	Temperatur

Aus Gleichung 3-4 geht hervor, dass die Dopplerbreite linear mit der Wellenlänge ansteigt, mit steigender Temperatur proportional zu \sqrt{T} zunimmt sowie mit zunehmender Masse mit $\frac{1}{\sqrt{M}}$ abnimmt [92]. Im sichtbaren Bereich übersteigt die Doppler-Verbreiterung den Verbreiterungsmechanismus der natürlichen Linienbreite um etwa zwei Größenordnungen. Für die in dieser Arbeit detektierten Emissionslinien, beispielsweise für Li^I (610,4 nm), beträgt die Dopplerbreite bei einer typischen Plasmatemperatur von 10000 K bzw. 15000 K nach Gl. 3-4 0,017 nm bzw. 0,02 nm.

Stark-Verbreiterung:

Der im Rahmen der LIBS-Untersuchungen vorherrschende Verbreiterungsmechanismus ist die sogenannte Stark-Verbreiterung, welche analog zur natürlichen Linienbreite in einem Lorentz-Linienprofil resultiert und in erster Linie von der Elektronendichte im Plasma abhängt. Grundsätzlich kommt der Stark-Effekt zustande, wenn die emittierenden Spezies aufgrund des ständig wechselnden elektrischen Feldes, hervorgerufen durch das Interagieren von Ionen und freien Elektronen im Plasma, eine Aufspaltung von (entarteten) atomaren Energieniveaus erfahren. Dadurch wird bei einem formal identischen Übergang ein Spektrum mit unterschiedlichen Wellenlängen ausgesendet, mit einem Intensitätsverlauf $I_L(\lambda)$ als Form einer Lorentz-Funktion [93].

$$I_L(\lambda) = I_U + \frac{2A_0}{\pi} \cdot \frac{\Delta\lambda_L}{\left(4(\lambda - \lambda_c)^2 + \left(\frac{1}{2}\Delta\lambda_L\right)^2\right)} \quad (3-5)$$

$I_L(\lambda)$	[-]	Lorentz-Intensitätsverlauf
$\Delta\lambda_L$	[nm]	Volle Lorentz-Halbwertsbreite
λ_c	[nm]	Zentrale Wellenlänge
A_0	[W/m]	Wellenlängenintegrierte Intensität der Emissionslinie
I_U	[Zählrate]	Intensität des Untergrunds

Im frühen Stadium der Plasmabildung erreicht die Elektronendichte n_e typische Werte im Bereich von 10^{15} cm^{-3} - 10^{18} cm^{-3} [79]. Im Vergleich zur Doppler-Verbreiterung beträgt die Stark-Verbreiterung für eine gemessene Li¹-Linie (610,4 nm) bei einer Plasmatemperatur von 10000 K sowie einer Elektronendichte von 10^{17} cm^{-3} 0,428 nm [91]. Dieser Verbreiterungsmechanismus ist dominierend und kann daher anhand des Linienprofils sichtbarer Spektrallinien zur Berechnung der Elektronendichte verwendet werden. Ferner wird zwischen dem linearen und quadratischen Stark-Effekt unterschieden. Während der lineare Stark-Effekt die Spektrallinie verbreitert und nur für Wasserstoff bzw. wasserstoffähnliche Atome oder Ionen seine Gültigkeit zeigt, wird beim quadratischen Stark-Effekt das Emissionsmaximum der Linie für alle anderen Spezies verschoben bzw. eine Verschiebung und Aufspaltung der Energieniveaus beobachtet [79].

Konzentrationsverbreiterung (Selbstabsorption):

Die Entstehung selbstabsorbierter Emissionslinien ist ein Phänomen, welches überwiegend bei Resonanzübergängen, hohen Elementkonzentrationen und hohen Emissivitäten eines zu untersuchenden Elementes auftritt [91]. Infolge der inhomogenen Temperatur- und Teilchendichteverteilungen im Plasmavolumen werden die von Atomen bzw. Ionen emittierten Photonen im Plasmakern von Atomen bzw. Ionen des gleichartigen Elements im Randbereich des Plasmas absorbiert. Der Vorgang wird als „Selbstabsorption“ bezeichnet und ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Werden im Plasmakern Atome bzw. Ionen über Resonanzübergänge vom angeregten Zustand \tilde{E}_1 in den Grundzustand \tilde{E}_0 zurückversetzt,

emittieren sie Photonen, dessen einzelne Energie ($\tilde{E}_1 - \tilde{E}_0$) dem Zustand des stimulierten Absorptionsübergangs der Atome im Grundzustand \tilde{E}_0 entspricht. Aufgrund der geringeren Plasmatemperatur an der Plasmaperipherie [94, 95] liegen die Atome mehrheitlich im Grundzustand \tilde{E}_0 vor, sodass sie die emittierten Photonen aus dem Plasmakern beim Durchlaufen absorbieren und somit das Energieniveau \tilde{E}_1 des abstrahlenden Atoms einnehmen [96]. Im detektierten Spektrum wird der Effekt der Selbstabsorption als Form einer abgeflachten bzw. verbreiterten Linie beobachtet. Wird der Effekt der Selbstabsorption verstärkt, so ergibt sich ein Intensitätsminimum im Zentrum der Emissionslinie. Man spricht von Selbstumkehr, einem Extremfall der Selbstabsorption [97]. Für das Element Lithium wurde in der Literatur ab einer Konzentration von mehr als 0,3 Gew.% (5000 ppm) eine signifikante Selbstabsorption bei einer Wellenlänge von 610,4 nm beobachtet [98].

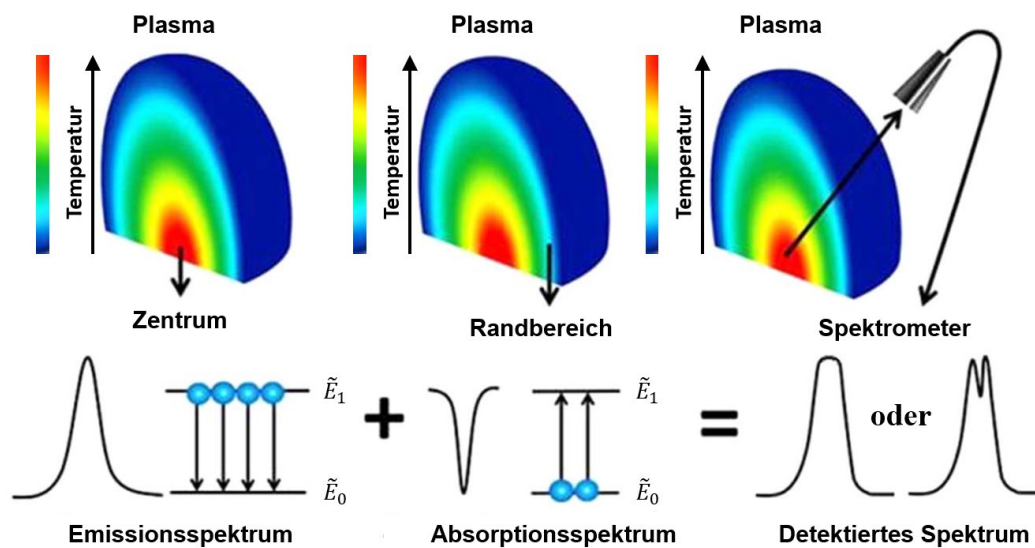


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Selbstabsorption im Plasma [94, 96].

Die Wechselwirkung zwischen Laser und Materie sowie die Inhomogenität des Plasmas machen die Selbstabsorption zu einem komplexen Vorgang. Bisher wurde die durch diesen Effekt verursachte Reduktion der Spektralintensität in der optischen Emissionsspektroskopie experimentell beobachtet und von zahlreichen Arbeiten untersucht. Ziel hierbei ist es, den grundlegenden physikalischen Mechanismus besser interpretieren zu können und die Leistung der LIBS-Analytik für quantitative Analysen zu verbessern [96].

3.1.1.5 Lokales thermodynamisches Gleichgewicht

Erfolgt eine Energieabgabe des Plasmas an die Umgebung, so gilt die Annahme eines vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts als nicht gerechtfertigt. Es treten Temperaturgradienten auf, welche das Plasma in einen inhomogenen Zustand versetzen. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass über kleine Volumina hinweg lokal thermodynamische Gleichgewichte existieren. Man spricht von einem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (engl.: *Local Thermodynamic Equilibrium*, LTE), wenn sich jeder ablaufende Prozess mit seinem Umkehrprozess im Gleichgewicht befindet. Jedoch muss die Bedingung, dass der

Energietransfer über Elektronenstöße stattfindet und gegenüber strahlenden Übergängen (Strahlungsprozesse) dominiert, erfüllt sein [99]. Zudem muss eine ausreichend hohe Elektronendichte n_e vorliegen, um die Untersuchung gewählter Emissionslinien unter Annahme eines LTE durchführen zu können. Häufig wird dazu das empirisch abgeschätzte McWhirter Kriterium herangezogen [65, 93, 100]

$$n_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} \cdot T^{1/2} (\Delta\tilde{E})^3 \text{cm}^{-3} \quad (3-6)$$

wobei $n_e[\text{cm}^{-3}]$ die Elektronendichte, $T[\text{K}]$ die Temperatur und $\Delta\tilde{E}[\text{eV}]$ die größte Energiedifferenz, d.h. den größten Abstand zwischen dem unteren und oberen Energieniveau der Emissionslinie des betrachteten Systems angibt. Trifft dies zu, lässt sich mit Annahme des LTE die Verteilung unterschiedlicher Spezies einschließlich ihrer Energieniveaus anhand von beispielsweise thermodynamischen Zustandssummen beschreiben. Des Weiteren können unterschiedliche Methoden herangezogen werden, um eine Aussage über die Plasmatemperatur zu erhalten. Hier kann beispielsweise die Zwei-Linien-Methode oder die Saha-Boltzmann-Methode zum Einsatz kommen [65, 101-104].

3.1.2 Qualitative und quantitative Bewertung von Spektren der laserinduzierten Plasmaspektroskopie

Im Rahmen der qualitativen Auswertung eines mit LIBS aufgezeichneten Emissionsspektrums erfolgt eine elementspezifische Zuordnung der gemessenen Spektrallinien. Im aufgezeichneten Spektrum wird die registrierte Zählrate als Funktion der Wellenlänge dargestellt, sodass über einen Abgleich mit Datenbanken ausgewählte, spezifische Emissionswellenlängen einschließlich ihrer relativen Intensität eine Zuordnung der jeweiligen Elemente erfahren. Eine der bekanntesten Datenbanken für die Verwendung spektroskopischer Analysen ist die NIST-Datenbank (engl.: *National Institute of Standards and Technology*, NIST) [105], welche eine breite Sammlung experimentell ermittelter Daten zur Identifizierung von Materialien bereitstellt. Die im Spektrum aufgezeichneten Emissionslinien werden meist durch römische Ziffern gekennzeichnet, welche den Ionisationsgrad der emittierenden Spezies repräsentieren. Es wird unterschieden zwischen der römischen Ziffer „I“, welche den Übergang eines angeregten Atoms kennzeichnet, sowie den Ziffern „II“, „III“, (Ziffer + 1), bei denen ein einfach, zweifach, n-fach ionisierter Zustand der Atome vorliegt. Generell weisen LIBS-Plasmen Elektronendichten von 10^{17} Elektronen / cm^3 und Elektronentemperaturen im Bereich von 10000 K auf, sodass meist nur Anregungsstufen „I“ (angeregter Zustand) vorliegen [91]. Für das in dieser Arbeit untersuchte Element Lithium treten im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 800 nm vier repräsentative Peaks bei 413,3 nm, 460,3 nm, 610,4 nm und 670,8 nm auf. Ausgehend von der Probenzusammensetzung ist eine eindeutige Zuordnung einer elementspezifischen Emissionslinie nicht immer ohne Weiteres realisierbar. Überlagerungen von Spektrallinien können die Zuordnung von Elementen erschweren, insbesondere, wenn ein starkes Untergrundrauschen durch beispielsweise Kontinuumsemission vorliegt.

Zur Quantifizierung der Elementkonzentration in Probenmaterialien mittels LIBS ist neben der reproduzierbaren und stöchiometrischen Abtragscharakteristik des Lasers der Einsatz einer

Kalibriermethode erforderlich, bei der durch geeignete Annahmen konzentrationsabhängige Bestimmungen einzelner Elemente ermöglicht werden. Seitens des Lasers stellt das Intensitätsprofil ein wichtiges Kriterium dar, da hier die bestrahlte Probenoberfläche einen wesentlichen Beitrag zur Abtragsmenge leistet. Treten beispielsweise Material- oder Laser-Inhomogenitäten auf, so kann die Plasmaintensität zwischen den Messungen voneinander abweichen. In Folge dessen wird ein leicht unterschiedliches Spektrum aufgezeichnet, welches maßgeblich zur Messungsgenauigkeit führt und somit das Maß der Reproduzierbarkeit der quantitativen Analyse beeinflusst. Im Falle von Kompositmaterialien ist die Wechselwirkung zwischen Laser und Materie komplex, da hier aufgrund von unterschiedlichen Partikelgrößen und Porositäten in der Elektroden-schicht die Absorption, Reflexion sowie Wärmeleitfähigkeit sowohl die Elementgehaltsbestimmungen als auch die Plasmaeigenschaften beeinflussen. Das Phänomen lässt sich als „Matrix-Effekt“ beschreiben und führt im Bereich der Spektralanalytik zu probenspezifischen Messergebnissen. Dennoch existieren Methoden, welche die Verwendung einer quantitativen Analyse mit hoher Genauigkeit ermöglichen. Hierbei wird unterschieden zwischen kalibrierfreien Verfahren (*calibration-free* LIBS, CF-LIBS), eine vom Referenzmaterial unabhängige Methode, um Probenmaterialien quantifizieren zu können sowie der am häufigsten verwendete Ansatz, bei dem über interne Standards Kalibrierkurven erstellt werden. Beim ersteren wird über geeignete Modelle die Plasmatemperatur unter Voraussetzung eines thermodynamischen Gleichgewichts (LTE) ermittelt. Nach Radziemski et al. [106] liegt das LTE spätestens nach 1 μ s nach Auftreffen des Laserpulses vor, wonach Stoßprozesse gegenüber strahlenden Übergängen dominieren. Zudem müssen neben der Annahme des LTE weitere Kriterien erfüllt werden. Das Plasma sollte optisch dünn sein, um Effekte der Selbstabsorption zu vermeiden. Zudem sollte ein stöchiometrischer Materialabtrag vorliegen, um sicher zu stellen, dass die Zusammensetzung und Konzentration der Elemente im Plasmavolumen mit derjenigen im Probenmaterial übereinstimmen [107]. Anschließend kann mit Hilfe aus Datenbanken gewonnenen Übergangswahrscheinlichkeiten sowie dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis unter Einbeziehung der berechneten Plasmatemperatur das Mengenverhältnis zweier Elemente bestimmt werden. Zu beachten ist allerdings, dass die Genauigkeit der quantitativen LIBS-Analyse exponentiell von der berechneten Plasmatemperatur abhängt und somit in die Genauigkeit der Massenverhältnisse einfließt [108].

Für Quantifizierungsmethoden welche auf dem Prinzip des systematischen Abgleichs mit Emissionsspektren aus internen Standards basieren, bzw. Messergebnisse anderer Analysemethoden beinhalten, wird die Genauigkeit des Messergebnisses, also die Abweichung zum Standard (Referenz), anhand von Kalibrierkurven bestimmt. Für die in dieser Arbeit durchgeführte Quantifizierung von Probenmaterialien wurde eine Kalibrierung durchgeführt. Die Kalibrierkurve setzt sich dabei aus Informationsdaten zweier Analysemethoden zusammen, bei der die quantitativ gemessenen Werte der Analyse-methode 1 eine jeweilige Zuordnung der Emissionsspektren (Analyse-methode 2, LIBS) erfahren. Die Genauigkeit der Messergebnisse steigt mit zunehmender Anzahl an Referenzproben. Zudem sollte die Zusammensetzung der Referenzmaterialien im Bereich des später zu untersuchenden Messfensters variieren. Über einen Abgleich der Messungen mit der zuvor generierten Kalibrierkurve kann letztlich eine Vorhersage bzw. eine Einordnung der

quantitativen Werte erfolgen. Der Abgleich erfolgt anhand von Emissionslinien, bei denen zur Reduzierung der Datenmengen mathematische Methoden der multivariaten Datenanalyse herangezogen werden [109].

3.1.3 Multivariate Datenanalyse

Bei der Verwendung spektroskopischer Analysemethoden werden Datensätze generiert, welche eine hohe Menge an Informationsmaterial bereitstellen. Eine Sortierung solcher Daten erweist sich oftmals als sehr komplex, sodass an dieser Stelle geeignete Modelle der multivariaten Datenanalyse zu einer Reduktion der Datensätze eingesetzt werden. Über Regressionsmethoden wird versucht, einen funktionalen Zusammenhang zwischen leicht messbaren Eigenschaften sowie den schwer zu bestimmenden Zielgrößen zu realisieren [109]. Im Fall der LIBS-Messung an Batteriematerialien kann die Zielgröße beispielsweise die Lithium-Konzentration widerspiegeln. Über einen bestimmten Wellenlängenbereich wird die Probe analysiert, wobei das Resultat ein elementspezifisches Emissionsspektrum darstellt. Die Zielgröße kann nun anhand einer zuvor aufgestellten Kalibrierfunktion berechnet werden, welche den Zusammenhang zwischen den gemessenen LIBS-Spektren sowie der Lithium-Konzentration (Zielgröße) beinhaltet. Zwei der bekanntesten Verfahren der multivariaten Datenanalyse sind die „Regression der partiellen kleinsten Quadrate“ (engl.: *Partial Least Square Regression*, PLS) sowie die „Hauptkomponentenanalyse“ (engl.: *Principal Component Analysis*, PCA). Während die PLS ein gängiges Verfahren zur Erstellung von Kalibriermodellen darstellt, wird die PCA als ein Modell zur Klassifizierung von Datensätzen beschrieben [109].

3.1.3.1 Hauptkomponentenanalyse

Die Hauptkomponentenanalyse PCA, auch Faktorenanalyse genannt, ist ein Verfahren zur Reduktion, Strukturierung und Klassifizierung von Datensätzen, bei der aus den gemessenen Ausgangsdaten (Variablen) unter Verwendung mathematischer Methoden neue Datenwerte, sog. latente Variablen (Hauptkomponenten oder Faktoren), berechnet werden [109]. Die PCA ermöglicht die Analyse von explorativen Daten und findet insbesondere für die Erstellung eines Vorhersagemodells Ihren Einsatz. Mathematisch betrachtet stellt die PCA die Lösung eines Eigenwertproblems dar, also die Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren einer Matrix. Im Sprachgebrauch wird auch der Begriff Hauptachsentransformation verwendet [109]. Anhand einer Messdatenmatrix werden die Daten, Scorewerte, Loadings und Residuen zusammengefasst und in einer allgemeinen Form des Hauptkomponentenmodells dargestellt:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad (3-7)$$

\mathbf{X} bezeichnet dabei die mittenzentrierte Datenmatrix einschließlich der Messobjekte in der Zeile N sowie der Messeigenschaften in der Spalte M . \mathbf{T} wird als die sog. Scorematrix oder auch Gewichtsmatrix bezeichnet, bei der für jedes Messobjekt in der Zeile N und für jede berücksichtigte Hauptkomponente in der Spalte A ein Koordinatenwert zugeordnet wird. \mathbf{P} wird als Faktoren- oder Hauptkomponentenmatrix bezeichnet, wobei die Elemente in den Spalten M der \mathbf{P} -Matrix die Loadings (Faktorenladungen) der Hauptkomponenten widerspiegeln. \mathbf{E} steht für die Residuenmatrix und beschreibt die Restvarianz der Berechnung [109]. Eine

Übersicht der einzeln aufgeführten Matrizen sowie Ihrer zugehörigen Elemente sind der Abbildung 3.5 zu entnehmen.

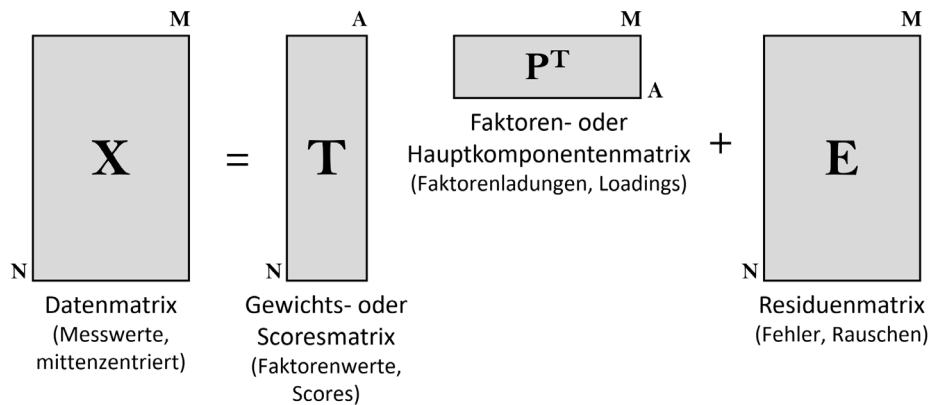


Abbildung 3.5: Matrizen der Hauptkomponentenanalyse (PCA) [109].

Die Grundidee der PCA basiert auf der Reproduktion der Ausgangsdaten (Originaldaten) in einem neuen Datenraum. Dazu werden Eigenvektoren M aufgestellt, welche den Eigenwerten der Datenmatrix X entsprechen. Sie bilden die Hauptkomponentenmatrix P , welche wiederum die Werte der Ausgangsobjekte A der Matrix T beinhalten. Für den Fall, dass alle Eigenvektoren aus der Matrix X in die Matrix P einfließen, erfolgt eine vollständige Transformation der Ursprungsdaten im Hauptkomponentenraum. Die Residuenmatrix entfällt und damit auch die Restvarianz ($E = \mathbf{0}$). Üblicherweise wird jedoch eine begrenzte Menge A der Eigenvektoren in der Matrix P verwendet ($A < M$), da die PCA das Ziel verfolgt, neben dem Herausheben von Informationen eine Datenreduktion vorzunehmen bzw. die Datenmenge auf weniger relevante Dimensionen zu begrenzen. Die Matrix P erhält damit die Dimension $M \cdot A$, da die Eigenvektoren M die gleiche Anzahl an Werten besitzen wie die Ausgangsmatrix an Variablen A verfügt. Eine Beschreibung jedes Objektes der Ausgangswerte im neuen Datenraum ist allerdings erst dann möglich, wenn die Matrix T die Dimension $N \cdot A$ aufweist, da Sie die in das Hauptachsensystem transformierten Werte der Originalmatrix besitzt.

Zur Berechnung der Hauptkomponenten stehen mehrere mathematische Methoden zur Verfügung. Bei quadratischen Ausgangsmatrizen können die Hauptkomponenten vollständig mithilfe ihrer Eigenwerte und Eigenvektoren beschrieben werden. Die Eigenwertberechnung erfolgt über einen Algorithmus. Da im Allgemeinen die Ausgangsmatrix X oftmals keiner quadratischen Matrix entspricht, erfolgt die Eigenwertberechnung größtenteils mit der Singulärwertzerlegung (engl.: *singular value decomposition*), bei der zur Findung der Singulärwerte die Ausgangsmatrix X in drei unitäre Matrizen zerlegt wird [109].

Im Bereich der Batterietechnologie, beispielsweise in der qualitätskontrollierten Entwicklung lithium-basierter Zellsysteme, kann die LIBS-Methode unter Anwendung der Hauptkomponentenanalyse einen entscheidenden Beitrag leisten, wenn die Identifizierung eines Materialtyps inklusive seiner stöchiometrischen Zusammensetzung erfolgen soll. In Arbeiten am KIT wurden materialabhängige Kalibrierkurven erstellt, welche eine derartige Materialerkennung mit nur einem Laserpuls erlauben. In der Arbeit von Anhalt [110] wurde eine Hauptkomponentenanalyse mit allen für die Kalibrierung gemessenen LIBS-Spektren durchgeführt. NMC-Dickschichtkathoden mit unterschiedlichen Nickel-, Mangan- und

Kobaltanteilen wurden zu Halbzellen verbaut und im Rahmen einer elektrochemischen Titration im Spannungsbereich zwischen 3,0 V bis 5,0 V zyklisiert. Damit wurde eine Variation des Lithium-Anteils erreicht. Das Resultat der Messung wies darauf hin, dass bereits eine Differenzierung der verschiedenen Materialtypen ohne vorhergehende Datenfilterung in einem 3D-Plot der ersten drei Hauptkomponenten möglich war. Die analysierten Kathodenmaterialien $\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ und $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$ zeigten sich näherungsweise als Ebenen in dem von den Hauptkomponenten aufgespannten Raum, sodass die Klassifizierung des Materialtyps bereits deutlich zu erkennen war. Mit einer anschließenden Einbeziehung des Datenfilters wurde die Unterscheidung der verschiedenen Zusammensetzungen im zweidimensionalen Raum der PC1 und PC2 wesentlich deutlicher erreicht. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.6 dargestellt und zeigt die Abgrenzung der drei Materialtypen voneinander. Während die PC1-Achse von den unterschiedlichen Spannungen definiert wird (3,0 V bis 4,6 V für $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ und $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$ und 3,0 V bis 5,0 V für $\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$) ist die Trennung der Materialtypen in der PC2-Achse zu beobachten [110].

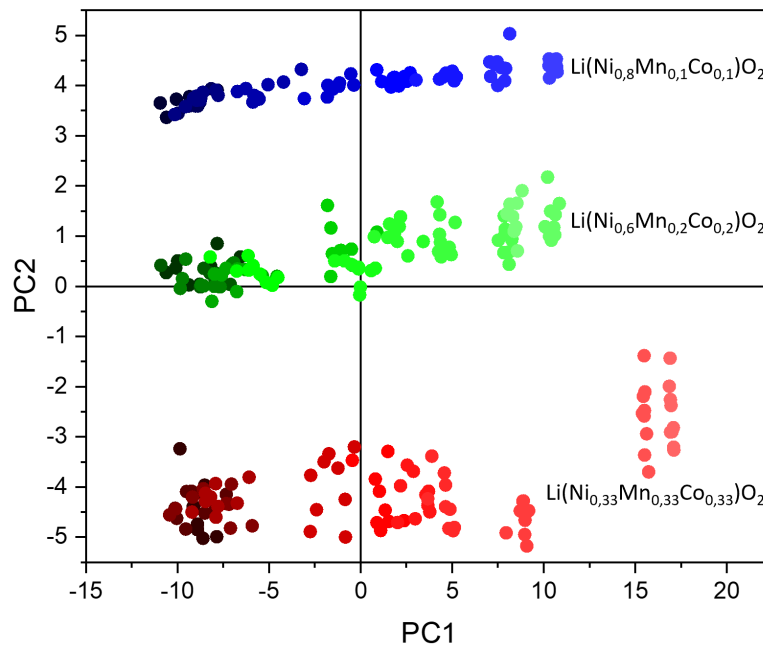


Abbildung 3.6: Score-plot aller Kalibrierungsspektren für PC2 über PC1. Rot: $\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$, grün: $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, blau: $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$. Farbverlauf von dunkel (3,0 V) bis hell (4,6 V, bzw. 5,0 V bei NMC111) entsprechend der Spannungsstufen [110].

3.1.3.2 Regression der partiellen kleinsten Quadrate

Die Regression der partiellen kleinsten Quadrate (PLS) ist eine Anwendungsform der multivariaten Datenanalyse, die insbesondere in der Spektroskopie zur Erstellung von Kalibrierkurven ihren Einsatz findet. Die Vorgehensweise ist im Vergleich zur Hauptkomponentenanalyse (PCA) ähnlich, allerdings wird neben der Datenmatrix X ein zusätzlicher, für die Kalibrierung benötigter Y -Datenraum verwendet. Der einfachste Fall der PLS wird durch den Zusammenhang zwischen einer einzigen Zielgröße y (z.B.

Elementkonzentration) sowie der Anzahl an Messgrößen der Datenmatrix X (z.B. gemessene Spektren) beschrieben. Nach Kessler [109] wird der Fall als PLS1 bezeichnet, wobei der Y-Raum den Vektor y in der Dimension N widerspiegelt und mit der Anzahl an Objekten der Datenmatrix X übereinstimmt. Es findet ein Informationsaustausch statt, bei der sowohl die X-Daten, als auch die Y-Daten eine voneinander abhängige PCA durchlaufen. Neben den aus der PCA bekannten „Loadings“ P und den „Scores“ T wird bei der PLS eine sog. Matrix W berechnet, welche in Verbindung zu den y -Daten steht. Die W -Matrix abhängigen Werte w werden als „gewichtete Loadings“ bezeichnet. Für die PLS1 erfolgt die Berechnung der Kalibrierung innerhalb von sechs Schritten, jedoch empfiehlt es sich, simultan zur PCA eine Mittenzentrierung der Matrizen vorzunehmen.

Zu Beginn der PLS erfolgt eine Index-Initialisierung beider Datensets, bei der ein Laufindex a eingeführt wird und folgende Annahme gilt: $X_a = y_a$ sowie $Y_a = Y$. In einem ersten Schritt wird das „erste“ lokale Modell der PLS formuliert zu

$$X_a = y_a w_a^T + E \quad (3-8)$$

wobei hier zunächst die aus X und y gewichteten Loadings w unter Annäherung der Least-Square-Methode (Methode der kleinsten Quadrate, LS) bestimmt werden zu

$$\text{(Schritt 1)} \quad w_a = \frac{X_a^T y_a}{\sqrt{(X_a^T y_a)(X_a^T y_a)^T}} \quad (3-9)$$

Hierbei ist w_a auf den Betrag „1“ normiert und bildet das erste berechnete PLS-Modell. Um nun die Scores t aus dem lokalen Modell ($X_a = y_a w_a^T + E$) entsprechend herauszufinden, werden die X -Daten unter Verwendung der LS-Methode auf die w -Loadings abgebildet:

$$\text{(Schritt 2)} \quad t_a = X_a w_a \quad (3-10)$$

Damit kann im Weiteren eine Berechnung der p -Loadings („spektrale Loadings“) des X -Raumes nach dem Modell $X_a = t_a p_a^T + E$ erfolgen, sowie eine Berechnung der q -Loadings („chemische Loadings“) des y -Raumes nach dem Modell $y_a = t_a q_a + f$.

$$\text{(Schritt 3)} \quad p_a = X_a^T t_a / t_a^T t_a \quad (3-11)$$

$$\text{(Schritt 4)} \quad q_a = t_a^T y_a / t_a^T t_a \quad (3-12)$$

Nachdem die erste PLS-Komponente vollständig berechnet wurde, muss die Information zur Berechnung der nächsten Komponente aus der Datenmenge entfernt werden. Realisiert wird dies durch folgenden Ansatz:

$$\text{(Schritt 5)} \quad X_{a+1} = X_a - t_a p_a^T \quad \text{und} \quad y_{a+1} = y_a - q_a t_a \quad (3-13)$$

In einem letzten Schritt wird der Index um einen Wert erhöht, um eine weitere PLS-Komponente zu berechnen:

$$\text{(Schritt 6)} \quad \mathbf{a} = \mathbf{a} + \mathbf{1} \quad (3-14)$$

Die Schritte (1) - (6) werden beliebig oft wiederholt, bis die gewünschte Anzahl der PLS-Komponenten $\mathbf{a} = A_{max}$ erreicht wurde [109] bzw. die Anzahl A der berechneten PLS-Komponenten der Spaltenanzahl der Matrizen \mathbf{W} , \mathbf{T} und \mathbf{P} entspricht. Abschließend werden die Restvarianzen in die Unsicherheitsmatrix der \mathbf{X} -Werte (\mathbf{E}) sowie der Unsicherheiten im \mathbf{Y} -Raum \mathbf{f} eingetragen [109].

$$\mathbf{E} = \mathbf{X}_{A_{max+1}} \quad (3-15)$$

$$\mathbf{f} = \mathbf{y}_{A_{max+1}} \quad (3-16)$$

Um nun eine Vorhersage der \mathbf{Y} -Werte zu erhalten, wird ein Regressionsansatz verwendet, der die Messwerte anhand von berechneten Loadings bewertet:

$$\mathbf{y} = \mathbf{b}_0 + \mathbf{X}\mathbf{b} \quad (3-17)$$

Nach dem Einsetzen entsprechender Scores und Loadings für \mathbf{y} und \mathbf{X} ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\mathbf{b} = \mathbf{W}(\mathbf{P}^T\mathbf{W})^{-1}\mathbf{q} \quad \text{und} \quad \mathbf{b}_0 = \bar{y} - \bar{x}^T\mathbf{b}, \quad (3-18)$$

wobei \bar{y} und \bar{x} die Mittelwerte der jeweiligen Daten beschreiben. Schließlich ist es möglich, mit der in 3-19 angegebenen Gleichung Zielwerte unbekannter Objekte (\mathbf{y}_i) zu bestimmen:

$$\mathbf{y}_i = \mathbf{b}_0 + \mathbf{x}_i^T\mathbf{b}, \quad (3-19)$$

wobei \mathbf{x}_i^T den Mess-Datensatz (z.B. ein Spektrum) eines unbekanntes Objektes darstellt und \mathbf{b}_0 sowie \mathbf{b} durch die Kalibrierung bestimmt werden und somit bei der Vorhersage unbekannter Zielgrößen bekannt sind.

Für eine aussagekräftige Kalibrierung ist die Anzahl der PLS-Faktoren, welche zur Vorhersage eingesetzt werden, entscheidend. Je größer die Anzahl an Faktoren, desto geringer wird der Unsicherheit in \mathbf{E} und desto genauer werden die Kalibrierobjekte durch das Modell beschrieben. Allerdings ist zu beachten, dass die Anzahl der Komponenten nicht zu hoch ausfällt, da ansonsten die Gefahr des „overfittings“ besteht. Die Beschreibung der Kalibrierdaten erfolgt dabei sehr genau, was bedeutet, dass auch kleinste Schwankungen wie Rauschen durch das Modell interpretiert werden und diese das Ergebnis von Messungen an unbekanntes Proben deutlich verschlechtern können [111]. Eine sicherere Variante um die Qualität eines Modells zu bewerten, ist die interne Validierung (Kreuzvalidierung), bei der die

Auswahl der Daten anhand von Messungen der Kalibrierunsicherheiten erfolgt. Auch ein zweiter Datensatz inklusive y -Werten kann verwendet werden, sodass dann die externe Validierung greift. Bei der Kreuzvalidierung wird jeweils ein Kalibrierobjekt aus dem Datensatz entfernt, eine Kalibrierung durchgeführt und damit das entfernte Objekt analysiert. Dieser Vorgang wird mit allen Datenpunkten durchgeführt und die Differenzen aller analysierten Daten zu den tatsächlichen Werten geben Aufschluss über die Qualität der Kalibrierung. Diese Methode ist rechenaufwändig, da entsprechend der Anzahl der Kalibrierobjekte N Kalibrierungen durchgeführt werden müssen, bietet aber verlässliche Ergebnisse zur Qualität der Kalibrierung ohne dass die Zahl der Kalibrierobjekte zugunsten einer externen Validierung gesenkt werden muss [110, 111]. Geläufige Kalibrierunsicherheiten, anhand derer die Genauigkeit der Kalibrierung mit entsprechender Anzahl an Faktoren in Zahlen gefasst werden, werden in Kapitel 5.5 vorgestellt.

3.1.4 LIBS an Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien

Die Anwendung der LIBS-Analytik im Bereich lithiumionenbasierter Batteriesysteme ist ein neuer Ansatz, bei dem über lokal ermittelte, elementspezifische Informationsdaten eine Durchführung qualitativer und quantitativer Analysen an Batteriekomponenten bzw. Batteriematerialien ermöglicht wird. Wenige Forschungsgruppen befassen sich bislang mit diesem Thema, wobei der Fokus dieser Arbeiten die Untersuchung von Elektroden-, Elektrolyt- sowie Grenzschichtanalysen beschreibt. Die an Batteriematerialien durchgeführten LIBS-Arbeiten sollen im Folgenden erläutert werden, um den aktuellen Stand der Technik zu beschreiben.

Die Forschungsgruppe aus Berkeley (*V. Zorba et. al, Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL, USA*) setzt eine LIBS-Analytik ein, bei der die Plasmazündung über einen Ultrakurzpulslaser erfolgt (fs-LIBS). Mit einer Wellenlänge von 343 nm, einer Pulsdauer von 500 fs sowie einer Repetitionsrate von 1 Hz werden Messungen durchgeführt, welche eine hohe räumliche Auflösung ermöglichen. So werden in den von LBNL publizierten Studien Tiefenauflösungen im Bereich von 7 nm bis 700 nm realisiert [50, 52]. Untersuchungen am Feststoffelektrolyten ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) haben ergeben, dass mit Hilfe einer dreidimensionalen Multi-Element-Kartierung die Einflüsse von Sinterprozessen an uniaxial hergestellten Proben („Pellets“) bildhaft rekonstruiert werden können. Mit Hilfe ausgewählter Spektren war es möglich, die Elementverteilung lokal zu detektieren sowie Konzentrationsänderungen qualitativ zu erfassen [50]. Weitere Studien belegen, dass der Einsatz der fs-LIBS Analytik eine Untersuchung an der sog. SEI-Schicht (engl.: *Solid Electrolyte Interface*, SEI) ermöglicht [52]. Es wurde demonstriert, dass anhand der spektral gemessenen Emissionslinien unterschiedlicher Elemente und Moleküle eine Schwankung in der Zusammensetzung zu beobachten war. In dieser Studie betrug die Tiefenauflösung 7 nm, sodass die Untersuchung an der SEI-Schicht mit einer Dicke von 50 nm mit insgesamt 7 Laserpulsen erfolgte. Andere Studien des LBNL zeigen Untersuchungen der Binderverteilung in Elektrodenmaterialien, bei denen ebenso die fs-LIBS Analytik zum Einsatz kam [51]. Hierbei wurde speziell auf die Fluor-Verteilung eingegangen, welche in direktem Maß mit der Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Verteilung in Elektroden zusammenhängt. Graphit-Anoden wurden verwendet, um die Binderverteilung an der Oberfläche und bis zu einer Tiefe von 20 μm zu untersuchen. Die

daraus erstellten 2D-Plots repräsentieren eine Abtragsfläche von $1,6 \times 1,6 \text{ mm}^2$. Die Abtragsrate in dieser Studie lag bei $4 \text{ }\mu\text{m}$ pro Puls.

Neueste Arbeiten befassen sich mit der Lithium-Verteilung in Elektrodenmaterialien [53, 54]. Dazu gehören Studien einer Forschungsgruppe aus Japan (Tohoku Universität). LIBS wurde zur semi-quantitativen Elementverteilung in Graphit-Elektroden eingesetzt, bei der Schichtdicken von $150 \text{ }\mu\text{m}$ und $300 \text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt [53]. Die Anode wurde zunächst in einer Vollzelle gegen LiCoO_2 zyklisiert, disassembliert und anschließend *post mortem* untersucht. Um den Einfluss des Elektrolyten während der Messung auszuschließen, wurden die Elektroden nach elektrochemischer Charakterisierung in einer Lösung, bestehend aus EC : DMC (Ethylencarbonat : Dimethylcarbonat) im Verhältnis 1:1, gewaschen. Die LIBS-Messung erfolgte in einer Argon-Atmosphäre und unter Verwendung eines Nd:YAG Lasers mit einer Pulsdauer im Nanosekundenbereich (16 ns bis 18 ns). Unter Verwendung einer LIBS-Laserwellenlänge von 532 nm und einem Puls-zu-Puls Abstand von $500 \text{ }\mu\text{m}$ wurde die Elektrode flächig untersucht, wobei eine Pulsenergie von 20 mJ / Puls zum Einsatz kam. Insgesamt wurden neun Lagen untersucht, sodass sich bei einer Abtragsrate pro Puls mit ca. $17 \text{ }\mu\text{m}$ eine Tiefe von $150 \text{ }\mu\text{m}$ ergibt. Für die Auswertung wurde der Li^I -Peak bei der Wellenlänge von $610,4 \text{ nm}$ herangezogen und als Funktion der Intensität lokal erfasst. Es konnte gezeigt werden, dass die Lithium-Verteilung innerhalb der Elektrode nach dem Zyklisierprozess (Laden / Entladen) variiert. Andere Arbeiten der Tohoku Universität zeigen die Anwendung der LIBS-Analytik am Kathodenmaterial LiCoO_2 [54]. Hierbei wurde das Material zu einer Halbzelle verbaut und in einem Spannungsfenster von $3,0 \text{ V}$ bis $4,2 \text{ V}$ zyklisiert. Anschließend wurden die Elektroden gewaschen bevor die *post mortem* Charakterisierung erfolgte. Über Referenzproben bekannter Li/Co Zusammensetzung wurden die Elektroden nach Zellzyklisierung beschrieben. Die Messung erfolgte nach Abschluss des Ladevorgangs (SoC = 50%). Als Funktion der Intensität zweier Emissionslinien (Li^I -Peak bei $610,4 \text{ nm}$ und Li^I -Peak $670,8 \text{ nm}$) wurde eine Elektrodentiefe von $50 \text{ }\mu\text{m} \pm 10 \text{ }\mu\text{m}$ untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Lithium-Konzentration im Randbereich der Elektrode zunimmt, während die Elektrodenmitte eine geringere Konzentration aufwies. Weitere Studien der Tohoku Universität zeigen die LIBS-Charakterisierungen von Kathodenmaterialien ($\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$) mit unterschiedlichen Ladezuständen (SoC) [55]. Die Spektren zeigen deutlich, dass die Intensitäten der Li^I -Peaks bei $610,4 \text{ nm}$ und $670,8 \text{ nm}$ mit ansteigender Li-Konzentration zunehmen. Neueste Arbeiten aus Korea nutzen die LIBS-Analytik, um das Kapazitätsverhalten in Dickschichtelektroden mit hoher Beladung (28 mg/cm^2) zu untersuchen. In der Studie von Park et al. [112] wurde u.a. mit dem Einsatz von LIBS ein Modell zum Degradationsverhalten von NMC-Dickschichtelektroden entworfen. Mit LIBS wurden Tiefenprofil-Analysen erstellt, um die Lithium-Konzentrationsverteilung lokal und qualitativ zu bewerten.

3.2 Materialbearbeitung mit Ultrakurzpulslasern

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Laserablationen an Elektrodenmaterialien werden die physikalischen Grundlagen erörtert, welche den Zusammenhang der Laser-Material-Interaktion für ultrakurzgepulste Lasersysteme beschreiben. Abschließend sollen fertigungsnahe Prozesse vorgestellt werden, die den Einsatz lasergestützter Verfahren in der

Batteriefertigung beinhalten bzw. die Anwendung neu entwickelter technologischer Ansätze ermöglichen.

3.2.1 Zwei-Temperatur-Modell

Bei der Verwendung von ultrakurzen Laserpulsen erfolgt die Beschreibung der Energieeinkopplung in stark absorbierenden Materialien anhand des sogenannten Zwei-Temperatur-Modells [113]. Dabei werden die Temperaturen des Elektronen- und Gittersystems getrennt voneinander und durch einen Satz gekoppelter partieller Differentialgleichungen beschrieben [114, 115]:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - g(T_e - T_g) + S_e \quad (3-20)$$

$$C_g(T_g) \frac{\partial T_g}{\partial t} = g(T_e - T_g) \quad (3-21)$$

C_e [J/m³K] und C_g [J/m³K] sind die auf die pro Volumeneinheit bezogenen Wärmekapazitäten des Elektronen- bzw. Gitter- oder auch Phononensystems. T_e [K] und T_g [K] bezeichnen die Elektronen- und Gittertemperatur, wobei der Term $C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t}$ bzw. $C_g(T_g) \frac{\partial T_g}{\partial t}$ die innere Energie des jeweiligen Systems beschreibt. $\frac{\partial}{\partial z} \left(K_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right)$ bezeichnet die Wärmeleitung im Elektronensystem. K_e [W/m³K] entspricht dabei der auf die pro Volumeneinheit bezogenen Wärmeleitfähigkeit. Für das Gittersystem wird der synonyme Ausdruck $\left(\frac{\partial}{\partial z} \left(k_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \right)$ oftmals vernachlässigt. Grund dafür ist die im Vergleich zum Elektronensystem deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit des Gitters [116]. Der Energietransfer zwischen Elektronen- und Gittersystem wird über eine materialspezifische Elektron-Phonon Kopplungskonstante g [J/m³Ks] bestimmt und durch den Ausdruck $g(T_e - T_g)$ beschrieben. S_e [W/m³] wird als Quellterm bezeichnet und beschreibt die Energieeinkopplung durch den Laserpuls, mit der Laserintensität $I_0(t)$ [W/m²], dem Absorptionsgrad A , der senkrecht zur Materialoberfläche laufenden Richtungscoordinate z sowie dem Absorptionskoeffizienten α [1/m].

$$S_e = I_0(t) \cdot A \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha z} \quad (3-22)$$

Zur Beschreibung der thermischen Kopplung zwischen Elektronen- und Gittersystem kann unter Vernachlässigung der Wärmeleitung des Gittersystems und des Quellterms S_e folgender Ausdruck abgeleitet werden

$$-C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = C_g(T_g) \frac{\partial T_g}{\partial t} = g(T_e - T_g) \quad (3-23)$$

$$-\frac{C_e(T_e)}{g} \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{C_g(T_g)}{g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = T_e - T_g \quad (3-24)$$

Aus Gleichung 3-24 lassen sich zwei signifikante Zeitgrößen ableiten, welche die Elektronen-Abkühlzeit τ_e bzw. Gitter-Aufheizzeit τ_g beschreiben

$$\tau_e = \frac{C_e(T_e)}{g} \quad (3-25)$$

$$\tau_g = \frac{C_g(T_g)}{g} \quad (3-26)$$

Für die Werkstoffe Kupfer und Aluminium, welche in der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien insbesondere im Bereich des Stromableiters ihren Einsatz finden, wurden zunächst die Gitter-Aufheizzeiten $\tau_{g,Cu}$ und $\tau_{g,Al}$ bei Raumtemperatur ermittelt. Die zur Berechnung notwendigen Kenngrößen wurden aus der Literatur herangezogen. Für die pro Volumeneinheit bezogene Wärmekapazität des Gittersystems von Kupfer und Aluminium wurde ein Wert von $C_{g,Cu} = 3,5 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$ [117] und $C_{g,Al} = 2,43 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$ [118] verwendet. Des Weiteren wurde für Kupfer eine Elektronen-Phononen-Kopplungskonstante von $g_{Cu} = 10 \cdot 10^{16} \text{ J/m}^3\text{Ks}$ [117] eingesetzt. Für den Werkstoff Aluminium werden in der Literatur Elektronen-Phononen-Kopplungskonstanten von $g_{Alu} = 24,5 \cdot 10^{16} \text{ J/m}^3\text{Ks}$ [117], $g_{Alu} = 31,0 \cdot 10^{16} \text{ J/m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{s}$ [119] und $g_{Alu} = 56,9 \cdot 10^{16} \text{ J/m}^3\text{Ks}$ [120] angegeben, wobei die Berechnung mit dem Wert nach Christensen et al. [117] mit $g_{Alu} = 24,5 \cdot 10^{16} \text{ J/m}^3\text{Ks}$ erfolgte. Unter Berücksichtigung der in Gleichung 3-28 dargestellten Beziehung wurden für die Werkstoffe Kupfer und Aluminium Gitter-Aufheizzeiten von $\tau_{g,Cu} = 35 \text{ ps}$ und $\tau_{g,Alu} = 9,9 \text{ ps}$ ermittelt. Zur Berechnung der Elektronen-Abkühlzeit τ_e muss berücksichtigt werden, dass der Wert τ_e nicht konstant, sondern temperaturabhängig ist. Es wird angenommen, dass die pro Volumeneinheit bezogene Wärmekapazität des Elektronensystems C_e eine lineare Funktion mit γ , welches die reduzierte spezifische Wärme der Elektronen darstellt, und der Elektronentemperatur T_e bildet ($C_e = \gamma \cdot T_e$) [118]. Der Wert für γ wurde aus der Literatur herangezogen und beträgt für Kupfer und Aluminium $\gamma_{Cu} = 97 \text{ J/m}^3\text{K}^2$ [117] und $\gamma_{Alu} = 135 \text{ J/m}^3\text{K}^2$ [118]. Weiterhin wurden Elektronentemperaturen von $T_{e,Cu} \approx 3000 \text{ K}$ [121] und $T_{e,Al} = 3250 \text{ K}$ [119] angenommen, sodass die Elektronen-Abkühlzeiten für Kupfer und Aluminium einem Wert von $\tau_{e,Cu} \approx 0,3 \text{ ps}$ und $\tau_{e,Alu} \approx 1,8 \text{ ps}$ entsprechen.

Im Folgenden soll der Einfluss der Pulsdauer τ_L nun anhand der Größen τ_e bzw. τ_g dargelegt werden, um den zeitlichen Temperaturverlauf im Elektronen- und Gittersystem zu beschreiben. Gilt die Annahme, dass die Relaxationszeit wesentlich kleiner ist als die Pulsdauer ($\tau_L \gg \tau_g, \tau_e$ bzw. $\tau_L \gg 100 \text{ ps}$), so ist die Zufuhr der Strahlungsenergie im Vergleich zur Aufheizphase des Gitters (Elektron-Phonon-Kopplung) wesentlich länger. In diesem Fall wird zwischen dem Elektronen- und Gittersystem näherungsweise ein lokales thermisches Gleichgewicht angenommen ($T_e = T_g = T$). Der Temperaturverlauf kann anhand der klassischen eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung beschrieben werden (Gleichung 3-1). Für die Anwendung von ultrakurzen Pulsen im Bereich $\tau_L \approx 1 \text{ ps} - 100 \text{ ps}$ gilt die Annahme $\tau_g > \tau_L > \tau_e$. Für die Bearbeitung des Werkstoffes Aluminium ist dies gültig, wenn die Laserpulsdauer kleiner als die Gitter-Aufheizzeit $\tau_{g,Al}$, und größer als die Elektronen-

Strukturgeometrien, weshalb die Technologie für die LIB-Produktion zunehmend an Anerkennung gewinnt. In der kommerziellen Zellfertigung ist der Einsatz des Lasers jedoch noch nicht in allen möglichen Anwendungsbereichen etabliert. Die Entwicklung zeigt allerdings, dass der momentane Reifegrad neu entwickelter Lasersysteme Produktionsprozesse auf industrieller Ebene mit einem hohen Qualitätsstandard ermöglicht. Die Anwendungsbereiche des Lasers können folgende Prozesse beinhalten:

- Vereinzelung von Elektroden und Separatoren (*Laser Cutting*) [122-126],
- Trennung durchgehend beschichteter Stromableiterfolien (*Slitting*) [127],
- Trennung des Stromableiters / Herausarbeitung der Föhnchen (*Notching*) [127],
- Schweißen von Stromableitern, Kontakten und Gehäusen (*Laser Welding*) [128-130],
- Trocknung von Dickschichtelektroden (*Laser Drying*) [131, 132],
- Beschriftung von Batterie- und Zellgehäusen (*Marking*) [127],
- Laser-Drucken von Kompositelektroden (engl.: *Laser-Induced Forward Transfer, LIFT*) [33, 133-135].

Einige der aufgeführten Laserprozesse wurden bereits intensiv untersucht und sind mittlerweile fester Bestandteil einiger Produktionslinien der LIB- bzw. Modul-Fertigung. Das Laser-Schweißen (*Laser Welding*) von Stromableitern, Kontakten sowie Zell- und Batteriegehäusen bzw. das Vereinzeln von Elektroden und Separatoren (*Laser Cutting*) sind mittlerweile in Produktionslinien etabliert. Dennoch konkurriert die Lasertechnologie stets mit konventionellen Methoden (mechanische Stanzvorrichtungen, Ultraschall-Schweißtechnik). Hierbei werden Aspekte in Bezug auf funktionale Perspektiven, Höhe der Investition, Abschreibungsdauer, Betriebslebensdauer und die damit verbundene Zelleistung bewertet, welche letztendlich über eine erfolgreiche Integration entscheiden [19, 21]. Der Grundgedanke laserbasierter Fertigungsverfahren richtet sich in erster Linie danach, eine Reduktion der Produktionskosten herbeizuführen und die Produktion flexibler und zuverlässiger zu gestalten. Dies steht im Gegensatz zu lasergestützten Prozessen, welche einen direkten Eingriff in das elektrochemische Verhalten der Zelle vornehmen. Über neu entwickelte Ansätze werden Modifizierungsmaßnahmen getroffen, um die Zyklenstabilität, Benetzung, Lebensdauer sowie die damit verbundene Leistungsdichte während des Batteriebetriebes zu verbessern [28, 31, 36, 45, 57, 136-138]. Mit dem Prozess der Laserstrukturierung werden Loch-, Kapillar- und freistehende Strukturen generiert, um einerseits den Befüllungsprozess mit flüssigem Elektrolyten zu beschleunigen und andererseits die Lithium-Ionen Diffusionskinetik, insbesondere für Schichtdicken größer als 100 µm, zu steigern. Kostenintensive Warmauslagerungsprozesse können dadurch entfallen, bzw. wird über das 3D-Batterie-Konzept eine Erhöhung der Energie- und Leistungsdichte ermöglicht. Weitere technologische Ansätze beinhalten die Generierung nano- und mikroskaliger Strukturen in Stromableitern, die zu einer verbesserten Schichtenbindung führen und den inneren Widerstand der Zelle reduzieren [139]. Realisiert wird das Konzept einerseits über das sogenannte DLIP-Verfahren (engl.: *Direct Laser Interference Patterning, DLIP*), also die direkte Interferenz-Mustererzeugung durch den Laser [140], andererseits werden fs-Ultrakurzpulslaser

verwendet, um die Entstehung periodischer LIPSS-Oberflächenstrukturen (engl.: *Laser Induced Periodic Surface Structures*, LIPSS) zu generieren [141].

3.3 Lithium-Ionen-Zelle

In diesem Unterkapitel wird auf den Aufbau und die Funktionsweise der Lithium-Ionen-Zelle eingegangen. Es werden essentielle Batterie- und Zellkenngrößen eingeführt und die für den Zellbau notwendigen Komponenten erläutert.

3.3.1 Aufbau und Funktionsweise

Die Funktionsweise der Lithium-Ionen-Zelle beruht auf einem reversiblen Prozess elektrochemisch ablaufender Reaktionen, welcher die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie (und umgekehrt) ermöglicht. Zur Beschreibung der Funktionsweise ist der grundlegende Aufbau der galvanischen Zelle in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Zwei Elektroden stehen in direktem Kontakt mit einem ionenleitfähigen Elektrolyten und sind durch einen für Lithium-Ionen permeablen Separator voneinander isoliert. Die Elektroden enthalten neben einem Leitfähigkeitsadditiv ein für die elektrochemische Reaktion erforderliches Aktivmaterial. Eingebettet in einer Polymer-Binder-Matrix ist das Kompositgemisch mit einer elektrisch leitenden Folie (Stromableiter) verbunden. Die energieliefernde Reaktion findet während des Entladevorgangs an den Elektroden statt.

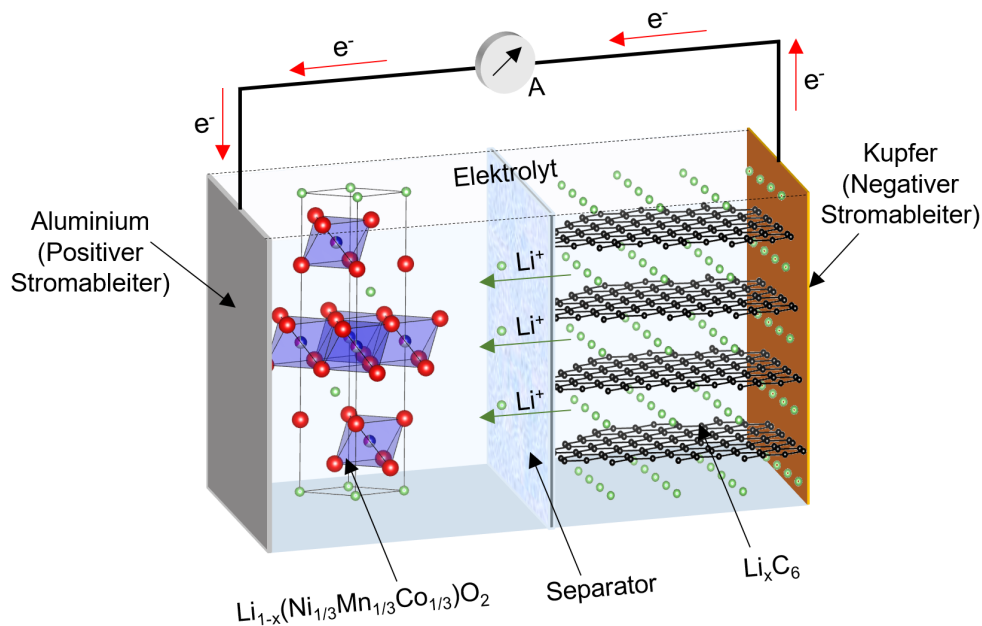
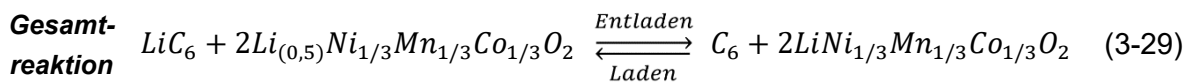
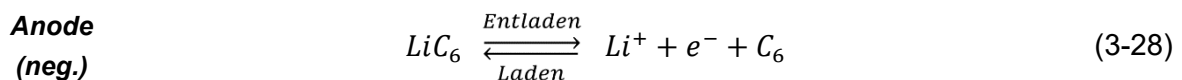
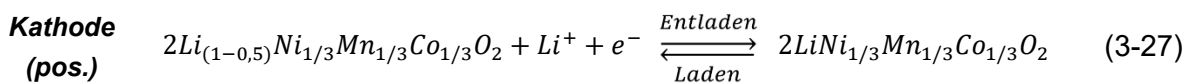


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle während des Entladevorgangs in Anlehnung an [142, 143]. Die Elektroden, hier dargestellt mit $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (Kathode) und Li_xC_6 (Anode), werden durch einen Separator räumlich voneinander getrennt.

Während des Ladens bzw. Entladens der Lithium-Ionen-Zelle läuft eine Redox-Reaktion ab, welche wiederum in zwei Halbzellenreaktionen, die Oxidation und Reduktion, unterteilt wird. Während des Entladevorgangs wird das Aktivmaterial der negativen Elektrode (Anode) unter Abgabe von Elektronen oxidiert. Nach Durchlaufen des externen Stromkreises wird infolge der Aufnahme von Elektronen das Aktivmaterial der positiven Elektrode (Kathode) reduziert. Zur

Erhaltung der Ladungsneutralität wird der Strom innerhalb der Zelle zwischen beiden Elektroden durch eine äquivalente Menge an Ionen im Elektrolyten getragen. Zur Berechnung der Ladung Q kann das Faraday-Gesetz herangezogen werden, welches das Produkt aus der Anzahl ausgetauschter Elektroden z_e , der Stoffmenge n und der Faraday-Konstante F bildet. Die Reversibilität der Energieumwandlung basiert dabei auf dem Ein- und Auslagerungsprozess der Lithium-Ionen, welche in das Wirtsgitter des jeweiligen Elektrodenmaterials während des Lade- bzw. Entladevorgangs interkalieren bzw. deinterkalieren. Die Besetzung von Zwischengitterplätzen im Wirtsgitter ist für die reversiblen Vorgänge materialspezifisch und wird durch die Wyckoff-Positionen der jeweiligen Raumgruppe beschrieben. Unter der Annahme, dass 50 Prozent der Lithium-Ionen während eines Lade- und Entladevorgangs interkalieren bzw. deinterkalieren, sind die Lade-, Entlade- und Gesamtreaktionen für eine Graphit-Anode (negative Elektrode) und NMC-Kathode (positive Elektrode) beispielhaft in Gleichung 3-27 bis 3-29 dargestellt. Beim Entladevorgang der Zelle deinterkalieren die Lithium-Ionen aus dem Wirtsgitter der negativen Elektrode (Anode) und bewegen sich über einen ionenleitfähigen Elektrolyten in Richtung Kathode, bevor Sie letztlich in den Zwischengitterplätzen der Kathode interkalieren. Aufgrund der Reversibilität des Prozesses erfolgt der Ladevorgang in umgekehrter Reihenfolge.



3.3.2 Zell- und Batteriekenngrößen

In diesem Unterkapitel werden die thermodynamischen Zusammenhänge der LIB erläutert. Darüber hinaus wird auf weitere wichtige Kenngrößen eingegangen, welche zur Beschreibung von Batteriesystemen erforderlich sind.

3.3.2.1 Thermodynamische Kenngrößen

Für die Bewegung der Ladungsträger wird eine elektromotorische Kraft (F_{EMK}) benötigt, welche im thermodynamischen Gleichgewicht der reversiblen Gleichgewichtsspannung (U_{0S}) entspricht: der Begriff der elektromotorischen Kraft ist die historische Bezeichnung für die stromlos gemessene Klemmenspannung einer galvanischen Zelle. Über die Differenz der Standardpotentiale von Kathode (μ_K) und Anode (μ_A) kann die Gleichgewichtsspannung U_{0S} der Zelle mit der in Gleichung 3-30 aufgestellten Beziehung berechnet werden [144].

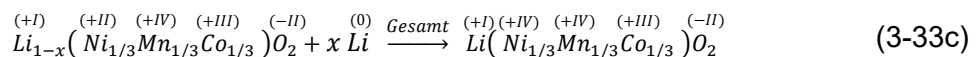
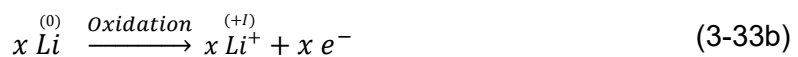
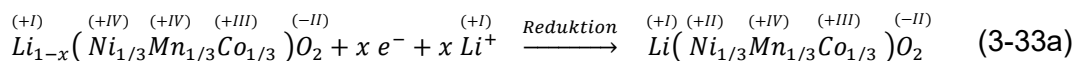
$$F_{EMK} = \mu_K - \mu_A = U_{0S} \quad (3-30)$$

Die theoretische Ruhespannung bzw. Leerlaufspannung U_0 der Zelle lässt sich aus dem Faradayschen Gesetz ableiten. Im thermodynamischen System entspricht die freie Reaktionsenthalpie ΔG dem Produkt aus der Ladungsmenge Q und der Gleichgewichtsspannung U_{0S} . Die in Lithium-Ionen-Zellen maximal gespeicherte bzw. zugeführte Energie kann dann anhand der in Gleichung 3-31 dargestellten Beziehung der freien Reaktionsenthalpie ΔG berechnet werden [144].

$$\Delta G = -U_{0S} \cdot Q = -U_{0S} \cdot z_e \cdot F \cdot n \quad (3-31)$$

ΔG	[J/mol]	Freie Reaktionsenthalpie
Q	[Ah]	Elektrische Ladung
U_{0S}	[V]	Gleichgewichtsspannung unter Standardbedingungen (1 mol/l)
F	[Ah/mol]	Faraday-Konstante (26,8 Ah/mol), Ladung von 1 mol Elektronen
z_e	[-]	Anzahl ausgetauschter Elektronen
n	[mol]	Stoffmenge geladener Teilchen (z.B. Kationen, Anionen, Elektronen)

Die thermodynamische Größe ΔG ist allerdings nicht konstant, sondern vielmehr von der Konzentration der einzelnen Reaktanden abhängig. Dies gilt auch für die Gleichgewichtsspannung U_{0S} , sodass bei einer gegebenen Redox-Reaktion (Gleichung 3-32) die Abhängigkeit der Konzentrationen der oxidierten (*Ox*) und reduzierten (*Red*) Spezies mit der Änderung der freien Reaktionsenthalpie zusammenhängen (Gleichung 3-34a) [144]. In Gleichung 3-33a bis 3-33c ist die Redox-Reaktion für eine Halbzelle, bestehend aus einer NMC-Dickschichtelektrode (Kathode) und einer metallischen Lithiumfolie (Anode), im Spannungsfenster von 3,0 V bis 4,2 V dargestellt. Es ist darauf hinzuweisen, dass die ablaufenden Reaktionen (Oxidation und Reduktion) den Entladevorgang repräsentieren. Hierbei findet auf der Kathodenseite die Reduktion des NMC-Materials statt, während auf der Anodenseite das Lithium eine Oxidation durchläuft.



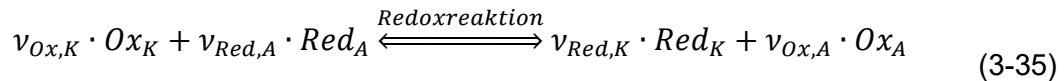
$$\Delta G = \Delta G_S + RT \ln \left(\frac{Ox}{Red} \right) \quad (3-34a)$$

Unter der Annahme, dass die Konzentration für nicht gelöste Feststoffe, z.B. $Li^{(0)}$ einem Wert von eins (Aktivität) entspricht, lässt sich die freie Reaktionsenthalpie ΔG für die in Gleichung 3-33a bis 3-33c dargestellte Redoxreaktion umschreiben zu:

$$\Delta G = \Delta G_S - RT \ln \left(\frac{[Li(Ni_{1/3}^{(+I)} Mn_{1/3}^{(+II)} Co_{1/3}^{(+IV)})O_2]^{(-II)}}{[Li(Ni_{1/3}^{(+I)} Mn_{1/3}^{(+IV)} Co_{1/3}^{(+III)})O_2]^{(-II)} \cdot [Li]^{(+I)}} \right) \quad (3-34b)$$

ΔG_S	[J/mol]	Freie Standardreaktionsenthalpie
R	[J/molK]	Universelle Gaskonstante (8,314 J/molK)
T	[K]	Temperatur

Mit der in Gleichung 3-35 dargestellten, allgemeinen Redoxreaktion lässt sich durch die Kopplung der Gleichungen 3-32 bis 3-34b die Nernst-Gleichung ableiten. Sie beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials ΔE [144-146] und ist in Gleichung 3-36a bzw. 3-36b dargestellt.



$$\Delta E = \Delta E_0 - \frac{RT}{n \cdot z \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{\prod a_j^{v_j}(\text{Produkte})}{\prod a_j^{v_j}(\text{Edukte})} \right] \quad (3-36a)$$

$$= \Delta E_0 - \frac{RT}{n \cdot z \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{a_{Red,K}^{v_{Red,K}} \cdot a_{Ox,A}^{v_{Ox,A}}}{a_{Ox,K}^{v_{Ox,K}} \cdot a_{Red,A}^{v_{Red,A}}} \right] \quad (3-36b)$$

ΔE_0	[V]	Zellpotential unter Standardbedingungen (Differenz der Standardelektrodenpotentiale)
$a_{Ox,K/A}$	[mol/l]	Aktivität der an der Oxidation teilnehmenden Spezies (Kathode / Anode)
$a_{Red,K/A}$	[mol/l]	Aktivität der an der Reduktion teilnehmenden Spezies (Kathode / Anode)
$v_{Ox,A/K}$	[-]	Stöchiometrische Koeffizienten der während der Oxidation reagierenden Spezies (Kathode / Anode). Für Produkte ist der Koeffizient negativ ($v_i < 0$).
$v_{Red,A/K}$	[-]	Stöchiometrische Koeffizienten der während der Reduktion reagierenden Spezies (Kathode / Anode). Für Produkte ist der Koeffizient negativ ($v_i < 0$).

Außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes – beispielsweise im Falle eines Laststroms oder einer Temperaturänderung – kommt es innerhalb der Zelle zu Spannungsabfällen, welche auch als Überspannungen bezeichnet werden. Es treten Verluste auf, welche die maximal abrufbare Energie reduzieren. Die Verluste werden als Polarisationsverluste bezeichnet, sodass ein Teil der vorliegenden Energie verbraucht und in Wärme umgewandelt wird. Schematisch sind die Beiträge zur Polarisationsspannung in Abbildung 3.9 dargestellt.

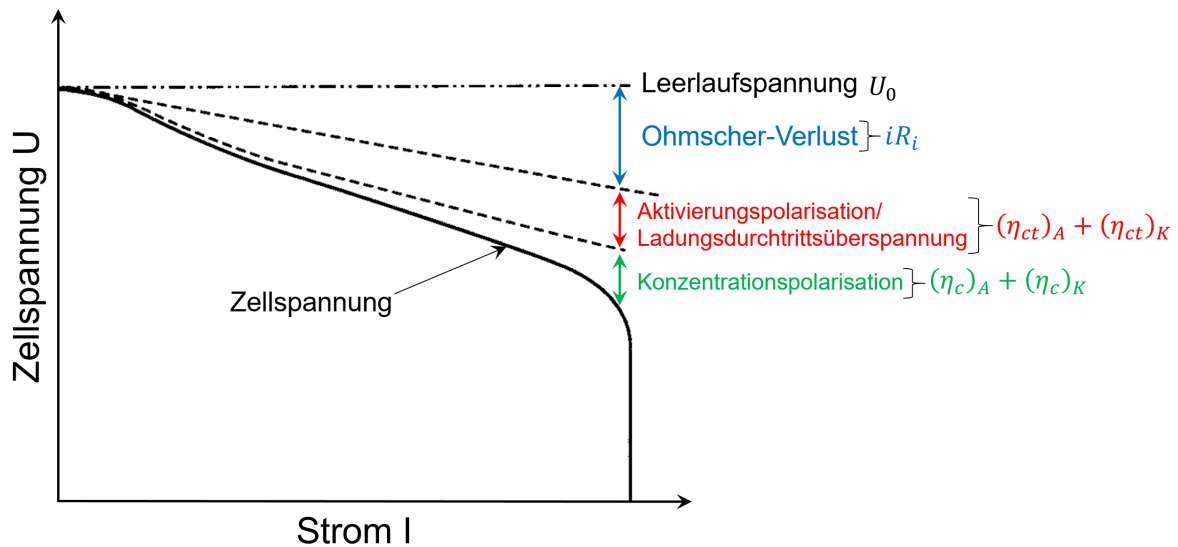


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Polarisationsspannung. Die Zellspannung ist als Funktion der Stromrate aufgetragen. Die gestrichelten Linien symbolisieren dabei die Beiträge der Ruhespannung, des ohmschen Verlustes, der Aktivierungspolarisation sowie der Konzentrationspolarisation. Die durchgehende Linie zeigt den tatsächlichen Spannungsverlauf [144-146].

Es wird unterschieden zwischen ohmscher Polarisation (ohmsche Verluste), Aktivierungspolarisation (Ladungsdurchtrittsüberspannung) und Konzentrationspolarisation (Diffusionsüberspannung). Die tatsächliche Zellspannung ergibt sich dann aus dem Differenzwert der Ruhespannung U_0 und den Verlustanteilen der auftretenden Polarisationseffekte [144-146].

$$U = U_0 - [(\eta_{ct})_A + (\eta_{ct})_K] - [(\eta_c)_A + (\eta_c)_K] - IR_i = IZ_{Zelle} \quad (3-37)$$

U_0	[V]	Ruhespannung / Leerlaufspannung
$(\eta_{ct})_{A,K}$	[-]	Aktivierungspolarisation / Ladungsdurchtrittsüberspannung an der Anode bzw. Kathode
$(\eta_c)_{A,K}$	[-]	Konzentrationspolarisation an der Anode / Kathode
R_i	[Ω]	Innerer Zellwiderstand
Z_{Zelle}	[Ω]	Gesamtwiderstand der Zelle
I	[A]	Betriebsstromstärke der Zelle unter Last

Ohmsche Polarisation (Ohmsche Überspannung)

Die ohmsche Polarisation resultiert aus dem elektrischen bzw. ionischen Widerstand der einzelnen Zellkomponenten. Dazu gehören das Aktivmaterial, der Stromableiter, der Elektrolyt, der Separator sowie sich die ausbildenden Passivierungs- und Korrosionsschichten (z.B. SEI-Schicht). Den wesentlichen Beitrag zur ohmschen Überspannung leistet allerdings der Elektrolyt, welcher im Vergleich zu metallischen Leitern eine wesentlich geringere Leitfähigkeit aufweist. Zudem ist der ohmsche Widerstand auch vom Ladezustand der Zelle abhängig. Aktivmaterialien wie beispielsweise NMC weisen eine vom Lithierungsgrad abhängige Leitfähigkeit auf. Mit steigendem Lithierungsgrad sinkt oder fällt die Leitfähigkeit.

Aktivierungspolarisation (Ladungsdurchtrittsüberspannung)

Die Aktivierungspolarisation ist kinetischen Hindernissen zuzuschreiben. Sie existiert an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt beim Übergang von ionischer zu elektrischer Leitung (und umgekehrt). Sie kann das dynamische Gleichgewicht des Ladungsdurchtritts verschieben, sodass ein Ungleichgewicht der Hin- und Rückreaktion hervorgerufen wird. Ermittelt kann die Ladungsdurchtrittsüberspannung η_{ct} mit der Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 3-38) [147], welche die Änderung des elektrischen Stroms bei Änderung des Elektrodenpotentials beschreibt:

$$j_D = j_{0,A} + j_{0,K} = j_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_A \cdot F \cdot z_e}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{\eta_{ct}}{E - E_0} \right) \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha_K) \cdot F \cdot z_e}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{\eta_{ct}}{E - E_0} \right) \right] \right\} \quad (3-38)$$

j_D	[mA/cm ²]	Durchtrittsströmdichte
j_0	[mA/cm ²]	Teilstromdichte
η_{ct}	[V]	Aktivierungspolarisation / Ladungsdurchtrittsüberspannung
α_A, α_K	[-]	Ladungsdurchtrittsfaktor für Oxidation- und Reduktionsreaktion
R	[J/molK]	Universelle Gaskonstante (8,314 J/mol·K)
F	[Ah/mol]	Faraday-Konstante (26,8 Ah/mol)
z	[-]	Anzahl der ausgetauschten Elektronen pro Stoffumsatz

Die Durchtrittsströmdichte j_D ist aus dem Beitrag der anodischen $j_{0,A}$ und kathodischen Teilstromdichte $j_{0,K}$ zusammengesetzt.

Konzentrationspolarisation (Diffusionsüberspannung)

Wird ein Ladungsdurchtritt induziert, so kommt es sowohl im Elektrolyten als auch im Aktivmaterial zu einem Konzentrationsunterschied an der Grenzfläche. Daraus resultierend entsteht ein durch Diffusion bedingter Ladungstransport, welcher innerhalb der Zelle zum Potentialabfall führt. Für die Nernstsche Gleichung ist die Konzentration c an der Elektrode entscheidend [145, 146, 148]. Für den Fall, dass kein Stromfluss vorliegt ($i = 0$), ist das Elektrodenpotential E im Gleichgewicht

$$\Delta E(i = 0) = \Delta E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln(c_0) \quad (3-39)$$

Für einen anliegenden Strom ($i \neq 0$) hingegen sinkt die Konzentration c ($c_0 \rightarrow c_0^*$), sodass sich das Potential ändert zu

$$\Delta E(i \neq 0) = \Delta E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln(c_0^*) \quad (3-40)$$

Die Differenz zwischen dem Potential im stromlosen Zustand $\Delta E(i = 0)$ und dem strombehafteten Zustand $\Delta E(i \neq 0)$ wird als Diffusionsüberspannung bezeichnet:

$$\eta_c = \Delta E(i \neq 0) - \Delta E(i = 0) = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \left(\frac{c_0^*}{c_0} \right) \quad (3-41)$$

Bei der Diffusion gilt zudem das erste Ficksche Gesetz, welches den proportionalen Zusammenhang zwischen Stoffmengenflussdichte $\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)$ und Konzentrationsgradienten $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ beschreibt [148]:

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot A_{EE} \cdot \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} \quad (3-42)$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient und A_{EE} die Kontaktfläche des Elektrolyten zum Aktivmaterial der Kompositschicht. Für einen linearen Verlauf der Konzentration innerhalb der Diffusionsschicht kann der Konzentrationsgradient $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ ausgedrückt werden als $\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0 - c_0^*}{\delta}$, wobei δ_N die Dicke der Nernstschen Grenzschicht beschreibt. Weiterhin kann die Stoffmengenflussdichte $\left(\frac{dn}{dt}\right)$ durch einen Diffusionsstrom i bzw. eine Diffusionsstromdichte j entsprechend dem Faradayschen Gesetz ersetzt werden:

$$i = j = -z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0 - c_0^*}{\delta_N} \quad (3-43)$$

Im Grenzfall wird die Oberflächenkonzentration an der Elektrode gleich null ($c_0^* = 0$), sodass der Diffusionsgrenzstrom i_{grenz} bzw. die Diffusionsgrenzstromdichte j_{grenz} ausgedrückt werden können mit

$$i_{grenz} = j_{grenz} = -z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta_N} \quad (3-44)$$

Durch die Kombination der Gleichungen 3-43 und 3-44 kann das Konzentrationsverhältnis $\left(\frac{c_0^*}{c_0}\right)$ in Abhängigkeit der Ströme bzw. Stromdichten i und i_{grenz} bzw. j und j_{grenz} angegeben werden mit

$$\frac{c_0^*}{c_0} = 1 - \frac{i}{i_{grenz}} \quad (3-45)$$

Schließlich kann mit der in Gleichung 3-46 dargestellten Beziehung die Überspannung als Funktion der Stromstärke bzw. Stromdichte angegeben werden:

$$\eta_c = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{grenz}} \right) \quad (3-46)$$

Für geringe Diffusionsströme bzw. Diffusionsstromdichten ($i \ll i_{grenz}$, $j \ll j_{grenz}$) steht die Oberflächenkonzentration der Elektrode mit der Konzentration des flüssigen Elektrolyten im Gleichgewicht. Die Diffusion kann innerhalb der vorgegebenen Zeit erfolgen, sodass die Butler-Volmer-Gleichung noch als gültig angesehen werden kann. Für hohe Diffusionsströme bzw. Diffusionsstromdichten ($i = i_{grenz}$, $j = j_{grenz}$) wird eine sehr schnelle

Durchtrittsreaktion erreicht, sodass die Ionen, welche die Elektrodenoberfläche erreichen, sofort entladen werden. Der Transport der Ionen ist diffusionskontrolliert. Die Konzentration an der Elektrodenoberfläche gleicht einem Wert von null ($c_0^* = 0 \text{ mol/m}^3$) [148].

3.3.2.2 Aufbau von Kompositelektroden

Zu Beginn dieses Kapitels soll zunächst auf das eindimensionale „Ein-Partikel-Modell“ eingegangen werden, welches grundlegend vier elektrochemische bzw. physikalische Vorgänge während eines Lade- bzw. Entladebetriebes beschreibt [149]. Die in Abbildung 3.10 schematisch dargestellte galvanische Zelle veranschaulicht ein solches „Ein-Partikel-Modell“, in welchem während des Entladevorgangs die Lithium-Ionen (Li^+) aufgrund des Konzentrationsgradienten vom Rand des Aktivpartikels (hier mit NMC dargestellt) ins Partikelinnere diffundieren. Der Prozess ist mit (1) gekennzeichnet und beschreibt die Festkörperdiffusion, welche nach Van der Ven et al. und Ceder et al. [150-152] mit zwei Mechanismen in Verbindung steht. Eine detaillierte Beschreibung der beiden Mechanismen ist in Kapitel 3.3.3.1 hinterlegt. Ferner wird der Vorgang der Festkörperdiffusion mit einer Überspannung in Verbindung gebracht. In der Literatur wird die Überspannung als Diffusionsüberspannung bezeichnet. Anodenseitig (hier als Graphit-Partikel dargestellt) nimmt die Konzentration vom Partikelinneren zum Rand hin ab. Die Lithium-Ionen diffundieren an die Oberfläche der Graphit-Aktivmaterialpartikel, wo sie elektrochemischen Reaktionen unterliegen und in eine flüssige Elektrolytlösung übergehen. Je nach Vorgang – Laden bzw. Entladen – ändert sich der Konzentrationsgradient und somit auch die Diffusionsüberspannung.

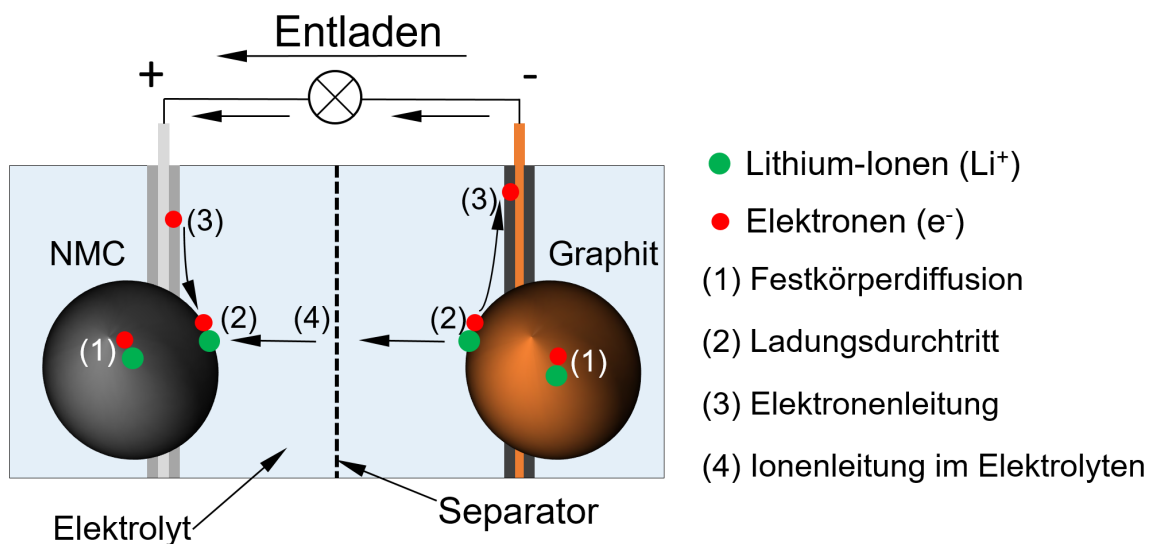


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung einer galvanischen Zelle am Beispiel von Graphit und NMC in Anlehnung an [149]. Die während des Entladevorgangs ablaufenden Prozesse sind: (1) Festkörperdiffusion, (2) Ladungsdurchtritt, (3) Elektronenleitung und (4) Ionenleitung im flüssigen Elektrolyten.

Ein weiterer Vorgang beschreibt die Interkalation / Deinterkalation der Lithium-Ionen vom flüssigen Elektrolyten in das Aktivmaterial. Aufgrund der verlustbehafteten Reaktion nimmt die Diffusionsüberspannung ab. Der Vorgang wird als Ladungsdurchtritt (2) bezeichnet. Der

poröse Separator (in Abbildung 3.10 gestrichelt eingezeichnet) dient als elektrischer Isolator. Die Elektronen (3) gelangen durch einen externen Stromkreis bzw. durch eine Last in entgegengesetzter Richtung zu den Lithium-Ionen ins Aktivmaterial. Dabei wird ein Spannungsabfall erzeugt, welcher mit der ohmschen Überspannung in Verbindung steht. Die Ionenleitung im flüssigen Elektrolyten (4) basiert ebenso auf Diffusion. Es wird eine Überspannung erzeugt, wobei im Vergleich zur Festkörperdiffusion die Überspannung sehr schnell aufgebaut wird [149].

Im Weiteren wird die Kompositelektrode herangezogen, um die Ionenleitung innerhalb der Elektrode zu verdeutlichen. Wie in Abbildung 3.11 dargestellt, ist die Kompositkathode aus den Materialien NMC, PVDF sowie einem nanoskaligen Leitrüß (C65) zusammengesetzt. Dabei zu berücksichtigen ist zum einen die Gewichtsproportion aller Materialien, welche die Porosität der Elektrode festlegt, zum anderen wird in der Literatur auf die innere Porosität der NMC-Sekundär-Partikel hingewiesen, welche für die Leistungsfähigkeit der Zelle bedeutsam sind. In einer Studie von Cernak et al. [153] wurde ein orts aufgelöstes elektrochemisches Modell auf einzelne poröse NMC-Partikel angewendet, um den Einfluss der inneren Partikelporosität auf Halbzellen-Niveau zu bewerten. Die Studie zeigt, dass die innere Porosität des Aktivmaterials maßgeblich die elektrochemische Leistungsfähigkeit, insbesondere bei höheren Entladeraten, beeinflusst. Cernak et al. [153] weisen darauf hin, dass die optimale innere Partikelporosität vom vorgesehenen Einsatzgebiet abhängt.

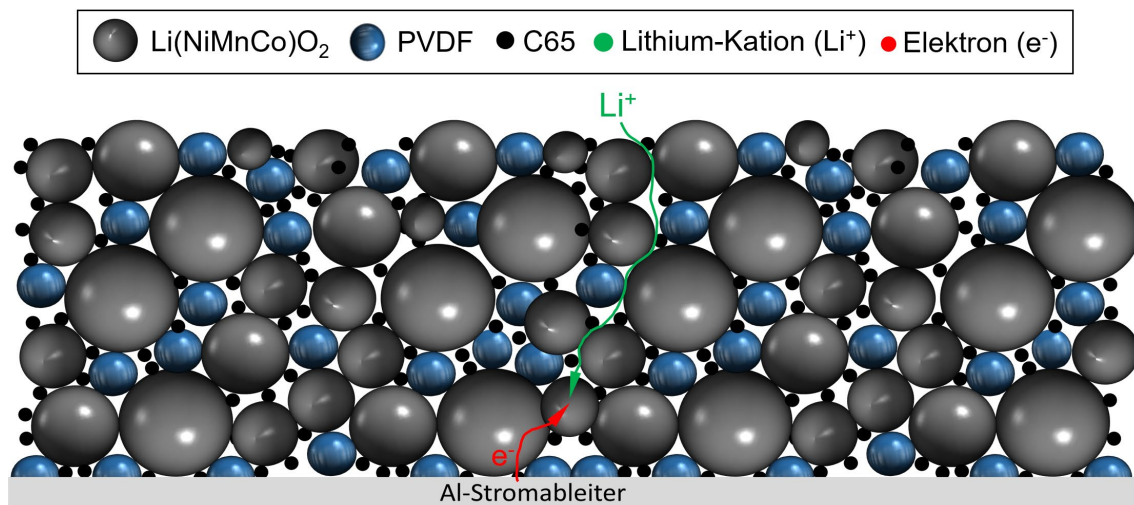


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung einer NMC-Kompositelektrode: Der grüne Pfeil symbolisiert die Ionenleitung im flüssigen Elektrolyten und damit die effektive Weglänge l_{eff} , welches das Lithium-Ion zurücklegt. Der rote Pfeil repräsentiert die Elektronenleitung.

Drei unterschiedliche Szenarien wurden vorgestellt: (i) Angesichts eines begrenzt verfügbaren Batterievolumens, beispielsweise in Hochenergieanwendungen mit niedrigen Strömen, schneiden porenfreie Partikel am besten ab. (ii) In Anwendungen mit mittlerer bis hoher Leistung, bei denen Entladeraten zwischen 1C und 10C angesetzt werden, zeigen Partikel mit inneren Porositäten zwischen 10 % und 20 % die höchste nutzbare Energiedichte. (iii) Ist das Batterievolumen kein limitierender Faktor, z.B. bei stationären Anwendungen mit sehr

geringen C-Raten, so zeigen Partikel mit maximaler innerer Porosität die beste Aktivmaterial-Ausnutzung und gravimetrische Hochleistungsfähigkeit [153].

Neben der Porosität ist die Tortuosität der Elektrode entscheidend, da sie den effektiven Diffusionskoeffizienten beeinflusst. Berechnet wird dieser anhand der in Gleichung 3-47 dargestellten Beziehung, bei der ε der Porosität der Elektrode, τ der Tortuosität der Elektrode und D_{el} dem Diffusionskoeffizienten von Li^+ im flüssigen Elektrolyten entspricht.

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{el} \quad (3-47)$$

D_{eff}	[m ² /s]	Effektiver Diffusionskoeffizient von Li^+ im Elektrolyten
ε	[%]	Porosität der Elektrode
τ	[-]	Tortuosität der Elektrode
D_{el}	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient von Li^+ im flüssigen Elektrolyten

Eine Möglichkeit die Tortuosität τ in porösen Mikrostrukturen festzulegen, ist das Verhältnis von effektiver Weglänge l_{eff} zur theoretisch minimalen Weglänge l (Gleichung 3-48) [154, 155]:

$$\tau = \frac{l_{eff}}{l} \quad (3-48)$$

l_{eff}	[μm]	Effektive Weglänge der Lithium-Ionen
l	[μm]	Minimal mögliche Weglänge der Lithium-Ionen

Für die in Abbildung 3.11 dargestellte Kompositschicht wird die Tortuosität τ , welche ein Maß für den Anstieg eines Transportweges im flüssigem Elektrolyten darstellt, mit der Zunahme der Schichtdicke vergrößert. Lithium-Ionen, welche in Regionen nahe des Stromableiters ein- und ausgelagert werden müssen, weisen folglich eine längere effektive Weglänge l_{eff} auf. Dementsprechend wird der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} verkleinert, sodass in planaren Elektrodensystemen bei der Erhöhung der Elektrodenschichtdicke die abrufbare Kapazität insbesondere für höhere C-Raten ($> 1\text{C}$) beeinträchtigt wird. In der Studie von Gao et al. [156] wird zudem darauf hingewiesen, dass der effektive Lithium-Diffusionskoeffizient mit der Schichtdicke der Elektroden zusammenhängt. In der Untersuchung wurde gezeigt, dass ab einer Elektrodenschichtdicke von $200 \mu\text{m}$ eine signifikante Abnahme des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} zu beobachten war.

Eine andere Möglichkeit die Tortuosität τ in porösen Dickschichtelektroden zu bestimmen, wurde in einer Studie von Kehrwald et al. [157] gezeigt. Darin wurde die Tortuosität τ über ein Teilvolumen der Elektrode bestimmt, bei welchem das poröse Komposit zunächst visualisiert und anschließend mittels numerischer Diffusionssimulationen ausgewertet wurde. Unter Einbeziehung der Partikelformen und deren Orientierungen, welche nach Ebner et al. [158, 159] den wichtigsten Beitrag zur Berechnung der Elektrodentortuosität leisten, wurden

rekonstruierte Mikrostrukturen verwendet, um die geometrischen Eigenschaften und die räumliche Inhomogenität poröser Elektroden zu untersuchen [160]. Jedoch sind derartige Verfahren zur Ermittlung der realen Mikrostruktur nur aufwendig zu bestimmen. Darüber hinaus stellen bestimmte Materialien die dreidimensionale Bildgebung in Bezug auf Größe und Kontrast vor große Herausforderungen. Eine einfache, aber leistungsstarke Abschätzung der Tortuosität kann beispielsweise über die nachfolgend aufgeführte Bruggeman-Beziehung erfolgen [161], welche hauptsächlich in der Batteriemodellierung ihren Einsatz findet und die Tortuosität τ für eine gegebene Porosität ε über die Kenntnis des Bruggeman Exponenten α_B vorhersagt:

$$\tau = \varepsilon^{-\alpha_B} \quad (3-49)$$

mit α_B : Bruggemann Exponent ($\alpha_B = 0,5$ für sphärische Partikel)

Eingesetzt in Gleichung 3-47 ergibt sich für den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} unter Anwendung des Bruggeman Exponenten für sphärische Partikel folgende Beziehung:

$$D_{eff} = \varepsilon^{1+\alpha_B} \cdot D_{el} \quad (3-50)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} kann nun als Funktion der Porosität und des Diffusionskoeffizienten im Elektrolyten D_{el} angegeben werden. Jedoch wird in der Literatur darauf hingewiesen, dass die Tortuositätsberechnung nach Bruggeman für eine LIB-Elektrode nicht immer zutreffend ist [160]. Einen Beweis dafür liefern Kang et al. [162], die die Tortuosität der Mikrostruktur mit der von Kehrwald et al. [157] vorgeschlagenen Methode berechnet haben. Für das Kathodenmaterial $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_2$ ist der Zusammenhang zwischen der Tortuosität und der Porosität nach Kang et al. in Abbildung 3.12 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die im Vergleich zur Bruggeman-Beziehung ($\tau = \varepsilon^{-0,5}$) höher ausfallende Tortuosität, welche nach Kang et al. [162] auf die stark unregelmäßige Form und Größenverteilung der NMC-Partikel zurückzuführen ist. Die Bruggeman-Beziehung mit $\alpha_B = 0,5$ wird ausschließlich für kugelförmige und monodisperse Partikel verwendet, weshalb der Exponent angegeben wird [158, 163]. Zudem sind in Abbildung 3.12 zwei weitere Studien aufgeführt, welche die Tortuosität in Batteriematerialien als Funktion der Porosität beschreiben [13, 160]. Im Allgemeinen wird sehr deutlich, dass die Tortuosität in der Elektrode mit kleiner werdender Porosität zunimmt. Für die in dieser Arbeit hergestellten NMC-Kathoden, welche eine Porosität von $\varepsilon = 34 \% \pm 3 \%$ aufweisen, ist die Tortuosität τ nach Kang et al. [162], Thorat et al. [13] sowie Lim et al. [160] $\tau \approx 3,2$. Mit der Bruggeman-Beziehung ist der Wert $\tau \approx 1,7$. Thorat et al. [13] weisen in Ihrer Studie zudem darauf hin, dass der für Kathodenmaterialien berechnete Exponent α mit einem Wert von 0,53 in guter Übereinstimmung mit der Bruggeman-Beziehung ($\alpha_B = 0,5$) liegt, allerdings die Tortuosität der Elektrode das doppelte beträgt.

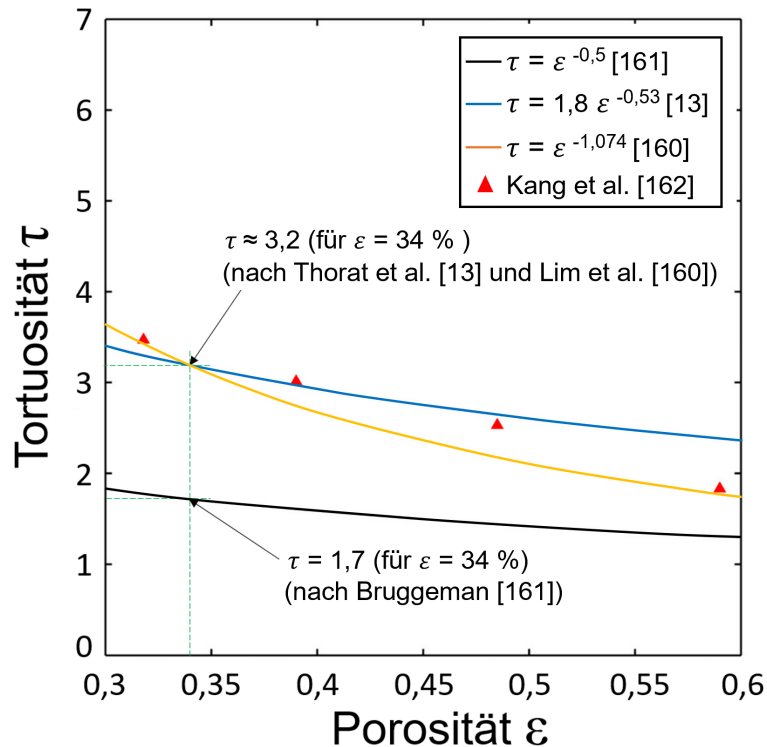


Abbildung 3.12: Tortuosität τ als Funktion der Porosität ε von Elektrodendickschichten nach Kang et al. [162]. Des Weiteren eingezeichnet sind die in Abhängigkeit der Porosität ε dargestellten Tortuositätswerte τ nach Thorat et al. [13] ($\tau = 1,8 \cdot \varepsilon^{-0,53}$), Lim et al. [160] ($\tau = \varepsilon^{-1,074}$) und der Bruggeman-Beziehung [161] ($\tau = \varepsilon^{-0,5}$).

Daraus ableitend wurde in dieser Studie eine verallgemeinerte Form der Bruggeman-Beziehung verwendet, welche die Tortuosität mit einem Vorfaktor $\gamma_{(\tau)}$ korrigiert:

$$\tau = \gamma_{(\tau)} \cdot \varepsilon^{-\alpha_B} \quad (3-51)$$

Der Vorfaktor $\gamma_{(\tau)}$ orientiert sich dabei an der Morphologie, der Porosität, dem Material und der Partikelgrößenverteilung eines porösen Verbundwerkstoffs und liegt für die von Thorat et al. veröffentlichte Studie bei $\gamma_{(\tau)} = 1,8$ (Abbildung 3.12).

3.3.2.3 Zell-Kenngrößen

Spezifische Kapazität

Die theoretische spezifische Kapazität C_{spez} eines Elektrodenmaterials stellt den Maximalwert der elektrischen Ladung Q dar, welcher vom elektrochemischen System auf Material-Level bereitgestellt werden kann. Die elektrische Ladung Q ergibt sich aus folgender Beziehung [144]:

$$Q = \int_0^t I(t) dt \quad \stackrel{I(t) = const.}{=} \quad I \cdot t_{El} = \underbrace{n \cdot z \cdot F}_{\text{Faraday}} = \frac{m_{akt}}{M_{mol}} \cdot z \cdot F \quad (3-52)$$

$I(t)$	[A]	Zeitabhängige Stromstärke
t_{El}	[s]	Elektrolysezeit
n	[mol]	Stoffmenge
m_{akt}	[g]	Aktivmasse
M_{mol}	[g/mol]	Molare Masse

Die theoretische spezifische Kapazität lässt sich demnach mit Gleichung 3-53 bestimmen:

$$C_{spez} = \frac{Q}{m_{akt}} = \frac{z_e \cdot F}{M_{Mol}} \quad (3-53)$$

Für das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Elektrodenmaterial $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ergibt sich mit der molaren Masse $M_{Mol} = 96,461$ g/mol und der Anzahl ausgetauschter Elektronen ($z_e = 1$) eine theoretische spezifische Kapazität von ca. 278 mAh/g. Da in der Praxis im Spannungsfenster von 3,0 V bis 4,2 V ca. 54 % der Lithium-Ionen ausgelagert werden, beläuft sich die praktische spezifische Kapazität C_{prak} auf 150 mAh/g.

Energiedichte

Bei einer Gegenüberstellung von Elektrodenmaterialien wird oftmals die praktische Energiedichte E_{Prak}^{Mat} [Wh/kg] als charakteristische Größe verwendet und die sich mit dem Elektrodenpotential U_0 des verwendeten Aktivmaterials folgendermaßen berechnet:

$$E_{Prak}^{Mat} = U_0 \cdot C_{spez} = U_0 \cdot \left(\frac{Q}{m_{akt}} \right) \quad (3-54)$$

Für das Kathodenmaterial $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ergibt sich mit dem Elektrodenpotential $U_0 = 3,7$ V auf Material-Level eine praktische Energiedichte von $E_{Prak}^{Mat} = 592$ Wh/kg.

Leistungsdichte

Für die Charakterisierung der LIB ist nicht nur entscheidend wieviel der gespeicherten Energiemenge zur Verfügung steht, sondern auch wie schnell diese abgerufen werden kann. Die dafür charakteristische Größe wird als Leistungsdichte L_{Prak}^{Zelle} [W/kg] bezeichnet und lässt sich mit Gleichung 3-55 bestimmen zu

$$L_{Prak}^{Zelle} = U_0 \cdot \left(\frac{I}{m_{Zelle}} \right) \quad (3-55)$$

Allerdings ist hierbei zu beachten, dass die Leistungsdichte auf Zell-Level betrachtet wird, sodass inaktive Komponenten wie beispielsweise Elektrolyt und Separator bei der Gewichts- und Volumenbestimmung mit einberechnet werden müssen (m_{Zelle}). Die derzeit verfügbaren Leistungsdichten für LIB liegen im Bereich von 340 W/kg bis 500 W/kg bzw. bei ca. 1000 W/l [1].

C-Rate

Die Leistungsdichte der LIB hängt von der Stromstärke ab, sodass zum Vergleich von Zellsystemen die sogenannte C-Rate eingeführt wird. Diese setzt sich nach Gleichung 3-56 aus dem Quotienten des Lade- bzw. Entladestroms ($I_{Laden/Entladen}$) und der Gesamtladung der Zelle (Q_{Zelle}) zusammen. Der Buchstabe „C“ steht für Kapazität (engl.: *capacity*), da sich die C-Rate während des Batteriebetriebes auf die praktische spezifische Kapazität C_{prak} bezieht.

$$C - Rate = \frac{I_{Laden / Entladen}}{Q_{Zelle}} \quad (3-56)$$

In einer Studie von Mussa et al. [164] wurden prismatische Zellen mit einer Gesamtkapazität von 25 Ah C-Raten von 1C bis 4C ausgesetzt. Je nach C-Rate betrug die Ladezeit der Zellen 15 Minuten (4C), 45 Minuten (3C), 30 Minuten (2C) bzw. 60 Minuten (1C). Die Ladeströme wiesen Werte von 25 A (1C), 50 A (2C), 75 A (3C) bzw. 100 A (4C) auf. Der Spannungsbereich wurde zu 3,0 V bis 4,3 V festgelegt.

Ladezustand

Der Ladezustand einer ladenden Lithium-Ionen-Zelle wird im Englischen als *state of charge* (SoC) bezeichnet und ist definiert als das Verhältnis von der in der Zelle gespeicherten Ladungsmenge C_{tat} (aktueller Ladungszustand) zu der maximal möglichen Ladungsmenge C_{max} , welche eine vollgeladene Zelle bereitstellt (Gleichung 3-57). Der SoC variiert in der Regel zwischen 0 % und 100 %, wobei im vollgeladenen Zustand ein SoC von 100% vorliegt. Der Entladegrad (engl.: *Depth of Discharge*, DoD) ist eine Gütezahl, welche oftmals anstelle des SoC verwendet wird. Der DoD ist definiert als Ladungsmenge, welche im gegebenen Zustand (Q_{akt}) aus der Anode entnommen wird, bezogen auf die Gesamtladungsmenge, die in der Batterie gespeichert werden kann (C_{max}). Ausgedrückt als Prozentsatz lässt sich der Entladegrad anhand Gleichung 3-58 berechnen.

$$SoC = \frac{C_{tat}}{C_{max}} \cdot 100\% \quad (3-57)$$

$$DoD = \frac{Q_{akt}}{C_{max}} \cdot 100\% \quad (3-58)$$

3.3.3 Zellkomponenten

Im Folgenden werden die relevanten Zellkomponenten eingeführt. Als Kathodenmaterial wird das Aktivmaterial NMC detailliert beschrieben. Anodenseitig wird graphitischer Kohlenstoff sowie Lithiummetall verwendet. Die meist verwendeten Separatoren bzw. Elektrolyte, einschließlich ihrer Eigenschaften, werden ebenfalls erläutert.

3.3.3.1 Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid

Das Kathodenmaterial Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$) gehört zur Gruppe der schichtoxidbasierten Materialien und wurde erstmals 1999 von Liu et al. [165] synthetisiert. In der Zusammensetzung $\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$ (NMC) wurde das quinäre Schichtoxid von Ohzuku et. al. [166] im Jahre 2001 entwickelt. Im Vergleich zum bis dahin standardmäßig verwendeten Lithium-Kobalt-Oxid (LCO) bietet NMC einige Vorteile. Zum einen ist das Material zyklenstabiler als LCO, zum anderen wird während der Interkalation / Deinterkalation eine Längenänderung entlang der c-Achse von nur 1,5 Prozent [167] beobachtet, im Vergleich zu 2,5 Prozent [167, 168] von LCO. Weiterhin bietet NMC eine geringere Toxizität, eine im geladenen Zustand höhere thermische Stabilität, sowie je nach Spannungsfenster eine hohe spezifische Kapazität [167]. Letztere wird in der Literatur mit 150mAh/g (3,0 V bis 4,2 V) [169] bzw. 200 mAh/g (2,9 V bis 4,6 V) [170] angegeben. Das Material weist eine hexagonale $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur auf, welche durch die trigonale Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr.166) beschrieben wird [170]. Mit röntgenographischen Messungen wurde die Schichtstruktur des NMC-Aktivmaterials ermittelt. Die Aufspaltung der (006) / (102) und (108) / (110) Bragg-Reflexe dient als Indikator für die Strukturordnung in der hexagonalen Kristallstruktur [171, 172]. Die Gitterparameter werden nach Yabuuchi et al. [173] mit $a = 2,862 \text{ \AA}$ und $c = 14,227 \text{ \AA}$ angegeben, womit sich ein c/a -Verhältnis von 4,971 ergibt. Das Einheitszellen-Volumen beträgt $100,6 \text{ \AA}^3$ [173]. Das Wirtsgitter der Kristallstruktur ist wie in Abbildung 3.13a dargestellt aus kantenverknüpften $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) zusammengesetzt, sodass jeweils getrennt durch die Sauerstoffatome die Ausbildung der Übergangsmetallkationen- und Lithiumkationen-Lagen erfolgt. Sechsfach koordiniert von Sauerstoff besetzen die Lithium-Kationen die oktaedrischen 3a Zwischengitterplätze. Die Übergangsmetall-Kationen Ni, Mn und Co sowie die Sauerstoff-Anionen O besetzen die kristallographischen Wyckoff-Positionen 3b und 6c [174]. Im vollständig lithiierten Zustand tragen die Übergangsmetalle Ni, Mn, und Co die Oxidationszahl +II, +IV sowie +III und werden in Abhängigkeit der Spannung oxidiert bzw. reduziert. Im Lithiierungsbereich $0 \leq x(\text{Li}^+) \leq 1/3$ bzw. $1/3 \leq x(\text{Li}^+) \leq 2/3$ erfolgt während des Ladevorgangs die Oxidation von Nickel, sodass in Abhängigkeit der Zellspannung ($\approx 3,67 \text{ V}$ bis $3,82 \text{ V}$) das Übergangsmetall-Kation Ni^{2+} zu Ni^{3+} bzw. Ni^{4+} oxidiert wird und den wesentlichen Beitrag zur Gesamtkapazität liefert [167]. Ab einer Lithium Auslagerung von mehr als 55 %, welches einer Zellspannung von 4,5 V bis 4,6 V entspricht, wird von Co^{3+} zu Co^{4+} oxidiert ($2/3 \leq x(\text{Li}^+) \leq 1$). Der Beitrag zur Gesamtkapazität fällt jedoch gering aus [175-177]. Das tetravalente Mangan (Mn^{4+}) weist in der oktaedrischen Koordination leere $3d_{eg}$ -Orbitale auf und ist während der elektrochemischen Reaktion inaktiv. Der vierwertige Zustand ist essentiell, da er im Vergleich zu Mn^{3+} die Manganauflösung und die damit verbundenen Phasenänderungen verhindert. Zudem wird während der Interkalation / Deinterkalation der Lithium-Ionen die Wirtsstruktur stabilisiert sowie eine Verbesserung der thermischen Stabilität erreicht [167, 178, 179].

Die Lithium-Ionen-Diffusion in Schichtstrukturen erfolgt entlang eines zweidimensionalen Zwischengitterraums, welcher als Pfad für eine hohe Lithium-Diffusionsrate im Festkörper angesehen wird [180]. Dabei hängt die Lithium-Ionen-Diffusion im Material einerseits vom Lithiierungszustand (Lithium-Konzentration) der Elektrode ab, andererseits ist die Lithium-Leerstellen-Anordnung für die Art des Diffusionspfades entscheidend [152]. Nach Van der Ven

et al. und Ceder et al. [150-152] wird bei der Lithium-Diffusion im Material zwischen zwei möglichen Arten von Diffusionsprozessen gesprochen. Zum einen diffundiert das Lithium-Ion während der Interkalation bzw. Deinterkalation über zwischenliegende Tetraederplätze von einem Oktaederplatz zum nächsten, während es an den Tetraederlücken von dem benachbarten Übergangsmetall-Kation abgestoßen wird. Dieser Diffusionsprozess wird in der Literatur als „*Tetrahedral Site Hopping*“ (TSH) bezeichnet und ist in Abbildung 3.13b schematisch dargestellt [152]. Zur Überwindung der Abstoßung ist demnach eine Aktivierungsenergie erforderlich, welche für die einzelnen Oxidationsstufen der Übergangsmetall-Kationen variiert. Nach Wei et al. [181] liegen die Aktivierungsbarrieren für die Übergangsmetall-Kationen Ni^{2+} , Ni^{3+} , Ni^{4+} , Co^{3+} und Mn^{4+} bei 357.2 meV, 429.7 meV, 545 meV, 510.3 meV und 523.1 meV. Für die Diffusion der Li-Kationen innerhalb der Schichten wird also eine Energie benötigt, wobei die Diffusionsrate exponentiell mit der Aktivierungsenergie abnimmt. Eine geringe Reduzierung der Aktivierungsenergie kann eine erhebliche Verbesserung der Lithium-Diffusionsrate bewirken. So kann beispielsweise eine Reduzierung der Aktivierungsenergie um 57 meV bei Raumtemperatur eine Lithium-Migrationsrate um einen Faktor 10 erhöhen ($\exp(-57 \text{ meV}/k_{\text{B}}T) \approx 10$) [182]. Die Voraussetzung für eine TSH-Migration erfordert jedoch eine oder weitere Lithium-Doppelleerstellen. Das zentral gelegene Lithium-Ion kann über TSH nur dann von seinem ursprünglichen Ort auf eine freie Stelle übergehen, wenn die Leerstellen eine zusammenhängende Anordnung aufweisen (Abbildung 3.13b). Die Möglichkeit eines solchen Diffusionspfades (TSH) für einen Zustand in der frühen Phase der Delithierung ist jedoch sehr gering, da die Lithium-Ionen die Zwischengitterplätze zunächst besetzen. Der TSH-Diffusionsprozess wird daher ab einer Lithium-Ionen-Auslagerungsrate von ca. einem Drittel ($1/3 \leq x(\text{Li}^+) \leq 2/3$) dominierend [183]. Im frühen Stadium des Ladevorgangs erfolgt die Lithium-Kationen-Migration hauptsächlich über den sog. „*Oxygen Dumbbell Hopping*“ (ODH) Mechanismus (Abbildung 3.13c) [183]. Im Vergleich zur TSH-Migration, bei welcher mindestens eine Doppelleerstelle vorliegen muss, ist die Leerstelle an den benachbarten Plätzen von Lithium-Ionen besetzt (Abbildung 3.13c, Platz a und b). Aufgrund der Isolierung diffundiert das Lithium-Ion auf direktem Weg von seinem Ursprungsort zum Endpunkt (Leerstelle). Das Durchlaufen der tetraedrischen Position, welche an einen mit Li^+ -besetzten Oktaeder grenzt, führt zu einer starken elektrostatischen Abstoßung [184]. Gekennzeichnet ist der ODH-Pfad schematisch in Abbildung 3.13c durch einen Pfeil, welcher eine Art „Hantel“ aus Sauerstoff-Anionen durchläuft. Die Aktivierungsenergie der Lithium-Ionen ist im ODH-Mechanismus eng mit der Größe der Lithium-Sauerstoff-Tetraeder und -Oktaeder verknüpft, sodass die Sauerstoffatome aus der oberen und unteren Schicht die Diffusionsbarriere von Lithium beeinflussen.

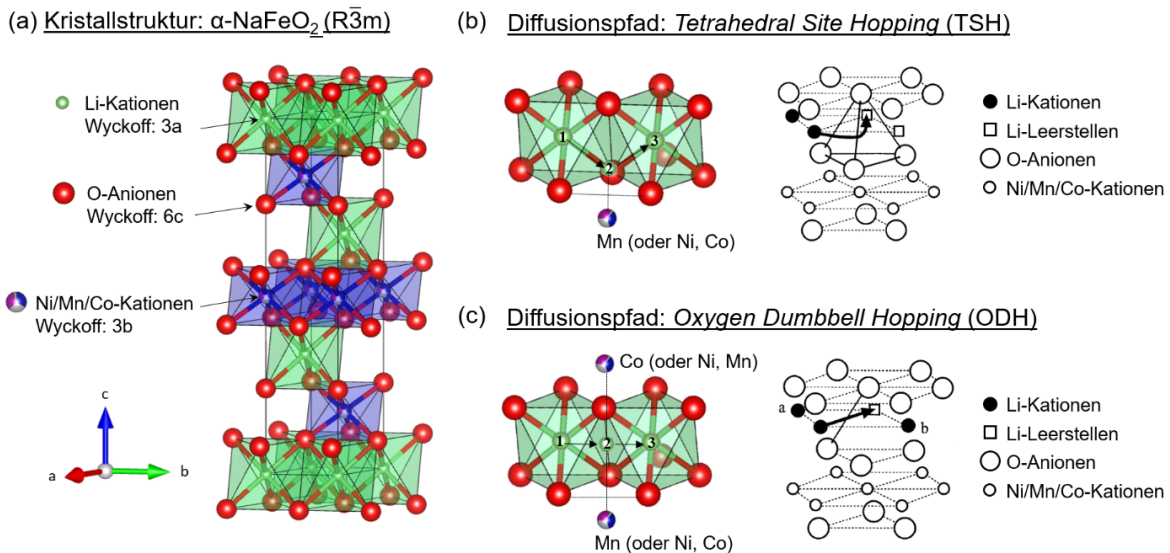


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der hexagonalen Kristallstruktur für Schichtoxidbasierte Materialien (NMC) inkl. der Diffusionsprozesse (ODH und TSH): (a) Kristallstruktur des NMC Materials, (b) Lithium-Ionen Diffusion über den ODH-Diffusionspfad und (c) Lithium-Ionen Diffusion über den TSH-Diffusionspfad [142, 152, 183].

Lithium-Ionen, welche in engeren Bahnen diffundieren, stehen unter größeren Kräfteinflüssen, was letztlich zu einer höheren Aktivierungsenergie führt [183]. Die Aktivierungsbarriere im ODH-Mechanismus ist im Vergleich zur TSH-Migration um ca. den Faktor zwei höher [181]. Nach Wei et al. [181] ist die Aktivierungsbarriere für die einzelnen Übergangsmetall-Kationen im ODH-Diffusionsprozess in Abbildung 3.14c dargestellt. Die Aktivierungsbarrieren im ODH-Mechanismus hängen von den benachbarten Übergangsmetall-Kationen ab, welche von den Lithium-Ionen überwunden werden müssen. Die möglichen Diffusionspfade während des ODH-Diffusionsprozesses sind in Abbildung 3.14a und 3.14b dargestellt.

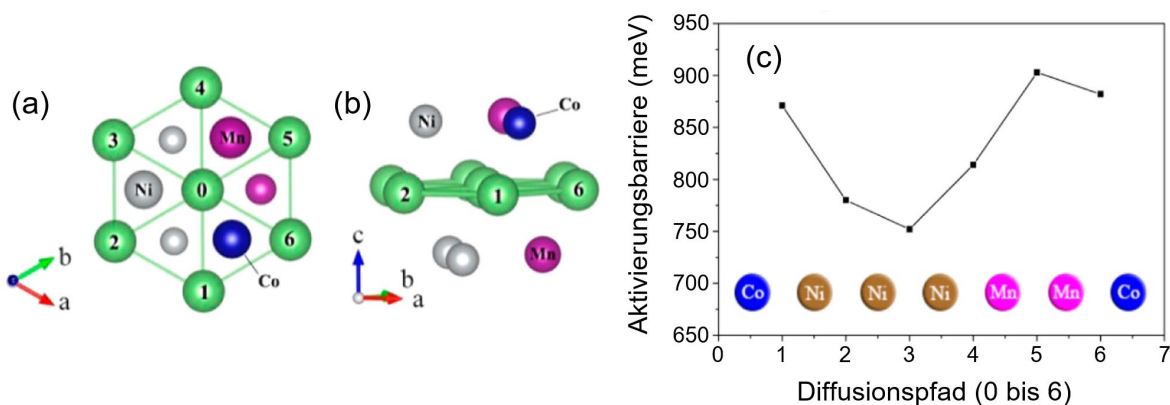


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung möglicher ODH-Diffusionspfade in NMC basierten LIBs: (a) und (b) beispielhafte Anordnung der Übergangsmetalle Ni, Mn und Co in der hexagonalen Kristallstruktur. Die Zahlen 1 bis 6 symbolisieren dabei die zu besetzenden Lithium-Leerstellen. Ausgehend vom „Startpunkt 0“ diffundiert das Lithium-Ion zur Position 1, 2, 3,...6. Je nach Diffusionspfad müssen Aktivierungsbarrieren überschritten werden. Diese sind von der Konstellation benachbarter Übergangsmetalle abhängig und in (c) als Funktion des Diffusionspfades aufgetragen [181].

repräsentieren zum einen das symmetrische $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Material (olivgrüne Kurve), zum anderen ist der Kurvenverlauf für nickelreiches NMC (rote Kurve) dargestellt. Die effektive Diffusionsbarriere (E_{eff}) für den ODH- bzw. TSH-Mechanismus ist gekennzeichnet durch $E_{\text{eff}} = [E_a(\text{M}^{n+}, c\%, d_1)]$, wobei E_a , M^{n+} , $c\%$ und d_1 die die Aktivierungsenergie der elektrostatischen Wechselwirkung der Übergangsmetall-Kationen, die Übergangsmetall-Kationen, die M^{n+} -Konzentration sowie den Abstand der Lithium-Lagen beschreiben. In Abhängigkeit der Lithium-Konzentration wird der Diffusionskoeffizient durch unterschiedliche Einflussfaktoren erhöht bzw. minimiert. Diese Veränderung wird innerhalb dreier Phasen beobachtet, beginnend im volllithiierten Zustand der Elektrode. Die Phase I wird dem ODH Mechanismus zugeschrieben, bei welchem die Lithium-Ionen auf direktem Weg die Hanteln der Sauerstoff-Anionen passieren. Der Anstieg des Diffusionskoeffizienten ist im frühen Stadium der Delithiierung auf die Ausdehnung des Abstandes der Lithium Lagen d_1 zurückzuführen, welcher aufgrund der Aufhebung von $\text{O}^{2-}\text{-Li}^+\text{-O}^{2-}$ -Bindungen entsteht und eine schnellere Diffusion ermöglicht. Dies führt zu einem verringertem E_{eff} , bei dem der Diffusionskoeffizient D_s steigt. Ein ähnliches Verhalten wurde von Kang et al. [182] für den TSH-Mechanismus beobachtet. Die Aktivierungsbarriere von Ni^{2+} wurde mit zunehmenden Abstand der Lithium-Lagen d_1 (0,1 Å) um 0,1 eV reduziert. In Phase 2 erfolgt mit zunehmender Delithiierung die Oxidation von Ni^{2+} zu Ni^{3+} und Ni^{4+} , bei der sowohl für die ODH- als auch für die TSH-Migration eine erhöhte Aktivierungsenergie beobachtet wird. Dieser Effekt würde sich mit der Zeit des Delithierungsprozesses verstärken, sodass sich die effektive Diffusionsbarriere erhöht und der Diffusionskoeffizient D_s verringert. In Phase 3 fängt der TSH-Mechanismus an zu dominieren. Es liegen nun Bereiche mit zwei oder mehreren Lithium-Leerstellen vor, sodass die Übergangsmetall-Kationen über den Pfad der TSH-Migration eine geringere Aktivierungsenergie benötigen, im Vergleich zum ODH-Mechanismus. Daraus resultierend ist der Anstieg des Diffusionskoeffizienten D_s zu beobachten, welcher bis zu einer Konzentration von x in $\text{Li}_{1-x}[\text{M}]\text{O}_2 = 0,6$ ansteigt (Abbildung 3.15).

Eine weitere Bedeutung in NMC Materialien wird der sogenannten Kationen-Durchmischung (engl.: *cation-mixing*) zugesprochen, welche zum einen auf den Prozess der Materialsynthetisierung zurückzuführen ist und zum anderen während der elektrochemischen Zyklisierung stattfindet [185]. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien von Li^+ (0,76 Å) und Ni^{2+} (0,69 Å) erfolgt eine Fehlbesetzung der jeweiligen Zwischengitterplätze, sodass die Lithium-Ionen die 3b (0, 0, 0.5) Positionen besetzen bzw. die Einlagerung von Ni^{2+} -Kationen in der 3a (0, 0, 0) Lage erfolgt [167]. Aufgrund der Durchmischung von Li^+ - und Ni^{2+} -Kationen wird die Lithium-Diffusion gehemmt, sodass als Folge Kapazitätsverluste eingeleitet werden [178]. Der Schwellwert, ab welchem der Kapazitätsverlust zu beobachten ist, wird in der Literatur mit einer Durchmischung von größer als 2 % angegeben [172].

3.3.3.2 Lithiummetall und Graphit

Der Einsatz von metallischem Lithium als Anodenmaterial in Sekundärzellen wurde erstmals in den 70er Jahren in Kombination mit Titandisulfid- (TiS_2) und Molybdändisulfid (MoS_2) Kathoden demonstriert [186, 187]. Lithiummetall bietet den Vorteil, dass es das geringste elektrochemische Elektrodenpotential (-3,05 V vs. Standard-Wasserstoffelektrode) aufweist und somit die Arbeitsspannung der Zelle deutlich anhebt [188]. Die theoretische spezifische

Kapazität von reinem Lithium liegt bei 3860 mAh/g [188], jedoch wird vom Einsatz der metallischen Lithiumfolie heutzutage für großflächige Zellen aus mehreren Gründen abgesehen. Zum einen ist die Zykleneffizienz sehr gering, zum anderen wird aus sicherheitstechnischen Gründen wie beispielsweise der leichten Entflammbarkeit, auf reines Lithiummetall verzichtet. Ein weiterer Grund liegt insbesondere in der starken Dendritenbildung, welche während des Ladevorgangs auftritt, und einen Kurzschluss der Zelle verursachen kann. Das Lithiummetall wird zunächst auf der Anodenoberfläche abgeschieden und reagiert mit dem organischen Flüssigelektrolyten. Es kommt zur Bildung einer Reaktionsschicht, welche in der Literatur als „Solid Electrolyte Interface (SEI)“ bezeichnet wird [189]. Durch die Bildung der SEI-Schicht werden irreversible Verluste an Lithium und Elektrolyt verursacht, wodurch Zellkapazität verloren geht. Jedoch wird die SEI-Schicht auch als Schutzschicht bezeichnet, da diese ausschließlich für Lithium-Ionen permeabel ist und die Elektrode vor weiteren Reaktionen mit Flüssigelektrolyten schützt. Mit zunehmender Zyklenzahl steigt jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass sich die SEI-Schicht von der Elektrodenoberfläche abhebt und somit das Lithiummetall erneut mit Flüssigelektrolyten reagieren lässt. Es entstehen wiederholt irreversible Verluste, welche die spezifische Kapazität der Zelle senken. Zudem ist die Bildung der SEI-Schicht auf der Lithium-Anode sehr inhomogen, sodass die Stromdichten lokal variieren. Das Lithium scheidet sich bevorzugt an Stellen mit höheren Stromdichten ab, sodass die Laderate für eine Lithium-Anode begrenzt wird [143].

Um die Zellen in Bezug auf Sicherheit und Zyklenstabilität leistungsfähiger zu gestalten, werden Lithium-Interkalationsmaterialien (lithiierte Kohlenstoffe) eingesetzt. Der reversible Interkalationsprozess läuft dabei nahezu verlustfrei ab und minimiert die Gefahr der Dendritenbildung. Nach derzeitigem Stand der Technik ist graphitischer Kohlenstoff auf der Anodenseite das zumeist eingesetzte Aktivmaterial in der kommerzialisierten Herstellung von LIBs. Beim Ladevorgang interkalieren die Lithium-Ionen aus dem Elektrolyten in die Kristallstruktur des Graphits und werden dabei zwischen den Kohlenstofflagen eingelagert. Obwohl die spezifische theoretische Kapazität von Graphit mit 372 mAh/g deutlich unterhalb des Wertes von Lithiummetall liegt, wird Graphit als Anodenmaterial bevorzugt [190]. Das Elektrodenpotential des lithiierten Graphits ist allerdings im Vergleich zum Lithium ebenfalls mit 0,05 V bis 0,25 V (V vs. Li/Li⁺) sehr gering, sodass nach Marom et al. [191] unter Verwendung von LiCoO₂ als Kathodenmaterial praktische Energiedichten von bis zu 150 Wh/kg erreicht werden. Ferner liegt die Redox-Aktivität deutlich unterhalb der kathodischen Stabilitätsgrenze aller relevanten Elektrolytlösungen [191]. Im Vergleich zu Kathodenmaterialien wie beispielsweise Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ ist die Stabilität des Graphits auch in Abwesenheit von Lithium gegeben, wodurch eine nahezu vollständige Delithierung möglich ist. Ein wesentlicher Nachteil wird jedoch der neunprozentigen Volumen-Expansion/-Kontraktion während der Lithierung bzw. Delithierung zugeschrieben [190]. Der Abstand zweier Graphenlagen ändert sich dabei von 3,35 Å auf 3,5 Å bis 3,7 Å [192, 193]. Analog zum Lithium erfolgt auch bei Graphit die Bildung der SEI-Schicht auf der Elektrodenoberfläche. Diese entsteht im ersten Ladevorgang der Zelle (Formierung) und reduziert irreversible Kapazitätsverluste während der fortlaufenden Zellzyklisierung [194].

3.3.3.3 Separatoren

In der Herstellung von LIBs werden Separatoren als isolierende Membranschicht eingesetzt. Die Positionierung des Separators erfolgt dabei zwischen den beiden Elektroden, sodass ein interner Kurzschluss der Zelle vermieden wird. Obwohl Separatoren als inaktive Zellkomponente klassifiziert werden, müssen die speziell gefertigten Membranen eine Reihe optimierter Eigenschaften beinhalten. Dazu zählen neben den mechanischen Eigenschaften unter anderem die Porosität, Tortuosität, Porengrößenverteilung, Schichtdicke sowie die chemische- und elektrochemische Stabilität [195, 196]. Der Separator ist nicht direkt an der Zellreaktion beteiligt, jedoch beeinflusst seine Struktur und dessen Eigenschaften die Lebensdauer, Energiedichte und Leistungsdichte, Zellkosten sowie die Zuverlässigkeit und Sicherheit im Batteriebetrieb [197-199]. Gegenwärtig wird der Separatormarkt mit Polyolefin-Membranen bedient. Dazu gehören Materialien wie beispielsweise Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder mehrlagige Kombinationen beider Materialien (PE-PP, PP-PE-PP) [196, 199]. Zur Verbesserung der thermischen Stabilität werden die PE-Separatoren auch oftmals einseitig bzw. doppelseitig mit einer Aluminiumoxid-Keramik (Al_2O_3) überzogen. Im Vergleich zur reinen PE-Membran kann der thermische Verzug insbesondere bei höheren Temperaturen für keramikbeschichtete Separatoren um 10 % minimiert werden [200]. Faservliese bzw. Vliesmatten hingegen werden oftmals in Knopfzellen bzw. Swagelok[®]-Zellen eingesetzt, wenn Lithium-Metall als Referenzelektrode zum Einsatz kommt. Im Vergleich zu Polyolefin-Membranen weisen Faservliese hohe Schichtdicken ($> 200 \mu\text{m}$) auf und enthalten typischerweise Porositäten im Bereich von 60 % bis 80 %. Auch die Porengröße ist mit $20 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m}$ deutlich höher [201]. Grundlegend müssen Separatoren für eine lange Zelllebensdauer ein hohes Maß an chemischer Stabilität aufweisen, um der Degradation und / oder einem Verlust der mechanischen Festigkeit aufgrund der Reaktivität oder der Auflösung mit dem eingesetzten Elektrolyten entgegenzuwirken [202]. Sie dürfen keine Verunreinigungen erzeugen, welche den Betrieb der LIB beeinträchtigen könnte. Darüber hinaus müssen Separatoren gegenüber den durch die aktiven Zellkomponenten (Elektroden) hervorgerufenen stark oxidierenden und reduzierenden Umgebungen elektrochemisch stabil sein [197]. Für die Analyse der chemischen Stabilität werden dazu oftmals kalendarische Lebensdauererprobungen durchgeführt [196]. Die Benetzung des Separators mit flüssigem Elektrolyten ist zudem eine wichtige Eigenschaft, da der Lithium-Ionen-transport stark von der Elektrolytaufnahme abhängt. Separatoren müssen eine erhebliche Menge an flüssigem Elektrolyten aufnehmen bzw. zurückhalten, um einen niedrigen Innenwiderstand der Zelle zu gewährleisten. Darüber hinaus muss die Aufnahme des Elektrolyten in kurzer Zeit erfolgen. Die Benetzungsgeschwindigkeit ist stark abhängig von der Elektrolyt-Befüllungszeit und hängt von der Art der Materialien, der Porosität sowie der Porengröße des Separators ab [197, 198, 203].

3.3.3.4 Elektrolyte

Der Elektrolyt dient zwischen Anode und Kathode als Medium für den reversiblen Lithium-Ionen-transport und wird als Lösung eines Leitsalzes in Lösemitteln oder ionischen Flüssigkeiten beschrieben. Neben der Anforderung an eine ausreichend hohe ionische Leitfähigkeit, welche den Zellwiderstand und damit die maximale Leistungsfähigkeit reguliert, müssen Elektrolyte

eine hohe elektrochemische Stabilität aufweisen [204]. Dazu muss der Elektrolyt im Batteriebetrieb gegenüber dem Potentialbereich der Anode und Kathode resistent sein, da ansonsten die Gefahr der Elektrolytzerersetzung besteht. Zudem sollte der Elektrolyt als guter elektrischer Isolator agieren, gegenüber allen Zellkomponenten inert sein sowie eine ausreichend hohe Benetzbarkeit gegenüber den Elektroden und dem Separator aufweisen [205]. Prinzipiell wird zwischen drei Arten von Elektrolyttypen unterschieden: Feststoff-, Polymer- und Flüssigelektrolyte (wässrige bzw. nicht-wässrige). Heutzutage werden in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen überwiegend nicht-wässrige Flüssigelektrolyte eingesetzt. Diese enthalten ein Lösemittel, typischerweise eine Mischung aus organischen Carbonaten, sowie mindestens ein Lithiumsalz, in der Regel LiPF_6 . Zu den am meist eingesetzten Carbonaten gehören beispielsweise Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) [206]. Insbesondere in LIBs, welche anodenseitig graphitischen Kohlenstoff beinhalten, wird beispielsweise EC zur Bildung der Passivierungsschicht (SEI) eingesetzt [207]. Allerdings weist EC in reiner Form eine hohe Viskosität auf, welche die Beweglichkeit der Lithium-Ionen im Lösemittel beeinträchtigt und den Ladungstransfer innerhalb der Zelle minimiert. Zudem ist der Schmelzpunkt der Komponente mit $36,4^\circ\text{C}$ sehr hoch, sodass der Gebrauch von Lösungsmittel-Gemischen dominiert. Durch den Einsatz von beispielsweise DMC, DEC oder EMC, welche allesamt niedrige Viskositäten und Schmelzpunkte aufweisen, kann die Gesamtviskosität des Lösemittels reduziert werden. Folglich wird die Beweglichkeit der Lithium-Ionen und damit die Hochstromfähigkeit der LIB gesteigert [208]. Zur weiteren Verbesserung der Leistungsfähigkeit werden oftmals Additive beigemischt. Durch deren Einsatz wird der irreversible Kapazitätsverlust minimiert, die Bildung einer SEI-Schicht unterstützt, die thermische Stabilität des Lithiumsalzes LiPF_6 gegen organische Elektrolytlösungsmittel verbessert, das Kathodenmaterial vor Auflösung und Überladung geschützt, die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöht sowie die Benetzbarkeit von Polyolefinseparatoren gefördert. Hinsichtlich der Batteriesicherheit sind Additive in der Lage, die Entflammbarkeit organischer Elektrolyte zu verringern, einen Überladungsschutz bereitzustellen bzw. Überladetoleranz zu erhöhen sowie den Batteriebetrieb beim möglichen Eintreten von Extrembedingungen zu beenden [209].

Für den in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyten (LP30, EC:DMC, 1:1, 1 mol LiPF_6) werden in Tabelle 3.1 experimentell ermittelte Literaturkenndaten sowie Herstellerangaben dargelegt.

Tabelle 3.1: Diffusionskoeffizient, Leitfähigkeit, Li^+ -Transferzahlen und Dichte des LP30 Elektrolyten mit einer 1 molarigen LiPF_6 Konzentration [210-212].

Diffusionskoeffizient [cm^2/s]	$1,39 \cdot 10^{-5}$ bis $6,0 \cdot 10^{-7}$
Leitfähigkeit [S/cm]	0,0125
Li^+ -Transferzahlen	0,417
Dichte [kg/m^3]	1298

4. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden zunächst die grundlegenden Komponenten der laserinduzierten Plasmaspektroskopie erläutert. Anschließend werden die Versuchsmaterialien eingeführt, welche zur Herstellung von Lithium-Ionen-Zellen eingesetzt wurden. Des Weiteren wird der Herstellungsprozess von Dickschichtelektroden beschrieben und anhand relevanter Prozessverfahren erklärt. Konzepte zur lasergestützten Strukturierung von Elektrodenmaterialien werden dargelegt und mit geeigneten Prozessabläufen beschrieben. Abschließend werden analytische Methoden vorgestellt, welche zur Untersuchung und Bewertung von NMC-Dickschichtelektroden eingesetzt wurden.

4.1 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie an NMC-Dickschichtelektroden

Der zur Untersuchung von NMC-Dickschichtkathoden verwendete LIBS-Versuchsaufbau wird beschrieben. Anschließend werden die Hauptkomponenten Laserstrahlquelle, Spektrometer und Detektoreinheit detailliert dargelegt.

4.1.1 Experimenteller Versuchsaufbau

Zur Bestimmung von Lithium-Konzentrationsprofilen in NMC-Dickschichtkathoden wurde der in Abbildung 4.1 dargestellte experimentelle Versuchsaufbau der laserinduzierten Plasmaspektroskopie verwendet. Für die Generierung des Plasmas kam ein Nd:YAG-Laser mit einer Grundwellenlänge von 1064 nm zum Einsatz. Der Laserstrahl wurde über eine optische Faser geleitet und mit einem Fokussierspiegel der Brennweite $f = 75$ mm auf die Elektrodenoberfläche in senkrechter Inzidenz fokussiert. Die Strahlungsemission des Plasmas wurde anschließend in Reflexionsrichtung zur plasmaerzeugenden Laserstrahlung in ein optisches Faserbündel gekoppelt und zwei parallel angeordneten Spektrometern (Typ: AvaSpec-ULS2048XL, Fa. Avantes, Niederlande) zugeführt. Mit einem integrierten „Software-Tool“ (SEC-Viewer, Fa. Secopta Analytics GmbH, Deutschland) war es schließlich möglich, die spektral ausgewerteten Informationen in Form eines Spektrums darzustellen. Visualisiert wurde die gemessene Intensität der im Plasma detektierten Elemente als Funktion der Wellenlänge. Die Einstellung der Messposition auf der Probenoberfläche erfolgte mit einem Achsensystem (X-Richtung) sowie mit einem in Y-Richtung verfahrbaren Positioniertisch. Eine zusätzlich am Achsensystem (Z-Richtung) angebrachte Kamera diente zur Einstellung der Fokuslage. Zudem wurde das visuelle Erkennungssystem dazu eingesetzt, die Auftreffposition des ersten Laserpulses über einen „Offset“ relativ zur Laserstrahlfokussieroptik mit hoher Genauigkeit festzulegen ($\pm 5\mu\text{m}$). Für alle zu untersuchenden NMC-Elektroden wurden Laserpulse in einem Puls-zu-Puls Abstand (Pitch-Abstand) von 100 μm abgegeben. Ferner wurde der Messbereich (X x Y) zu 13 mm x 13 mm festgelegt, sodass die Aufzeichnung von insgesamt 17161 Spektren pro Schichtlage (Layer) erfolgte. Mit einer in der LIBS-Kammer angebrachten Absaugeinheit wurde das durch den Laserpuls abgetragene Material abtransportiert.

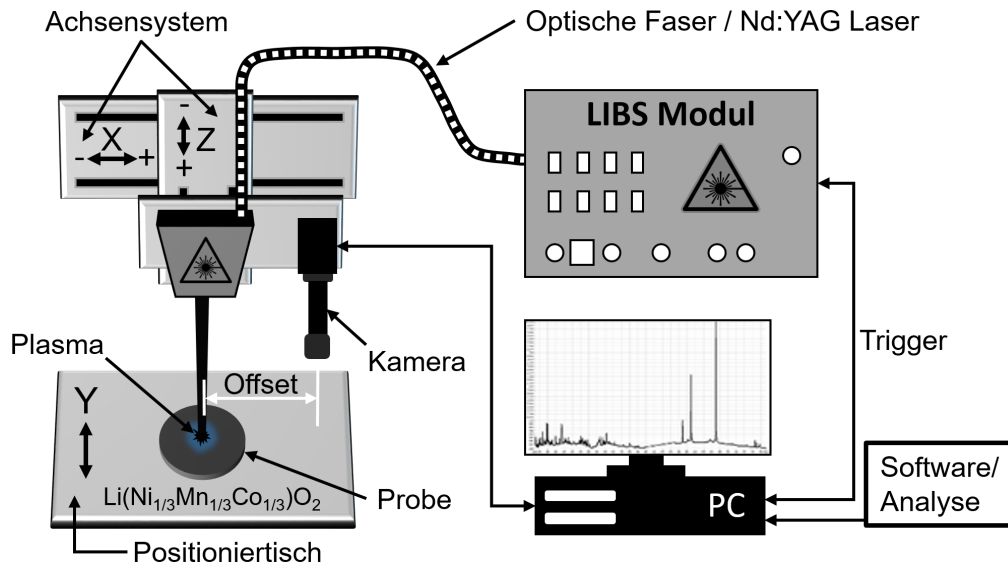


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des experimentellen LIBS-Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Lithium-Elementverteilung in NMC-Dickschichtkathoden [213].

4.1.2 Laserstrahlquelle

Als Anregungsquelle wurde ein passiv modengekoppelter diodengepumpter Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Festkörperlaser (Nd:YAG) mit einer Grundwellenlänge von 1064 nm eingesetzt. Die Repetitionsrate ist in einem Bereich von 1 Hz bis 100 Hz variabel einstellbar. Die Pulsenergie und -länge des Lasers betragen 3 mJ und 1,5 ns. Der Laserstrahldurchmesser wurde auf der Elektrode nach Ablationsversuchen mit Hilfe von mikroskopischen Aufnahmen ausgewertet und beträgt 100 μm . Daraus ableitend ergibt sich auf der Probenoberfläche eine Energiedichte von ca. 25 GW/cm^2 .

4.1.3 Spektrometer und Detektoreinheit

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Czerny-Turner Spektrometereinheit (Typ: AvaSpec-ULS2048XL, Fa. Avantes, Niederlande) ist in Abbildung 4.2 dargestellt [214]. Hierbei wird in einem ersten Schritt die spektrale Emission des Plasmas über eine optische Faser in das Spektrometer geleitet (Schnittstelle: SubMiniature Version A, SMA). Anschließend wird das emittierte Licht durch einen Kollimationsspiegel parallelisiert und auf ein Reflexionsgitter geführt. Mittels Wellenlängen-Dispersion erfolgt die Aufspaltung des polychromatischen Lichtes, welches anschließend über einen Fokussierspiegel auf eine Detektoreinheit gelangt. Um Reflexionsstörungen vorzubeugen, werden Lichtfallen implementiert. Des Weiteren wird ein Filter (engl.: *Order Sorting Coating*, OSC) eingesetzt, um eine hohe Transmission im jeweiligen Spektralbereich zu gewährleisten sowie unerwünschte Beugungsordnungen effektiv zu unterdrücken. Abschließend wurde eine Quarzlinse (engl.: *detector collection lens*) am Detektor angebracht, um die Systemempfindlichkeit zu erhöhen sowie eine bessere vertikale Lichtverteilung auf dem Detektor zu erreichen. Der ladungsgekoppelte Detektor (engl.: *Charged-Coupled Device*, CCD, Typ: S11155, Fa. Hamamatsu Photonics K.K., Japan) besteht aus einem integrierten Schaltkreis, der lichtempfindliche Pixel beinhaltet und diese nach Einfall der elektromagnetischen Strahlung auswertet.

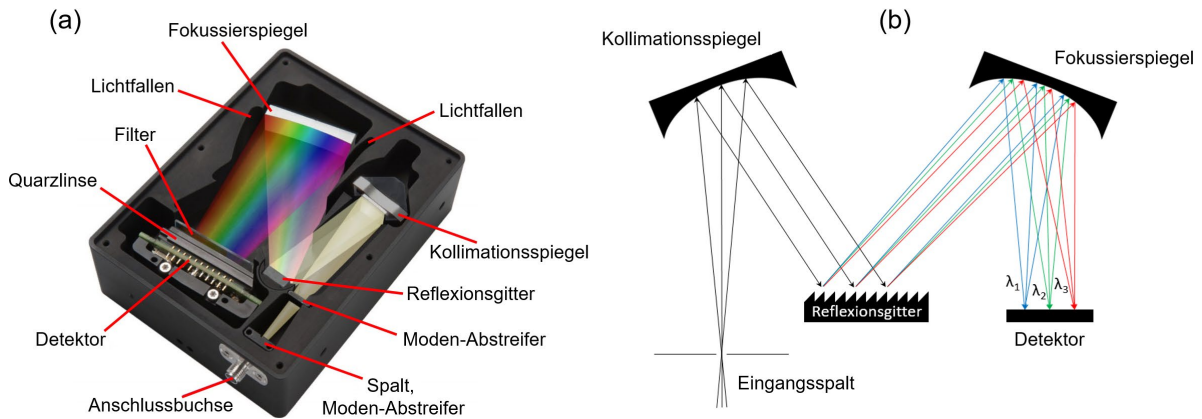


Abbildung 4.2: Spektrometereinheit AvaSpec-ULS2048XL: (a) photographische Aufnahme des Spektrometers (AvaSpec-ULS2048XL, Fa. Avantes, Netherland) mit den jeweils verbauten optischen Komponenten [214], (b) schematische Darstellung des Strahlverlaufs in der Czerny-Turner Anordnung.

Zur Untersuchung von Elektrodenmaterialien wurden zwei Spektrometer eingesetzt, welche jeweils ein Reflexionsgitter mit 1200 Rillen / mm beinhalten. Optimiert wurden beide Gitter mit einer Blaze-Wellenlänge von 250 nm und bilden zusammen mit zwei ladungsgekoppelten Detektoren die Detektionseinheit des LIBS-Systems. Je Detektor stehen 2048 x 1 Pixel zur Verfügung, wobei die Pixelbreite jeweils 14 μm entspricht. Der Wellenlängenbereich, in welchem die Strahlungsemission des Plasmas ausgewertet wird, beträgt für das erste bzw. zweite Spektrometer 229,49 nm bis 499,06 nm bzw. 569,56 nm bis 793,29 nm.

4.2 Versuchsmaterialien

In diesem Unterkapitel wird auf die Materialien eingegangen, welche zum einen für die Herstellung von Dickschichtelektroden (Kathodenmaterial, Leitfähigkeitsadditiv und Binder) und zum anderen zur Assemblierung und elektrochemischen Charakterisierung von Halbzellen (Referenzelektrode, Separator, Elektrolyt) benötigt wurden.

4.2.1 Kathodenmaterial

Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC, Fa. MTI Corporation, USA) wurde als Aktivmaterial verwendet und in Form von Pulver kommerziell erworben. Das stöchiometrische Verhältnis der Übergangsmetalle Nickel (Ni), Mangan (Mn) und Kobalt (Co) ist laut Herstellerangabe mit Ni:Mn:Co = 1:1:1 spezifiziert, wodurch eine theoretische Kapazität von 280 mAh/g vorliegt. Zur Herstellung von Dickschichtelektroden wurde ein Gewichtsverhältnis von 90 Gew.% NMC, 5 Gew.% PVDF und 5 Gew.% Leitruß verwendet. Um das Aktivmaterial hinsichtlich der Herstellerangaben zu validieren, wurde eine Eingangscharakterisierung unterzogen. Hierbei kamen die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) sowie röntgenographische Untersuchungen (XRD) zum Einsatz. Mit der ICP-OES Analyse wurde die stöchiometrische Zusammensetzung der Übergangsmetalle überprüft. Röntgenographische Messungen wurden durchgeführt, um das Pulver hinsichtlich seiner kristallographischen Feinstruktur zu charakterisieren. Des Weiteren wurden Gas-Adsorptionsmessungen zur Größenbestimmung von Oberflächen eingesetzt, wobei die

Auswertung der Isothermen nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) erfolgte. Mittels Laserbeugung konnten Aussagen über die Partikelgrößenverteilung getroffen werden.

4.2.2 Binder

Bei der Herstellung von NMC-Dickschichtkathoden wurde pulverförmiges Polyvinylidenfluorid (PVDF, Fa. MTI Corporation, USA) in einer Gewichtsproportion von 5,0 Gew.% eingesetzt und unter Anwendung von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, Fa. BASF, Deutschland) verflüssigt. Der Binder weist eine Reinheit von größer oder gleich 99,5 % auf. Die hergestellten Dickschichtelektroden wurden bei einer maximalen Temperatur von 120°C ausgeheizt, was deutlich unterhalb des Binder-Schmelzpunktes von 171°C liegt [215].

4.2.3 Leitfähigkeitsadditiv

Zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der Dickschichtelektrode wurde ein Leitfähigkeitsadditiv / Leitruß (Timcal Super C65, Fa. MTI Corporation, USA) verwendet. Aufgrund der Partikelgröße im nm-Bereich liegt die Dichte des Materials bei 160 kg/m³. Die Beimischung des Pulvers erfolgte während der Schlickerherstellung. Hierbei wurde eine definierte Menge des Leitrußes eingesetzt, um (i) eine gezielte Viskosität des Schlickers einzustellen und (ii) eine homogene Verteilung innerhalb der Schicht zu erreichen. Die Gewichtsproportion des Leitfähigkeitsadditives wurde zu 5,0 Gew.% festgelegt.

4.2.4 Referenzelektrode

Zur elektrochemischen Charakterisierung der NMC-Dickschichtelektroden wurde Lithiummetall (Fa. Sigma-Aldrich, USA) mit einer Reinheit von 99,9 % und einer Foliendicke von 380 µm als Referenzelektrode verwendet. Als Trägermaterial wurde ein Nickelplättchen mit einem Durchmesser von 11 mm sowie einer Stärke von 500 µm eingesetzt.

4.2.5 Separator

Zur räumlichen Trennung beider Elektroden wurde ein Mikroglasfaserseparator (GF/A Quarz-Filter, Fa. Whatman, UK) mit einer Dicke von 260 µm eingesetzt. Um eine möglichst hohe Durchtränkung mit flüssigem Elektrolyten zu erreichen, wurde der Separator während der Zellassemblierung mit 50 µl Elektrolyt benetzt. Dies entspricht 50 % der Gesamtmenge an Elektrolyten, welcher pro Zelle (Swagelok®) verwendet wurde.

4.2.6 Elektrolyt

Für den Ionentransport innerhalb der Zelle wurden jeweils 100 µl eines konventionellen LP30 Flüssigelektrolyten (Fa. Sigma Aldrich, USA) eingesetzt. Die Zusammensetzung dieser Elektrolyten besteht aus zwei organischen Lösungsmitteln - Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) - welche in einem Volumenverhältnis von 1 : 1 (EC : DMC) vorliegen. Als Leitsalz wird Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆) mit einer Konzentration von 1 mol/l verwendet.

4.3 Herstellungsprozess für Dickschichtelektroden

NMC-Dickschichtelektroden wurden durch die in Abbildung 4.3 dargestellten Fertigungsschritte hergestellt. Beginnend mit der Schlickerherstellung wurden die unterschiedlichen Pulver (NMC, PVDF, Timcal Super C65) zu einer viskosen Paste verrührt. Der anschließende Beschichtungsprozess wurde im Foliengießverfahren durchgeführt und danach die Einstellung der Porosität über das Kalandrieren erreicht. Abschließend wurden die Elektroden zu Halbzellen verbaut, um deren elektrochemische Eigenschaften zu untersuchen. Im Folgenden werden die Herstellungsschritte im Einzelnen detailliert beschrieben.

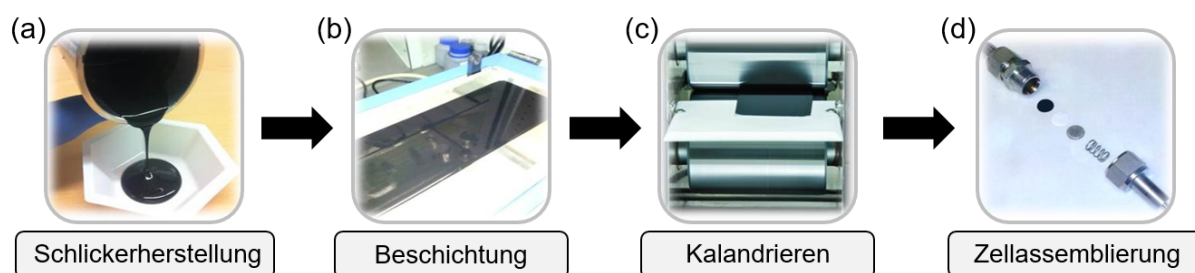


Abbildung 4.3: Prozessschritte zur Herstellung von NMC-Dickschichtelektroden: (a) Schlickerherstellung, (b) Beschichtung, (c) Kalandrieren und (d) Zellausbau.

4.3.1 Schlickerherstellung

Zur Schlickerherstellung wurden Ausgangsmaterialien (PVDF, NMC und Timcal Super C65) verwendet, die zuvor in einem Wärmeschrank (Baureihe 6000, Fa. Heraeus Holding GmbH, Deutschland) bei einer Temperatur von 90°C getrocknet wurden. Dies hatte zum Ziel, adsorbiertes Wasser zu beseitigen und damit weiteren chemischen Reaktionen (z.B. Oxidation) vorzubeugen. Für das Anrühren des Schlickers war es zunächst notwendig, optimierte Gewichtsproportionen zwischen Aktivmaterial (NMC), Binder (PVDF) und Leitfähigkeitsadditiv (Timcal Super C65) festzulegen. Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden Kathoden mit einem Gewichtsverhältnis von 90 Gew.% NMC und jeweils 5 Gew.% PVDF und Timcal Super C65 untersucht.

In einem ersten Schritt wurde der Binder (PVDF) in einem Lösemittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Anwendung eines Magnetrührers vollständig aufgelöst. Die Menge an NMP wurde in einem Bereich von 25 ml bis 50 ml variiert. Als Richtwert wurden 10 ml NMP für 1g PVDF verwendet. Die Dauer des Rührvorgangs wurde auf $t_1 = 60$ min festgelegt. Um einer Blasenbildung im PVDF-NMP Gemisch entgegenzuwirken, wurde in einem zweiten Rührvorgang ein Vakuummischer (Modell SFM-7, Fa. MTI Corporation, USA) verwendet. Hierbei wurde das Gemisch erneut und unter Vakuum für $t_2 = 60$ min gerührt. In einem nächsten Schritt wurde das Leitfähigkeitsadditiv Timcal Super C65 zugegeben. Aufgrund der hohen Dichte von Timcal Super C65 (160 kg/m^3) wurde dem Gemisch erneut NMP hinzugeführt. Dieser Schritt war notwendig, um eine Agglomeration der Pulverpartikel zu vermeiden. Anschließend wurde das Gemisch (PVDF - NMP - Timcal Super C65) für weitere $t_3 = 60$ min gerührt. In einem letzten Schritt wurde das Aktivmaterial (NMC) beigemischt. Unter erneuter

Zugabe von NMP wurde der Schlicker für insgesamt $t_4 = 60$ min gerührt und im nächsten Prozessschritt, dem Foliengießverfahren, eingesetzt.

4.3.2 Foliengießverfahren

Das Foliengießverfahren (Beschichter: MSK-AFA-L800-H, Fa. MTI Corporation, USA) wurde zur Herstellung von NMC-Dickschichtkathoden eingesetzt (Abbildung 4.4). Bei dieser Beschichtung wurde zunächst ein Aluminiumsubstrat (Reinheit: 99,7 %, Foliendicke: 20 μm , Fa. Targray, Canada), welches bei der Kathodenherstellung als Stromableiter dient, mittels einer integrierten Vakuumpumpe flächig angesaugt. Anschließend wurde der zuvor hergestellte Schlicker, bestehend aus den Materialien NMC, PVDF und Timcal Super C65, vor einen höhenverstellbaren Rakel positioniert. Zur Einstellung der gewünschten Elektroden-schichtdicke ist eine gewisse Spalthöhe erforderlich. Diese ist gekennzeichnet durch den Abstand zwischen der Unterkante des Rakels zur Oberfläche des Stromableiters. Zur Herstellung von Elektroden mit einer Trockenschichtdicke von $140 \mu\text{m} \pm 6 \mu\text{m}$ wurde eine Spalthöhe von 450 μm eingestellt. Anschließend wurde der Rakel über eine Schubstange in Beschichtungsrichtung bewegt. Die Beschichtung wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/s durchgeführt. Abschließend wurde der Nassfilm über einen integrierten Heizstab bei 90°C für 6h getrocknet.

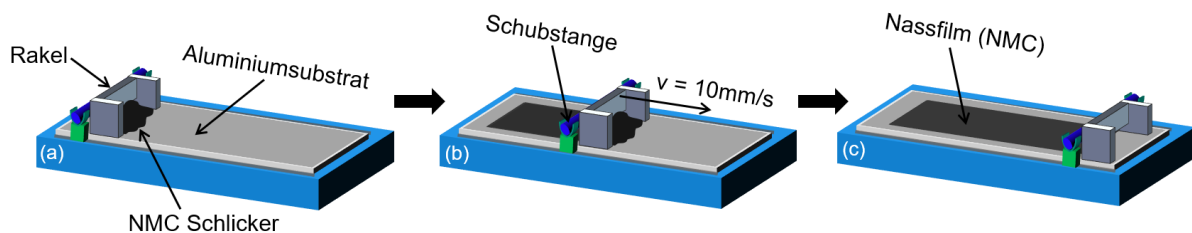


Abbildung 4.4: Schematischer Ablauf des Foliengießverfahrens: (a) Auftragen des NMC-Schlickers, (b) Beschichtungsprozess und (c) hergestellte NMC-Dickschichtelektrode (Nassfilm).

4.3.3 Kalandrierprozess

In einem anschließenden Prozessschritt wurden die hergestellten NMC-Dickschichtelektroden kalandriert. Hierbei kam eine temperaturkontrollierte Warmwalzenpresse (MSK-HRP-01, Fa. MTI Corporation, USA) zum Einsatz, welche das zuvor abgeschiedene Kompositmaterial verdichtet. Die Walzen wurden auf einer Temperatur von 58°C gehalten und in einem Walze-zu-Walze-Abstand von 100 μm justiert. Die Vorschubgeschwindigkeit beim Kalandriervorgang betrug 8 mm/s. Für die Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien ist der Kalandrierprozess bedeutend, insbesondere zur Einstellung der Porosität, zur Verbesserung der Schichthaftung sowie zur Reduktion des Partikel-zu-Partikel-Abstandes. Für die untersuchten Dickschichtelektroden wurden Porositäten im Bereich von $34 \% \pm 3 \%$ (kalandriert) und $53 \% \pm 2 \%$ (unkalandriert) eingestellt.

4.4 Zellausbauelemente

Die Zellausbauelemente erfolgte in einer mit Argon (Reinheit 99.999 %) gefüllten Handschuhbox (LABmaster sp., Fa. M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, $\text{H}_2\text{O} < 0,1 \text{ ppm}$ und $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$) unter Verwendung des in Abbildung 4.5 dargestellten Swagelok®-Zellendesigns. Folgende Zellausbauelemente sind hierbei zu erwähnen: zwei Stempel (Edelstahl), drei Swagelok®-Komponenten (Produktnummer: SS-12M0-6, Edelstahl), eine Feder (Edelstahl), vier Dichtungsringe (Polytetrafluorethylen, PTFE) sowie eine 25 μm dicke Polyimid-Folie (PI-Folie), welche während der elektrochemischen Zyklisierung als Isolator wirkt, um innerhalb der Zelle einen Kurzschluss zu vermeiden. Beide Elektroden, eine 350 μm dicke Lithium-Folie (Fa. Sigma Aldrich, USA) sowie die hergestellte NMC-Dickschichtelektrode (Fa. MTI Corporation, USA) wurden zwischen den beiden Stempeln positioniert, räumlich getrennt durch einen 260 μm dicken Glasmikrofaserseparator (GF/A, Fa. Whatman, UK). Der flüssige Elektrolyt (LP30, Fa. Sigma Aldrich) enthielt eine Lösung eines 1-molaren Lithiumhexafluorophosphat-Leitsalzes (1M LiPF_6) in Ethylencarbonat (EC) / Dimethylcarbonat (DMC), 1:1 Volumenverhältnis. Vor der Zellausbauelemente wurden die NMC-Elektroden mit einem Ultrakurzpuls (UKP)-Laser in Kreisscheiben mit einem Durchmesser von 12 mm geschnitten und in einem Vakuumofen (VT 6025, Fa. Thermo SCIENTIFIC, Deutschland) bei 130°C für 24 Stunden ausgeheizt. Die Feder zwischen Anode und Stempel sorgte zudem für eine einheitliche Pressung von ca. 0,17 N/mm^2 .

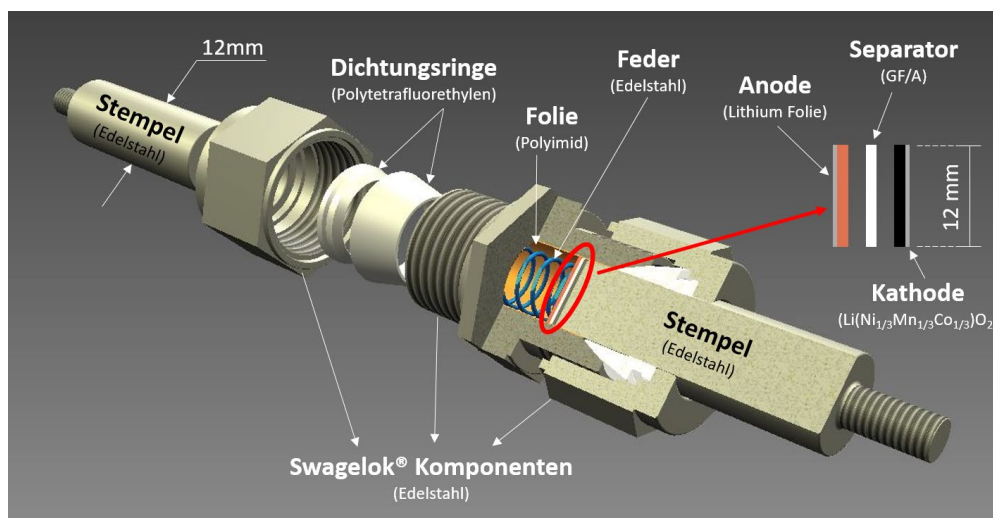


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des verwendeten Swagelok®-Zellendesigns.

4.5 Lasergestützte Strukturierung von NMC-Dickschichtelektroden

Der zur Einstellung von 3D-Elektrodenarchitekturen eingesetzte UKP-Laser wird in diesem Unterkapitel erläutert. Zudem wird auf den verwendeten Versuchsaufbau eingegangen. Abschließend werden Prozessparameter, welche zur Generierung freistehender Mikrostrukturen eingesetzt wurden, erörtert.

4.5.1 Ultrakurzpulslaser

Für die lasergestützte Bearbeitung der Dickschichtkathoden wurde ein UKP-Faserlaser (Tangerine, Fa. Amplitude Systèmes, Frankreich) eingesetzt, der im nahen Infrarotbereich (NIR) mit einer Grundwellenlänge von 1030 nm Laserstrahlung emittiert und Pulslängen im Bereich von 350 fs bis 10 ps ermöglicht. Der Laserstrahl wird in dem Grundmode TEM_{00} betrieben und ist mit einer Beugungsmaßzahl von $M^2 < 1,3$ spezifiziert. Die Repetitionsrate des Lasers ist im Bereich von 1 Hz bis 2 MHz variabel einstellbar. Aufgrund der maximalen Pulsenergie von 175 μ J ($f = 200$ kHz) kann der Prozess der Laserstrukturierung bei einer mittleren Leistung von $P = 35$ W erfolgen. Zur Kühlung des Lasers wird ein Wasser-Wasser-Kreislauf (Serie P300, Fa. Termotek AG, Deutschland) verwendet.

4.5.2 Versuchsaufbau und optische Strahlführung

Zur Generierung der Mikrostrukturen in NMC-Dickschichtkathoden wurde eine Laseranlage vom Typ PS450-TO (Fa. Optec s.a., Belgien) eingesetzt. In Abbildung 4.6a ist der Verlauf des Strahlengangs schematisch dargestellt. Ausgehend von der UKP-Laserstrahlquelle wird die Laserstrahlung der Wellenlänge 1030 nm zunächst über einen teildurchlässigen Umlenkspiegel in eine Frequenzvervielfachung geführt. Anschließend kann über Frequenzverdopplung (engl.: *Second Harmonic Generation*, SHG) oder Frequenzverdreifung (engl.: *Third Harmonic Generation*, THG) die Wellenlänge halbiert oder gedrittelt (515 nm bzw. 343 nm) werden. Je nach Prozessanwendung bzw. Absorptionsgrad des Materials ist die geeignete Auswahl der Wellenlänge zur lasergestützten Bearbeitung von Materialien entscheidend.

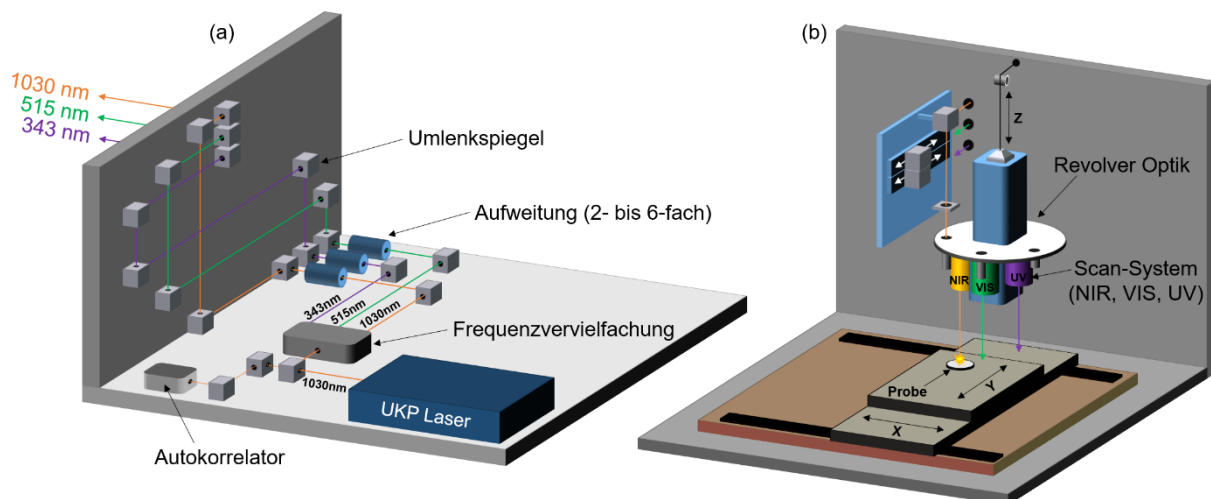


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Laserbearbeitungsanlage vom Typ PS450-TO: Anordnung (a) des Strahlengangs und (b) der Laserprozesskammer.

Ein geringer Teil der Laserstrahlung wird über Umlenkspiegel in einen Autokorrelator (PulsCheck, Fa. APE Angewandte Physik & Elektronik GmbH, Deutschland) geleitet. Dieser wird verwendet, um die Laserpulsdauer in einem Bereich von 350 fs bis 10 ps vermessen zu können. Für die aus dem Frequenzvervielfacher austretende Laserstrahlung (343 nm, 515 nm,

1030 nm) wurde anschließend jeweils ein wellenlängenspezifischer Umlenkspiegel zur Weiterleitung in ein Teleskop (engl.: *Beam Expanding Telescope*, BET) verwendet. Mit dieser optischen Komponente lässt sich der Laserstrahl um maximal einen Faktor 6 aufweiten. Die Elektrodenschichten wurden in einer Prozesskammer bearbeitet (Abbildung 4.6b) unter Verwendung eines Scannersystems (Rhothor™ Laser Deflection System, Fa. Newson Engineering BV, USA), welches eine Ablenkeinheit (*Rhotor Active Smart Deflector*, RTA) mit einer Positioniergenauigkeit von kleiner 8 μrad sowie einer Wiederholgenauigkeit von kleiner 8 μrad liefert.

Über eine integrierte Revolver Optik (engl.: *turret optics*) ist es zudem möglich, den lasergestützten Strukturierungsprozess mit den Wellenlängen im NIR-, VIS-, UV-Bereich durchzuführen ohne das Probenmaterial bewegen zu müssen. Über eine in z-Richtung verfahrbare Achse (Verfahrweg: 150 mm, Genauigkeit: 0,5 μm , Wiederholgenauigkeit: $\pm 1 \mu\text{m}$) wird je nach eingesetzter Optik (F-Theta-Linse) die Fokusslage auf der Probenoberfläche eingestellt. Bestimmt wird diese über ein Mikroskop-System (Optem 125C), welches über einen optischen Zoom verfügt und ebenfalls an der Revolver Optik angebracht ist. Zusätzlich zum Scannersystem kann ein motorisierter X- und Y-Positioniertisch (Fa. Aerotech, Inc.) eingesetzt werden, welcher mit einer Positioniergenauigkeit von $\pm 1 \mu\text{m}$ sowie einer Wiederholgenauigkeit von $\pm 0,5 \mu\text{m}$ spezifiziert ist.

4.5.3 Prozessparameter zur Erstellung von Mikrostrukturen

Für die Herstellung laserstrukturierter Elektroden wurden Prozessparameter festgelegt, mit denen das Kompositmaterial bis auf den Stromableiter abgetragen wurde. Dabei wurde für alle Proben eine Wellenlänge von 515 nm, eine Pulsdauer von 380 fs sowie eine Repetitionsrate von 500 kHz verwendet. Der Abtrag der Kompositschicht wurde im Scanverfahren und unter Verwendung einer F-Theta-Linse (Fa. Sill Optics GmbH & Co. KG, Deutschland) der Brennweite 100 mm durchgeführt. Je nach Schichtdicke und Porositätsgrad der Elektroden wurde die Anzahl der Scanwiederholungen variiert.

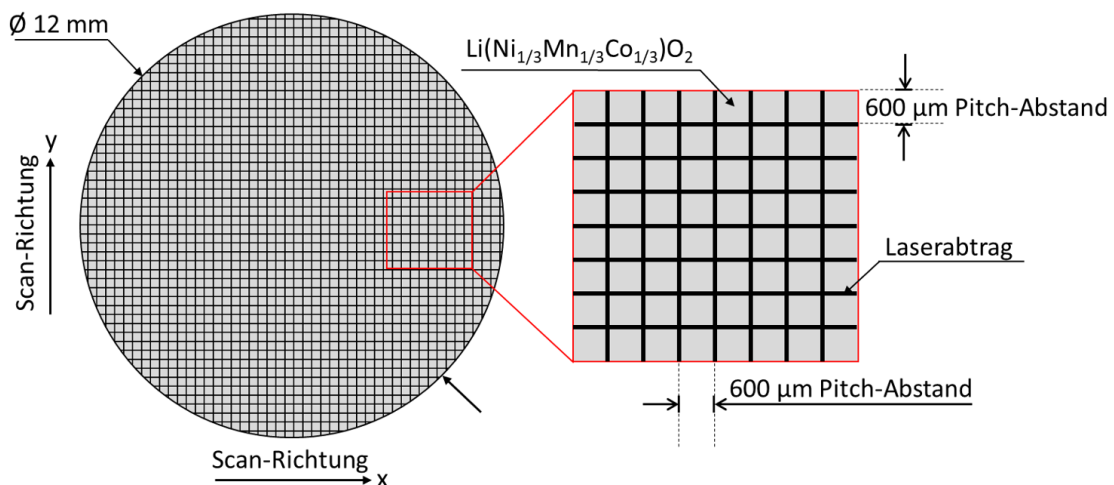


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des verwendeten Elektrodenmusters zur Untersuchung der Hochstromfähigkeit in Lithium-Ionen-Zellen.

Die mittlere Leistung des Lasers wurde entsprechend angepasst, sodass der Materialabtrag vollständig und ohne Beschädigung des Stromableiters erfolgte. Hierfür waren mittlere Laserleistungen im Bereich von 1,2 W bis 1,5 W notwendig. Die Scangeschwindigkeiten wurden im Bereich von 500 mm/s bis 1000 mm/s variiert, um den Pulsüberlapp hinsichtlich des Materialabtrags so effizient wie möglich zu gestalten. Für die Generierung freistehender Mikrosäulen wurden zusätzlich die Verzögerungszeiten des „Laser-on“ bzw. „Laser-off“ Signals variiert, um das Auftreffen des Laserstrahls während des Scanvorgangs zu steuern und Abmessung der Mikrostruktur von $600\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$ zu erreichen. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Elektrodenmuster ist in Abbildung 4.7 und 4.8 schematisch dargestellt. Zum einen wurde ein Kreuzmuster generiert, bei dem der Pitch-Abstand (Linie-zu-Linie-Abstand) von $600\ \mu\text{m}$ eingestellt wurde (Abbildung 4.7). Ziel der Untersuchung war, die Hochstromfähigkeit der Zelle zu optimieren sowie eine Aussage über die Zyklenstabilität bzw. den Kapazitätsverlust zu treffen. Das Aspektverhältnis (AV) blieb konstant und wurde festgelegt zu $AV = 11 \pm 1$. Zum anderen wurde ein Elektrodenmuster verwendet, bei welchem die freistehenden Strukturen eine Geometrie von $600\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ aufwiesen und zueinander in einem Abstand von $x = y = 600\ \mu\text{m}$ angeordnet wurden (Abbildung 4.8). Mit der Festlegung des Strukturabstandes von $600\ \mu\text{m}$ sollte gewährleistet werden, dass LIBS-Messungen an benachbarten Mikrostrukturen sich nicht gegenseitig beeinflussten. Zudem sollte erstmals die Aufzeichnung von Lithium-Konzentrationsprofilen in freistehenden Mikrostrukturen erfolgen.

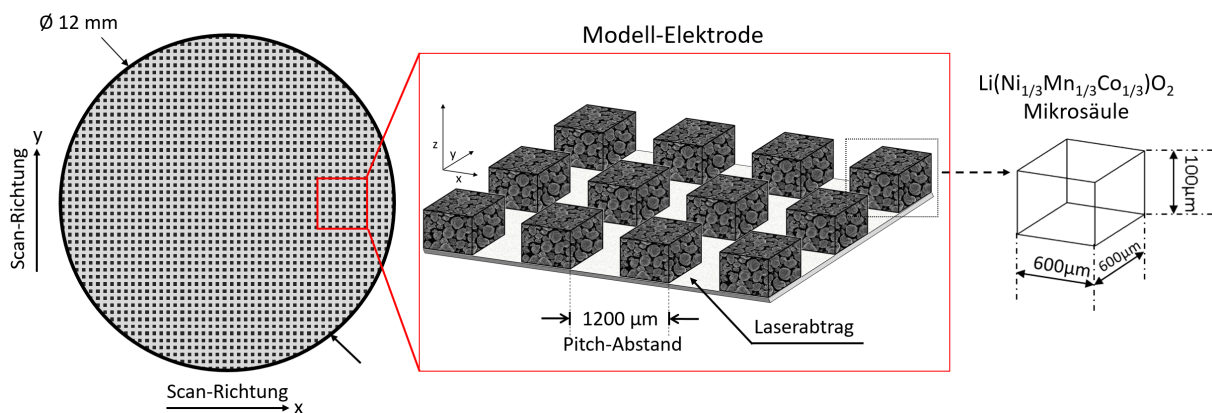


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des verwendeten Elektrodenmusters zur quantitativen Untersuchung der Lithium-Konzentrationsverteilung (*post mortem*) in laserstrukturierten Elektroden.

4.6 Weitere analytische Methoden

4.6.1 Rasterelektronenmikroskopie

Zur qualitativen Bewertung der Oberflächenbeschaffenheit von unkalandrierten, kalandrierten sowie kalandrierten und laserstrukturierten NMC-Dickschichtelektroden wurden Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen (Typ: XL 30S, Fa. Philips, FEI, USA; Typ: Jeol 840, Fa. Jeol (Germany) GmbH, Deutschland) durchgeführt. Die Aufnahmen erfolgten mit einer Beschleunigungsspannung im Bereich von 15 kV bis 20 kV und unter einem Kippwinkel

von 0°, 30° bzw. 45°. Darüber hinaus wurde das REM zur Charakterisierung der Elektrodenporosität sowie zur Gewinnung geeigneter Strukturierungsparameter eingesetzt. Hierbei erfolgten die REM-Aufnahmen in der Querschnittsansicht und an eingebetteten, materialographisch präparierten NMC-Dickschichten. Je nach Verdichtungsgrad der Elektroden wurde die Schichtdicke anhand von REM-Aufnahmen verifiziert. Für laserstrukturierte Elektroden wurden REM-Aufnahmen zur Bestimmung des Aspektverhältnisses eingesetzt. Die Kapillare wurde dabei im Querschnitt analysiert und deren Halbwertsbreite (engl.: *Full Width at Half Maximum*, FWHM) vermessen. Weiterhin wurde qualitativ überprüft, ob der Materialabtrag sowohl homogen, als auch bis auf den Stromableiter erfolgte. Letztlich wurde das REM zur Beurteilung der LIBS-Abtragscharakteristik eingesetzt. Dazu wurde das Kompositmaterial lagenweise bis auf den Stromableiter entfernt und anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde die Homogenität des Laserabtrags bewertet.

4.6.2 Weißlichtprofilometrie

Zur quantitativen Vermessung lasergenerierter Mikrostrukturen wurde ein Weißlichtprofilometer vom Typ MicroProf® (MicroProf®100 / Sensor CHR 150N, Fa. Fries Research and Technology GmbH, Deutschland) eingesetzt. Das berührungslose Messverfahren basiert auf dem Effekt der chromatischen Aberration, bei der breitbandiges Licht aufgrund von optischen Linsen und in Abhängigkeit der Wellenlänge unterschiedlich stark gebrochen wird. Aufgrund des Abbildungsfehlers wird eine Verschiebung des Brennpunktes entlang der horizontalen optischen Achse erzeugt, wobei das von der Oberfläche reflektierte wellenlängenabhängige Licht den jeweiligen Probenabstand charakterisiert. Die Vermessung der Strukturgeometrie erfolgte mit einer lateralen Auflösung von 1 µm bis 2 µm (Größe des Lichtflecks), wobei das vertikale Auflösungsvermögen des optischen Sensors ca. 10 nm beträgt. Weiterhin ist der optische Sensor mit einer Wiederholgenauigkeit von kleiner oder gleich 0,02 µm sowie einer Messgenauigkeit von 0,1 µm spezifiziert. Der Messbereich liegt bei 300 µm, die Messraten wurden je nach Abtragsgeometrie zu 30 Hz, 100 Hz, 300 Hz bzw. 1000 Hz gewählt. Insgesamt wurden pro Messfeld fünf zweidimensionale Linienmessungen durchgeführt.

4.6.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (engl.: *X-ray Diffraction*, XRD) ist ein zerstörungsfreies Analyseverfahren, mit dem die Feinstruktur eines Festkörpers charakterisiert werden kann. Die Analyse erfolgt mit Hilfe von Beugungserscheinungen, welche aufgrund der Wechselwirkung zwischen monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ und den Elektronen des Festkörpers entstehen. Aus dem Beugungsbild und unter Verwendung der Bragg-Beziehung können demnach Rückschlüsse auf den kristallinen Aufbau, beispielsweise dem Netzebenenabstand, gezogen werden [216]. Das $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Pulver wurde mit einem Röntgendiffraktometer vom Typ D8 Advance (Fa. Bruker AXS, Deutschland) charakterisiert. Das Aktivpulver wurde dazu in einem aus PMMA bestehenden Probenhalter platziert. Es wurde Cu $K_{\alpha 1,2}$ -Strahlung ($K_{\alpha 1}$: 0,154060 nm; $K_{\alpha 2}$: 0,154440 nm) verwendet. Das Goniometer (Winkelmesser) ist in einer Bragg-Brentano theta-theta (θ - θ) Geometrie

angeordnet und enthält einen positionsempfindlichen Lynxeye Detektor mit 89 aktiven Streifen. Die Primärseite (Röntgenquelle) ist mit einer variablen Divergenzblende (V6) sowie einer Sollerblende (2,5 mm) ausgestattet. An der Sekundärseite (Detektorseite) ist ebenso eine Sollerblende (2,5 mm) angebracht. Die Cu K_β-Beiträge wurden mit einer Nickel-Folie (Dicke: 0,1 mm) herausgefiltert. Die Messung erfolgte über einem 2θ-Winkelbereich von 10° bis 82° mit einer Schrittweite von 0,019° (2θ) und einer Gesamtzählrate pro Schritt von 134 Sekunden.

Zudem wurden röntgenographische *in situ* Aufheizversuche mit einer Hochtemperaturkammer vom Typ HTK1200 (Fa. Anton Paar, Österreich) an Luft durchgeführt. Dazu wurde das NMC Pulver schrittweise um 25°C/h bzw. 50°C/h in einem Temperaturbereich von 38°C bis 950°C erhitzt und bei Erreichen der gewünschten Temperatur über einen 2θ-Winkelbereich von 15° bis 80° und einer Schrittweite von 0,019° (2θ) gemessen. Über die Linienbreite der Bragg-Reflexe konnte zudem auf die Länge der kohärent streuenden Domäne (engl.: *Mean Coherence Length, MCL*) zurückgeführt werden.

4.6.4 Laserbeugungsverfahren zur Bestimmung der Partikelgröße

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde das Streulichtverfahren (Laserlichtbeugung) eingesetzt. Hierbei trifft monochromatisches Licht der Wellenlänge $\lambda = 650 \text{ nm}$ auf ein zu messendes Partikelkollektiv und wird gestreut. Für jedes Partikel wird abhängig von der Größe und Form ein charakteristisches Beugungsbild aus konzentrischen hellen und dunklen Ringen erzeugt. Die winkelabhängige Intensitätsverteilung wird anschließend von einem Multielement-Detektor (Partica LA-950, Fa. Horiba, Ltd., Japan) aufgezeichnet. Anhand des Messsignals wird die Partikelgröße bestimmt. Die Auswertung ist abhängig von der Partikelgröße sowie der Wellenlänge, wobei das Verhältnis der Partikelgröße d_{Partikel} bzw. des Kugelumfangs ($d_{\text{Partikel}} \cdot \pi$) zur Wellenlänge λ mit einer dimensionslosen Wellenlängenzahl α_{Mie} (Mie-Parameter) angegeben wird. Die Streulichteigenschaften der Partikel lassen sich in Abhängigkeit von α_{Mie} in drei Bereiche einteilen: (i) Rayleigh-Bereich ($\alpha_{\text{Mie}} \ll 1$, für $\lambda \approx 0,5 \mu\text{m}$ entspricht dies Partikelgrößen von kleiner als $0,02 \mu\text{m}$; charakteristische Beugungsmuster verschwinden), (ii) Mie-Bereich ($0,1 \leq \alpha_{\text{Mie}} \leq 10$, für $\lambda \approx 0,5 \mu\text{m}$ entspricht dies Partikelgrößen zwischen $0,02 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$; ausgeprägte Beugungsmuster sind zu erkennen) und (iii) Fraunhofer-Bereich ($\alpha_{\text{Mie}} \gg 1$ bzw. $\alpha_{\text{Mie}} \approx 10$, Bereich der geometrischen Optik; dies trifft für Partikel von etwa $2 \mu\text{m}$ zu; die Beugung spielt keine Rolle) [217]. NMC-Pulver wurde mit einer Nass-Messung charakterisiert. Dazu wurde das Pulver in einer 0,003 molaren wässrigen Tetranatriumdiphosphat-Lösung dispergiert (Bandelin Sonoplus Ultraschall-Homogenisator HD 2200) und mittels Laserbeugung gemessen.

4.6.5 Analyseverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche beruht auf dem physikalischen Prinzip der Physisorption, bei der das Adsorbatmolekül durch physikalische Kräfte (Van-der-Waals-Kräfte) an die Oberfläche eines Substrates adsorbiert bzw. unter Druckerniedrigung desorbiert wird. Die adsorbierte Gasmenge wird in Abhängigkeit vom Relativdruck p/p_0 (p : gemessener Gleichgewichtsdruck nach stufenweiser Zugabe von Stickstoff; p_0 : Sättigungsdruck von

Stickstoff bei 77,4 K) erfasst und die daraus ermittelte Isotherme (Typ II-Isotherme) anhand der Brunauer-Emmett-Teller (BET) - Adsorptionsmethode ausgewertet. Zur Messung kam ein Areameter vom Typ Gemini VII 2390 a (Fa. Micromeritics Instrument Corporation, USA) zum Einsatz. Als Adsorptionsgas wurde Stickstoff verwendet. Die BET-Messung wurde mit einer Pulverprobenmenge von 2,1414 g durchgeführt. Zudem wurde die Einpunktmethode [217] verwendet.

4.7 Chemische Analyse

Im Rahmen der chemischen Analyse wird auf die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma sowie die Trägergas-Heißextraktion eingegangen. Die chemischen Analysen wurden eingesetzt, um die Stöchiometrie des Aktivmaterials zu überprüfen. Außerdem wurde die Analyse zur Bestimmung des quantitativen Lithium-Konzentrationsgehaltes in NMC-Dickschichtelektroden verwendet, welche als Grundlage zur LIBS-Kalibrierung diente.

4.7.1 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Zur quantitativen Konzentrationsbestimmung von Lithium (Li) sowie der Übergangsmetalle Nickel (Ni), Mangan (Mn) und Kobalt (Co) wurde die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES, iCAP 7000 Series, Fa. Thermo Fisher Scientific Inc., USA) eingesetzt. Die elementabhängige Nachweisgrenze liegt bei 0,05 µg/l bis 10 µg/l. Sowohl Pulver (Eingangskarakterisierung), als auch die hergestellten NMC-Dickschichtelektroden wurden analysiert. Je nach Probenart - Pulver bzw. Dickschicht - wurden unterschiedliche Säuremischungen verwendet, um die Proben aufzuschließen. Zur Analyse des Aktivpulvers wurden ca. 50 mg ± 0,05 mg NMC-Material in einem Säuregemisch aus einer 35-prozentigen Salzsäure-Lösung (HCl, *subboiled*) und einer 65-prozentigen Salpetersäure-Lösung (HNO₃, *subboiled*) in den Mengen 6 ml und 2 ml aufgeschlossen. Es wurde ein PFA-A (Perfluoroalkyl Polymer) Gefäß verwendet und in einem Ultraschallbad bei einer Temperatur von 60°C für vier Stunden aufgeschlossen. Anschließend wurde das resultierende Säuregemisch auf ein Gesamtvolumen von 50 ml mit Reinstwasser aufgefüllt und je nach Konzentration mit einer verdünnten Säurelösung verdünnt. Zur chemischen Analyse der NMC-Dickschichtelektroden wurden 3 mg ± 0,05 mg Probenmaterial eingewogen. Der Aufschluss wurde in einem Mikrowellenofen vom Typ DAP 60 (Speedwave Xpert, Fa. Berghof Products + Instruments GmbH, Deutschland) durchgeführt. Die Aufschlusstemperatur betrug 210°C. Die verwendete Säuremischung beinhaltete 5 ml einer 65-prozentigen Salpetersäure-Lösung (HNO₃, *subboiled*), 1 ml einer 40-prozentigen Fluorwasserstoffsäure-Lösung (HF, *suprapur*), 1 ml einer 96-prozentigen Schwefelsäure-Lösung (H₂SO₄, *suprapur*) sowie 1 ml einer 70-prozentigen Perchlorsäure-Lösung (HClO₄, *suprapur*). Das Säuregemisch wurde anschließend mit Reinstwasser auf 50 ml aufgefüllt und je nach Konzentrationsbestimmung (äquivalent zur Pulveranalyse) verdünnt. In einem weiteren Schritt wurde die Probenlösung über ein Zerstäubersystem (Sprühkammer) in ein induktiv gekoppeltes Argon-Plasma eingebracht und

aufgrund der Plasmatemperatur im Bereich von 6000 K bis 10000 K atomisiert und angeregt. Die Elementbestimmung wurde mit einem integrierten Spektrometer, welches einen Wellenlängenbereich von 166 nm bis 847 nm abdeckt, durchgeführt. Das emittierte Licht wurde im Spektrometer zunächst über einen Polychromator (Échelle-Gitter) aufgespalten und unter Verwendung einer Detektionseinheit (engl.: *Charge Injection Device*, CID, CID86 chip) hinsichtlich der spezifischen Wellenlänge analysiert. Letztlich wurde die Intensität der einzelnen charakteristischen Emissionslinien als Funktion der Wellenlänge ausgegeben. Die Analyse der Elemente wurde mit vier verschiedenen Kalibrierungslösungen und zwei internen Standards (Natrium und Scandium) durchgeführt. Zur Auswertung der Elementkonzentrationen wurden jeweils zwei bzw. drei Hauptwellenlängen verwendet (Li^I: 610.4 nm und 670.8 nm; Ni^I: 232 nm und Ni^{II}: 221.7 nm, 231.6 nm; Mn^{II}: 257.6 nm, 259.4 nm und 260.6 nm; Co^{II}: 228.6 nm, 230.8 nm und 238.9 nm).

4.7.2 Trägergas-Heißextraktion

Für die quantitative Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wurde die Trägergas-Heißextraktion (TGHE, Typ: CS600, Leco Corporation, USA) eingesetzt. Vom Probenmaterial wird 2,5 mg bis 5,0 mg ($\pm 0,05$ mg) in einer Zinnhülse eingewogen. Die Zinnhülse wird in eine Nickelkapsel überführt in der bereits eine Zinntablette (200 mg) liegt. In einem ersten Schritt wurde der verwendete Hochtemperatur-Graphittiegel bei einer Temperatur von ca. 2900°C ausgeheizt. Dieser Prozessschritt wird ausgeführt, um den Graphittiegel von Sauerstoff und Stickstoff zu reinigen. Im zweiten Aufheizvorgang bei ca. 2700°C wird das Probenmaterial mit den Zuschlägen geschmolzen. Der darin freigesetzte Sauerstoff der Probe reagierte mit dem Kohlenstoff des Graphittiegels zu CO₂ / CO und wurde über einen Heliumträgergasstrom einem Sauerstoffanalysator (Infrarotmesszelle) zugeführt. Die Sauerstoffkonzentration wurde mit einem Kontrollstandard (Kobalt(II,III)-oxid, Co₃O₄) kalibriert und mit zwei weiteren Oxid-Standards (Nickel(II)-oxid (NiO) und Mangan(II,III)-oxid) verifiziert. Die Nachweisgrenze des Systems liegt bei 0,1 µg/g. Der Sauerstoffgehalt wurde sowohl für das Aktivmaterial, als auch für die selbst hergestellten NMC-Dickschichtelektroden bestimmt.

4.8 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Zyklisierung von NMC-Dickschichtelektroden wurde mit galvanostatischer Coulometrie und zyklischer Voltammetrie durchgeführt. Beide Messmethoden werden im Folgenden erörtert.

4.8.1 Galvanostatische Coulometrie

Die galvanostatischen Zyklisierungen der Swagelok[®]-Zellen wurden mit einem Batteriezyklierer der Fa. Arbin Instruments (Typ: BT2000, USA) durchgeführt. Dabei wurden die Zellen sowohl elektrochemisch analysiert, als auch zur Kalibrierung des LIBS-Systems auf einen definierten Ladezustand (engl.: *State of Charge*, SoC) eingestellt. Im Folgenden wird die galvanostatische Coulometrie an Zellen mit unstrukturierten sowie laserstrukturierten Dickschichtelektroden vorgestellt sowie das Vorgehen zur Herstellung der LIBS-Kalibrierproben erläutert.

Herstellung von NMC-Referenzelektroden zur Kalibrierung des LIBS-Systems

Zur Herstellung der Kalibrierproben wurden kalandrierte unstrukturierte NMC-Dickschichtelektroden mit einer Dicke von $100 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$ verwendet. Unter Einbeziehung der Aktivmasse (90 Gew. % NMC) sowie der praktischen Kapazität des NMC-Materials wurde die resultierende 1 C-Rate bestimmt, welche den Lade- bzw. Entladestrom der Zelle, bezogen auf deren Kapazität, in einer Stunde beschreibt. Für alle zu untersuchenden NMC-Dickschichtelektroden wurde im Spannungsbereich von 3,0 V bis 4,2 V eine praktische Kapazität von 150 mAh/g angenommen. Zur Einstellung des SoC wurden Elektroden verwendet, welche zunächst einem Formierschritt unterzogen wurden. Die Formierung der Zellen wurde mit drei Zyklen und einer C-Rate von C/10 (Laden / Entladen) im Spannungsbereich von 3,0 V bis 4,2 V festgelegt (Abbildung 4.9a).

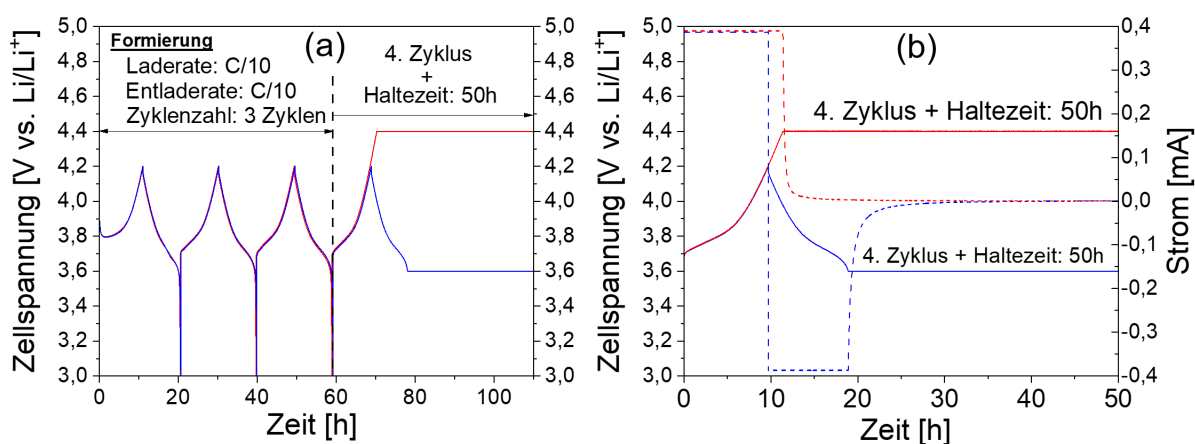


Abbildung 4.9: Elektrochemische Coulometrie von Lithium-Ionen-Zellen: (a) zeitabhängiger Spannungsverlauf für Lithium-Ionen-Zellen mit kalandrierten unstrukturierten NMC-Dickschichtelektroden zur Einstellung eines definierten Ladezustandes unter Verwendung der oberen Abschaltspannungswerte von 4,4 V (rot) bzw. 3,6 V (blau). (b) zeitabhängiger Spannungs- und Stromverlauf zur Charakterisierung des Halteschrittes nach elektrochemischer Formierung.

Die CC-Methode (engl.: *Constant Current*, CC) wurde während des Ladens / Entladens verwendet. Nach Abschluss des Formierschrittes wurden die Zellen mit C/10 auf einen Spannungswert von 4,2 V geladen und je nach Abschaltspannung im Bereich von 3,0 V bis 5,0 V (3,0 V; 3,2 V; 3,4 V; 3,6 V; 3,7 V; 3,8 V; 3,9 V; 4,0 V; 4,2 V; 4,4 V; 4,5 V; 4,6 V; 4,7 V; 4,8 V; 5,0V) für eine Dauer von jeweils 50 Stunden gehalten (Abbildung 4.9b). Der Halteschritt wurde eingeführt, um eine homogene Lithiumverteilung innerhalb der Elektrode zu realisieren. Hierfür kam die CV-Methode (engl.: *Constant Voltage*, CV) zum Einsatz. In einem letzten Schritt wurden die Zellen disassembliert, in DMC gewaschen und zur Kalibrierung des LIBS-Systems verwendet.

Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften von NMC-Dickschichtkathoden

Die elektrochemischen Eigenschaften von unstrukturierten sowie laserstrukturierten NMC-Dickschichtelektroden wurden mittels galvanostatischen Messungen und unter Verwendung der CC-Methode untersucht. Für das Laden und Entladen der Zellen wurde ein

Spannungsfenster von 3,0 V bis 4,2 V gewählt. Der Zyklisiervorgang wurde bei jeder Messung mit einem Formierschritt gestartet. Hierbei wurde eine C-Rate von C/10 (Laden / Entladen) für insgesamt 3 Zyklen verwendet. Anschließend wurde die C-Rate gesteigert und die Elektroden hinsichtlich der Hochstromfähigkeit untersucht. Je nach Elektrodendesign wurden C-Raten von bis zu 3C verwendet. Die Zyklenbeständigkeit wurde ebenfalls überprüft und anhand der Kapazitätswerte dokumentiert.

4.8.2 Zyklische Voltammetrie

Zyklovoltammetrische (CV) Messungen wurden für Halbzellen im Spannungsbereich von 3,0 V bis 4,3 V bzw. 3,0 V bis 5,0 V durchgeführt, um das NMC-Material hinsichtlich seiner Lithium-Einlagerungs- bzw. Auslagerungsreaktionen (Oxidation und Reduktion) zu charakterisieren. Pro Messung wurden die Zellen einer Spannungsänderung pro Zeiteinheit (engl.: *sweep-rate*, dU / dt) ausgesetzt. Der Wert wird auch als Scanrate bezeichnet und wurde je nach Spannungsfenster (3,0 V bis 4,3 V bzw. 3,0 V bis 5,0 V) in einem Bereich von 0,01 mV/s und 0,02 mV/s variiert. Der dabei aufgezeichnete Strom wurde zur Charakterisierung der Redoxpaare Ni^{2+}/Ni^{4+} sowie Co^{3+}/Co^{4+} verwendet. Insgesamt wurden drei Zyklen pro Zelle durchlaufen.

5. Ergebnisse

Bezüglich der experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wird zunächst auf die Eingangscharakterisierung der eingesetzten Aktivpulvermaterialien eingegangen. Nachfolgend wird die Herstellung von NMC-Dickschichtkathoden beschrieben sowie deren Einflussgrößen hinsichtlich der Elektrodenzusammensetzung, Schichtdicke und Porosität bewertet. Ein weiterer Teil beschäftigt sich mit der Herstellung modifizierter NMC-Dickschichtkathoden. Hierbei werden Methoden zur Strukturierung von Elektroden dargelegt, welche die Bildung von freistehenden Architekturen ermöglichen. Ein zentrales Thema ist der Einsatz der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS) für die Bestimmung von Lithium-Konzentrationsprofilen. Es wird ein Kalibrierverfahren präsentiert, welches zum ersten Male für die Lithium-Quantifizierung von NMC-Kathoden eingesetzt wird. Auf Basis der LIBS-Analyse wird die Identifizierung wesentlicher Struktur-Eigenschaftszusammenhänge durch Korrelation der chemischen und strukturellen Eigenschaften mit elektrochemischen Kenngrößen und deren Einordnung hinsichtlich erzielbarer Energie- und Leistungsdichten dargelegt. Des Weiteren erfolgt eine Lokalisierung und Bewertung der Zelldegradationsprozesse im Hinblick auf Einflüsse durch Material- und Mikrostruktur-Kenndaten, um daraus geeignete Elektrodenstrukturen mit u.a. verbesserter Hochstromfähigkeit ableiten zu können. Das Kapitel endet mit der Betrachtung der Messunsicherheiten.

5.1 Analyse des pulverförmigen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Aktivmaterials

Vor der Elektrodenherstellung wurde das $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Aktivmaterial einer Eingangscharakterisierung unterzogen. Dazu wurde in einem ersten Schritt das NMC-Pulver mittels optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES) analysiert, um die stöchiometrische Zusammensetzung zu bestimmen. Die Phasenanalyse des NMC-Aktivmaterials erfolgte durch den Einsatz von XRD-Messungen, bei denen das Probenmaterial im 2 Theta Winkelbereich von 10° bis 80° analysiert und die resultierenden Diffraktogramme ausgewertet wurden. Zudem wurde das Messverfahren der Laserbeugung herangezogen, um Informationen hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Die spezifische Oberfläche wurde mit dem Gas-Adsorptionsverfahren nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) ermittelt. Die Ergebnisse der experimentellen Messmethoden werden im Folgenden einzeln dargelegt.

Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Zur Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung mit dem Analyseverfahren der optischen Emissionsspektroskopie (ICP-OES) wurden die $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Pulver untersucht, welche zur Herstellung von Dickschichtkathoden eingesetzt wurden (Pulver I bis IV). Die Pulver I bis IV stammen aus einer Charge, wurden jedoch vor dem Verarbeiten einzeln charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Eine vollständige Ergebnisübersicht inklusive der Masseprozentverteilung der jeweiligen Elemente ist im Anhang (A1) hinterlegt. Die in Tabelle 5.1 dargestellten Ergebnisse repräsentieren die

atomaren Verhältnisse der Elemente Li/Ni, Li/Mn, Li/Co und Li/O. Die Lithium-Konzentration im Elektrodenmaterial $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ - im Folgenden als $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}}$ bezeichnet - wurde anhand der dargestellten Daten und unter Einbindung der Mengenverhältnisse in Abhängigkeit der jeweiligen Atommasse rechnerisch ermittelt (Tabelle 5.1). Die Messunsicherheit erfolgte mit der Fortpflanzung nach Gauß [218] (Kapitel 5.5). Für alle eingesetzten Pulver I bis IV liegen die Lithium-Konzentrationsverteilungen im Bereich von $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 1,049 \pm 0,003$ und $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 1,054 \pm 0,001$.

Tabelle 5.1: Analyseergebnisse der optischen Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) an den zur Herstellung von Dickschichtkathoden eingesetzten NMC Pulvermaterialien I bis IV.

Kathodenmaterial	ICP-OES Daten				
	Li/Ni [Atom]	Li/Mn [Atom]	Li/Co [Atom]	Li/O [Atom]	$x_{\text{Li}}^{\text{NMC}}$
NMC-Pulver (I)	3,04	3,12	3,29	0,556	$1,050 \pm 0,001$
NMC-Pulver (II)	3,03	3,12	3,30	0,540	$1,049 \pm 0,003$
NMC-Pulver (III)	3,04	3,14	3,31	0,557	$1,054 \pm 0,001$
NMC-Pulver (IV)	3,04	3,12	3,29	0,556	$1,049 \pm 0,001$

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Untersuchung der kristallographischen Struktur wurden unter Verwendung von $\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$ -Strahlung röntgenographische Diffraktogramme im 2θ -Winkelbereich ($2\theta = 10^\circ$ bis 80°) aufgezeichnet. Es wurden die pulverförmigen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Aktivmaterialien untersucht, welche zur Herstellung von Dickschichtkathoden eingesetzt wurden. Anhand der resultierenden Diffraktogramme (Abbildung 5.1a) ist für alle analysierten Probenmaterialien (Pulver I bis IV) kein Unterschied zu beobachten: Alle Bragg-Reflexe konnten in der $R\bar{3}m$ -Symmetrie (Nr. 166) der hexagonalen $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Schichtstruktur indiziert werden. Ferner weist die klare Aufteilung der Bragg-Reflexe bei $2\theta \approx 36,7^\circ$ (006) und $2\theta \approx 38,4^\circ$ (102) sowie $2\theta \approx 64,3^\circ$ (108) und $2\theta \approx 65,1^\circ$ (110) auf eine hexagonale Symmetrie geschichteter NMC-Materialien hin [219]. Der Vergleich mit der Literatur zeigt zudem, dass die Lagen der Bragg-Reflexe der untersuchten Pulvermaterialien (Pulver I bis IV) mit denen der von Qiu et al. [220] analysierten $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Pulver übereinstimmen (Abbildung 5.1b). Die Reflexpositionen an den Stellen $2\theta = 18,68^\circ$, $36,78^\circ$, $37,87^\circ$, $38,43^\circ$, $44,51^\circ$, $48,67^\circ$, $58,60^\circ$, $64,30^\circ$, $65,10^\circ$, $68,40^\circ$ und $77,2^\circ$ können entsprechend der Raumgruppe $R\bar{3}m$ den (003)-, (006)-, (101)-, (102)-, (104)-, (105)-, (107)-, (108)-, (110)-, (113)- und (201) - Gitterebenen der hexagonalen Kristallstruktur zugeordnet werden. Die ermittelten Gitterparameter der untersuchten Pulverproben I bis IV sind in Tabelle 5.2 dargestellt und wurden unter Verwendung der eingesetzten Bruker-Software (TOPAS 6.0) [221] und der *Pawley-Fit*-Methode [222] ermittelt. Zudem wurde der Kennwert R_m sowie das Verhältnis der Gitterparameter c/a ermittelt, da die Größen in der Literatur stets als wesentliche Kriterien zur Beurteilung geschichteter Kristallstrukturen aufgeführt werden [223, 224]. Über das Intensitätsverhältnis der Bragg-Reflexe von $I_{(003)} / I_{(104)}$ wird der R_m -Wert definiert. Er dient als

Indikator für den Grad der Kationen-Durchmischung von Li^+ und Ni^{2+} und ist ein wichtiger Indikator für die elektrochemischen Eigenschaften des Materials. Grundlegend sind höhere R_m -Werte ($R_m > 1,2$) wünschenswert, da diese auf eine gering ausgeprägte Kationen-Durchmischung hindeuten [225, 226].

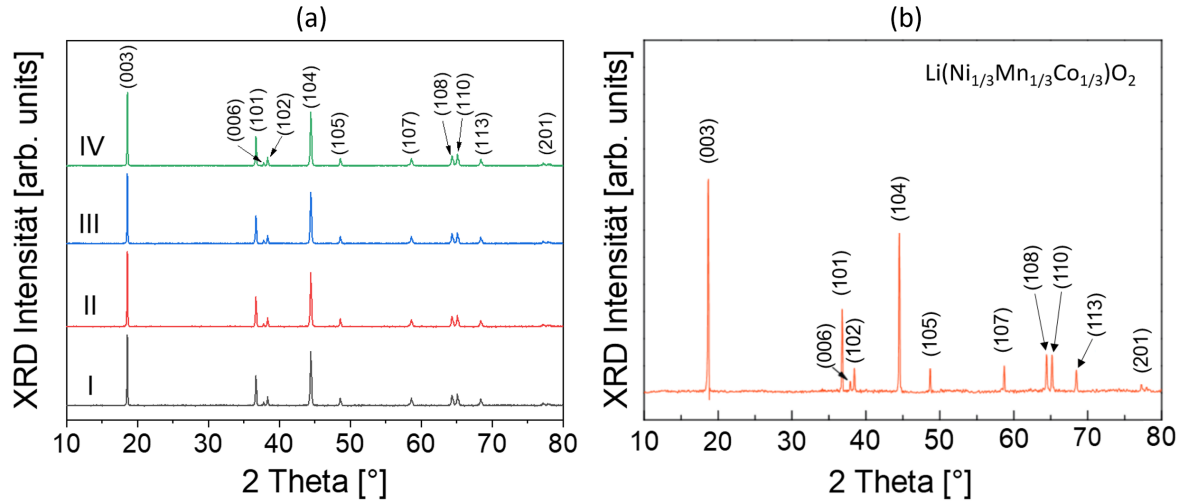


Abbildung 5.1: Röntgendiffraktogramme pulverförmiger $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Aktivmaterialien: (a) Vergleichsmessung der eingesetzten $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Pulver zur Herstellung von Dickschichtkathoden (Pulver I bis IV), (b) Indizierung der Reflexe von NMC-Pulver nach Qiu et al. [220].

Für die in Abbildung 5.1a analysierten Pulver I bis IV liegen die R_m -Werte im Bereich $R_m = 1,02$ bis $1,09$. Das Resultat deutet darauf hin, dass die analysierten NMC-Materialien eine Kationen-Durchmischung aufweisen ($R_m < 1,2$) und somit die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Zelle – beispielsweise durch Kapazitätsverluste – beeinträchtigen. Das Verhältnis der Gitterparameter c/a liegt für die analysierten NMC-Pulver I bis IV im Bereich $c/a = 4,975$ bis $4,976$. Die Werte stimmen sehr gut mit den Literaturdaten überein, sodass das Vorliegen einer charakteristischen, gut geordneten Schichtstruktur bestätigt werden konnte [223, 224].

Tabelle 5.2: Kristallographische Daten (Gitterparameter) des Materialsystems $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$. Die Berechnung erfolgte mit der *Pawley-Fit*-Methode [222].

Material	Gitterparameter			
	a [Å]	c [Å]	c / a	$R_m = I_{(003)} / I_{(104)}$
$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Pulver (I)	2,8606(4)	14,234(2)	4,97(6)	1,02
$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Pulver (II)	2,8609(3)	14,235(3)	4,97(6)	1,09
$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Pulver (III)	2,8609(6)	14,234(5)	4,97(5)	1,05
$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Pulver (IV)	2,8607(2)	14,233(9)	4,97(6)	1,05

Zur weiteren Charakterisierung des $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Aktivmaterials wurden *in situ* Hochtemperatur XRD-Messungen durchgeführt (Abbildung 5.2). Dazu wurde das NMC-Pulver (I) in einem Temperaturbereich von $T = 38^\circ\text{C}$ bis $T = 950^\circ\text{C}$ schrittweise aufgeheizt und analysiert. Die anschließende Abkühlung des Pulvers auf $T = 34^\circ\text{C}$ sollte als

Vergleichsmessung dienen, um mögliche Veränderungen innerhalb der Kristallstruktur nach dem Aufheizprozess detektieren zu können.

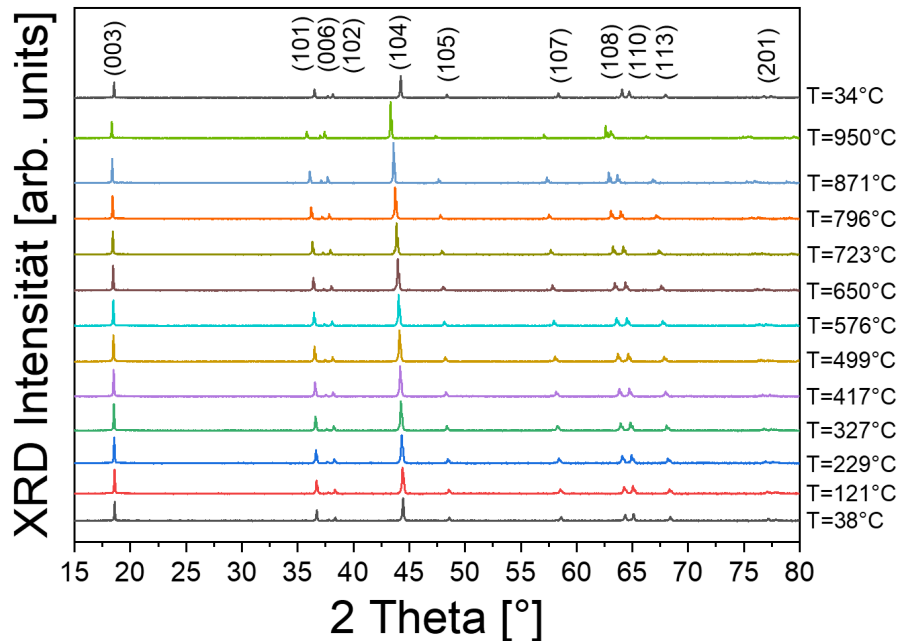


Abbildung 5.2: Röntgendiffraktogramme des pulverförmigen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Aktivmaterials im Temperaturbereich $T = 38^\circ\text{C}$ bis $T = 950^\circ\text{C}$ und $T = 34^\circ\text{C}$ (nach Abkühlvorgang).

Anhand der aufgezeichneten XRD-Diffraktogramme im 2θ -Winkelbereich von 15° bis 80° ist zunächst zu erkennen, dass die Bragg-Reflexe nach dem Abkühlvorgang von $T = 950^\circ\text{C}$ auf $T = 34^\circ\text{C}$ keine Änderung aufweisen.

Tabelle 5.3: Kristallographische Daten (Gitterparameter) des Materialsystems $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ als Funktion der Temperatur ($T = 38^\circ\text{C} \rightarrow T = 950^\circ\text{C} \rightarrow T = 34^\circ\text{C}$). Die Berechnung erfolgte mit der *Pawley-Fit*-Methode [222].

Material	Temperatur [°C]	Kristallographische Daten			
		a [Å]	c [Å]	c/a	V_{EZ} [Å ³]
$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$	38	2,8600(2)	14,232(1)	4,976	100,8
	121	2,8630(3)	14,257(2)	4,980	101,2
	229	2,8683(5)	14,297(7)	4,985	101,9
	327	2,8731(2)	14,334(2)	4,989	102,5
	417	2,8777(2)	14,366(2)	4,992	103,0
	599	2,8825(2)	14,397(3)	4,995	103,6
	576	2,8879(6)	14,430(1)	4,997	104,2
	650	2,8946(0)	14,465(0)	4,997	105,0
	723	2,9029(1)	14,501(5)	4,995	105,8
	796	2,9128(1)	14,536(2)	4,990	106,8
	871	2,9251(1)	14,573(2)	4,982	108,0
	950	2,9484(2)	14,603(2)	4,953	109,9
	34	2,8759(3)	14,275(9)	4,964	102,3

Die Bildung neuer Phasen konnte ausgeschlossen werden. Die Struktur wurde durch das Aufheizen im Temperaturbereich von $T = 38^\circ\text{C}$ bis $T = 950^\circ\text{C}$ und anschließender Abkühlung auf $T = 34^\circ\text{C}$ nicht verändert. Die berechneten Gitterparameter sind Tabelle 5.3 zu entnehmen.

Partikelgrößenverteilung und spezifische BET-Oberfläche

Die Partikelgrößenverteilung wurde durch Laserbeugung bestimmt. Anhand der graphischen Darstellung in Abbildung 5.3 kann die Partikelgrößenverteilung als Funktion der Mengenanteile beschrieben werden ($d_{10,r}$, $d_{50,r}$ und $d_{90,r}$). Der Wert $d_{50,r}$ wird in der Literatur als sog. Medianwert bezeichnet und definiert diejenige Partikelgröße, unterhalb derer 50 % der bestehenden Partikel vorliegen [217]. Aus den Daten der Verteilungssummenkurve ergibt sich der Wert für das gemessene Aktivpulver zu $d_{50,r} = 9,35 \mu\text{m}$. Die Kennwerte $d_{90,r}$ und $d_{10,r}$ sind gleichermaßen zu interpretieren. Für den Wert $d_{90,r} = 13,96 \mu\text{m}$ sind demnach 90 % der Partikel kleiner, sodass 10 % der Partikel oberhalb des Wertes liegen. Die mengenreichste Partikelgröße wird als Modalwert bezeichnet und wird beim Maximum der Verteilungsdichtekurve abgelesen. Für das gemessene NMC-Aktivpulver (I) entspricht dieser Wert einer Partikelgröße von $9,46 \mu\text{m}$. Anhand der gemessenen Daten wurde ein Mittelwert bestimmt. Dieser liegt bei $9,9 \mu\text{m}$ und enthält eine Standardabweichung von $6,8 \mu\text{m}$.

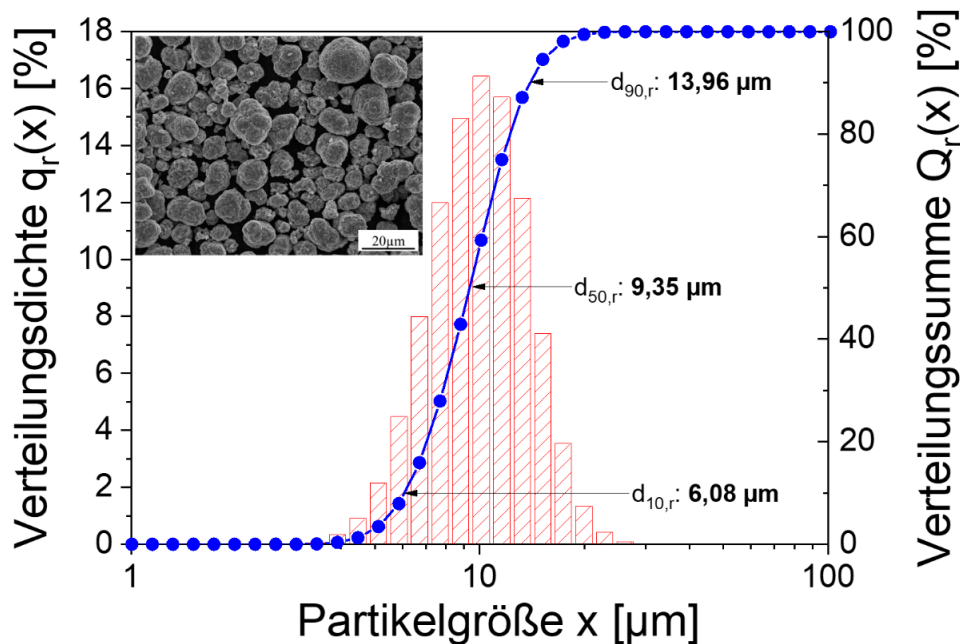


Abbildung 5.3: Partikelgrößenverteilung des $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Pulvers (I): Verteilungsdichte $q_r(x)$ (rotes Histogramm) mit resultierender Verteilungssummenkurve $Q_r(x)$. Die Bildeinlage ist eine repräsentative REM-Aufnahme des verwendeten $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Pulvers.

Gas-Adsorptionsmessungen wurden zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) durchgeführt. Für das NMC-Pulver (I) ergibt sich ein Wert von $0,3835 \pm 0,0029 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.2 Herstellung und Charakterisierung von $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ -Dickschichtelektroden

Die NMC-Dickschichtelektroden wurden durch vier aufeinanderfolgende Prozessschritte hergestellt: (1) Schlickerherstellung, (2) Beschichtung, (3) Trocknung und (4) Verdichtung (Kalandrierprozess). Die detaillierte Vorgehensweise der einzelnen Prozessschritte ist in Kapitel 4.3 hinterlegt. Für die NMC-Dickschichtkathoden wurde das Gewichtsverhältnis der in Abbildung 5.4 dargestellten Materialien $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, PVDF und Timcal Super C65 zu 90 Gew.% : 5 Gew.% : 5 Gew.% festgelegt.

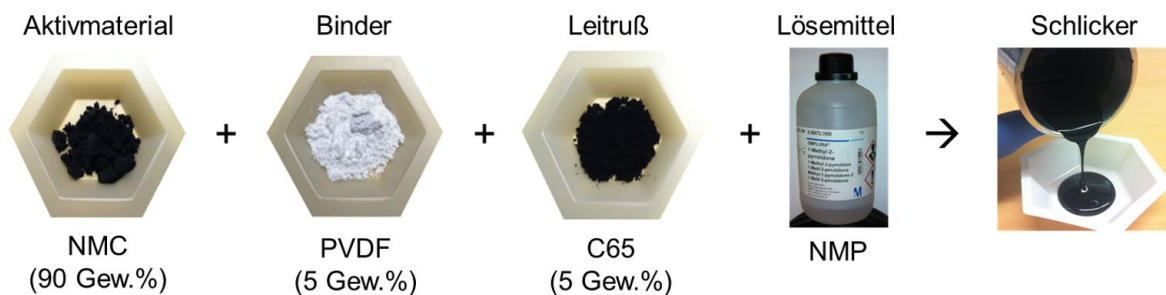


Abbildung 5.4: Photographische Aufnahmen der zur Schlickerherstellung eingesetzten Materialien.

Durch das Hinzufügen des Lösemittels NMP wurden pastenartige Schlicker hergestellt, welche im nachfolgenden Beschichtungsprozess (Foliengießverfahren) auf den Aluminium-Stromableiter aufgebracht wurden. Die dabei verwendete Beschichtungsgeschwindigkeit wurde konstant gehalten und betrug 10 mm/s. In Abbildung 5.5a ist eine photographische Aufnahme des Nassfilms nach Durchführung des Foliengießverfahrens zu sehen.

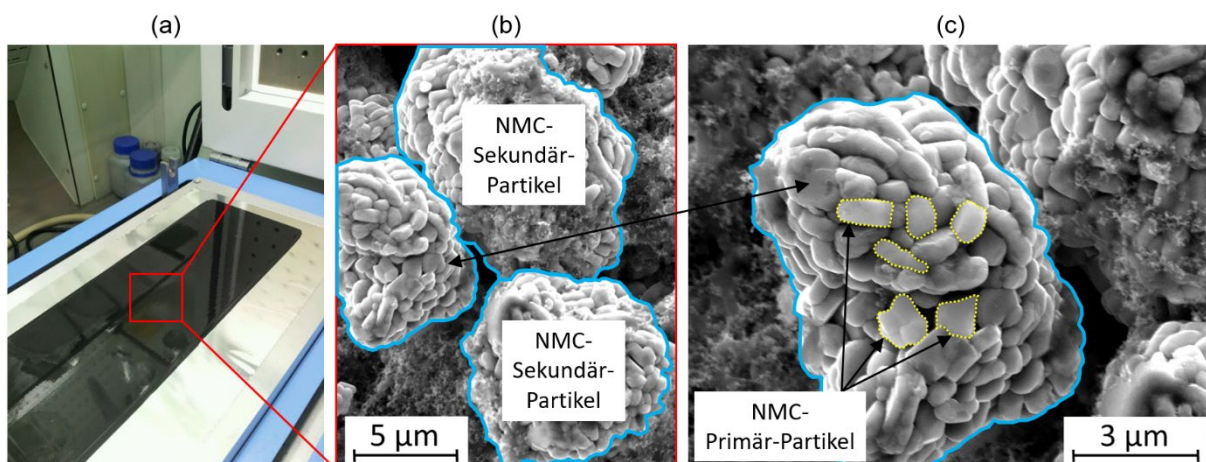


Abbildung 5.5: Herstellung und Charakterisierung von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Dickschichtkathoden: (a) photographische Aufnahme der Elektrodendickschicht (Nassfilm) nach dem Beschichtungsprozess (Foliengießverfahren), (b) REM-Aufnahme der Oberfläche einer NMC-Dickschichtkathode nach dem Trocknungsprozess. Die blau umrahmten Partikel kennzeichnen die NMC-Sekundär-Partikel, welche aus Primär-Partikeln – in (c) gelb-gestrichelt dargestellt – bestehen.

Die Trocknung des Nassfilms wurde mit einem Heizstab bei 90°C und einer Trocknungsdauer von sechs Stunden realisiert. Die anschließende Charakterisierung der hergestellten Elektroden wurde zunächst mittels REM-Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 5.5b,c). Deutlich zu erkennen sind die vorliegenden NMC-Sekundär-Partikel, welche vom Binder (PVDF) und Leitruß (Timcal Super C65) umgeben und aus einzeln unregelmäßigen Primär-Partikeln zusammengesetzt sind. Die Größe der Primär-Partikel wird in der Literatur im Bereich von 0,2 µm bis 3,6 µm angegeben und der volumenbezogene Durchmesser ($D_{50,r}$) der Sekundär-Partikel im Bereich von 8 µm bis 12 µm [153, 227]. Im Rahmen von *in situ* Hochtemperatur XRD-Messungen konnte zudem über die Linienbreiten der Bragg-Reflexe die Länge der kohärent streuenden Domäne des verwendeten Pulvers (l) festgestellt werden. Bei einer Messtemperatur von $T = 34^\circ\text{C}$ betrug die mittlere Länge 130 nm.

In einem weiteren Prozessschritt wurden die hergestellten NMC-Dickschichtkathoden kalandriert. In der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien ist der Kalandrierprozess essentiell und leistet aufgrund der einheitlichen Verdichtung des Elektrodenmaterials einen wesentlichen Beitrag zur Steigerung der Leistungsfähigkeit von LIBs. Zum einen wird während der Komprimierung dafür gesorgt, dass die Partikeldichte zunimmt und zum anderen wird eine Verbesserung der Schichtanbindung an den Stromableiter gewährleistet (Abbildung 5.6). Es resultiert eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit, welche den in Abhängigkeit der Zyklenzahl auftretenden Verlust der spezifischen Entladekapazität im Vergleich zu unkalandrierten NMC-Dickschichtelektroden reduziert (Abbildung 5.7). Darüber hinaus wird durch den Kalandrierprozess die volumetrische Energiedichte erhöht. Während die Schichtdicke der Elektrode abnimmt, bleibt die Massebeladung des Aktivmaterials konstant. Jedoch ist darauf zu achten, dass die Porosität der Elektroden nicht zu stark reduziert wird, da ansonsten eine vollständige und homogene Benetzung mit flüssigem Elektrolyten erschwert und nicht mehr gewährleistet wird. Für die eingesetzte NMC-Kathode betrug die Schichtdicke L_{unkal} nach Herstellung und vor dem Kalandrierprozess $140\ \mu\text{m} \pm 6\ \mu\text{m}$ (Abbildung 5.6a).

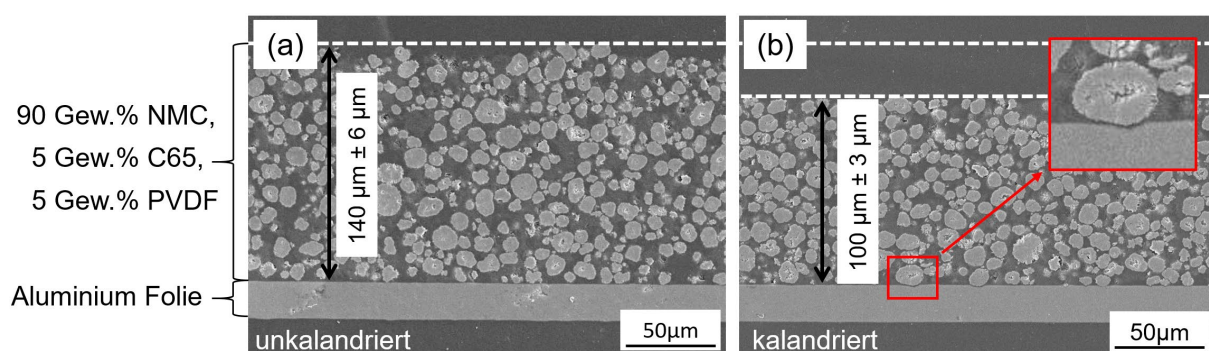


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen einer unkalandrierten sowie kalandrierten NMC-Kathode im Querschnitt: (a) unkalandrierte Elektrode mit einer Schichtdicke von $140\ \mu\text{m} \pm 6\ \mu\text{m}$, (b) kalandrierte Elektrode mit einer Schichtdicke von $100\ \mu\text{m} \pm 3\ \mu\text{m}$. Die Einlage (rot umrahmt) zeigt ein in den Stromableiter eingedrücktes NMC-Sekundär-Partikel nach dem Kalandrierprozess, welche zusätzlich eine innere Porosität aufweist.

Mit der anschließenden Kalandrierung wurde die Schichtdicke des Kompositmaterials um $40\ \mu\text{m}$ verringert und betrug $L_{\text{kal}} = 100\ \mu\text{m} \pm 3\ \mu\text{m}$. Wie der Abbildung 5.6b zu entnehmen ist,

wurde auch der Abstand der einzelnen NMC-Partikel zueinander verringert. Zudem wurden einzelne Partikel in den Stromableiter eingedrückt, was zu einer verbesserten Schichthftung und elektrischen Anbindung der Kompositschicht an den Stromableiter führt (Abbildung 5.6b). Zur Berechnung der Elektrodenporosität wurde Gleichung 5-1 eingesetzt [228]. Die Masse der Elektrode wurde anhand von Wäge-Experimenten bestimmt und beträgt $W = 0,0263 \text{ g/cm}^2 \pm 0,002 \text{ g/cm}^2$. Die Gewichtsproportionen der einzelnen Materialien NMC, PVDF und Timcal Super C65 wurden zu $C_1 = 90 \text{ Gew.}\%$, $C_2 = 5 \text{ Gew.}\%$ und $C_3 = 5 \text{ Gew.}\%$ festgelegt. Die Materialdichte des Aktivmaterials NMC wurde mit Gaspyknometrie ermittelt und beträgt $D_1 = 4,60 \text{ g/cm}^3 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$. Die Materialdichten für Binder (PVDF) und Leitrüß (Timcal Super C65) wurden aus dem Material-Datenblatt (Fa. MTI Corporation, USA) entnommen. Die Werte betragen $D_2 = 1,78 \text{ g/cm}^3$ (PVDF) und $D_3 = 1,8 \text{ g/cm}^3$ (TIMCAL). Die Schichtdicke wird in der Formel mit dem Index L angegeben, sodass die Porosität ε für unkalandrierte NMC-Dickschichtelektroden mit einer Schichtdicke von $L_{\text{unkal}} = 140 \text{ }\mu\text{m} \pm 6\text{ }\mu\text{m}$ einem Wert von $\varepsilon = 53 \% \pm 2 \%$ entspricht. Nach dem Kalandrierprozess wurden Porositätswerte für kalandrierte NMC-Dickschichten ($L_{\text{kal}} = 100 \text{ }\mu\text{m} \pm 3 \text{ }\mu\text{m}$) zu $\varepsilon = 34 \% \pm 3 \%$ errechnet.

$$\varepsilon = 1 - \frac{W \cdot \left(\frac{C_1}{D_1} + \frac{C_2}{D_2} + \frac{C_3}{D_3} \right)}{L} \quad (5-1)$$

ε	[%]	Porosität der NMC-Elektrodendickschicht
W	[g/cm ²]	Gewicht der Elektrode pro Flächeneinheit
L	[μm]	Schichtdicke der NMC-Elektrode
C_1	[Gew.%]	Gewichtsproportion des Li(Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3})O ₂ -Aktivmaterials
C_2	[Gew.%]	Gewichtsproportion des Binders PVDF
C_3	[Gew.%]	Gewichtsproportion des Leitrüß Timcal Super C65
D_1	[g/cm ³]	Materialdichte NMC-Aktivmaterial
D_2	[g/cm ³]	Materialdichte Binder PVDF
D_3	[g/cm ³]	Materialdichte Leitrüß Timcal Super C65

Um den Einfluss des Kalandrierprozesses hinsichtlich der Leistungsfähigkeit der Zelle nachzuweisen, wurden galvanostatische Messungen durchgeführt. Dazu wurden NMC-Dickschichtelektroden – vor und nach dem Kalandrierprozess – herangezogen, zu Halbzellen verbaut und elektrochemisch zyklisiert. Das Ergebnis der galvanostatischen Messung ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Zunächst einmal ist zu beobachten, dass der Formierungsprozess, welcher für insgesamt 5 Zyklen und mit einer Lade- und Entladerate von C/10 ausgeübt wurde, praktische spezifische Entladekapazitäten für Zellen mit kalandrierten und unkalandrierten NMC-Dickschichten von 146 mAh/g und 145 mAh/g aufweist. Jedoch wird auch ersichtlich, dass die Erhöhung der Stromrate (C-Rate) für Zellen mit unkalandrierten Elektroden ein im Vergleich zu Zellen mit kalandrierten Elektroden verstärktes Absinken der spezifischen Entladekapazität bewirkt. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei höheren Entladestromraten im Bereich von 1C bis 3C. Während die Zelle mit kalandrierten NMC-

Dickschichten spezifische Entladekapazitäten von 121 mAh/g (1C), 101 mAh/g (2C) und 59 mAh/g (3C) erreicht, liegen die Werte der spezifischen Entladekapazität für eine Zelle mit einer unkalandrierten Elektrodedickschicht bei 115 mAh/g (1C), 91 mAh/g (2C) und 59 mAh/g (3C).

Es ist anzunehmen, dass das Absinken der spezifischen Kapazität für Zellen mit unkalandrierten NMC-Dickschichtelektroden auf den Partikel-zu-Partikel Kontakt zurückzuführen ist. Bei nicht ausreichender Einstellung der Partikeldichte wird die elektrische Leitfähigkeit reduziert. Darüber hinaus nimmt der Innenwiderstand innerhalb der NMC-Dickschichten für Schichtdicken größer als 50 μm zu. Eine geeignete Einstellung der Porosität ist essentiell, insbesondere für Anwendungsbereiche mit C-Raten von größer als 1C. Neben der nach Gleichung 5-1 berechneten Porosität von kalandrierten NMC-Dickschichten ist die innere Porosität von NMC-Sekundär-Partikeln (Abbildung 5.6b, Einlage) für die Leistungsfähigkeit der Zelle bedeutsam.

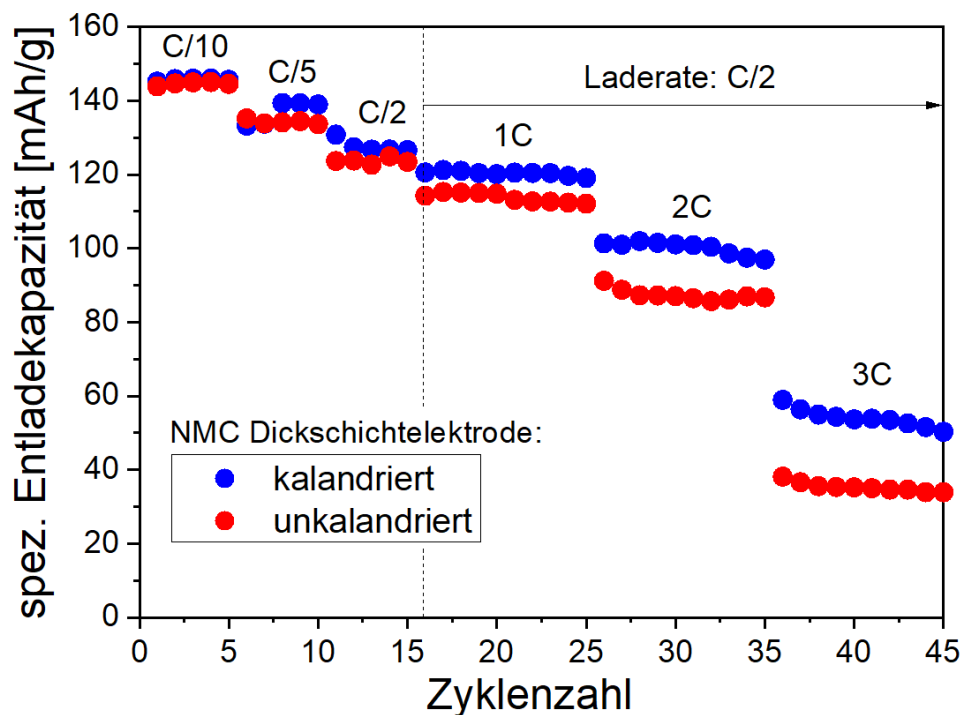


Abbildung 5.7: Spezifische Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl von Halbzellen mit kalandrierten und unkalandrierten NMC-Dickschichtelektroden. Für die ersten 15 Zyklen bezieht sich die C-Rate (i) C/10, (ii) C/5 und (iii) C/2 auf den Lade- und Entladevorgang. Ab dem 16. Zyklus wurde die Laderate zu C/2 festgelegt. Die Entladerate wurde im Bereich von 1C bis 3C variiert.

5.3 Herstellung von 3D-Architekturen in NMC-Dickschichtkathoden

Zur Generierung dreidimensionaler Elektrodenarchitekturen wurden zwei Ansätze verfolgt. Zum einen wurden freistehende Strukturen mittels UKP-Laserstrahlung generiert. Zum anderen wurden mechanische Komponenten herangezogen, um die Strukturen mittels Kompressionsverfahren zu formen. Beide Verfahren wurden eingesetzt, um die Lithium-

Konzentrationsverteilung innerhalb der NMC-Dickschichten *post mortem* zu untersuchen und im Hinblick auf das Degradationsverhalten zu bewerten.

5.3.1 Lasergestützte Strukturierung von NMC-Dickschichten

Ein Ansatz zur Steigerung der Leistungsdichte in lithiumbasierten Batteriesystemen beinhaltet den Einsatz der lasergestützten Ablation, mit welchem die Generierung freistehender Elektrodenarchitekturen ermöglicht wird. In Abbildung 5.8a,b sind REM-Aufnahmen einer laserstrukturierten NMC-Kathode dargestellt, bei der unter Verwendung von UKP-Laserstrahlung freistehende Mikrosäulen mit einer geometrischen Abmessung von $600\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ (Länge x Breite x Höhe) hergestellt wurden.

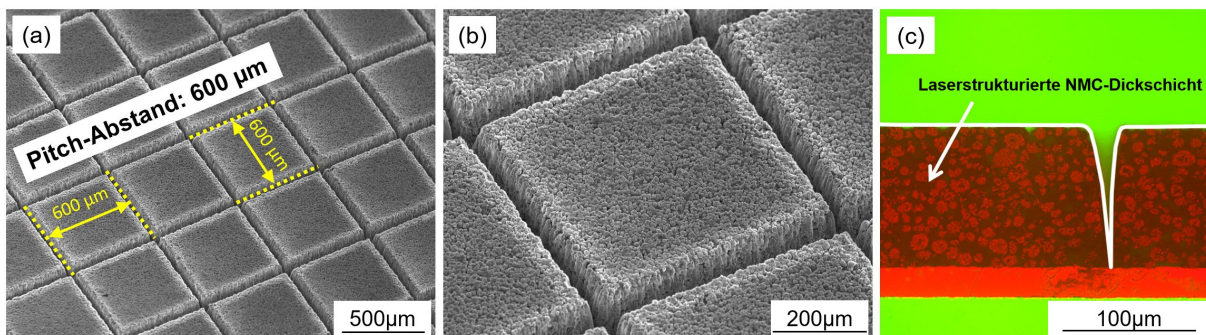


Abbildung 5.8: Laserstrukturierte NMC-Dickschicht mit freistehenden NMC-Mikrosäulen: (a) und (b) REM-Aufnahme einer laserstrukturierten NMC-Dickschicht in der Draufsicht und unter einem Kippwinkel von 45° . (c) Lichtmikroskopische Aufnahme einer laserstrukturierten NMC-Dickschicht im Querschnitt.

Zur besseren Ablation des Kompositmaterials sowie zur Reduzierung des Laserstrahldurchmessers wurde die Wellenlänge mittels Frequenzverdopplung halbiert. Die zur Generierung der Mikrosäulen verwendete Wellenlänge betrug demnach $515\ \text{nm}$. Des Weiteren wurde die lasergestützte Prozessierung an Luft durchgeführt und unter Verwendung einer Repetitionsrate von $500\ \text{kHz}$ und einer Pulsdauer von $380\ \text{fs}$. Die mittlere Laserleistung wurde aufgrund von experimentellen Vorversuchen zu $1,45\ \text{W}$ gewählt. Daraus ergibt sich eine verwendete Pulsspitzenleistung und Pulsspitzenenergiedichte von $7,63\ \text{MW}$ und $0,82\ \text{J}/\text{cm}^2$. Während der Vorversuche wurden die Proben mit REM-Aufnahmen sowie mit angefertigten Querschliffen bewertet. Während des Strukturierungsprozesses wurde der Laserstrahl mit einer Scangeschwindigkeit von $500\ \text{mm}/\text{s}$ mehrfach über das Probenmaterial bewegt. Insgesamt wurden 9 Scanüberfahrten benötigt, um das Kompositmaterial bis auf den Stromableiter schädigungs- und debrisfrei abzutragen (Abbildung 5.8c). Die Bestimmung des Aspektverhältnisses (Kanaltiefe geteilt durch Kanalbreite bei halber Höhe) erfolgte anhand von angefertigten Querschliffen (Abbildung 5.8c). Im Vergleich zur Laserprozessierung mit ns-Laserstrahlung [28] konnte das Aspektverhältnis um einen Faktor fünf gesteigert werden. Für die in Abbildung 5.8 dargestellte NMC-Kathode beträgt das Aspektverhältnis $AV = 13$.

Zur Bewertung der elektrochemischen Eigenschaft laserstrukturierter NMC-Dickschichten wurden galvanostatische Messungen durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.9

dargestellt, wobei die in Abbildung 5.7 gezeigten Ergebnisse der Zellen mit kalandrierten und unkalandrierten Elektroden ebenfalls mit aufgeführt werden.

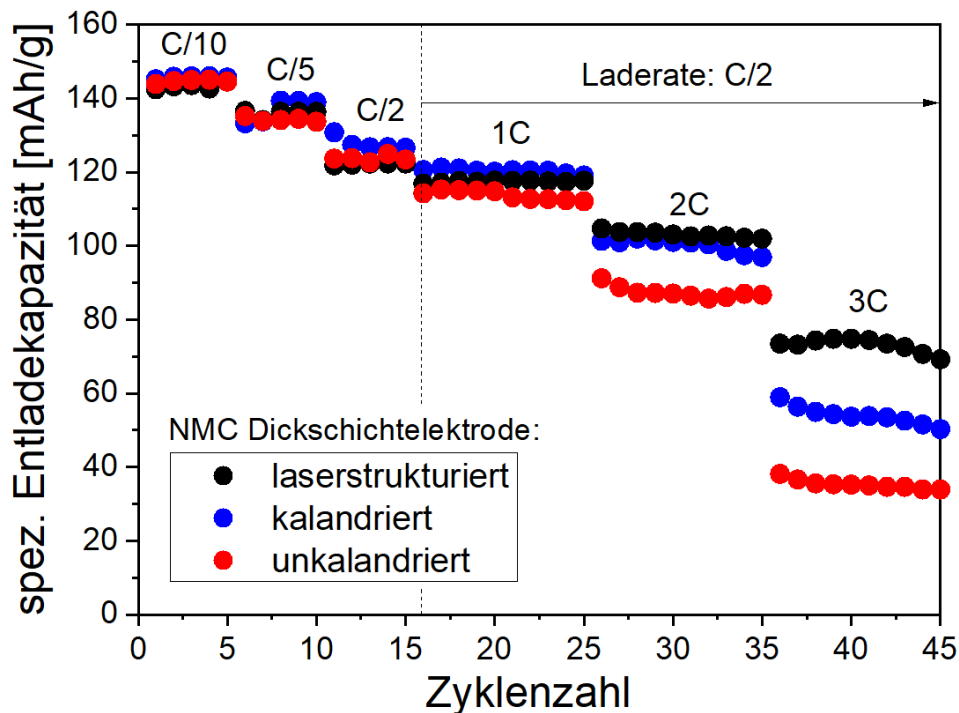


Abbildung 5.9: Spezifische Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl für Halbzellen mit unkalandrierten, kalandrierten und kalandrierten / laserstrukturierten NMC-Dickschichtelektroden. Für die ersten 15 Zyklen bezieht sich die C-Rate (i) C/10, (ii) C/5 und (iii) C/2 auf den Lade- und Entladevorgang. Ab dem 16. Zyklus wurde die Laderate zu C/2 festgelegt. Die Entladerate wurde im Bereich von 1C bis 3C variiert.

Bereits aus früheren Studien ist bekannt, dass laserinduzierte Mikrostrukturen die Elektrolytbenetzung aufgrund von Kapillareffekten signifikant verbessern und die elektrochemische Aktivierung in tieferen Bereichen der Elektrode begünstigen [28]. Ein ähnliches Ergebnis wurde mit der in Abbildung 5.8 dargestellten, laserstrukturierten NMC-Dickschichtkathode erzielt. Galvanostatische Messungen deuten darauf hin, dass das elektrochemische Zyklenverhalten für Halbzellen mit kalandrierten und laserstrukturierten NMC-Dickschichtkathoden eine hohe Stabilität aufweist. Für eine Entladerate von 2C und 3C konnten im Vergleich zu Zellen mit unkalandrierten und kalandrierten Elektroden eine spezifische Kapazität von 104 mAh/g und 75 mAh/g erreicht werden. Des Weiteren betrug der Kapazitätsverlust für Zellen mit laserstrukturierten Dickschichtelektroden für eine 3C-Entladerate 51 %. Für Zellen mit unkalandrierten und kalandrierten NMC-Dickschichten lag der Kapazitätsverlust im Bereich von 60 % bis 75 %.

Modell-Elektrode

Zur Untersuchung der Lithium-Konzentrationsverteilung in laserstrukturierten Dickschichtkathoden wurde eine Modell-Elektrode herangezogen, die freistehende Mikrosäulen beinhaltet (Abbildung 5.10a). Die einzelnen Mikrosäulen sind dabei in einem Strukturabstand (Pitch-Abstand) von 1200 μm in X- und Y- Richtung angeordnet und weisen eine geometrische

Abmessung von $600\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ (Länge x Breite x Höhe) auf. Zur Generierung der freistehenden Strukturen wurde UKP-Laserstrahlung mit einer Pulsdauer von $\tau_L = 380\ \text{fs}$ verwendet. Wie in Abbildung 5.10b und c dargestellt, wurde das Material bis auf den Stromableiter entfernt. Durch den Laserstrukturierungsprozess wurden ca. 75 % des Kompositmaterials abgetragen. Auf diese Weise konnten mögliche Debrisablagerungen – von beispielsweise benachbarten Säulen – minimiert bzw. ausgeschlossen werden.

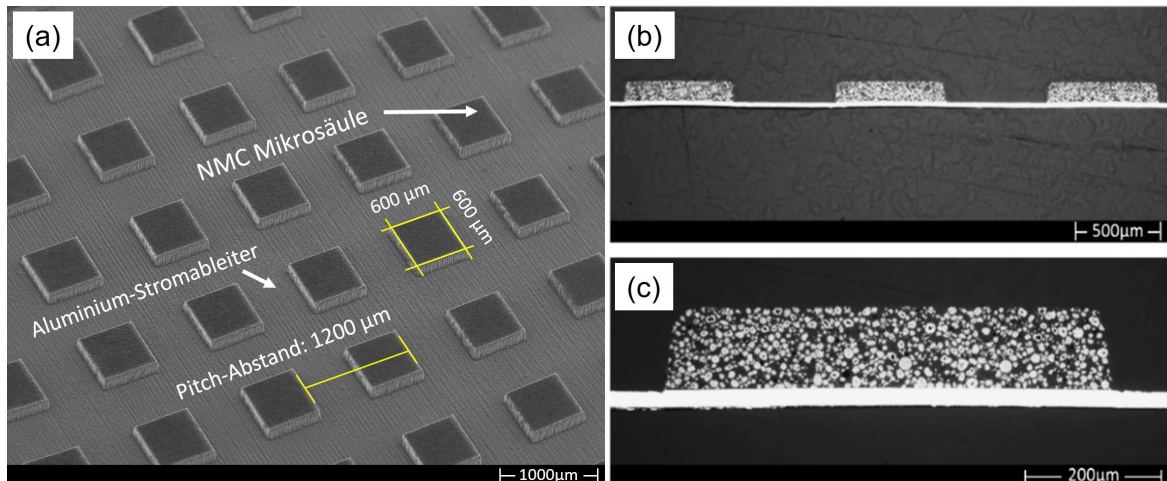


Abbildung 5.10: Modell-Elektrode mit freistehenden NMC Mikrosäulen: (a) REM-Aufnahme (Draufsicht) der Elektrode im Kipp-Winkel von 45° , (b) und (c) lichtmikroskopische Aufnahmen einer NMC-Dickschicht im Querschnitt.

Eine photographische Aufnahme der eingesetzten, laserstrukturierten Modell-Elektrode ist in Abbildung 5.11a dargestellt. Anhand der Aufnahme ist deutlich zu erkennen, dass die erzeugten Mikrostrukturen eine gute Schichthftung aufweisen und keinerlei Delamination des Kompositmaterials zu beobachten ist. Mittels Weißlichtprofilometrie-Messungen wurde zudem an ausgewählten NMC-Mikrosäulen die Strukturbreite und -höhe verifiziert (Abbildung 5.11b).

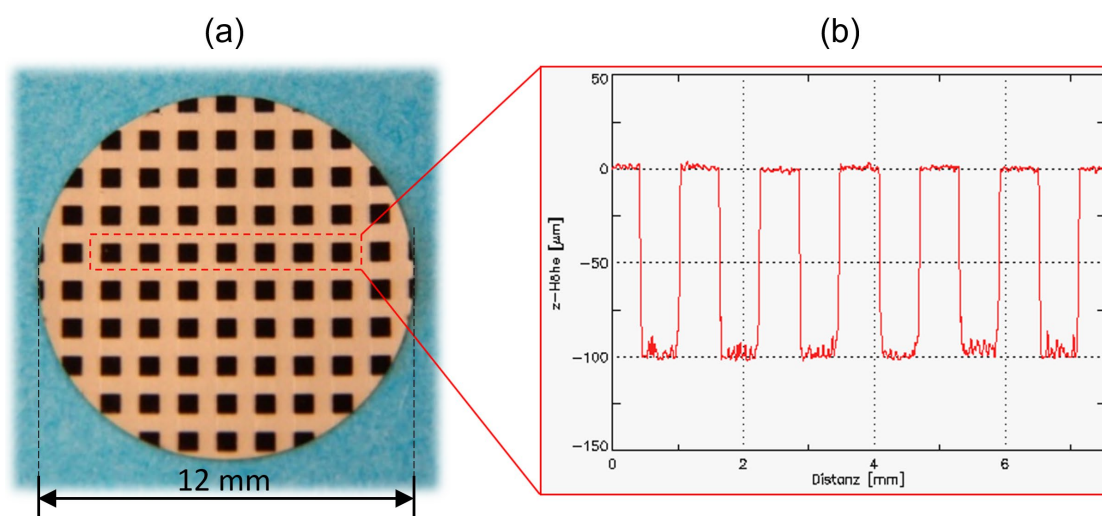


Abbildung 5.11: Modell-Elektrode mit freistehenden NMC Mikrosäulen: photographische Aufnahme (Draufsicht) der NMC-Elektrode, (b) topographische Weißlichtprofilometrie-Messung an ausgewählten NMC-Mikrosäulen.

5.3.2 Herstellung von 3D-Architekturen mittels Kalandrier- und Prägeverfahren

Neben dem Einsatz lasergestützter Prozesse wurde ein weiterer Ansatz zur Generierung von freistehenden Strukturen verfolgt, der die Anwendung von mechanischen Komponenten, wie z.B. Prägestempeln, beinhaltet. Das Ziel der Untersuchung sollte Aufschluss darüber geben, ob prinzipiell auch strukturierte Kalandrierwalzen anstelle der Laserstrukturierung zur Erstellung von 3D-Elektroden verwendet werden können. Um diese Frage zu beantworten, muss untersucht werden, ob die lokal ausgeübte Komprimierung des Kompositmaterials, welche eine Porositätsänderung innerhalb der Elektrode hervorruft, das elektrochemische Zyklierverhalten nachhaltig beeinflusst. In Abbildung 5.12 ist eine schematische Darstellung des Verfahrens abgebildet.

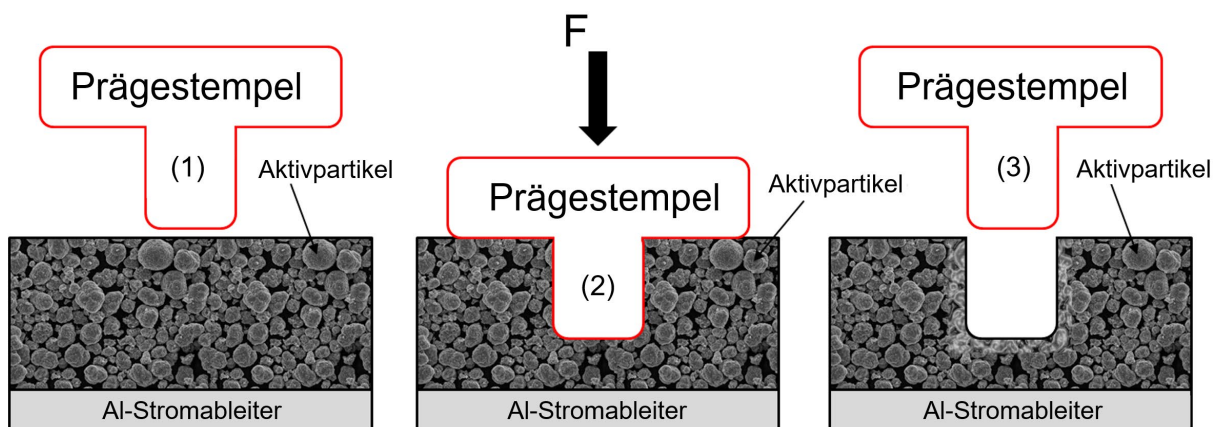


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung des formgebenden Kompressionsverfahrens zur Herstellung freistehender Strukturen in NMC-Dickschichtelektroden.

Über einen Prägestempel (1) wird das NMC-Kompositmaterial lokal verdichtet und strukturiert. Die Eindringtiefe wird dabei über eine angelegte Kraft F gesteuert (2). Nach Fertigstellung des Kompressionsprozesses wird das Material entlastet (3) und die Bildung der Oberflächenstruktur ist abgeschlossen. Wie bereits beschrieben, ist das hier präsentierte Prägeverfahren im Hinblick auf die Elektrodenstrukturierung von Interesse, da es modellhaft den Kalandrierprozess mit strukturierten Walzen darstellt, der prinzipiell die Generierung der Mikrostrukturen ermöglicht. Die mittels des Prägewerkzeuges bzw. mittels der texturierten Kalandrierwalzen herbeigeführte Verdichtung des Kompositmaterials führt zu Porositätsänderungen entlang der Elektrodenoberfläche. Je nach Porositätsgrad wird die Benetzung mit flüssigem Elektrolyt beeinflusst. Zudem liegt keine einheitliche Porosität innerhalb der Elektrode vor. Zur Untersuchung der Lithium-Konzentrationsverteilung in geprägten NMC-Dickschichtelektroden wurden zwei Elektrodenmuster herangezogen (Abbildung 5.13). Zum einen wurde die NMC-Dickschicht einseitig kalandriert (Abbildung 5.13a), zum anderen wurde der Randbereich der Elektrode mittels Prägestempel verdichtet (Abbildung 5.13b). Während der Durchführung beider Kompressionsprozesse wurde die zuvor hergestellte NMC-Dickschicht mit einer Schichtdicke von $140 \mu\text{m} \pm 6 \mu\text{m}$ soweit komprimiert, bis sie einem Wert von $100 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$ entsprach. Die Porositätswerte wurden nach Gleichung 5.1 berechnet zu $\varepsilon = 53 \% \pm 2 \%$ (nach Elektrodenherstellung) und $\varepsilon = 34 \% \pm 3 \%$ (nach Kompression).

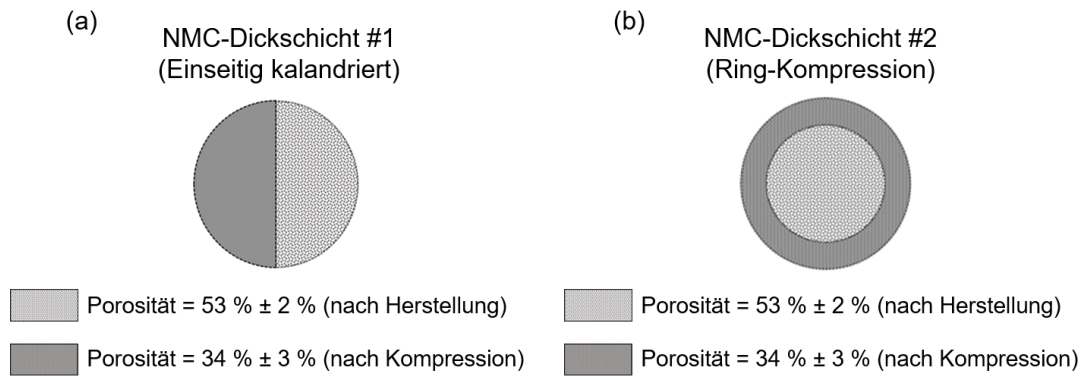


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung des formgebenden Kompressionsverfahren zur Herstellung freistehender Strukturen in NMC-Dickschichtelektroden: (a) Einseitig kalandrierte Elektrode mit einer Porosität von $\varepsilon = 53 \% \pm 2 \%$ (nach Elektrodenherstellung) und $\varepsilon = 34 \% \pm 3 \%$ (nach Kompression). (b) NMC-Dickschicht nach Ring-Kompression mit identischen Porositätswerten im Elektrodenmaterial (nach Herstellung und Kompression).

REM-Aufnahmen der Elektrodenoberfläche – hier beispielhaft für einseitig kalandrierte Elektroden demonstriert – sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die Unterschiede in der Oberflächenporosität und die beginnende Oberflächenversiegelung durch das Bindermaterial nach dem Komprimier- bzw. Kalandrierprozess.

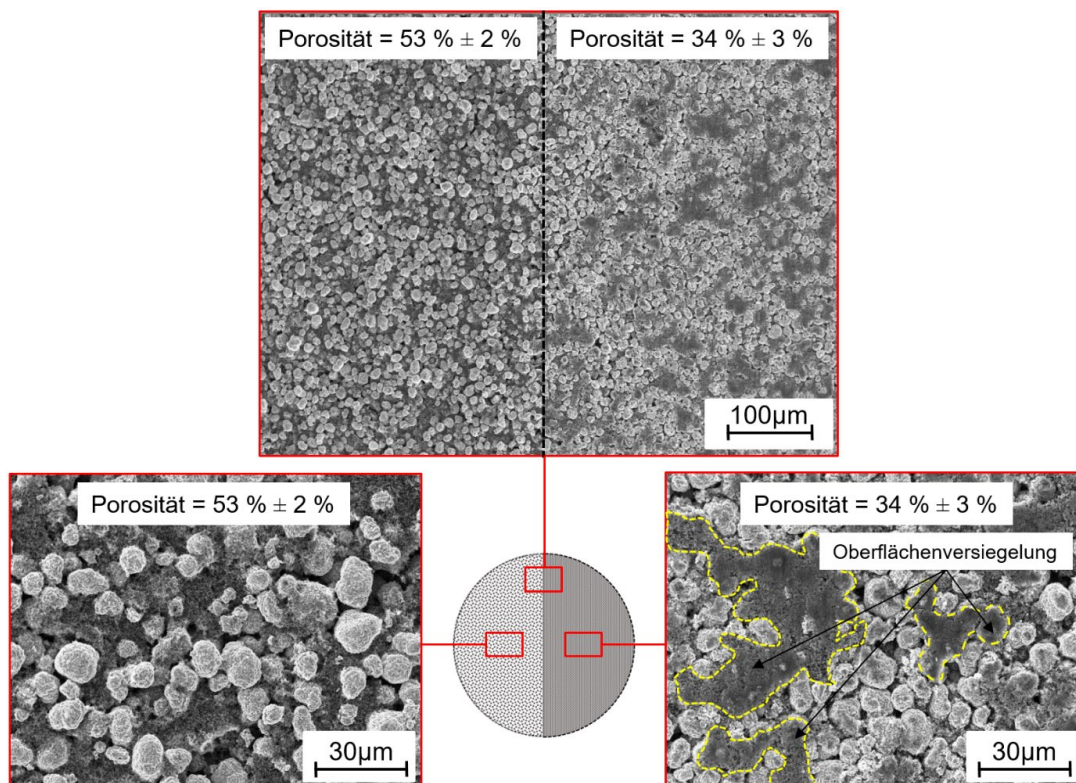


Abbildung 5.14: REM-Aufnahmen einer einseitig kalandrierten NMC-Dickschicht mit Porositätswerten von $\varepsilon = 53 \% \pm 2 \%$ (nach Elektrodenherstellung) und $\varepsilon = 34 \% \pm 3 \%$ (nach Kompression). Die gelb gestrichelten Bereiche repräsentieren eine Versiegelung der Oberfläche für die Elektrodenhälfte nach der Kompression.

Die elektrochemische Analyse der Zellen mit geprägten Elektroden zeigt, dass die lokale Porositätsvariation zu einer beschleunigten Degradation des Elektrodenmaterials führt. Aufgrund der inhomogenen Porositätseinstellung verläuft die Lithium-Interkalation / Deinterkalation offenbar ungleichmäßig, was in Kapitel 5.4.2 näher erläutert wird.

5.4 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie an NMC-Dickschichtkathoden

Zur Untersuchung der Lithium-Konzentrationsverteilung in NMC-Dickschichtkathoden wurde LIBS als Charakterisierungsmethode eingesetzt. Die Quantifizierung des Probenmaterials wird anhand einer materialabgestimmten Kalibrierkurve erreicht, welche den Ansatz einer PLS-Regression beinhaltet. Die Art des Kalibrieransatzes ermöglicht den Erhalt der Elementkonzentrationen unter Berücksichtigung aller zum Spektrum gehörenden Variablen. Darüber hinaus wird die Komplexität der Spektren reduziert und das Extrahieren von gezielten Informationen ermöglicht. Die detaillierte Vorgehensweise zur Kalibrierung des LIBS-Systems wird in diesem Kapitel dargelegt. Anschließend werden Ergebnisse erörtert, welche die Lithium-Konzentrationsverteilung in unstrukturierten, geprägten und laserstrukturierten Elektroden beinhalten.

5.4.1 Kalibrierung des LIBS-Systems

Zur Kalibrierung des LIBS-Systems wurden ausschließlich kalandrierte NMC-Dickschichtelektroden verwendet. Die Schichtdicke der einzelnen NMC-Elektroden betrug $100 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$. Der Porositätswert wurde nach Gl. 5.1 zu $\varepsilon = 34 \% \pm 3 \%$ berechnet. Das Vereinzeln der Elektroden wurde unter Verwendung von fs-Laserstrahlung durchgeführt. Dabei betrug die mittlere Leistung, Wellenlänge, Pulslänge, Scangeschwindigkeit und Repetitionsrate 4,4 W, 515 nm, 350 fs, 100 mm/s und 500 kHz. Anschließend wurden die Proben bei $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h ausgeheizt und in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox zu Halbzellen verbaut. Zur elektrochemischen Analyse der Materialien erfolgte der Zellbau im Swagelok®-Design. Metallische Lithiumfolie diente hierbei als Referenzelektrode. Die Vorgehensweise zur Kalibrierung des LIBS-Systems ist in Abbildung 5.15 schematisch dargestellt und beinhaltet neben der zyklischen Voltammetrie (1) und der elektrochemischen Titration der Zellen (2) eine Kombination aus ICP-OES und LIBS Daten (3). Die Kalibrierung des LIBS Systems einschließlich der daraus resultierenden Kalibrierkurve, basiert auf den Resultaten der ICP-OES und LIBS Analyse (4). In einem ersten Schritt wurden die Zellen in einem Spannungsfenster von 3,0 V bis 5,0 V elektrochemisch analysiert. CV-Messungen wurden durchgeführt, um die auftretenden Redox-Reaktionen ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ und $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) zu identifizieren und um Informationen bzgl. des Lithierungsgrades der Elektroden, insbesondere im Spannungsbereich größer als 4,6 V, zu erhalten. Abbildung 5.16a zeigt ein Zyklovoltammogramm, bei welchem der Strom als Funktion der Zellspannung aufgetragen ist. Das Zyklovoltammogramm ist für den dritten Lade- und Entladezyklus dargestellt. Die Spannungsrate wurde mit 0,01 mV/s vorgegeben.

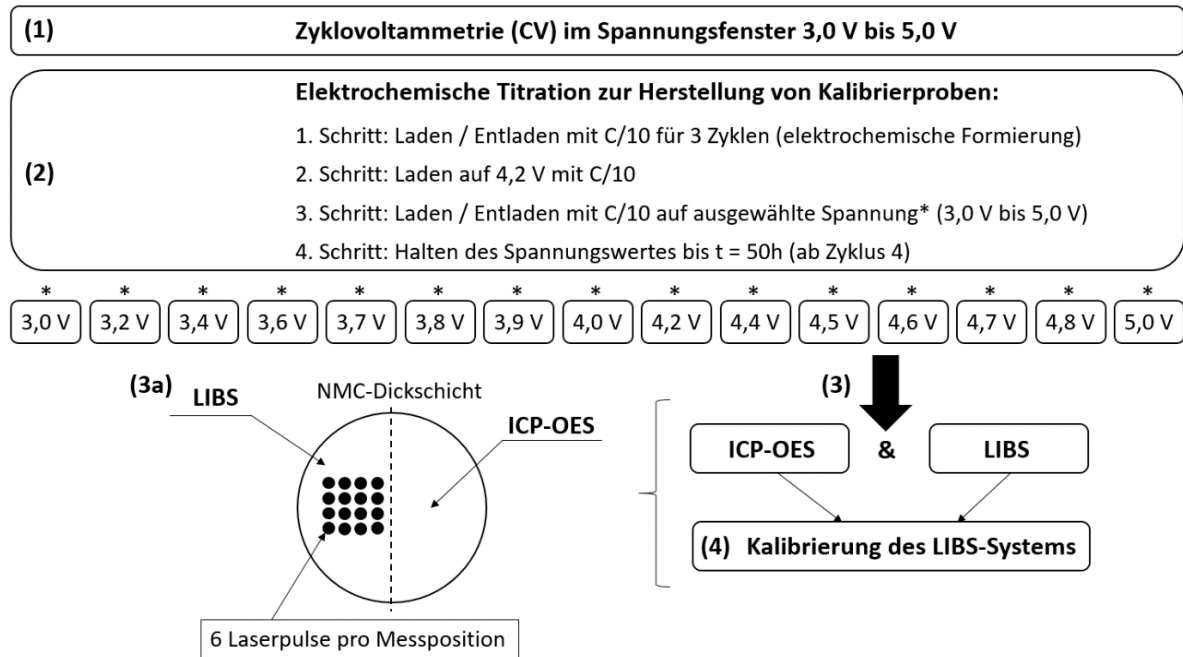


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung zur Durchführung der NMC-Kalibrierung mittels LIBS und ICP-OES.

Die Identifikation der Redox-Paare ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur: Nach Shaju et al. [229] finden die Halbzellenreaktionen für NMC-Dickschichtkathoden bei Spannungen zwischen 3,6 V bis 3,8 V ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$) und 4,55 V bis 4,65 V ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) statt.

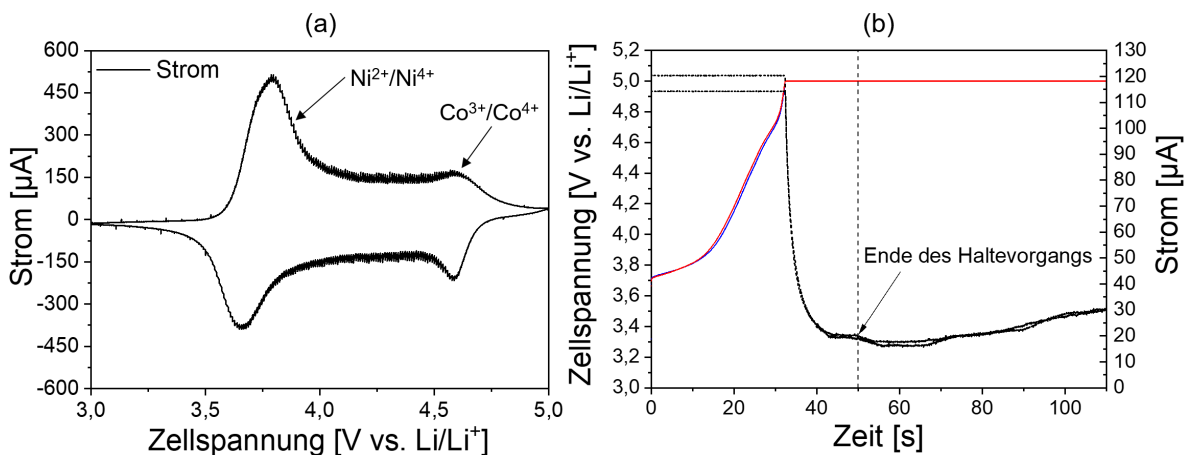


Abbildung 5.16: Elektrochemische Charakterisierung von Halbzellen mit NMC-Dickschichtelektroden: (a) Zyklovoltammetrie im Spannungsbereich von 3,0 V bis 5,0 V. Die Spannungsrate wurde mit 0,01 mV/s vorgegeben. (b) elektrochemische Titration zweier NMC-Dickschichtelektroden (rot und blau dargestellt) auf einen Spannungswert von 5,0 V. Schwarz gestrichelt dargestellt ist der aufgezeichnete Strom beider Kalibrierproben während des Haltevorgangs bei 5,0 V. Die Kalibrierproben wurden in einem ersten Schritt für 3 Zyklen elektrochemisch formiert. Anschließend wurde ein Ladevorgang eingeleitet, welcher die Kalibrierproben auf einen Spannungswert von 4,2 V versetzte. Daraufhin wurden je nach Kalibrierprobe Spannungswerte im Bereich von 3,0 V bis 5,0 V eingestellt. Ein Halteschritt wurde eingeführt, um eine homogenen Lithium-Verteilung innerhalb der Elektrodendickschicht zu realisieren. Die Dauer des Halteschrittes betrug ab Beginn des vierten Zyklus 50 Stunden.

Darüber hinaus ist bei einer Spannung von 5 V keine weitere Reaktion zu beobachten. Der Stromwert fällt auf nahezu null ab ($40,9 \mu\text{A}$). Die Auswertung der Redox-Paare zeigt, dass die Lithium-Deinterkalation aus dem Wirtsgitter des NMC-Materials hauptsächlich bei einer Spannung von $3,79 \text{ V}$ ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$) und $4,58 \text{ V}$ ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) stattfindet. Zu beachten ist, dass für Spannungen ab $4,5 \text{ V}$ eine Zersetzung des Flüssigelektrolyten eintreten kann. Um den Einfluss der Zersetzung auszuschließen, wurde der Strom während eines Haltevorgangs bei 5 V für alle Kalibrierproben aufgezeichnet. Die Auslegung der Haltezeit erfolgte anhand von elektrochemisch zyklisierten Zellen, welche bis zu einer Spannung von 5 V geladen wurden. In Abbildung 5.16b ist der Verlauf der Spannungskurve (Ladevorgang) mit anschließendem Haltevorgang als Funktion des aufgezeichneten Stroms dargestellt. Aus den elektrochemischen Daten wird ersichtlich, dass der aufgezeichnete Strom für eine Gesamtlaufzeit der Zelle von insgesamt 50 Stunden absinkt und nach weiteren zehn Stunden einen Anstieg erfährt. Der Anstieg im Strom ist auf Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten zurückzuführen. Mit zunehmender Haltedauer nimmt der Stromwert zu, bevor er schließlich nach insgesamt 110 Stunden einen Wert von ca. $30 \mu\text{A}$ aufweist. Auf Basis der durchgeführten Messung können irreversible Reaktionsprozesse innerhalb der Zelle, die einen Anstieg des Stromwertes für Spannungen ab $4,5 \text{ V}$ bewirken würden bestmöglich vermieden werden, wenn die Haltedauer aller Kalibrierproben im vierten Zyklus – ab Beginn des Ladevorgangs – insgesamt maximal 50 h beträgt.

Zur möglichst präzisen Vorhersage der Lithium-Konzentrationsverteilung in zyklisierten NMC-Dickschichtelektroden wurden anhand der CV- und galvanostatischen Daten insgesamt 15 Kalibrierproben angefertigt. Die NMC-Dickschichtkathoden wurden zu Halbzellen verbaut und im Rahmen einer elektrochemischen Titration im Spannungsbereich zwischen $3,0 \text{ V}$ bis $5,0 \text{ V}$ zyklisiert. In Abbildung 5.17a ist die Zellspannung (V vs. Li/Li^+) als Funktion der Zeit für vier der verwendeten Kalibrierproben dargestellt.

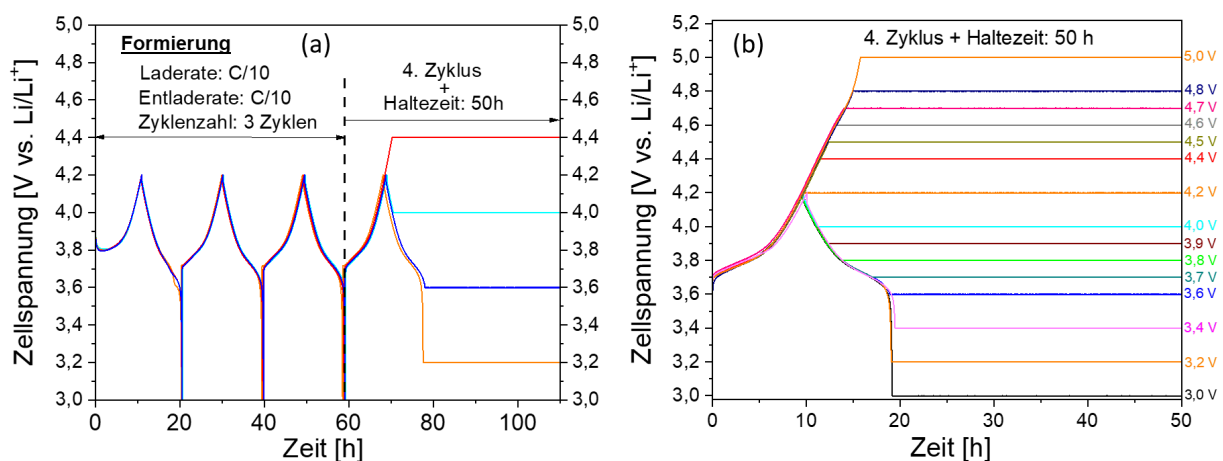


Abbildung 5.17: Elektrochemische Titration von NMC-Kalibrierproben: (a) Zellspannung als Funktion der Zyklenzahl. Die ersten drei Zyklen repräsentieren den Formierungsprozess der Zelle mit einer Lade- und Entladerate von $\text{C}/10$. Im vierten Zyklus wurden die Zellen auf die voreingestellte Spannung geladen bzw. entladen. Die Haltezeit betrug ab dem vierten Zyklus 50 h . (b) Zellspannung als Funktion der Zyklenzahl für alle eingesetzten Kalibrierproben gezeigt ab dem vierten Zyklus der elektrochemischen Titration. Die Haltezeit aller Zellen beträgt ab Beginn des vierten Zyklus 50 h .

Die Lade- und Entladekurven des Formierungsprozesses wurden mit einer C-Rate von C/10 aufgezeichnet. Der anschließende vierte Zyklus repräsentiert das Laden bzw. Entladen auf den voreingestellten Spannungswert von 3,2 V, 3,6 V, 4,0 V und 4,4 V. Die Haltezeit wurde an die Gesamtlaufzeit der Zellen angepasst und beträgt ab Beginn des vierten Zyklus 50 Stunden. In Abbildung 5.17b ist die elektrochemische Formierung der Zelle bereits abgeschlossen, sodass die Abbildung ausschließlich den vierten Zyklus des Lade-, Entlade- und Haltevorgangs aller zur LIBS-Kalibrierung eingesetzten Zellen im Spannungsbereich 3,0 V bis 5,0 V repräsentiert. Zur Einstellung der Lithium-Konzentration innerhalb der Elektroden wurde das Vorgehen im vierten Zyklus wie folgt durchgeführt: Nach Erreichen einer Zellspannung von 4,2 V (Ladezyklus) wurden die Zellen auf eine vorgegebene Spannung geladen, für Spannungen größer als 4,2 V bzw. entladen für Spannungen kleiner als 4,2 V. Die dafür verwendete C-Rate betrug C/10. Anschließend wurde ein Halteschritt eingeführt, welcher die homogene Verteilung der Lithium-Kationen innerhalb der Elektrode bewirken sollte. Nach Abschluss des Haltevorgangs wurden die Zellen disassembliert, in DMC gewaschen und in einer Vakuumkammer für insgesamt eine Stunde gelagert. Der Auslagerungsschritt wurde durchgeführt, um die Restmenge an DMC aus der Elektrode zu entfernen. Aufgrund der Spannungsvariation der einzelnen Zellen konnten Elektroden mit einer jeweils unterschiedlichen Lithium-Konzentration angefertigt werden.

In einem weiteren Schritt wurden zur Vorbereitung der Kalibrierung die zyklisierten und gewaschenen Elektroden mittels fs-Laserstrahlung in zwei Hälften getrennt (Abbildung 5.15, (3a)). Folgende Parameter wurden zur Durchführung des Laserprozesses verwendet: $\lambda = 515 \text{ nm}$, $P = 4 \text{ W}$, $\tau_L = 350 \text{ fs}$, $f = 500 \text{ kHz}$, $v_L = 200 \text{ mm/s}$. Eine Hälfte der jeweiligen Elektrode wurde chemisch analysiert (ICP-OES), die andere Hälfte wurde zur Aufnahme von LIBS-Spektren verwendet, mit welchen im späteren die LIBS-Kalibrierung erfolgte (Abbildung 5.15, (3a)). Die Aufzeichnung der Spektren wurde an 16 unterschiedlichen Messpositionen der jeweiligen Elektrode und im Spannungsbereich von 3,0 V bis 5,0 V durchgeführt. Pro Messposition wurden sechs Laserpulse eingesetzt. Das aufgezeichnete Spektrum des ersten Laserpulses (pro Messposition) wurde nicht in die Kalibrierung mit einbezogen, sondern diente als Reinigungspuls, um mögliche Verunreinigungen an der Probenoberfläche zu entfernen. Die aufgezeichneten Spektren der Pulse 2 bis 5 (pro Messposition) wurden als Funktion der Zellspannung in der Kalibrierung berücksichtigt und den mit der ICP-OES Analyse quantifizierten Lithium-Konzentrationswerten (x_{Li}^{NMC}) zugeordnet.

ICP-OES Analyse an Kalibrierproben

Zur Bestimmung der tatsächlichen Lithium-Konzentration x_{Li}^{NMC} wurden in einem ersten Ansatz 15 Hälften der jeweils geteilten Elektroden (Kalibrierproben) mit der ICP-OES Methode analysiert. Die detaillierte Beschreibung zur Vorgehensweise der ICP-OES Analyse ist in Kapitel 4.7.1 hinterlegt. Die quantitativen Lithium-Konzentrationswerte der Kalibrierproben sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Die Berechnung der Messunsicherheit (Tabelle 5.4) erfolgte mit der Fortpflanzung nach Gauß [218]. Im Spannungsbereich zwischen 3,0 V und 3,4 V ist die Lithium-Konzentration innerhalb der Elektroden nahezu konstant.

Tabelle 5.4: Quantitative ICP-OES Analyse an NMC-Dickschichtelektroden: Lithium-Konzentrationswerte x_{Li}^{NMC} der analysierten NMC-Kathoden (Kalibrierproben) als Funktion der Zellspannung.

NMC Kathode	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
Zellspannung	3,0 V	3,2 V	3,4 V	3,6 V	3,7 V
x_{Li}^{NMC}	$1,059 \pm 0,006$	$1,039 \pm 0,004$	$1,039 \pm 0,008$	$1,018 \pm 0,014$	$0,927 \pm 0,012$
NMC Kathode	Probe 6	Probe 7	Probe 8	Probe 9	Probe 10
Zellspannung	3,8 V	3,9 V	4,0 V	4,2 V	4,4 V
x_{Li}^{NMC}	$0,722 \pm 0,002$	$0,616 \pm 0,002$	$0,549 \pm 0,002$	$0,449 \pm 0,006$	$0,3870 \pm 0,004$
NMC Kathode	Probe 11	Probe 12	Probe 13	Probe 14	Probe 15
Zellspannung	4,5 V	4,6 V	4,7 V	4,8 V	5,0 V
x_{Li}^{NMC}	$0,292 \pm 0,004$	$0,233 \pm 0,006$	$0,134 \pm 0,001$	$0,054 \pm 0,001$	$0,027 \pm 0,001$

Dennoch ist zu beobachten, dass eine Spannungserhöhung um 0,2 V bzw. 0,4 V ein leichtes Lithium-Konzentrationsgefälle bewirkt (Abbildung 5.18): Zwischen der Spannung von 3,0 V und 3,2 V beträgt der Lithium-Konzentrationsabfall 2,05 %, was letztlich einem Wert von $\Delta x_{Li}^{NMC}(3,0V \rightarrow 3,2V) = 0,021 \pm 0,002$ gleicht. Im Vergleich dazu ist der Lithium-Konzentrationswert bei einer Spannung von 3,4 V etwas geringer. Der Konzentrationsabfall beträgt 1,96 %, womit sich der Wert zu $\Delta x_{Li}^{NMC}(3,0V \rightarrow 3,4V) = 0,020 \pm 0,002$ ändert. Zudem kann anhand der ICP-OES Analyse für zyklisierte Elektroden im Spannungsbereich von 3,0 V bis 3,6 V eine leichte Überlithierung zugeordnet werden. Abhängig von der Abschaltspannung beträgt die Überlithierung 1,78 % (3,6 V) und 5,98 % (3,0 V). Der Konzentrationsgradient $\frac{\Delta x_{Li}^{NMC}}{\Delta V}$ wurde im Spannungsbereich von 3,0 V bis 3,6 V mittels linearer Regression ermittelt und beträgt $\frac{\Delta x_{Li}^{NMC}}{\Delta V_{3,0V \rightarrow 3,6V}} = -0,06 \pm 0,02$ (Abbildung 5.18). Deutlich zu erkennen ist die signifikante Abnahme der Lithium-Konzentration im Spannungsfenster zwischen 3,6 V und 3,8 V. Der Lithium-Konzentrationswert fällt von $x_{Li}^{NMC}(3,6V) = 1,018 \pm 0,014$ auf $x_{Li}^{NMC}(3,8V) = 0,722 \pm 0,002$, was einer prozentualen Abnahme von 40,89 % entspricht. Ferner liegt der Lithium-Konzentrationsgradient bei $\frac{\Delta x_{Li}^{NMC}}{\Delta V_{3,6V \rightarrow 3,8V}} = -1,62 \pm 0,25$. Zurückzuführen ist die Konzentrationsabnahme auf die stattfindende Oxidationsreaktion von Ni^{2+}/Ni^{4+} , welche nach Shaju et al. [229] in einem Spannungsbereich von 3,6 V bis 3,8 V stattfindet. Im weiteren Verlauf der x_{Li}^{NMC} -Kurve (3,8 V bis 4,4 V) ist zu beobachten, dass der Konzentrationsgradient einem Wert von $\frac{\Delta x_{Li}^{NMC}}{\Delta V_{3,8V \rightarrow 4,4V}} = -0,59 \pm 0,1$ entspricht (Abbildung 5.18), wobei die Konzentrationsabnahme zwischen den einzelnen Spannungen $\Delta x_{Li}^{NMC}(3,8V \rightarrow 3,9V) = 0,11$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(3,9V \rightarrow 4,0V) = 0,066$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(4,0V \rightarrow 4,2V) = 0,100 \pm 0,004$ und $\Delta x_{Li}^{NMC}(4,2V \rightarrow 4,4V) = 0,063 \pm 0,002$ beträgt. Im Spannungsbereich von 4,4 V bis 4,8 V nimmt die Lithium-Konzentration erneut ab ($\frac{\Delta x_{Li}^{NMC}}{\Delta V_{4,4V \rightarrow 4,8V}} = -0,82 \pm 0,02$) (Abbildung 5.18). Der Vergleich der Lithium-Konzentrationen zeigt, dass der x_{Li}^{NMC} -Wert der Elektrode bei einer Spannung von 4,4 V mit einem Wert von $x_{Li}^{NMC}(4,4V) = 0,387 \pm 0,004$ um den Faktor 7,2 höher liegt, als die

Lithium-Konzentration der Elektrode bei einer Spannung von 4,8 V ($x_{Li}^{NMC}(4,8V) = 0,054 \pm 0,001$). Wie im Fall der Halbzellenreaktion von Ni^{2+} zu Ni^{4+} im Spannungsbereich von 3,6 V bis 3,8 V findet hier die Oxidationsreaktion von Co^{3+} zu Co^{4+} statt, welche die signifikante Abnahme der Lithium-Konzentration erklärt [229]. Für Spannungen größer 4,8 V nähert sich die Lithium-Konzentration dem x_{Li}^{NMC} -Wert „null“ an, sodass hier eine nahezu vollständige Auslagerung der Lithium-Ionen erreicht werden kann. Für Zellen, welche bis zu einer Spannung von 5,0 V zyklisiert wurden, beträgt die Lithium-Konzentration $x_{Li}^{NMC}(5,0V) = 0,027 \pm 0,001$.

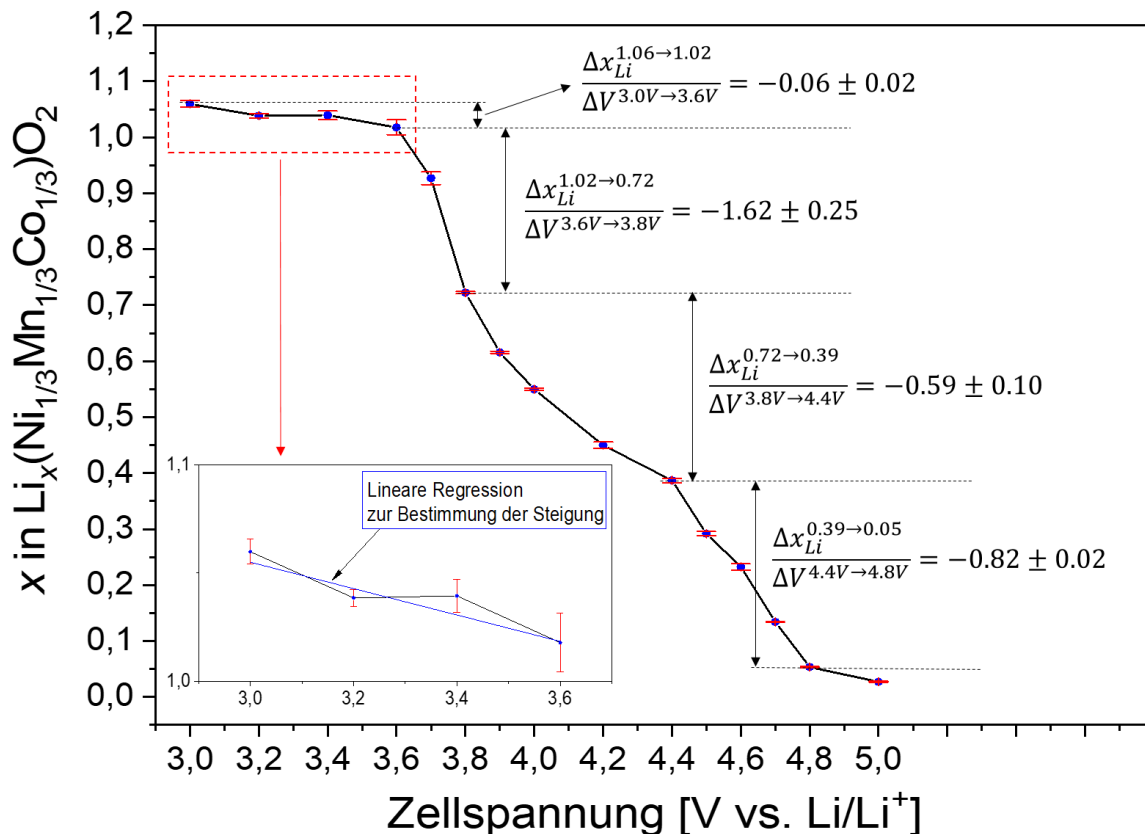


Abbildung 5.18: Lithium-Konzentration der NMC-Dickschichten als Funktion der Zellspannung. Die Bildeinlage repräsentiert einen vergrößerten Bereich des Lithium-Konzentrationsverlaufes im Spannungsfenster von 3,0 V bis 3,6 V. Mittels linearer Regression wurde der Lithium-Konzentrationsgradient $\frac{\Delta x_{Li}^{NMC}}{\Delta V}$ ermittelt.

Zur Kalibrierung des LIBS-Systems wurden die Lithium-Konzentrationswerte (Tabelle 5.4 und Abbildung 5.18) den jeweils aufgezeichneten LIBS-Spektren der jeweiligen Kalibrierprobe zugewiesen. Durch die Kombination der ICP-OES- und LIBS-Daten wurde unter Verwendung einer PLS-Regression eine Kalibrierkurve erstellt, welche eine Vorhersage der elementaren Konzentrations-Verteilung in Probenmaterialien unbekannter Zusammensetzung ermöglicht. Anhand von PLS Komponenten wurde eine interne Validierung (Kreuzvalidierung) durchgeführt, bei welcher ein Kalibrierobjekt aus dem Datensatz entfernt wurde. Mit einer anschließenden Kalibrierung wurde das entfernte Kalibrierobjekt analysiert.

LIBS Analyse an Kalibrierproben

In einem zweiten Schritt wurden die mit der ICP-OES Analyse quantitativ ermittelten Werte den LIBS-Spektren zugeordnet. Das in Abbildung 5.19 gezeigte LIBS-Spektrum wurde an einer unzyklisierten NMC-Elektrode nach dem Beschichtungsprozess aufgezeichnet.

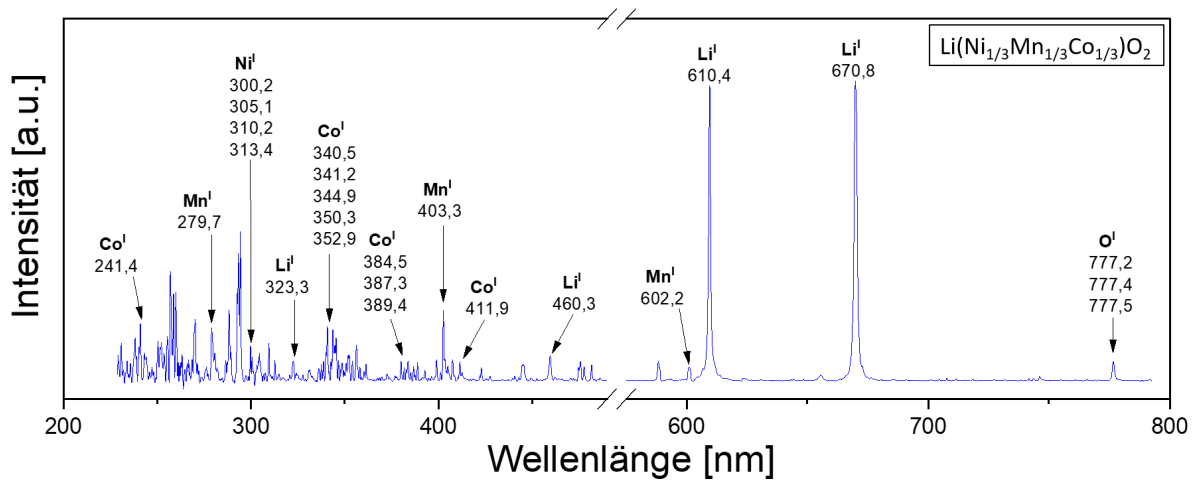


Abbildung 5.19: LIBS-Spektrum einer NMC-Dickschichtelektrode nach dem Beschichtungsprozess. Der Datenfilter wurde gemäß Gleichung Gl. 5-2 verwendet und beinhaltet eine Offset-Korrektur, eine Glättung sowie einen ausgeschlossenen Daten-Bereich im Wellenlängenfenster von 490 nm bis 575 nm.

Mit Hilfe der NIST Datenbank [105] und einem auf das LIBS-Spektrum angepassten Datenfilter konnte die Zuordnung der Elemente erfolgen. Durch die Sensitivität der LIBS-Methode für leichte Elemente wie beispielsweise Lithium sind die beiden Li^I-Peaks an der Stelle $\lambda = 610,4$ nm und $\lambda = 670,8$ nm besonders stark ausgeprägt. Jedoch wurde der Li^I-Peak an der Stelle 670,8 nm aufgrund einer möglichen Selbstabsorption (Kapitel 3.1.1.4) von der Kalibrierung ausgeschlossen. Weitere intensive Peaks, welche den Übergangsmetallen Ni, Mn und Co im angeregten Zustand zugeordnet werden können, sind ebenso in Abbildung 5.19 dargestellt. Eine Übersicht der im Aktivmaterial detektierten Linien der Emissionsspektren sind nach NIST [105] in Tabelle 5.5 aufgeführt. Der in der NMC-Kathode enthaltene Sauerstoff wurde im Wellenlängenbereich von 777,2 nm bis 777,5 nm detektiert, jedoch für die spätere LIBS-Kalibrierung vernachlässigt. Grund hierfür ist, dass die LIBS-Messungen an Umgebungsluft durchgeführt wurden und es dadurch zu mit Unsicherheit behafteten Werten bei der Sauerstoffbestimmung kommen kann.

Im Wellenlängenbereich von 499,69 nm bis 568,23 nm wurden keine Daten aufgezeichnet, da dieser Bereich durch die eingesetzten Detektoren nicht erfasst wurde. Zur Darstellung des in Abbildung 5.19 gezeigten LIBS-Spektrums wurde folgender Datenfilter verwendet:

$$g1a5; o3s20b100; [490-575]$$

$$(5-2)$$

Laserstrahl-Intensitätswerte, womit das Material unterschiedlich stark angeregt bzw. ionisiert wurde.

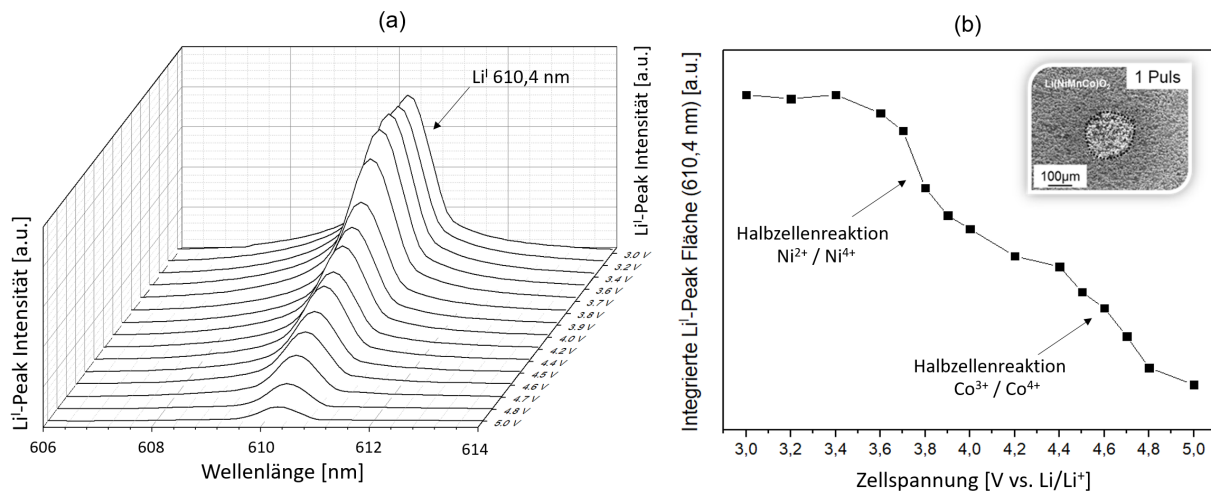


Abbildung 5.20: LiI-Peakintensität ($\lambda = 610,4 \text{ nm}$): (a) Qualitative Darstellung der gemittelten LiI-Peakintensität in Abhängigkeit der Wellenlänge für Kalibrierproben unterschiedlicher Abschaltspannung (3,0 V bis 5,0 V). (b) in Abhängigkeit der Wellenlänge integrierte Fläche der gemittelten LiI-Peakintensitäten als Funktion der Zellspannung (3,0 V bis 5,0 V). Die Bildeinlage stellt eine REM-Aufnahme (Draufsicht) einer zu untersuchenden NMC-Kathode dar, bei welcher eine LIBS-Messung mit nur einem Laserpuls durchgeführt wurde.

Des Weiteren können ebenso Materialinhomogenitäten zu einer unterschiedlich starken Emission des Plasmas führen. Insbesondere während des Kalandrierprozesses ist drauf zu achten, dass die Porosität der Elektroden nur minimale Abweichungen enthält. Im weiteren Verlauf der Kurve wird sichtbar, dass im Vergleich zur quantitativ ermittelten Lithium-Konzentrationsbestimmung ein ähnliches Verhalten auftritt. Die Redoxreaktionen $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ und $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ können sehr gut zugeordnet werden, was die Korrelation der chemischen und elektrochemischen Daten belegt.

Kalibrierung des LIBS-Systems

Zur Kalibrierung des LIBS-Systems wurden für alle eingesetzten Kalibrierproben Datensätze erstellt, welche im späteren Verlauf der Kalibrierung den quantitativ ermittelten Lithium-Konzentrationswerten ($x_{\text{Li}}^{\text{NMC}}$) der ICP-OES Analyse zugeordnet wurden. Jeder Datensatz beinhaltet elementspezifische LIBS-Spektren, welche während der Analyse an $4 \times 4 = 16$ unterschiedlichen Messpositionen auf der Elektrodenoberfläche aufgezeichnet wurden.

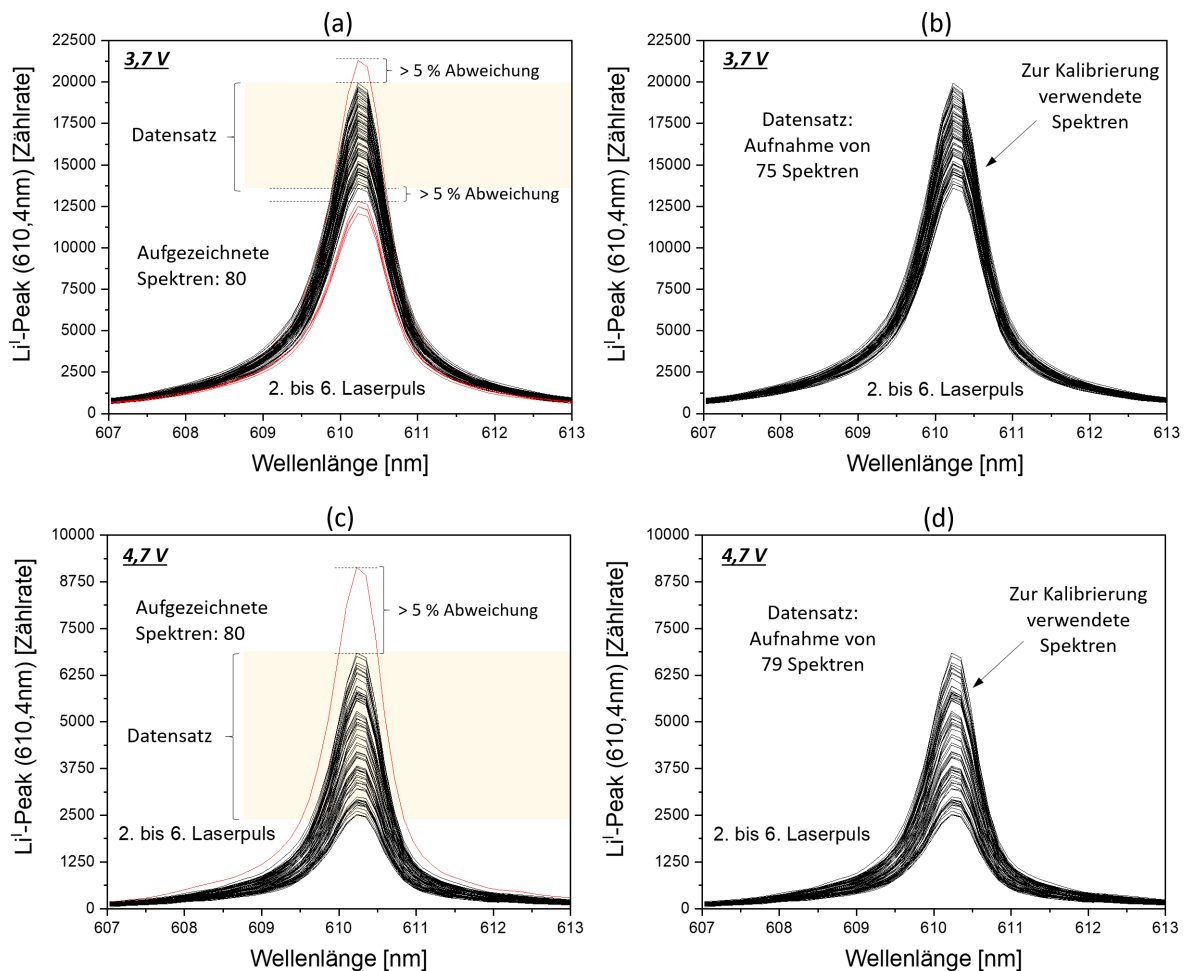
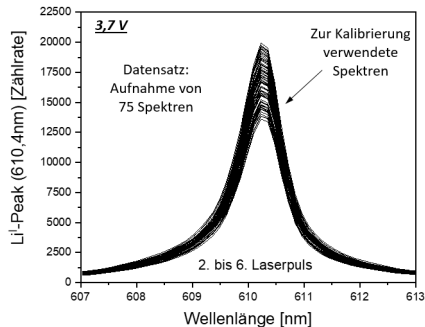


Abbildung 5.21: Li^I-Peakintensität ($\lambda = 610,4 \text{ nm}$) in Abhängigkeit der Wellenlänge: (a, c) An einer 3,7 V- und 4,7 V-Elektrode aufgezeichnete LIBS-Spektren. Die Aufzeichnung wurde an 16 unterschiedlichen Messpositionen durchgeführt und repräsentiert den auf der Probenoberfläche zweiten bis sechsten auftreffenden Laserpuls. Die rot dargestellten Spektren wurden aus dem Datensatz aufgrund des nicht erfüllten Kriteriums (fünf Prozent Abweichung) entfernt. (b, d) Die zur LIBS-Kalibrierung eingesetzten LIBS-Spektren der 3,7 V- und 4,7 V-Elektrode.

Mit dem Einsatz von fünf Laserpulsen pro Messposition konnten insgesamt 80 Spektren in den jeweiligen Datensatz übermittelt werden. Die Aussortierung stark abweichender Spektren – hier bezogen auf den maximal gemessenen Intensitätswert – wurde anhand des Li^I-Peaks bei einer Wellenlänge von 610,4 nm durchgeführt. Als Kriterium wurde eine fünfprozentige Abweichung innerhalb der Spektren festgelegt, bezogen auf den maximalen Absolutwert der fünf intensivitätsstärksten bzw. -schwächsten Li^I-Peaks der jeweiligen Kalibrierprobe. In Abbildung 5.21 sind die aufgezeichneten Spektren im Wellenlängenbereich $\lambda = 607 \text{ nm}$ bis $\lambda = 613 \text{ nm}$ (Li^I-Peak) beispielhaft für eine 3,7 V- und 4,7 V-Elektrode demonstriert. Die dabei aufgetragene Intensität ist als Funktion der Zählrate dargestellt, wobei die Einheit der Zählrate die Zählimpulse pro Sekunde (engl.: *counts per second*, cps) wiedergibt. Für die 3,7 V-Elektrode wurden insgesamt fünf Spektren aus dem Datensatz entfernt (Abbildung 5.21a,b). Zum einen wurde das Spektrum mit der maximalen Intensität von 21312 cps aussortiert, da die Abweichung zur nächst geringeren Intensität (19942 cps) 6,9 % betrug. Zum anderen

wurden die intensitätsschwächsten Spektren mit einer maximalen Intensität von 12810 cps, 12485 cps und 12066 cps ignoriert, da hier das Kriterium für eine fünfprozentige Abweichung der Spektren zueinander nicht eingehalten werden konnte. Für die 4,7 V-Elektrode wurde die Aussortierung der Spektren identisch (Abbildung 5.21c,d) durchgeführt. Lediglich das Spektrum mit einer maximalen Intensität von 9140 cps wurde aufgrund der prozentualen Abweichung von 33,5 % aus dem Datensatz entfernt. Für den in Abbildung 5.21c,d dargestellten Li^I-Peakverlauf der 3,7 V- und 4,7 V-Referenzelektrode wurden jeweils 75 Spektren bzw. 79 Spektren zur LIBS-Kalibrierung verwendet (Abbildung 5.21b,d). Alle weiteren Referenzelektroden wurden nach demselben Kriterium begutachtet, sodass im späteren Verlauf der Kalibrierung die Zuordnung des Lithium-Konzentrationsgehaltes den ausgewählten und bewerteten LIBS-Spektren des Datensatzes entsprach. In Tabelle 5.6 ist das Vorgehen und die Zuordnung schematisch dargestellt.

Tabelle 5.6: Auswahl und Zuordnung der spannungsabhängigen LIBS-Spektren zur Erstellung einer Kalibrierkurve für Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂-Dickschichtelektroden.

Messpositionen	„Datensatz“	Spannung	x_{Li}^{NMC}
16 à 5 Laserpulse	Datensatz 1	3,0 V	1,059
	Datensatz 2	3,2 V	1,039
	Datensatz 3	3,4 V	1,039
	Datensatz 4	3,6 V	1,018
		3,7 V	0,927
⋮	⋮	⋮	⋮
16 à 5 Laserpulse	Datensatz 15	5,0 V	0,027

Für die Anzahl der zur Kalibrierung benötigten Komponenten wurde eine Kreuzvalidierung durchgeführt, wobei die maximale Anzahl der Komponenten auf einen Wert von zehn begrenzt wurde. Die Auswahl der PLS-Faktoren wurden mithilfe von REMSECV- (primär) und BIAS CV- (sekundär) Werten bestimmt.

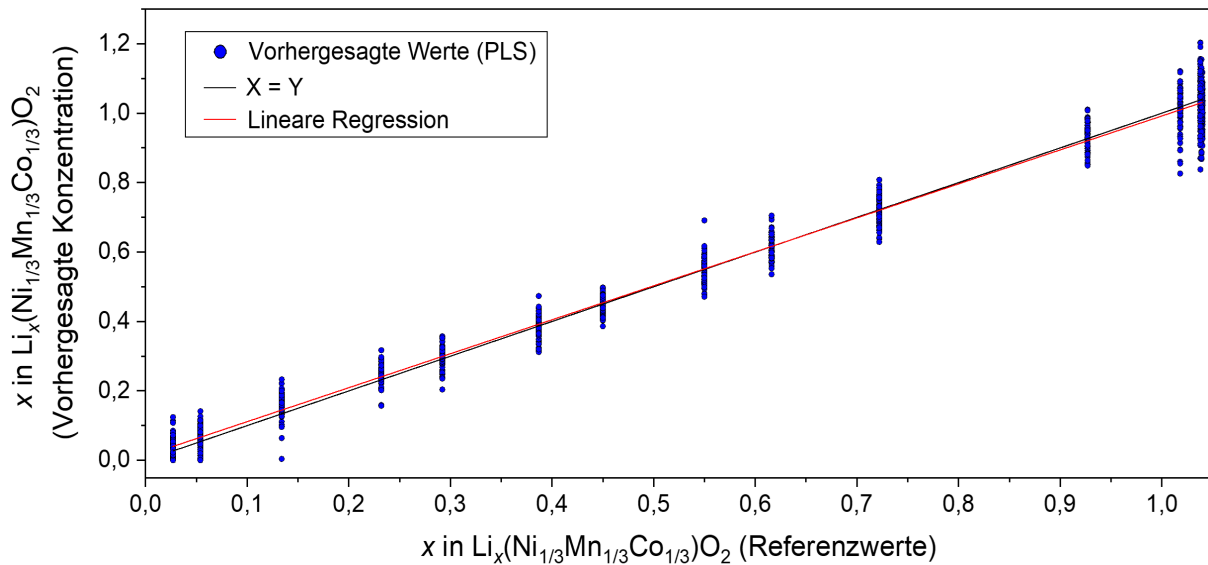


Abbildung 5.22: Kreuzvalidierung der Kalibrierung von NMC-Kathodendickschichten mit linearer Regression.

Das Ergebnis der Kreuzvalidierung (Anhang A2) weist darauf hin, dass der REMSECV bis zu einem Faktor von 6 stark abfällt und im weiteren Verlauf der Kurve bis zu einem Faktor von 7 nahezu linear abflacht. Der BIAS CV hingegen weist bei einem PLS-Faktor von 6 einen Wert von ca. „0“ auf. Die PLS-Komponente wurde demnach zu „6“ gewählt, woraus schließlich die Generierung der Kalibrierkurve zur Untersuchung der NMC-Dickschichten erfolgte (Abbildung 5.22). Auf die Messunsicherheiten und das Bestimmtheitsmaß wird im Kapitel 5.5 (Betrachtung von Messunsicherheiten) eingegangen.

5.4.2 Lithium-Konzentrationsverteilung in Dickschichtelektroden

Zur Untersuchung der Lithium-Konzentrationsverteilung in NMC-Dickschichtkathoden wurde in der Probenebene, aufgespannt durch X- und Y-Koordinatenachsen, die LIBS-Kartierung in einem an die Elektrode angepassten Messfenster, dessen Abmessung zu $X \times Y = 13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ (Abbildung 5.23a) festgelegt wurde, durchgeführt. Durch die verwendete Messeinstellung war es möglich, die gesamte Elektrodendickschicht – von der Probenoberfläche bis zum Stromableiter – zu analysieren. Der verwendete Pitch-Abstand wurde an den LIBS-Laserstrahldurchmesser angepasst und entsprach $100 \text{ }\mu\text{m}$.

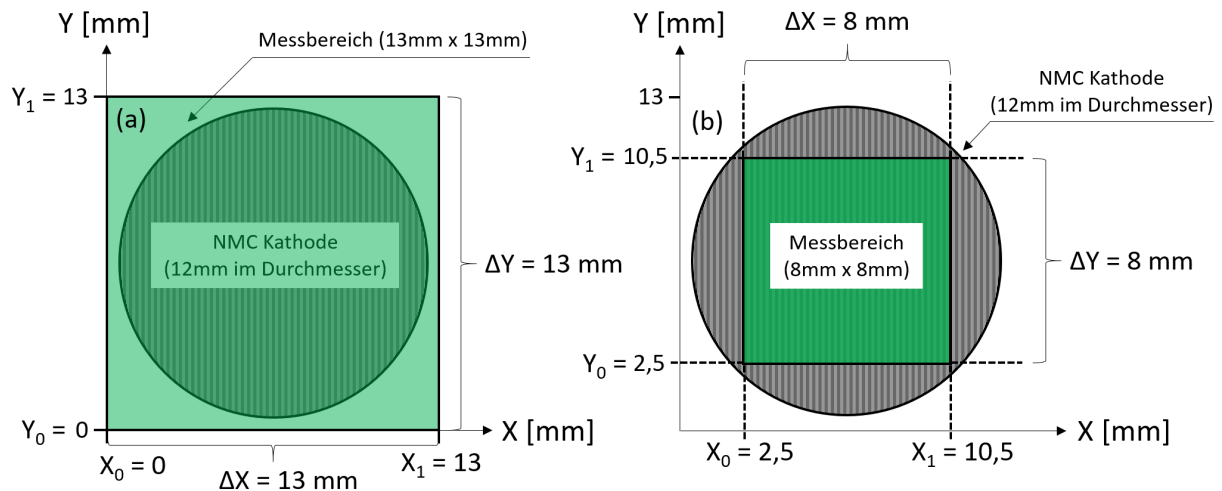


Abbildung 5.23: LIBS-Messbereich zur Untersuchung der Lithium-Konzentrationsverteilung in unstrukturierten NMC-Dickschichtelektroden: (a) Messbereich ($\Delta X \times \Delta Y = 13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$) zur vollflächigen LIBS-Analyse an NMC-Dickschichtelektroden, (b) Messbereich ($\Delta X \times \Delta Y = 8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$) zur Ableitung von Tiefenprofilen in NMC-Dickschichtelektroden.

Mit der gewählten Einstellung konnte die Aufzeichnung von insgesamt $131 \times 131 = 17161$ Spektren erfolgen. Dabei entspricht jedes Spektrum der lokal aufgezeichneten Elementinformation des zu untersuchenden Probenmaterials, wobei die betreffende Ortskoordinate definiert wird durch den auf die Probenoberfläche auftreffenden Laserpuls. Die Kartierung des Elektrodenmaterials erfolgte lagenweise. Tiefenprofile wurden aus den Materialinformationen der einzelnen Lagen abgeleitet, um die Lithium-Konzentrationsverteilung im Inneren der Elektrode zu untersuchen. Dazu wurde ein Messbereich von $\Delta X \times \Delta Y = 8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ gewählt. Die Positionen auf der Elektrodenoberfläche, welche den Kartierungsbereich aufspannen, liegen bei $X_0 = Y_0 = 2,5 \text{ mm}$ und $X_1 = Y_1 = 10,5 \text{ mm}$ (Abbildung 5.23b). In diesem Unterkapitel der LIBS-Analyse werden NMC-Dickschichtelektroden in unterschiedlichen Zuständen betrachtet. Zum einen werden unzyklisierte Elektroden untersucht, um die Lithium-Konzentrationsverteilung nach dem Herstellungsprozess bewerten zu können. Zum anderen erfolgt die LIBS-Analyse an zyklisierten (*post mortem*) NMC-Dickschichtelektroden. Hierbei wurde unterschieden, ob die Elektrode im unstrukturierten Zustand vorliegt oder mittels lasergestützten bzw. mechanischen Prozessen strukturiert wurde.

5.4.2.1 LIBS Untersuchungen an unzyklisierten NMC-Dickschichtelektroden

Das in Abbildung 5.24a dargestellte Messergebnis der LIBS-Analyse entspricht der Lithium-Konzentrationsverteilung einer NMC-Dickschichtelektrode nach dem Beschichtungsprozess. Die Elektrode befindet sich dabei im kalandrierten Zustand, sodass die Porosität ε einem mit der nach Gleichung 5-1 berechneten Wert von $\varepsilon = 34 \% \pm 3 \%$ entspricht. Das Kathodenmaterial war zum Zeitpunkt der Messung vollständig lithiiert ($\text{SoC} = 0 \%$), sodass mit der LIBS-Messung eine homogene Lithium-Konzentrationsverteilung nachgewiesen wurde.

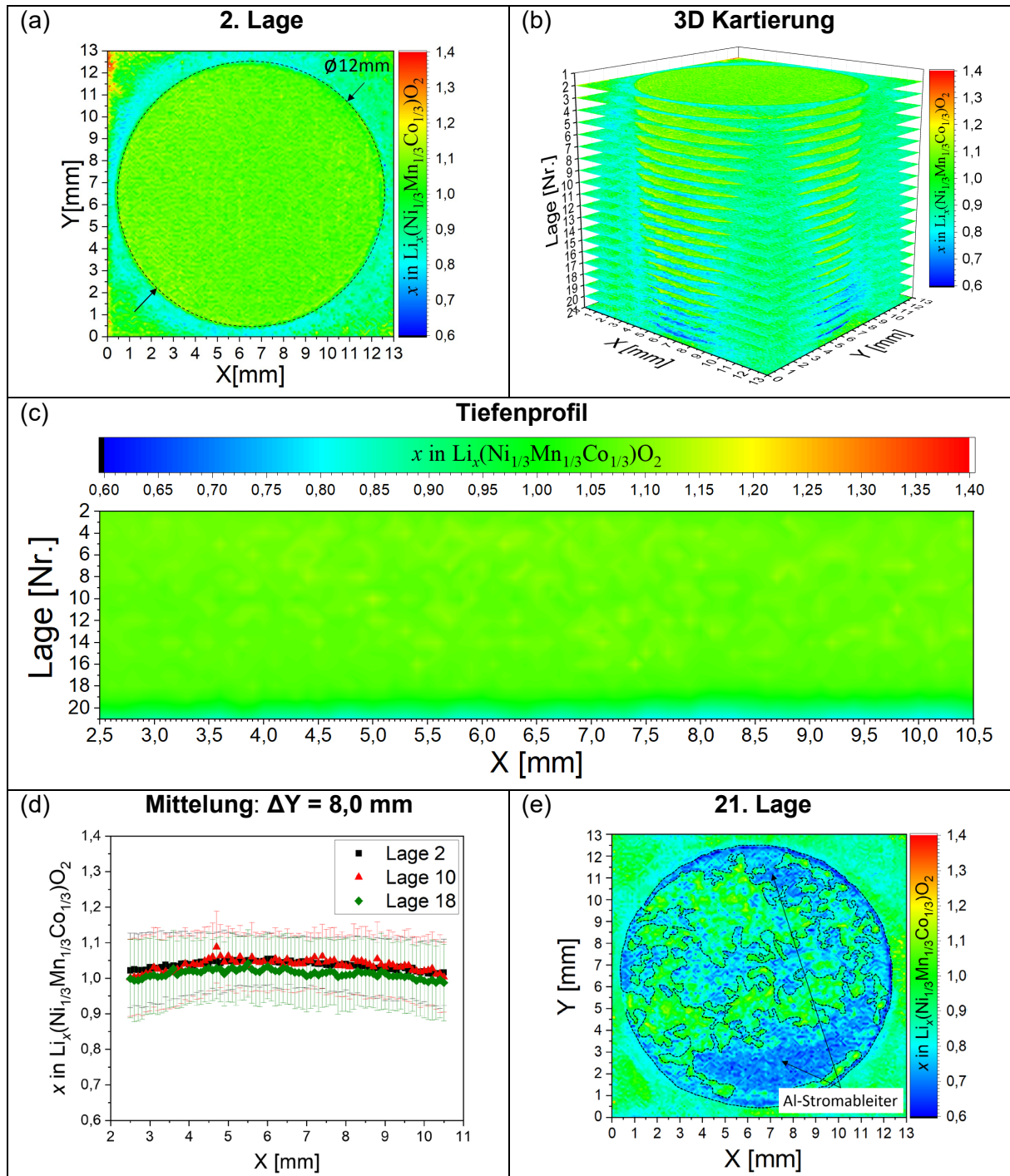


Abbildung 5.24: Lithium-Konzentrationsverteilung in Dickschichtelektroden: (a) Oberflächenanalyse (2D-Plot) im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 13\text{ mm} \times 13\text{ mm}$. Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren den Lithium-Konzentrationswert der zweiten Lage. (b) Oberflächenanalyse (3D-Plot) im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 13\text{ mm} \times 13\text{ mm}$. Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren den Lithium-Konzentrationswert der Lagen 2 bis 21. (c) Tiefenprofil im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ (Abbildung 5.23b). Die gezeigten Datenpunkte beinhalten die Mittelung aller Y-Werte ($x_{\text{Li}}^{\text{NMC}}$) im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ der Lagen 2 bis 21 und sind als Funktion der X-Richtung ($X_0 = 2,5\text{ mm}$ bis $X_1 = 10,5\text{ mm}$) aufgetragen. (d) In Y-Richtung gemittelte Lithium-Konzentration der Lagen 2, 10 und 18 als Funktion der X-Richtung ($X_0 = 2,5\text{ mm}$ bis $X_1 = 10,5\text{ mm}$) inkl. Standardabweichung, (e) Oberflächenanalyse im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 13\text{ mm} \times 13\text{ mm}$. Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren den Lithium-Konzentrationswert der 21. Lage.

Des Weiteren bezieht sich das in Abbildung 5.24a gezeigte 2D-Profil der Elektrode auf die zweite Lage der Kartierung. Die aufgezeichneten Spektren der ersten Lage wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt, da eine Oberflächenkontamination, z.B. während des Probenverkehrs, ausgeschlossen werden sollte. Insgesamt wurden 20 Lagen abgebildet (Abbildung 5.24b). Das Kompositmaterial wurde infolge der LIBS-Messung bis auf den Stromableiter entfernt. Der Materialabtrag pro LIBS-Laserpuls kann für unzyklisierte und kalandrierte NMC-Dickschichtelektroden mit einem Wert von $5 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ angegeben werden. Zur quantitativen Bestimmung der Lithium-Konzentrationsverteilung in tieferen Bereichen der Elektrode wurden Tiefenprofile abgeleitet, welche Informationen der einzelnen Lagen beinhalten. Das in Abbildung 5.24c dargestellte Tiefenprofil repräsentiert die Lithium-Elementkonzentration der Elektrode im Messbereich von $\Delta X \times \Delta Y = 8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ (Abbildung 5.23b). Die Lithium-Konzentrationswerte der Lagen 2 bis 21 wurden in Y-Richtung gemittelt und als Funktion der X-Richtung aufgetragen. Der Verlauf der Lithium-Konzentration zeigt deutlich, dass die NMC-Dickschicht, welche den Herstellungsprozess durchlaufen hat, eine homogene Lithium-Konzentrationsverteilung aufweist. Um die Homogenität innerhalb der Lagen zu verdeutlichen, wurde die in Y-Richtung gemittelte Lithium-Konzentration der Lagen 2, 10 und 18 als Funktion der X-Richtung ($X_0 = 2,5 \text{ mm}$ bis $X_1 = 10,5 \text{ mm}$) aufgetragen (Abbildung 5.24d). Die Mittelung der einzelnen Y-Werte variiert dabei in einem Bereich zwischen $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 0,99 \pm 0,01$ (Lage 18) und $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 1,09 \pm 0,02$ (Lage 10) und $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 1,04 \pm 0,01$ (Lage 2). Der Durchschnittswert aller in Abbildung 5.24d aufgetragenen $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}}$ -Werte liegt bei $1,03 \pm 0,02$. Abschließend ist das Ergebnis der Lithium-Konzentration für die 21. Lage der Oberflächenkartierung in Abbildung 5.24e dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass der Materialabtrag in einigen Bereichen der Elektrode bis auf den Al-Stromableiter erfolgte. Aufgrund der Tatsache, dass die ermittelten Werte der Lithium-Konzentration anhand der durchgeführten Kalibrierung ausschließlich auf das Kathodenmaterial NMC ausgelegt sind, sind die blau gefärbten Bereiche, welche nach insgesamt 18 Lagen erstmals auf dem teilweise freigelegten Al-Stromableiter gemessen wurden zu vernachlässigen. Für Bereiche, in denen das Elektrodenmaterial nahe am Stromableiter noch vorliegt, liegt der maximale Lithium-Konzentrationswert der 21. Lage bei $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 1,17$. Zur weiteren Beurteilung von zyklisierten NMC-Dickschichtelektroden wurde die mit LIBS nach dem Herstellungsprozess analysierte NMC-Dickschicht als Referenzelektrode herangezogen. Im Vergleich zu zyklisierten Elektroden, an denen Interkalations- / Deinterkalationsprozesse stattfinden, stellt sie die Ausgangsbasis zur Beurteilung der Lithium-Konzentrationsverteilung dar.

5.4.2.2 LIBS Untersuchungen an unstrukturierten NMC-Dickschichtelektroden nach Formierung

Um den Einfluss der Zellzyklisierung im Hinblick auf die Lithium-Konzentrationsverteilung im Material zu untersuchen, wurden unstrukturierte NMC-Dickschichtelektroden zu Halbzellen verbaut. Galvanostatische Messungen wurden durchgeführt, um eine mögliche Änderung der Lithium-Konzentration auf der Probenoberfläche bzw. im Inneren der Elektrode mittels LIBS *post mortem* ermitteln zu können. In einem ersten Ansatz wurden die Elektroden nach dem Formierungsprozess untersucht.

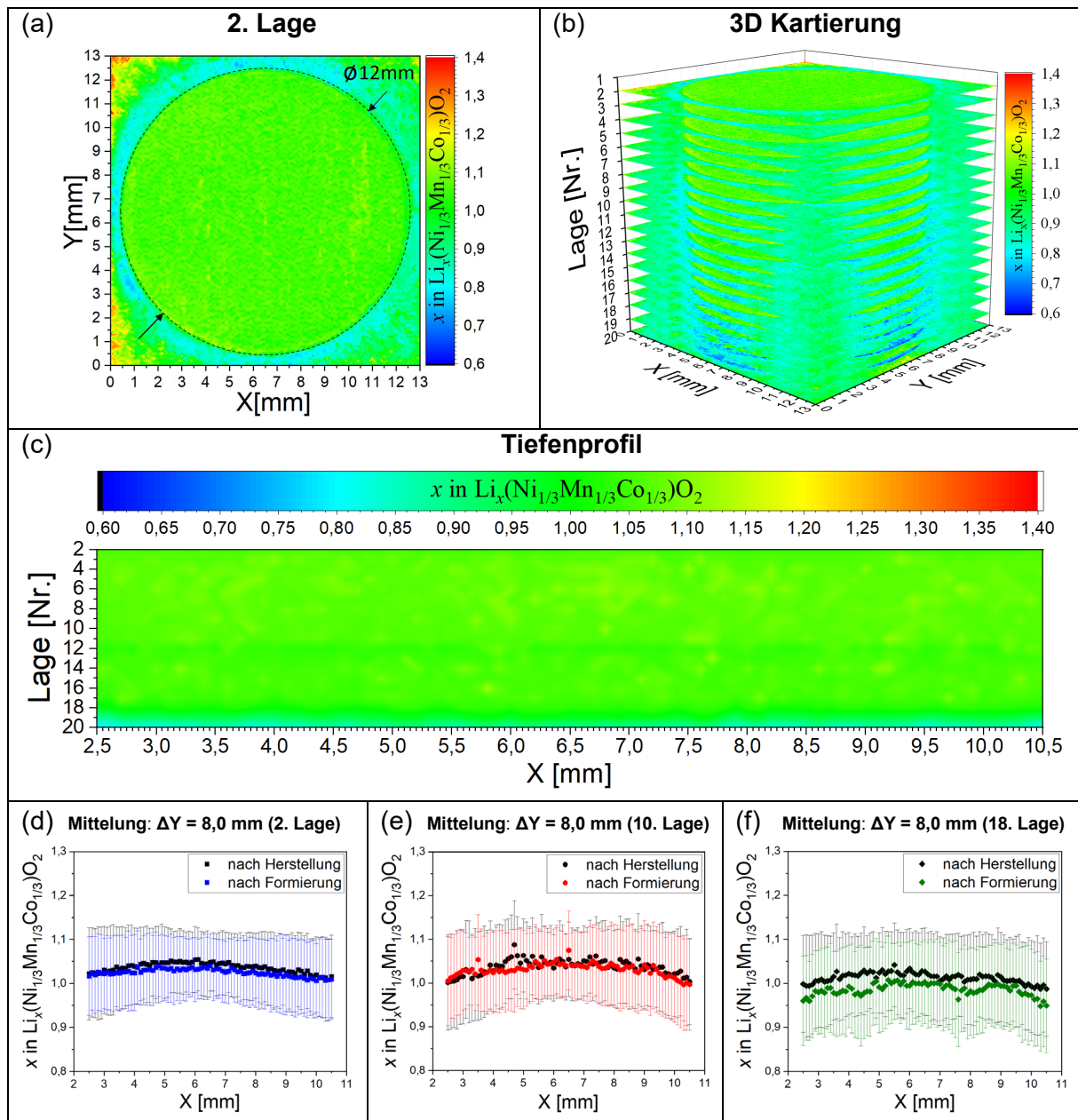


Abbildung 5.25: Lithium-Konzentrationsverteilung in Dickschichtelektroden nach Formierung: (a) Oberflächenanalyse (2D Plot) im Messbereich 13 mm x 13 mm (Abbildung 5.23a). Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren die Lithium-Elementverteilung der zweiten Lage, (b) Oberflächenanalyse (3D Plot) im Messbereich 13 mm x 13 mm. Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren die Lithium-Elementverteilung der Lagen 2 bis 20. (c) Tiefenprofil der NMC-Dickschichtelektrode im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 8$ mm x 8 mm (Abbildung 5.23b). Die gezeigten Datenpunkte beinhalten die Mittelung der Y-Werte (x_{Li}^{NMC}) im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 8$ mm x 8 mm für die Lagen 2 bis 20 und sind als Funktion der X-Richtung (2,5 mm bis 10,5 mm) dargestellt. (d-f) Gemittelte Lithium-Konzentration (x_{Li}^{NMC}) der Lagen 2, 10 und 18 als Funktion der X-Richtung ($X_0 = 2,5$ mm bis $X_1 = 10,5$ mm). Die Balken der Messunsicherheit repräsentieren die Standardabweichung der in Y-Richtung gemittelten Werte.

Der Einsatz des Formierschrittes wird grundsätzlich nach der Zellassemblierung durchgeführt, sodass hierbei die Zelle das erste Mal mit einem vorgegebenen Strom beaufschlagt wird. Unter Verwendung geringer Stromraten, typischerweise kleiner oder gleich $C/10$, werden die

Lithium-Ionen zunächst aus dem Wirtsgitter des Kathodenmaterials ausgelagert. Gleichzeitig erfolgt die Bildung einer Passivierungsschicht (SEI) auf der Gegenelektrode, welche das Anodenmaterial während der Zellzyklisierung vor weiteren Reaktionen mit dem Elektrolyten schützt. Neben der Bildung der SEI-Schicht wird der Formierungsprozess zudem zur Bestimmung der praktischen Entladekapazität der Zelle verwendet. Abhängig vom Spannungsbereich der Zelle wird die praktische spezifische Kapazität typischerweise in den ersten 3 bis 10 Zyklen abgelesen. Für das in dieser Arbeit untersuchte Kathodenmaterial $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ wurde der Spannungsbereich zu 3,0 V bis 4,2 V festgelegt. Der aus dem Material ausgelagerte Anteil an Lithium-Ionen lag im Bereich von 50 % bis 55 %, sodass die praktische spezifische Kapazität einem Wert von ca. 150 mAh/g entspricht. Im Rahmen der galvanostatischen Untersuchung wurden die Dickschichtelektroden in einem Spannungsfenster von 3,0 V bis 4,2 V mit einer C-Rate von C/10 (Laden und Entladen) für insgesamt drei Zyklen formiert. Anschließend wurde die Zelle disassembliert, das Kathodenmaterial in DMC gewaschen und mittels LIBS charakterisiert (Abbildung 5.25). Das in Abbildung 5.25a gezeigte Ergebnis der LIBS-Analyse bezieht sich auf die zweite Lage der Kartierung. Grundsätzlich ist zu beobachten, dass die Lithium-Konzentration nach dem Formierungsprozess der Zelle eine homogene Verteilung aufweist. Im Vergleich zur Referenzelektrode, welche ausschließlich den Herstellungsprozess durchlaufen hat, ist die Änderung der Lithium-Konzentration mit einem prozentualen Wert von 1,07 % sehr gering. Das Ergebnis der LIBS-Analyse weist vorerst auf eine einheitliche Interkalation / Deinterkalation der Lithium-Ionen bei geringen C-Raten hin. Um die Lithium-Konzentration in tieferen Lagen der Elektrode zu beurteilen, wurden insgesamt 20 Laserpulse pro Messposition eingesetzt. Der 3D-Plot der LIBS-Analyse ist für die formierte NMC-Kathode in Abbildung 5.25b dargestellt. Tiefenprofile wurden aus den einzelnen Lagen abgeleitet, wobei der Messbereich der in Abbildung 5.23b gezeigten Fläche entspricht (Abbildung 5.25c). Um die Abweichung der Lithium-Konzentrationswerte der formierten NMC-Dickschicht von der in Abbildung 5.24 dargestellten Referenzelektrode zu untersuchen, wurde das in Abbildung 5.25d-f gezeigte Lithium-Konzentrationsprofil erstellt. Für die zweite Lage der Kartierung beträgt der gemittelte Lithium-Konzentrationswert der Referenzelektrode $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 1,04 \pm 0,01$. Für die formierte Elektrode wurde ein Lithium-Konzentrationswert von $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 1,03 \pm 0,01$ bestimmt, sodass die Lithium-Konzentrationsabnahme innerhalb der zweiten Lage einem prozentualen Wert von 1,07 % entspricht. Für die zehnte Lage der Kartierung liegt der durchschnittliche Lithium-Konzentrationswert der Referenzelektrode bei $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 1,04 \pm 0,02$, wo hingegen die formierte NMC-Elektrode einen Wert von $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 1,03 \pm 0,01$ aufweist. Der Lithium-Konzentrationsabfall beträgt hierbei 0,58 %. Für die 18. Lage der Kartierung wurden Werte von $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 1,01 \pm 0,01$ (Referenz) sowie $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 0,99 \pm 0,01$ (nach Formierung) detektiert. Die daraus ermittelte Lithium-Konzentrationsabnahme beträgt 2,66 %. Für die elektrochemisch formierte NMC-Kathode wurde die LIBS-Analyse nach insgesamt 20 Pulsen pro Messposition eingestellt. Deutlich zu erkennen ist der im Vergleich zur Elektrode nach dem Herstellungsprozess höhere Abtrag des Kompositmaterials, welcher stellenweise bis auf den Stromableiter erfolgte (Abbildung 5.26a). Im Vergleich zur Referenzelektrode (Abbildung 5.26b) wurde das Kompositmaterial mit deutlich geringerer Pulsanzahl entfernt.

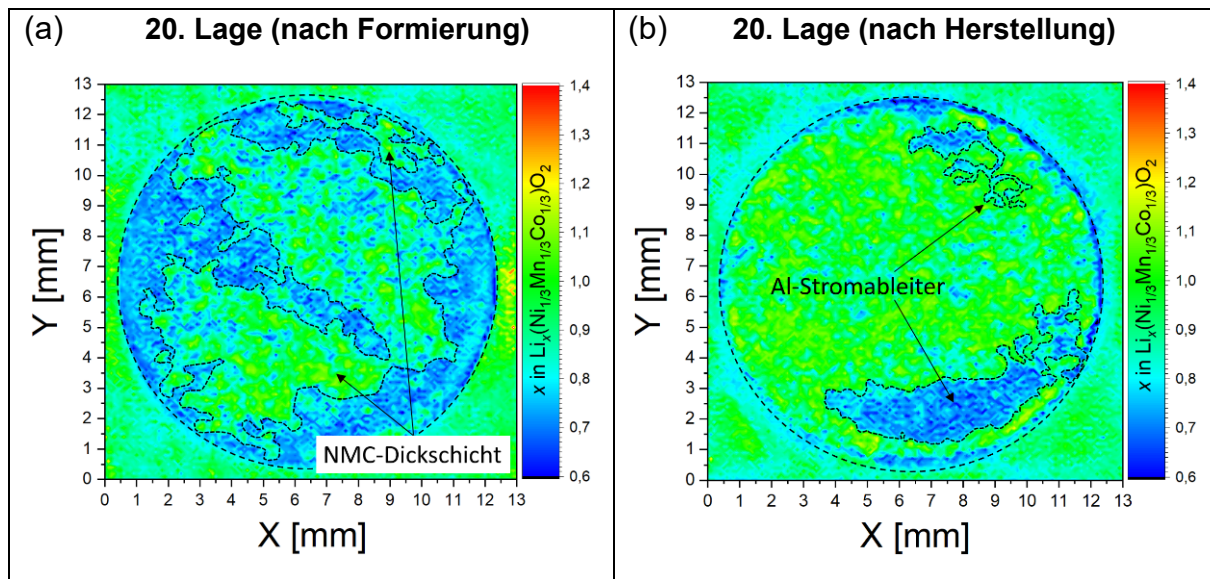


Abbildung 5.26: Lithium-Konzentrationsverteilung in NMC-Dickschichtelektroden: Oberflächenanalyse (2D-Plot) einer NMC-Kathode nach dem (a) Formierungsprozess und (b) Herstellungsprozess im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ (Abbildung 5.23a). Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren die Lithium-Konzentrationsverteilung der Lage 20.

5.4.2.3 Lithium-Konzentrationsverteilung in elektrochemisch degradierten NMC-Dickschichtelektroden

Zur Bewertung der Lithium-Konzentrationsverteilung in stark degradierten Kathodenmaterialien wurden Halbzellen untersucht, welche im Verlauf des Zellbetriebes ein spontanes Zellversagen aufwiesen. In Abbildung 5.27a ist der Verlauf der spezifischen Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl dargestellt. Zu Beginn der galvanostatischen Messung wurde die Zelle zunächst in einem Formierungsprozess mit einer geringen Lade- und Entladerate von C/10 für insgesamt drei Zyklen zyklisiert. Die daraus ermittelte spezifische Entladekapazität betrug nach dem dritten Zyklus 142 mAh/g. Anschließend wurde die Zelle einem Lebensdauererprobung unterzogen, betrieben mit einer konstanten Lade- und Entladerate von C/2. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme der spezifischen Entladekapazität im vierten Zyklus, welcher aufgrund der höheren Stromrate eingeleitet wurde. Die spezifische Entladekapazität sinkt dabei auf einen Wert von 122 mAh/g, welcher 85,9 % der Anfangskapazität (142 mAh/g) entspricht. Im weiteren Verlauf der galvanostatischen Messung wird sichtbar, dass die spezifische Entladekapazität der Zelle ab dem 60. Zyklus stärker abnimmt und die Zelle schließlich im 93. Zyklus versagt. Die spezifische Entladekapazität fällt schlagartig von 95 mAh/g auf einen Wert von 0 mAh/g ab. Zur quantitativen Untersuchung der Lithium-Konzentrationsverteilung wurde die Halbzelle disassembliert, das NMC Kathodenmaterial in DMC gewaschen und anschließend in einem Messbereich von $\Delta X \times \Delta Y = 13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ (Abbildung 5.23a) mittels LIBS analysiert. Das 2D Oberflächen-Profil der NMC-Dickschicht ist in Abbildung 5.27b dargestellt, wobei die Oberflächenkartierung der zweiten Lage der LIBS-Messung entspricht. Im Vergleich zur LIBS-Analyse an formierten Dickschichtelektroden (Abbildung 5.25) wird deutlich, dass die Lithium-Konzentrationsverteilung stark variiert und insbesondere im Randbereich der Elektrode eine erhöhte Lithium-Konzentration repräsentiert.

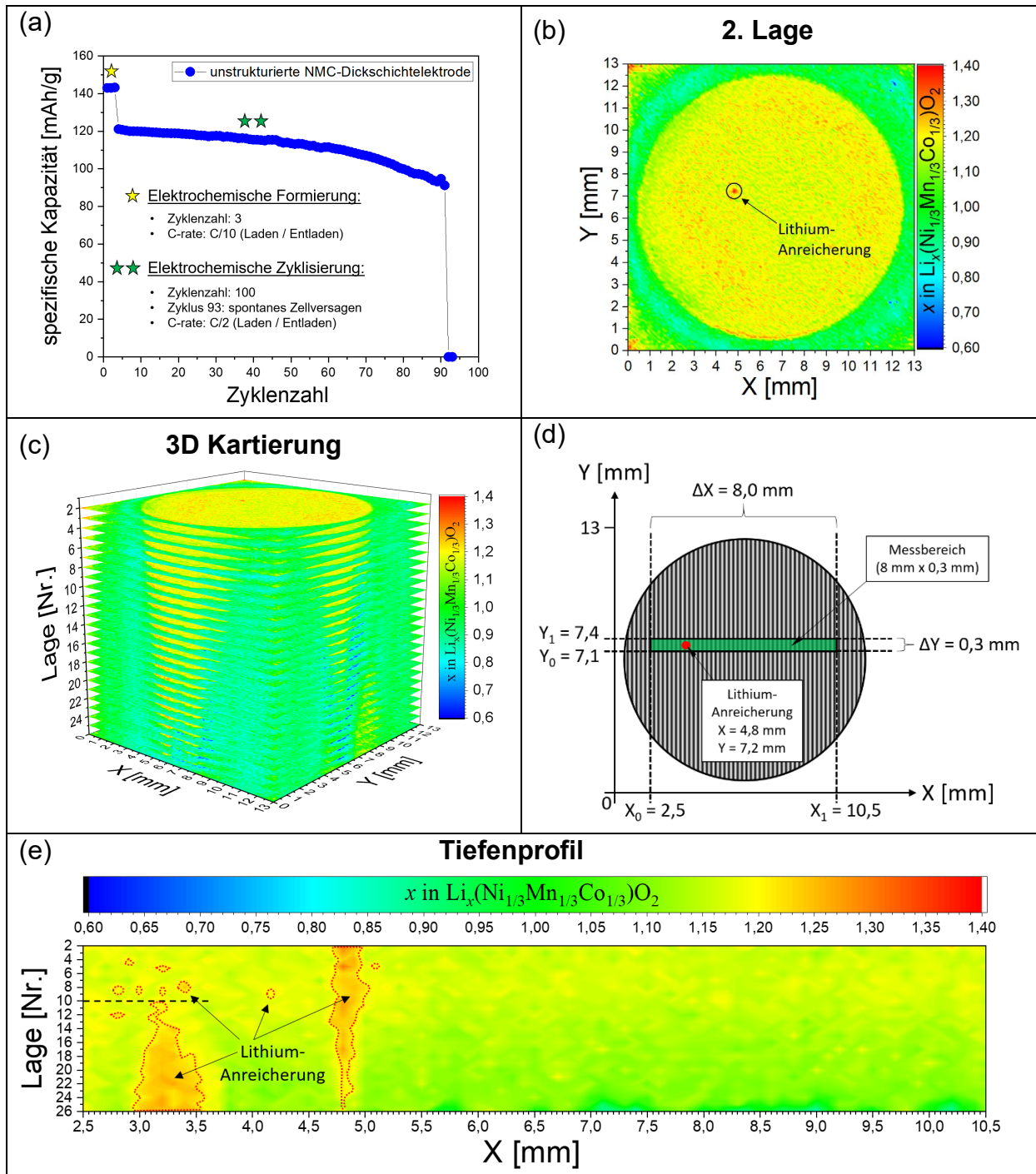


Abbildung 5.27: Analytische Untersuchung an unstrukturierten und elektrochemisch zyklisierten NMC-Dickschichtelektroden: (a) Spezifische Entladekapazität als Funktion der Zykluszahl, (b) Oberflächenanalyse (2D Plot) im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$. Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren die Lithium-Elementverteilung der zweiten Lage, (c) Oberflächenanalyse (3D Plot) im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$. Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren die Lithium-Elementverteilung in den Lagen 2 bis 26, (d) Schematische Darstellung des LIBS-Messbereichs ($\Delta X = 8 \text{ mm}$ und $\Delta Y = 0,3 \text{ mm}$) zur Erstellung von Tiefenprofilen, (e) Lithium-Konzentrationsverteilung der Lagen 2 bis 26: Die dargestellten Datenpunkte beinhalten die in Y-Richtung gemittelten $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}}$ -Werte im Messbereich von $\Delta X = 8 \text{ mm} \times \Delta Y = 0,3 \text{ mm}$ und sind als Funktion der X-Richtung ($X_0 = 2,5 \text{ mm}$ bis $X_1 = 10,5 \text{ mm}$) dargestellt.

Des Weiteren deutlich zu erkennen ist die lokal erhöhte Lithium-Konzentration an der Stelle $X = 4,8$ mm und $Y = 7,2$ mm (Abbildung 5.27b), welche mit einem gemessenen Wert von $x_{Li}^{NMC} = 1,39$ das Lithium-Konzentrationsmaximum bildet. Zur Sicherstellung, dass es sich an dieser Position um keine Oberflächenverunreinigung handelt, wurde die Elektrode mittels LIBS bis auf den Stromableiter abgetragen und analysiert. Insgesamt wurden 26 Pulse pro Messposition herangezogen, wobei der Abtrag schichtweise erfolgte (Abbildung 5.27c). Aus den einzelnen Lagen der LIBS-Messung wurden zunächst Tiefenprofile abgeleitet, welche dem in Abbildung 5.27d dargestellten Messbereich von $\Delta X \times \Delta Y = 8$ mm \times 0,3 mm entsprechen. In Abhängigkeit der X-Koordinate im Bereich $X_0 = 2,5$ mm bis $X_1 = 10,5$ mm wurde eine Mittelung der Lithium-Konzentrationswerte x_{Li}^{NMC} für $Y_0 = 7,1$ mm bis $Y_1 = 7,4$ mm durchgeführt. Das Ergebnis des Tiefenprofils ist in Abbildung 5.27e dargestellt. Zum einen wird deutlich, dass die in Abbildung 5.27b lokal detektierte Lithium-Konzentrationserhöhung an der Stelle $X = 4,8$ mm und $Y = 7,2$ mm erneut in den Lagen 3 bis 26 nachgewiesen werden konnte. Zum anderen wurden im Inneren der Elektrode Bereiche mit einer erhöhten Lithium-Konzentration lokalisiert. Stark ausgeprägt ist dabei der Bereich nahe des Stromableiters, beginnend ab der 10. Lage des Tiefenprofils und für die X-Koordinate 3,0 mm bis 3,6 mm. Beginnend mit einem Lithium-Konzentrationswert von $x_{Li}^{NMC} = 1,21$ (Lage 10) erreicht die Lithium-Konzentration in Lage 25 bei $X = 3,2$ mit einem Wert von $x_{Li}^{NMC} = 1,27$ ihr zweites Maximum. Auffällig ist zudem, dass die Anreicherung der Lithium-Konzentration in Richtung der Elektrodenoberfläche abnimmt. Während für die 26. Lage des Tiefenprofils im Bereich $X = 3,0$ mm bis 3,6 mm ein gemittelter Lithium-Konzentrationswert von $x_{Li}^{NMC} = 1,25 \pm 0,01$ vorliegt, beträgt die Lithium-Konzentration für die zehnte Lage des Tiefenprofils im Bereich $X = 3,0$ mm bis 3,6 mm $x_{Li}^{NMC} = 1,19 \pm 0,02$. Anhand des Messergebnisses wurden zur weiteren Beurteilung der Lithium-Konzentrationsverteilung in tieferen Bereichen des Elektrodenmaterials 2D-Plots herangezogen, welche die Oberflächenkartierung der Lagen 8, 14, 20 und 26 repräsentieren (Abbildung 5.28a,b und Abbildung 5.29a,b). Neben der erneuten Lokalisierung des Lithium-Konzentrationsmaximums an der Stelle $X = 4,8$ mm und $Y = 7,2$ mm (Abbildung 5.28a) ist zudem zu beobachten, dass die Lithium-Anreicherung, welche zunächst im Randbereich der Elektrode verstärkt auftritt (Abbildung 5.28b), nun stellenweise freigelegt wird (Abbildung 5.29a,b). Eine deutliche Ausprägung ist für den Elektrodenbereich $X_0 = 7,1$ mm bis $X_1 = 10,6$ mm und $Y_0 = 3,7$ mm bis $Y_1 = 7,7$ mm zu beobachten. Über eine bei $Y = Y_0 = 5,3$ mm durchgeführte Mittelung der Lithium-Konzentrationswerte im Bereich $X_0 = 7,5$ mm bis $X_1 = 10,5$ mm konnte nachgewiesen werden, dass die Lithium-Konzentration von Abbildung 5.28b zu Abbildung 5.29a,b stetig zunimmt. Die gemittelten Lithium-Konzentrationswerte der Lagen 14, 20 und 26 wurden zu $x_{Li}^{NMC} = 1,20 \pm 0,03$ (Abbildung 5.28b), $x_{Li}^{NMC} = 1,24 \pm 0,04$ (Abbildung 5.29a) und $x_{Li}^{NMC} = 1,25 \pm 0,04$ (Abbildung 5.29b) ermittelt. Mögliche Gründe hierfür können auf eine unzureichende Benetzung mit flüssigem Elektrolyten in tieferen Bereichen der Elektrode hinweisen, bei denen trockene Bereiche während der Zyklisierung Startpunkte für Zelldegradation bieten. Jedoch könnte auch eine ungleichmäßige Druckverteilung während der Zellaussammlung zu einer verstärkten Lithium-Anreicherung führen. Insbesondere im Randbereich der Elektrode ist dieser Effekt für die ersten 10 Lagen besonders stark ausgeprägt.

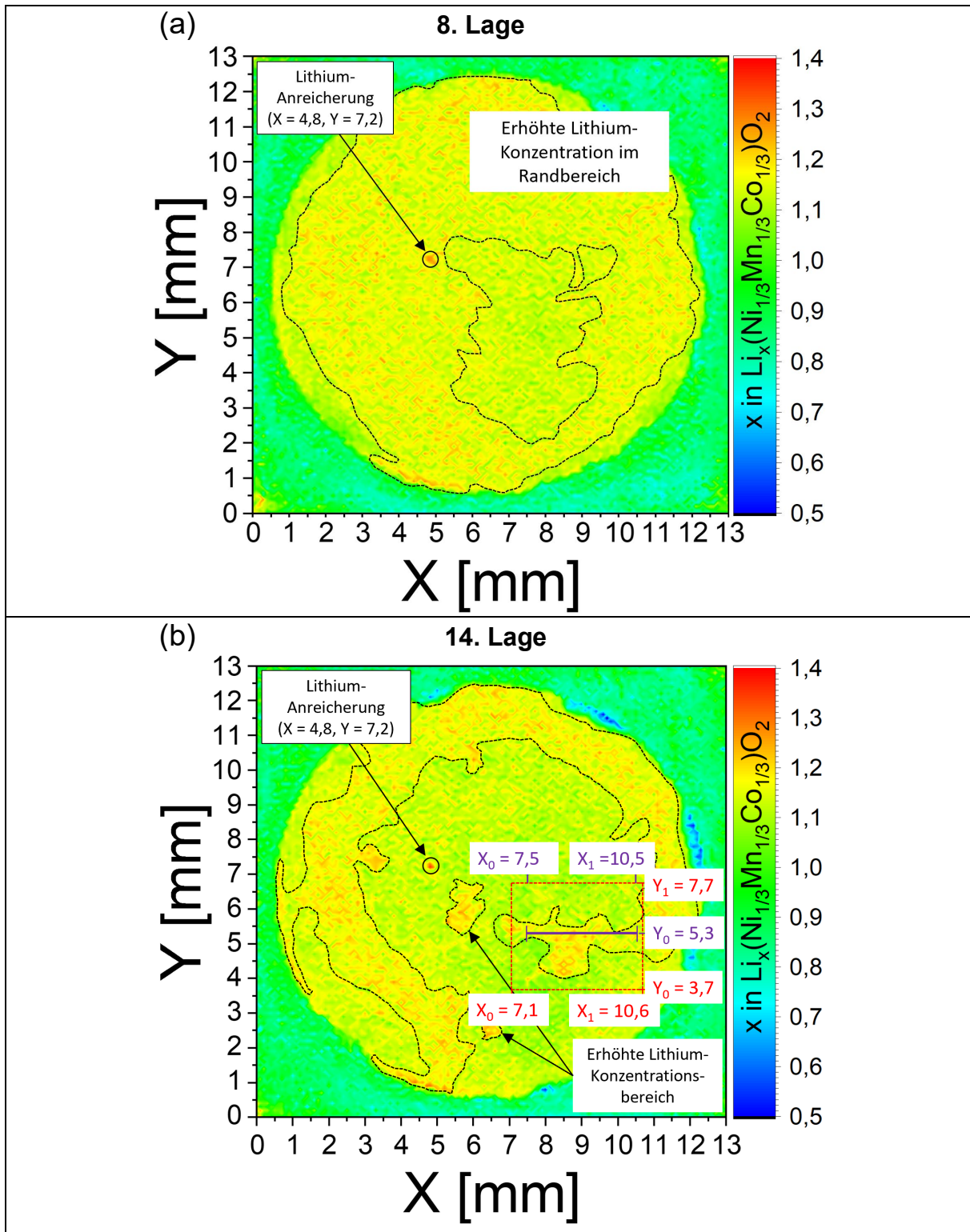


Abbildung 5.28: Lithium-Konzentrationsverteilung in zyklisierten NMC-Dickschichtelektroden: Oberflächenanalyse (2D-Plot) im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$. Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren (a) die achte Lage und (b) die 14. Lage der LIBS-Oberflächenkartierung. Die rot gestrichelte Umrandung in (b) im Bereich von $X_0 = 7,1$ bis $X_1 = 10,6$ und $Y_0 = 3,7$ bis $Y_1 = 7,7$ weist auf die Freilegung eines Lithium-Konzentrationsbereiches hin. Erstmals in (b) detektiert ist der Lithium-Konzentrationsbereich mit dem Randbereich geknüpft. Die lila Linie kennzeichnet die bei $Y = Y_0 = 5,3 \text{ mm}$ durchgeführte Mittelung der $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}}$ -Werte im Bereich $X_0 = 7,5 \text{ mm}$ bis $X_1 = 10,5 \text{ mm}$.

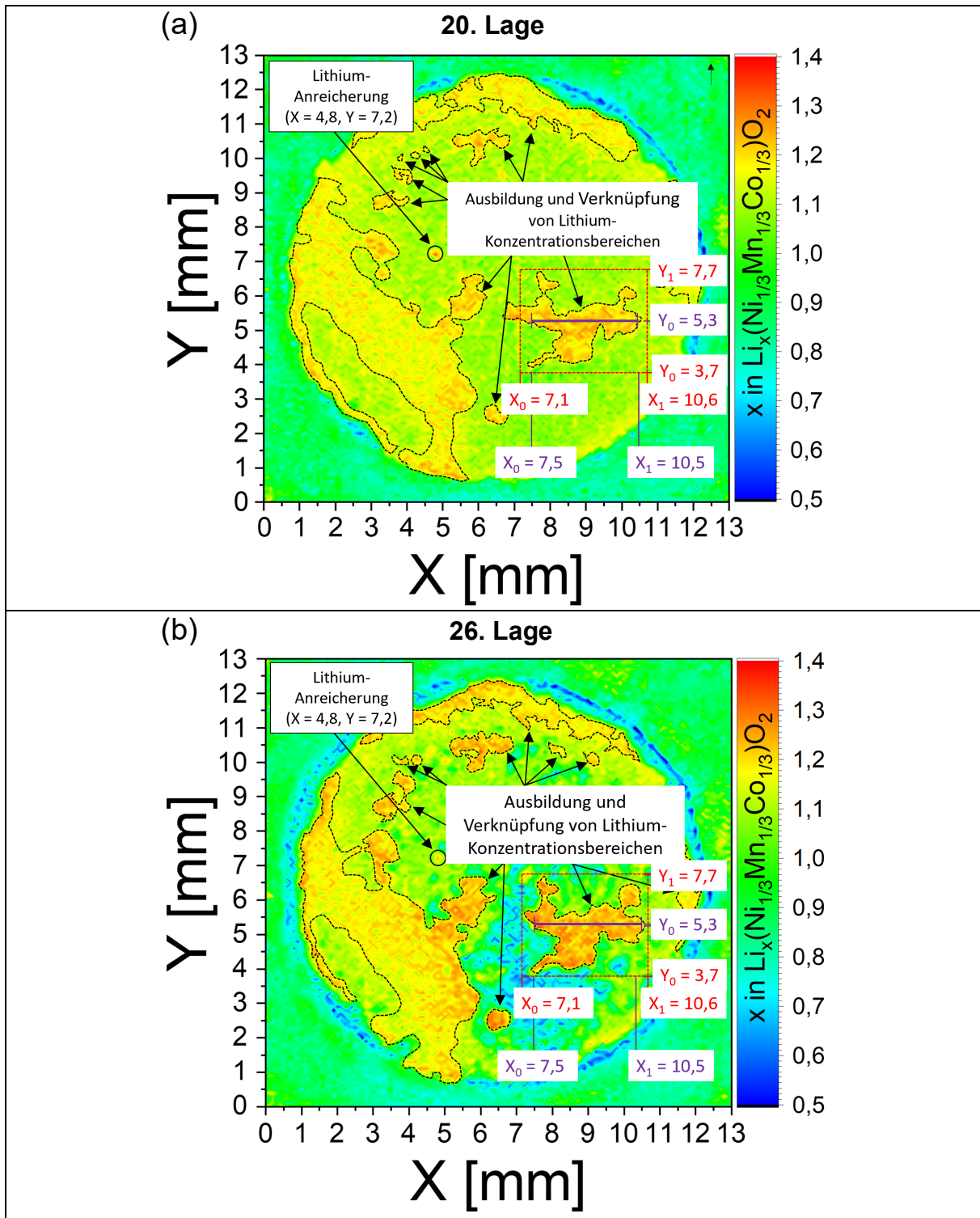


Abbildung 5.29: Lithium-Konzentrationsverteilung in zyklisierten NMC-Dickschichtelektroden: Oberflächenanalyse (2D-Plot) im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$. Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren (a) 20. Lage und (b) die 26. Lage der LIBS-Oberflächenkartierung. Die rot gestrichelte Umrandung in (a) und (b) im Bereich von $X_0 = 7,1$ bis $X_1 = 10,6$ und $Y_0 = 3,7$ bis $Y_1 = 7,7$ weist auf die Ausbildung eines Lithium-Konzentrationsbereiches hin. Erstmals in Abbildung 5.27 (b) detektiert liegt der Bereich in (c) und (d) frei vor, wobei die Lithium-Konzentration stetig zunimmt. Die lila gestrichelte Linie kennzeichnet die bei $Y = Y_0 = 5,3 \text{ mm}$ durchgeführte Mittelung der x_{Li}^{NMC} -Werte im Bereich $X_0 = 7,5 \text{ mm}$ bis $X_1 = 10,5 \text{ mm}$.

5.4.2.4 LIBS-Analyse an komprimierten und elektrochemisch zyklisierten NMC-Kathoden

Die Untersuchung der Lithium-Konzentrationsverteilung in NMC-Dickschichtkathoden mit Porositätsvariationen soll Aufschluss darüber geben, ob der Einsatz von mechanischen Komponenten, beispielsweise Prägestempel für die Generierung dreidimensionaler Elektrodenarchitekturen geeignet wäre. Insbesondere während des Kalandrierprozesses, bei welchem das Elektrodenmaterial einheitlich verdichtet wird, könnten strukturierte Walzen Ihren Einsatz finden. Jedoch ist darauf hinzuweisen, dass die Generierung solcher Strukturen – beispielsweise Mikropillarstrukturen – aufgrund der lokal ausgeübten Kompression Porositätsänderungen hervorrufen. Grundsätzlich beeinflusst die genaue Einstellung der Porengrößenverteilung sowie der Grad der Kompression während des Kalandriervorgangs die elektrische Leitfähigkeit, die Stärke der Schichtenbindung an den Stromableiter und damit die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Zelle. Um den Einfluss von Porositätsänderungen innerhalb der Dickschichtelektrode zu untersuchen, wurden NMC-Kathoden lokal verdichtet, zu Halbzellen verbaut und anschließend unter Verwendung galvanostatischer Messungen elektrochemisch analysiert. Die Verdichtung erfolgte zunächst einseitig (Abbildung 5.13a) und unter Verwendung von Kalandrierwalzen. Die Porositätswerte beider Regionen wurden nach Gl. 5-1 berechnet zu $\varepsilon = 34 \% \pm 3 \%$ (kalandrierter Bereich) und $\varepsilon = 53 \% \pm 2 \%$ (unkalandriert, nach Herstellung). Das Ziel der Untersuchung bestand darin, die Lithium-Konzentrationsverteilung in NMC-Kathoden *post mortem* und nach insgesamt 200 Zyklen zu bestimmen. Mit einer verwendeten Lade- und Entladerate von 0,5 C und 1 C musste die elektrochemische Charakterisierung jedoch nach insgesamt 66 Zyklen aufgrund eines spontanen Zellversagens abgebrochen werden. Darauf folgend wurde die Disassemblierung der Zelle durchgeführt sowie ein für die Elektrode benötigter Auswaschprozess eingeleitet. Abschließend wurde die LIBS-Analyse durchgeführt, wobei die Bewertung der Lithium-Konzentrationsverteilung zunächst über eine Oberflächenkartierung erfolgte. Die während der LIBS-Messung aufgezeichneten Datenpunkte sind in Abbildung 5.30a dargestellt und entsprechen den Lithium-Konzentrationswerten der zweiten Lage. Es ist zu beobachten, dass die Lithium-Konzentrationsverteilung auf der Elektrodenoberfläche stark variiert und für den kalandrierten und unkalandrierten Elektrodenbereich unterschiedlich stark ausfällt. Um den Einfluss der Porositätsvariation nach elektrochemischer Zyklisierung zu verdeutlichen, wurde die einseitig kalandrierte Elektrode an 16 unterschiedlichen Positionen ($M_{1,\text{kali}}$ bis $M_{8,\text{kali}}$ und $M_{1,\text{unkali}}$ bis $M_{8,\text{unkali}}$) ausgewertet. In Abhängigkeit der Y-Koordinate ($Y = Y_0 = 3 \text{ mm}$ bis $Y = Y_0 = 10 \text{ mm}$) wurde eine Mittelung der Lithium-Konzentrationswerte für $X_0 = 2,5 \text{ mm}$ bis $X_1 = 5,5 \text{ mm}$ (kalandrierter Bereich) und $X_0 = 7,5 \text{ mm}$ bis $X_1 = 10,5 \text{ mm}$ (unkalandrierter Bereich) vorgenommen. Zunächst werden die gemittelten Lithium-Konzentrationswerte für den kalandrierten Bereich der Elektrode aufgezeigt. Beginnend mit $Y = Y_0 = 10 \text{ mm}$ (Abbildung 5.30a) werden die Werte für $M_{1,\text{kali}}(x_{\text{Li}}^{\text{NMC}})$ bis $M_{8,\text{kali}}(x_{\text{Li}}^{\text{NMC}})$ dargelegt: $1,12 \pm 0,03$, $1,13 \pm 0,03$, $1,14 \pm 0,02$, $1,14 \pm 0,02$, $1,14 \pm 0,02$, $1,15 \pm 0,02$, $1,15 \pm 0,02$, $1,14 \pm 0,03$. Für den unkalandrierten Bereich der Elektrode betragen die in X-Richtung ($X_0 = 7,5 \text{ mm}$ bis $X_1 = 10,5 \text{ mm}$, Abbildung 5.30a) gemittelten Lithium-Konzentrationswerte $M_{1,\text{unkali}}(x_{\text{Li}}^{\text{NMC}})$ bis $M_{8,\text{unkali}}(x_{\text{Li}}^{\text{NMC}})$ in derselben Reihenfolge, beginnend mit $Y = Y_0 = 10 \text{ mm}$: $1,08 \pm 0,02$,

$1,09 \pm 0,02$, $1,09 \pm 0,02$, $1,08 \pm 0,02$, $1,09 \pm 0,02$, $1,09 \pm 0,02$, $1,09 \pm 0,02$, $1,10 \pm 0,02$.
 Deutlich zu erkennen ist die geringere (gemittelte) Lithium-Konzentration im Bereich der unkalandrierten Elektrode für $Y = Y_0 = 3 \text{ mm}$ bis 10 mm und $X_0 = 7,5 \text{ mm}$ bis $X_1 = 10,5 \text{ mm}$. Während die Werte ein Minimum bzw. Maximum von $1,08 \pm 0,02$ bzw. $1,10 \pm 0,02$ aufweisen, können dem kalandrierten Bereich minimale bzw. maximale Werte von $1,12 \pm 0,03$ bzw. $1,15 \pm 0,02$ zugeschrieben werden. Weiterhin wurde nach Auswertung der LIBS-Daten ein Lithium-Konzentrationsmaximum im Messbereich von $X = 6,6 \text{ mm}$ und $Y = 7,1 \text{ mm}$ detektiert. Mit einem gemessenen Wert von $x_{Li}^{NMC} = 1,42$ wurde die Lithium-Konzentrationserhöhung an der Grenzfläche beider Porositätsregionen lokalisiert. Zur Beurteilung der Lithium-Konzentrationsverteilung in tieferen Lagen der Elektrode wurden insgesamt zehn Laserpulse pro Messposition eingesetzt (Abbildung 5.30b). Die Bewertung der Lithium-Konzentrationsverteilung wurde mithilfe von Tiefenprofilen durchgeführt. Einerseits wurde der in Abbildung 5.23b dargestellte Messbereich verwendet, andererseits wurde ein an das Lithium-Konzentrationsmaximum angepasstes Messfenster eingesetzt (Abbildung 5.31b).

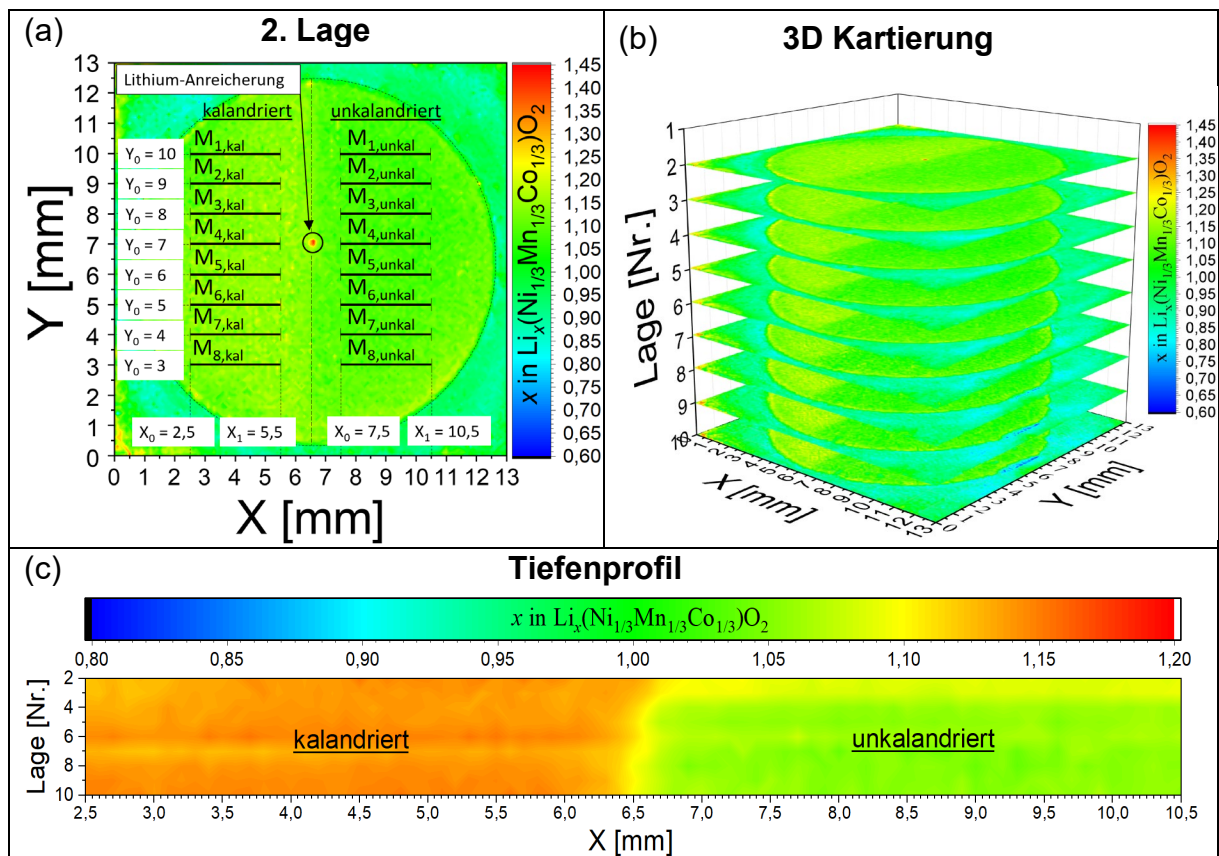


Abbildung 5.30: Lithium-Konzentrationsverteilung in zyklisierten Dickschichtelektroden: (a) Oberflächenanalyse (2D Plot) im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$. Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren die zweite Lage der Kartierung, (b) 3D Kartierung (*post mortem*) der einseitig kalandrierten NMC-Dickschicht für die Lagen zwei bis zehn. (c) in Y-Richtung ($Y_0 = 2,5 \text{ mm}$ bis $Y_1 = 10,5 \text{ mm}$, $\Delta Y = 8,0 \text{ mm}$) gemittelttes Tiefenprofil als Funktion der X-Koordinate ($X_0 = 2,5 \text{ mm}$ bis $X_1 = 10,5 \text{ mm}$, $\Delta X = 8,0 \text{ mm}$). In Abbildung 5.23b ist die Fläche der gemessenen Elektrode hinterlegt.

Aus den einzelnen Datenpunkten der Lagen zwei bis zehn wurde zunächst ein Tiefenprofil abgeleitet, welches unabhängig vom Lithium-Konzentrationsmaximum die gemittelte Lithium-Konzentrationsverteilung im Messbereich von $\Delta X = 8,0$ mm repräsentiert. Hierfür wurde die in Y-Richtung gemittelte Lithium-Konzentration als Funktion der X-Koordinate ($X_0 = 2,5$ mm bis $X_1 = 10,5$ mm) aufgetragen (Abbildung 5.30c). Das Ergebnis der Tiefenanalyse zeigt deutlich, dass die Lithium-Konzentrationsverteilung in den Lagen zwei bis zehn variiert und insbesondere im Bereich der geringeren Porosität (unkalandrierter Bereich) erhöhte Lithium-Konzentrationswerte aufweist. Darüber hinaus wurde im Bereich der höheren Porosität eine Anreicherung der Lithium-Konzentration detektiert, welche ausschließlich an der Oberfläche und in den Lagen zwei und drei zu beobachten war. Zur besseren Veranschaulichung der Lithium-Konzentrationsverteilung werden die in Y-Richtung gemittelten Lithium-Konzentrationswerte der Lagen zwei bis zehn als Funktion der X-Richtung ($\Delta X = 8,0$ mm) in einem gesonderten Diagramm dargestellt (Abbildung 5.31a).

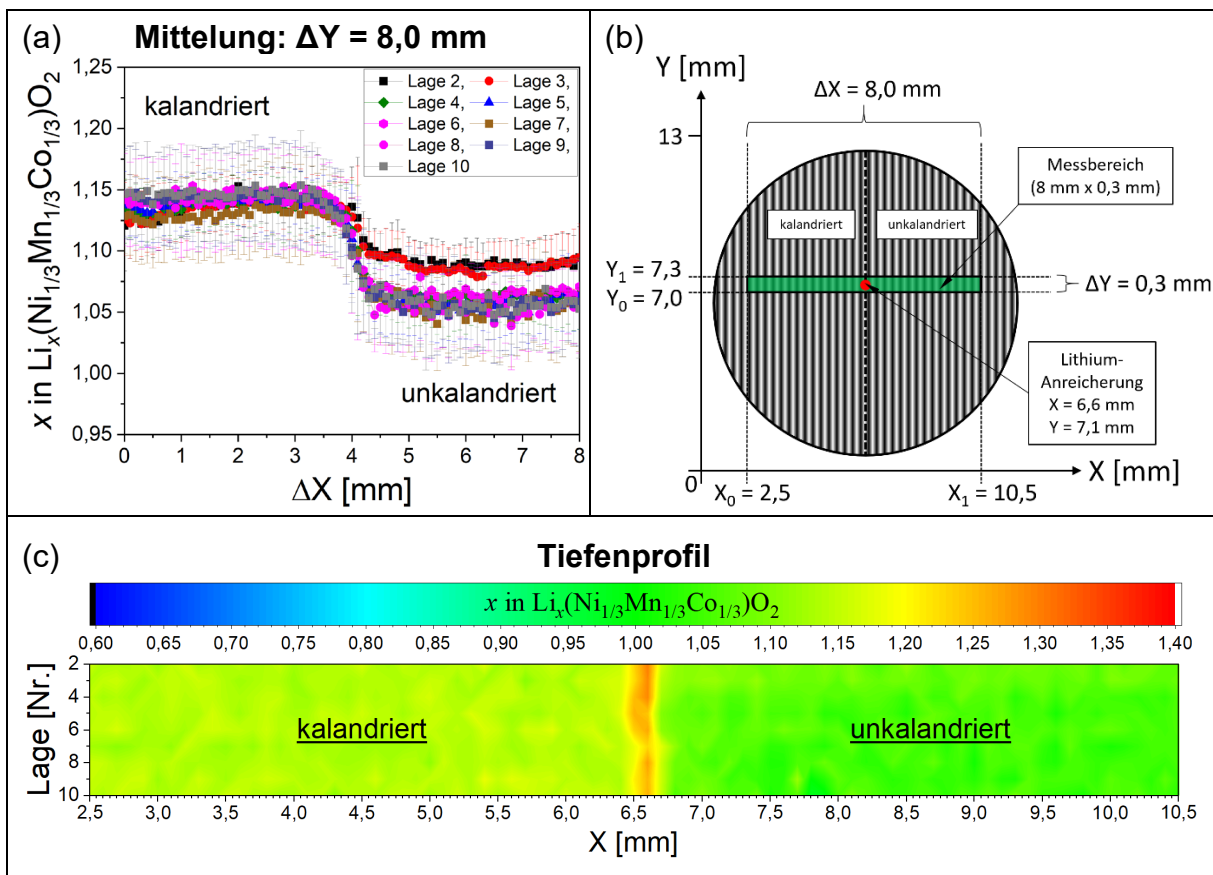


Abbildung 5.31: Lithium-Konzentrationsverteilung in zyklisierten Dickschichtelektroden: (a) In Y-Richtung ($Y_0 = 2,5$ mm bis $Y_1 = 10,5$ mm, $\Delta Y = 8,0$ mm) gemitteltes Tiefenprofil als Funktion der X-Koordinate ($X_0 = 2,5$ mm bis $X_1 = 10,5$ mm, $\Delta X = 8,0$ mm). Die einzelnen Datenpunkte repräsentieren dabei die x_{Li}^{NMC} -Werte der Lagen zwei bis zehn. (b) ein an das Lithium-Konzentrationsmaximum angepasster Messbereich im Bereich $X_0 = 2,5$ mm bis $X_1 = 10,5$ mm und $Y_0 = 7,0$ mm bis $Y_1 = 7,3$ mm (Messbereich: $\Delta X \times \Delta Y = 8,0$ mm \times 0,3 mm). (c) in Y-Richtung ($Y_0 = 7,0$ mm bis $Y_1 = 7,3$ mm, $\Delta Y = 0,3$ mm) gemitteltes Tiefenprofil als Funktion der X-Koordinate ($X_0 = 2,5$ mm bis $X_1 = 10,5$ mm, $\Delta X = 8,0$ mm).

Deutlich zu erkennen sind die erhöhten Lithium-Konzentrationswerte im Bereich $\Delta X = 0$ mm bis $\Delta X = 3,5$ mm, welche mit $x_{Li}^{NMC} = 1,12 \pm 0,04$ und $x_{Li}^{NMC} = 1,15 \pm 0,04$ die Unter- bzw. Obergrenze der vorliegenden Lithium-Konzentration bilden. Für den in der Abbildung 5.30a dargestellten Bereich $\Delta X = 4,5$ mm bis $\Delta X = 8,0$ mm ergibt sich für die zweite und dritte Lage ein Lithium-Konzentrationsminimum bzw. -maximum von $x_{Li}^{NMC} = 1,08 \pm 0,02$ und $x_{Li}^{NMC} = 1,10 \pm 0,03$ (Lage 2) bzw. $x_{Li}^{NMC} = 1,08 \pm 0,02$ und $x_{Li}^{NMC} = 1,10 \pm 0,02$ (Lage 3). Die in Y-Richtung gemittelten Lithium-Konzentrationswerte der Lage vier bis zehn liegen deutlich unterhalb, wobei das Lithium-Konzentrationsminimum bzw. -maximum Werten von $x_{Li}^{NMC} = 1,04 \pm 0,04$ (Lage 8) bzw. $x_{Li}^{NMC} = 1,08 \pm 0,04$ (Lage 6) entspricht. Zur Detektion des Lithium-Konzentrationsmaximums in tieferen Lagen der Elektrode wurde ein Lithium-Konzentrationsprofil erstellt, welches den in Abbildung 5.31b dargestellten Messbereich von $\Delta X = 8,0$ mm x $\Delta Y = 0,3$ mm beinhaltet. Für jeden in X-Richtung dargestellten Datenpunkt (x_{Li}^{NMC}) im Bereich $X_0 = 2,5$ mm bis $X_1 = 10,5$ mm wurde eine Mittelung der Lithium-Konzentrationswerte in Y-Richtung ($Y_0 = 7,0$ mm bis $Y_1 = 7,3$ mm) durchgeführt. Das Ergebnis des Tiefenprofils ist in Abbildung 5.31c dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die lokal erhöhte Lithium-Konzentration an der Stelle $X = 6,6$ mm und $X = 6,7$ mm, welche in jeder gemessenen Lage detektiert werden konnte. Die in Y-Richtung gemittelten Lithium-Konzentrationswerte bewegen sich dabei in einem Bereich zwischen $x_{Li}^{NMC} = 1,18 \pm 0,06$ und $x_{Li}^{NMC} = 1,26 \pm 0,06$ (für $X = 6,6$ mm) bzw. $x_{Li}^{NMC} = 1,23 \pm 0,07$ und $x_{Li}^{NMC} = 1,30 \pm 0,11$ (für $X = 6,7$ mm).

Neben der Verwendung von Kalandervalzen wurden in einem zweiten Ansatz Prägestempel eingesetzt, mit welchen die Elektroden im Randbereich partiell verdichtet wurden (Abbildung 5.13b). Die lokale Komprimierung des Kompositmaterials wurde dabei bis zu einer Tiefe von $40 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$ erreicht, sodass die Porositätswerte der Elektroden denen nach dem Kalandrierprozess entsprachen. Die anschließende elektrochemische Charakterisierung wurde mit der zuvor beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. Die verwendete Lade- und Entladerate betrug C/2 und 1C. Ferner sollten 200 Zyklen als Richtwert dienen, um die lokal verdichteten Elektroden hinsichtlich ihrer Lithium-Konzentrationsverteilung zu bewerten. Jedoch musste auch dieser Zelltest nach insgesamt 177 Zyklen aufgrund eines spontanen Zellversagens abgebrochen werden. Die anschließende LIBS-Analyse zeigt deutlich, wie stark die Lithium-Konzentrationsverteilung innerhalb der Elektrode variiert (Abbildung 5.32, 5.33 und 5.34). Zunächst einmal wurde ähnlich zur LIBS-Messung an einseitig kalandrierten Elektroden eine Erhöhung der Lithium-Konzentration im Bereich der geringeren Porosität ($\varepsilon = 34 \% \pm 3 \%$) festgestellt. Die in den Lagen zwei bis sieben dargestellten Messbereiche M_1 bis M_4 wurden herangezogen, um die Lithium-Konzentrationsverteilung zunächst im Randbereich der Elektrode und somit im Bereich der geringeren Porosität zu ermitteln (Abbildung 5.32, 5.33 und 5.34). Dazu wurde jeweils eine Mittelung der tatsächlich gemessenen x_{Li}^{NMC} -Werte in X- und Y-Richtung durchgeführt. Für den Messbereich M_1 beträgt das in X- bzw. Y-Richtung gemittelte Lithium-Konzentrationsmaximum bzw. -Konzentrationsminimum der zweiten Lage $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_1, X_{\text{max}}) = 1,20 \pm 0,04$ und $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_1, X_{\text{min}}) = 1,17 \pm 0,04$ bzw. $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_1, Y_{\text{max}}) = 1,20 \pm 0,05$ und $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_1, Y_{\text{min}}) = 1,18 \pm 0,03$ (Abbildung 5.32a). Im Vergleich dazu wurden die zugehörigen Δx_{Li}^{NMC} -Werte der siebenten Lage, welche der in X- und Y-Richtung durchgeführte Mittelung entsprechen, zu $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_1, X_{\text{max}}) = 1,20 \pm 0,05$ und $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_1, X_{\text{min}}) = 1,16 \pm 0,04$ bzw. $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_1, Y_{\text{max}}) = 1,19 \pm 0,02$ und $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_1, Y_{\text{min}}) = 1,16 \pm$

0,04 bestimmt (Abbildung 5.34b). Ausgehend von der zweiten Lage der LIBS Kartierung beträgt die zur siebenten Lage prozentuale Abweichung der in X- und Y-Richtung maximal gemittelten Lithium-Konzentrationswerte im Messbereich M_1 0,49 % ($M_{1,Xmax}$) bzw. -0,91 % ($M_{1,Ymax}$). Für den Messbereich M_2 bis M_4 ist die in X- und Y-Richtung gemittelte maximale bzw. minimale Lithium-Konzentration (Δx_{Li}^{NMC}) in Tabelle 5.7 dargestellt. Wie im Messbereich M_1 wurde zwischen der zweiten und der siebenten Lage der LIBS-Kartierung eine prozentuale Abweichung in den Messbereichen M_2 , M_3 und M_4 beobachtet. Diese beträgt 2,91 % ($M_{2,Xmax}$) bzw. 1,75 % ($M_{2,Ymax}$), 0,79 % ($M_{3,Xmax}$) bzw. 1,79 % ($M_{3,Ymax}$) und 0,40 % ($M_{4,Xmax}$) bzw. 1,28 % ($M_{4,Ymax}$). Die in X- und Y-Richtung gemittelten Lithium-Konzentrationswerte (Δx_{Li}^{NMC}) der Lagen drei bis sechs sowie der Messpositionen M_1 bis M_4 (Tabelle 5.7) bewegen sich im Bereich $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{3,Xmin}) = 1,17 \pm 0,03$ und $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{4,Xmax}) = 1,24 \pm 0,02$. Eine signifikante Abweichung zu den in Lage zwei und sieben detektierten Δx_{Li}^{NMC} -Werten (für Messbereich M_1) ist nicht zu erkennen.

Tabelle 5.7: In X- und Y-Richtung gemittelte x_{Li}^{NMC} -Werte im Messbereich M_1 bis M_5 . Die zugehörigen X_0 - und X_1 - bzw. Y_0 - und Y_1 -Werte sind in Abbildung 5.32, 5.33 und 5.34 hinterlegt.

Δx_{Li}^{NMC}	Lage 2	Lage 3	Lage 4	Lage 5	Lage 6	Lage 7
$M_{1,Xmax}$	1,20 ± 0,04	1,21 ± 0,04	1,22 ± 0,03	1,21 ± 0,05	1,21 ± 0,02	1,20 ± 0,05
$M_{1,Xmin}$	1,17 ± 0,04	1,17 ± 0,04	1,17 ± 0,03	1,18 ± 0,03	1,16 ± 0,04	1,16 ± 0,04
$M_{1,Ymax}$	1,20 ± 0,05	1,19 ± 0,03	1,22 ± 0,04	1,20 ± 0,03	1,20 ± 0,03	1,19 ± 0,02
$M_{1,Ymin}$	1,18 ± 0,03	1,17 ± 0,03	1,18 ± 0,04	1,18 ± 0,03	1,17 ± 0,04	1,16 ± 0,04
$M_{2,Xmax}$	1,23 ± 0,04	1,23 ± 0,04	1,23 ± 0,04	1,23 ± 0,03	1,21 ± 0,03	1,21 ± 0,03
$M_{2,Xmin}$	1,20 ± 0,02	1,20 ± 0,04	1,19 ± 0,04	1,19 ± 0,03	1,18 ± 0,03	1,17 ± 0,06
$M_{2,Ymax}$	1,23 ± 0,03	1,23 ± 0,04	1,22 ± 0,02	1,22 ± 0,03	1,21 ± 0,05	1,21 ± 0,03
$M_{2,Ymin}$	1,20 ± 0,04	1,21 ± 0,04	1,20 ± 0,02	1,20 ± 0,04	1,18 ± 0,03	1,16 ± 0,05
$M_{3,Xmax}$	1,22 ± 0,04	1,22 ± 0,03	1,22 ± 0,03	1,23 ± 0,03	1,23 ± 0,02	1,23 ± 0,02
$M_{3,Xmin}$	1,18 ± 0,04	1,17 ± 0,03	1,17 ± 0,03	1,19 ± 0,02	1,21 ± 0,03	1,20 ± 0,04
$M_{3,Ymax}$	1,21 ± 0,03	1,20 ± 0,03	1,22 ± 0,02	1,22 ± 0,05	1,23 ± 0,03	1,23 ± 0,03
$M_{3,Ymin}$	1,19 ± 0,04	1,18 ± 0,03	1,19 ± 0,05	1,20 ± 0,03	1,21 ± 0,03	1,21 ± 0,03
$M_{4,Xmax}$	1,22 ± 0,04	1,24 ± 0,02	1,22 ± 0,03	1,23 ± 0,02	1,23 ± 0,02	1,21 ± 0,03
$M_{4,Xmin}$	1,17 ± 0,03	1,19 ± 0,04	1,19 ± 0,04	1,19 ± 0,03	1,18 ± 0,04	1,17 ± 0,03
$M_{4,Ymax}$	1,21 ± 0,04	1,22 ± 0,04	1,22 ± 0,03	1,22 ± 0,04	1,21 ± 0,04	1,21 ± 0,03
$M_{4,Ymin}$	1,19 ± 0,03	1,20 ± 0,04	1,19 ± 0,05	1,19 ± 0,02	1,19 ± 0,03	1,18 ± 0,04
$M_{5,Xmax}$	1,19 ± 0,03	1,18 ± 0,03	1,15 ± 0,03	1,14 ± 0,03	1,12 ± 0,04	1,11 ± 0,03
$M_{5,Xmin}$	1,16 ± 0,03	1,12 ± 0,04	1,12 ± 0,04	1,09 ± 0,04	1,09 ± 0,02	1,07 ± 0,02
$M_{5,Ymax}$	1,18 ± 0,04	1,16 ± 0,03	1,15 ± 0,03	1,14 ± 0,04	1,11 ± 0,04	1,12 ± 0,03
$M_{5,Ymin}$	1,16 ± 0,03	1,14 ± 0,05	1,13 ± 0,04	1,11 ± 0,02	1,09 ± 0,03	1,08 ± 0,03

Anders hingegen verhält sich die in X- und Y-Richtung gemittelte Lithium-Konzentrationsverteilung im fünften Messbereich (M_5), welcher das Zentrum der Elektrode repräsentiert.

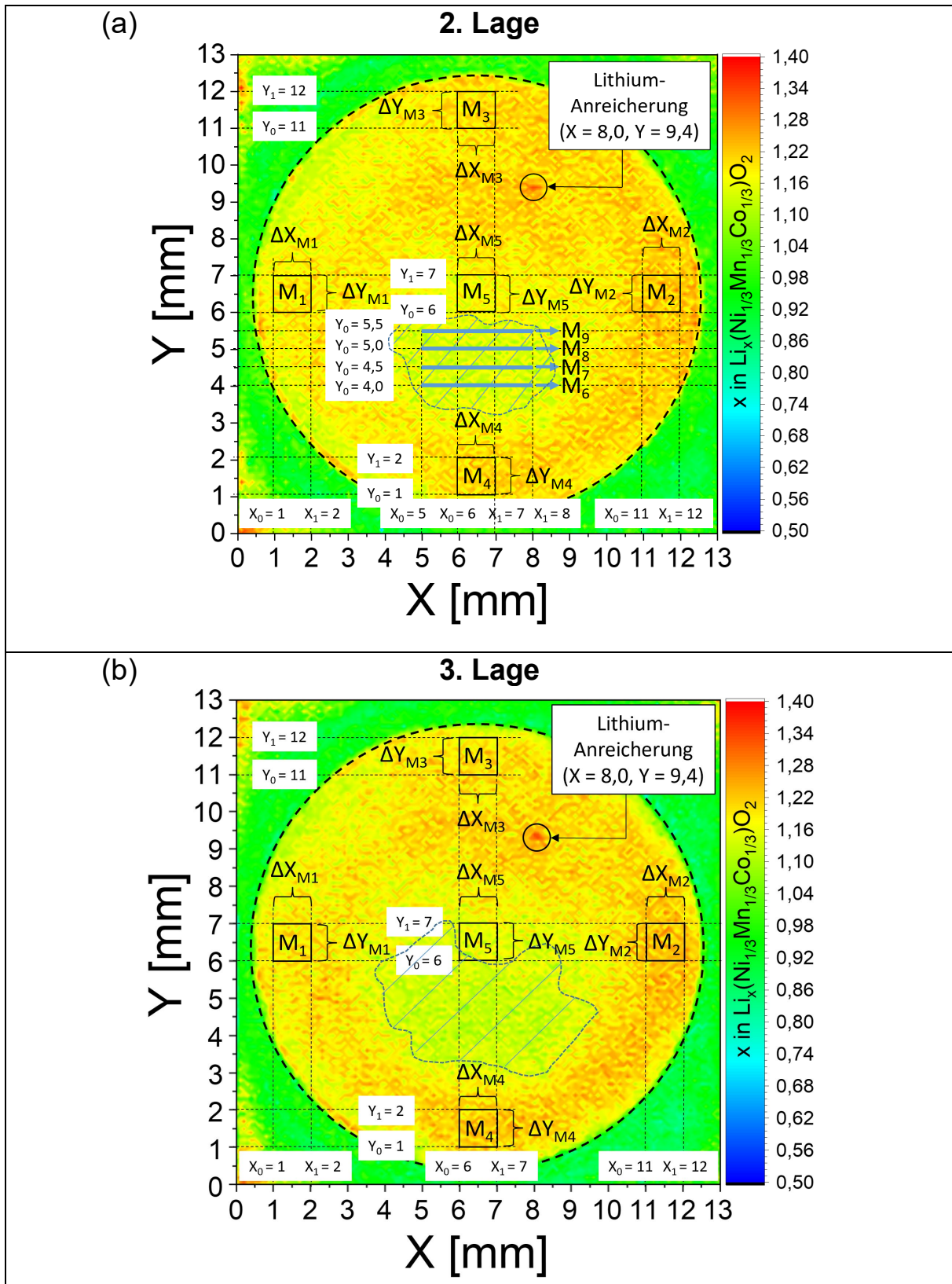


Abbildung 5.32: Lithium-Konzentrationsverteilung in unstrukturierten und partiell verdichteten NMC-Dickschichtelektroden: (a,b) Oberflächenanalyse (2D Plot) im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ (siehe Abbildung 5.23a). Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren die Lithium-Elementverteilung der Lagen (a) zwei und (b) drei. Die Bestimmung der in X- und Y-Richtung gemittelten Lithium-Konzentration wurde an den in den Lagen zwei bis drei dargestellten Messpunkten M_1 bis M_5 bzw. in den in Lage zwei erweiterten Messpunkten M_6 bis M_9 durchgeführt.

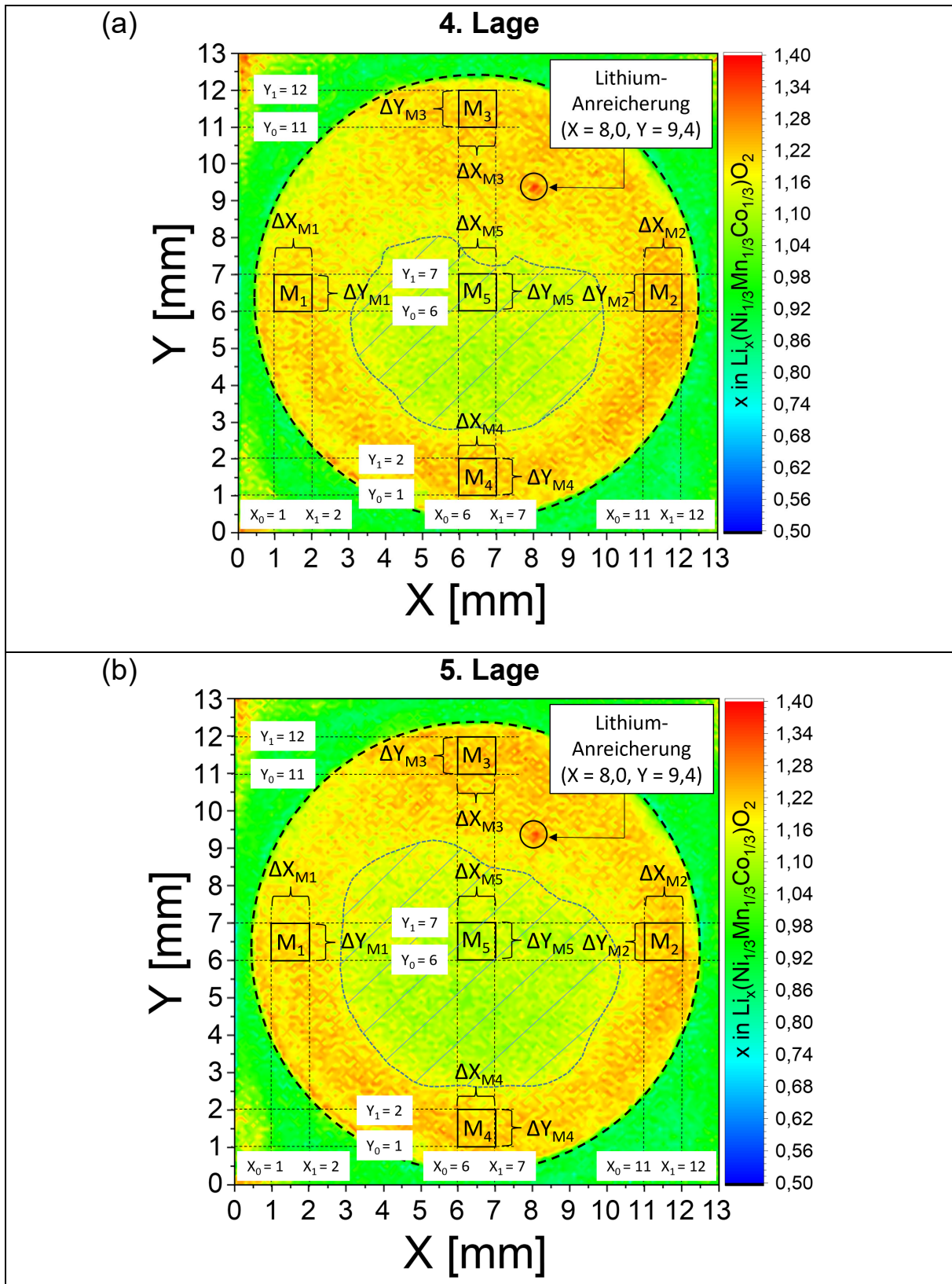


Abbildung 5.33: Lithium-Konzentrationsverteilung in unstrukturierten und partiell verdichteten NMC-Dickschichtelektroden: (a,b) Oberflächenanalyse (2D Plot) im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ (siehe Abbildung 5.23a). Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren die Lithium-Elementverteilung der Lagen (a) vier und (b) fünf. Die Bestimmung der in X- und Y-Richtung gemittelten Lithium-Konzentration wurde an den in den Lagen vier und fünf dargestellten Messpunkten M_1 bis M_5 durchgeführt.

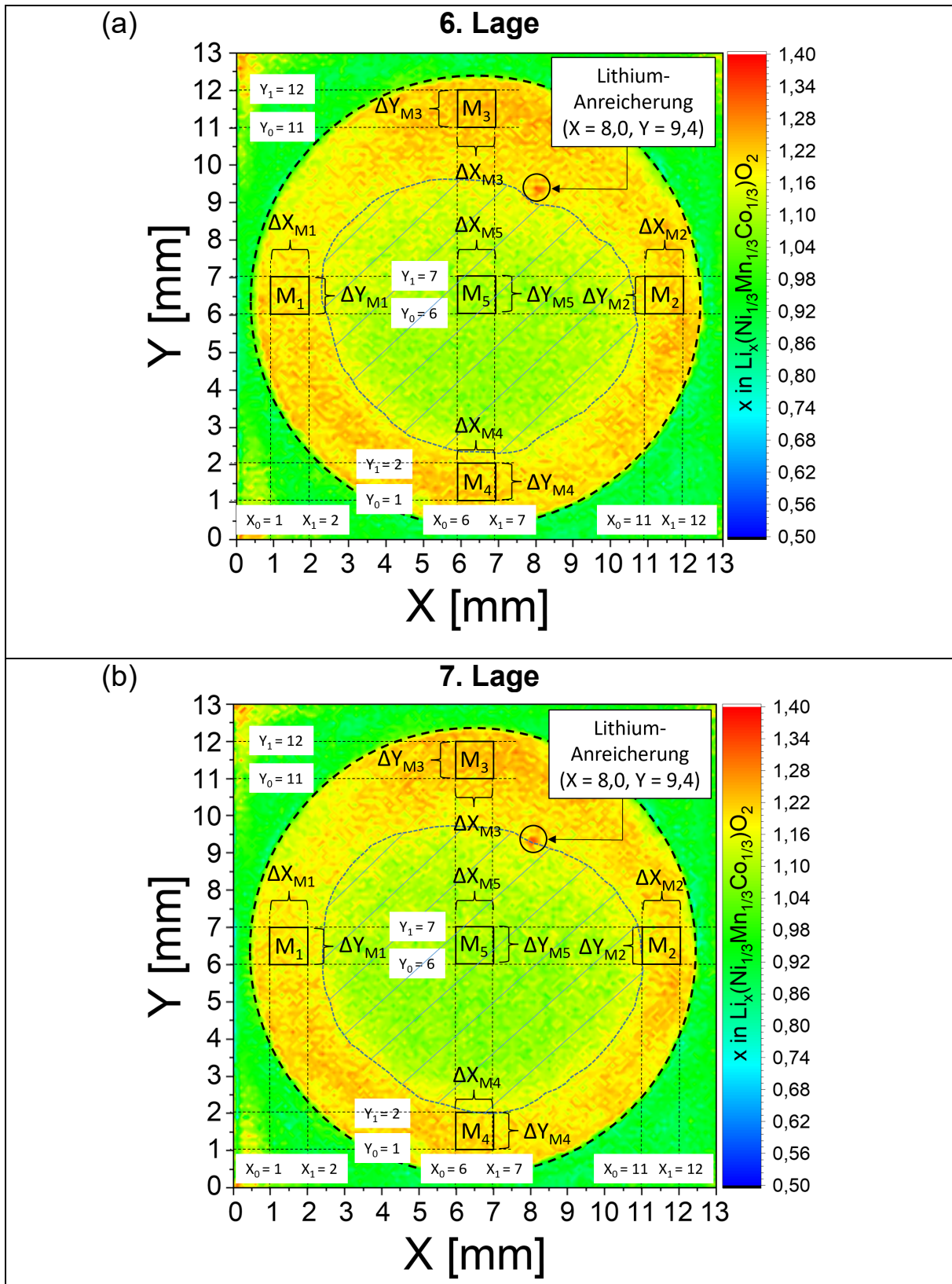


Abbildung 5.34: Lithium-Konzentrationsverteilung in unstrukturierten und partiell verdichteten NMC-Dickschichtelektroden: (a,b) Oberflächenanalyse (2D Plot) im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ (siehe Abbildung 5.23a). Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren die Lithium-Elementverteilung der Lagen (a) sechs und (b) sieben. Die Bestimmung der in X- und Y-Richtung gemittelten Lithium-Konzentration wurde an den in den Lagen sechs und sieben dargestellten Messpunkten M_1 bis M_5 durchgeführt.

Deutlich zu erkennen ist das Verhalten einer Lithium-Konzentrationsabnahme, welche beginnend in Lage zwei mit einem maximalen bzw. minimalen in X-Richtung gemittelten Lithium-Konzentrationswert von $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{5,X_{max}}) = 1,19 \pm 0,03$ bzw. $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{5,X_{min}}) = 1,16 \pm 0,03$ zu einem in Lage sieben errechneten Wert von $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{5,X_{max}}) = 1,11 \pm 0,03$ bzw. $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{5,X_{min}}) = 1,07 \pm 0,02$ abnimmt (Abbildung 5.32, 5.33 und 5.34 und Tabelle 5.7). Mit der in Y-Richtung durchgeführten Mittelung der Lithium-Konzentrationswerte (Δx_{Li}^{NMC}) wurde zudem die abnehmende Konzentration im Messbereich M_5 bestätigt. Zwar ist der in Lage sieben gemittelte Lithium-Konzentrationswert mit einem Wert von $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{5,Y_{max}}) = 1,12 \pm 0,03$ im Vergleich zur Lage 6 ($\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{5,X_{max}}) = 1,11 \pm 0,04$) um 1,05 % größer, jedoch zeigt sich, dass der minimale Lithium-Konzentrationswert ($M_{5,Y_{min}}$) von $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{5,Y_{min}}) = 1,16 \pm 0,03$ (Lage 2) zu $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{5,Y_{min}}) = 1,08 \pm 0,03$ (Lage 7) stetig abnimmt (Abbildung 5.32, 5.33 und 5.34 und Tabelle 5.7). Unabhängig von den Messbereichen M_1 bis M_5 wird deutlich, dass der Einfluss der lokalen Kompression erst in tieferen Lagen der Elektrode verstärkt zum Vorschein kommt (Abbildung 5.32 bis 5.34). Auf der Probenoberfläche (2. Lage) ist die Lithium-Anreicherung bzw. -Verteilung zunächst in Richtung der Elektrodenmitte stärker ausgeprägt (Abbildung 5.32a). Lediglich ein geringer Anteil (Abbildung 5.32a, blau schraffiert), welcher sich im unteren Zentrum der Elektrode befindet und den Bereich der höheren Porosität ($\varepsilon = 53 \% \pm 2 \%$) repräsentiert, kann geringeren Lithium-Konzentrationswerten zugeordnet werden. Anhand den in Lage zwei dargestellten Linienprofilen M_6 bis M_9 (Abbildung 5.32a) wurden für die in X-Richtung gemittelten Lithium-Konzentrationen ($X_0 = 5,0$ mm bis $X_1 = 8,0$ mm) in Abhängigkeit der Y-Koordinate ($Y_0 = 4,0$ mm, $Y_0 = 4,5$ mm, $Y_0 = 5,0$ mm und $Y_0 = 5,5$ mm) folgende Werte ermittelt: $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_6) = 1,14 \pm 0,03$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_7) = 1,13 \pm 0,04$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_8) = 1,14 \pm 0,03$ und $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_9) = 1,14 \pm 0,04$. Mit zunehmender Abtragtiefe nimmt die Lithium-Anreicherung im Zentrum der Elektrode ab, sodass nach insgesamt sieben Laserpulsen pro Messposition (7. Lage) die Lithium-Anreicherung ausschließlich im Randbereich der Elektrode dominiert (Abbildung 5.34b). Aus den Ergebnissen der Oberflächenanalyse der Lagen zwei bis sieben wurde des Weiteren ein Lithium-Konzentrationsmaximum detektiert. Lokalisiert an der Stelle $X = 8,0$ mm und $Y = 9,4$ mm liegt der gemessene Wert der Lithium-Konzentration für Lage zwei bei $x_{Li}^{NMC} = 1,34$ (Abbildung 5.32a). Zudem wurde der detektierte Lithium-Konzentrationsanstieg im Übergangsbereich beider Porositätsregionen lokalisiert (Abbildung 5.34b) und variiert für die in Abbildung 5.32 bis 5.34 gezeigte Oberflächenkartierung im Bereich von $x_{Li}^{NMC} = 1,32$ (5. Lage, Abbildung 5.33b) bis $x_{Li}^{NMC} = 1,36$ (4. Lage, Abbildung 5.33a). Zur weiteren Bewertung des detektierten Lithium-Konzentrationsmaximums sowie zur Visualisierung der Lithium-Konzentrationsverteilung in tieferen Bereichen der Elektrode wurden die in den Abbildungen 5.35 bis 5.37 dargestellten Oberflächenprofile der Lagen 8, 10, 12, 14, 16 und 18 herangezogen. Zunächst fällt auf, dass der Randbereich der Elektrode für alle detektierten Lagen erhöhten Lithium-Konzentrationswerten entspricht. Ferner wird deutlich, dass sich die Lithium-Konzentrationsverteilung im Zentrum der Elektrode ab der achten Lage ändert.

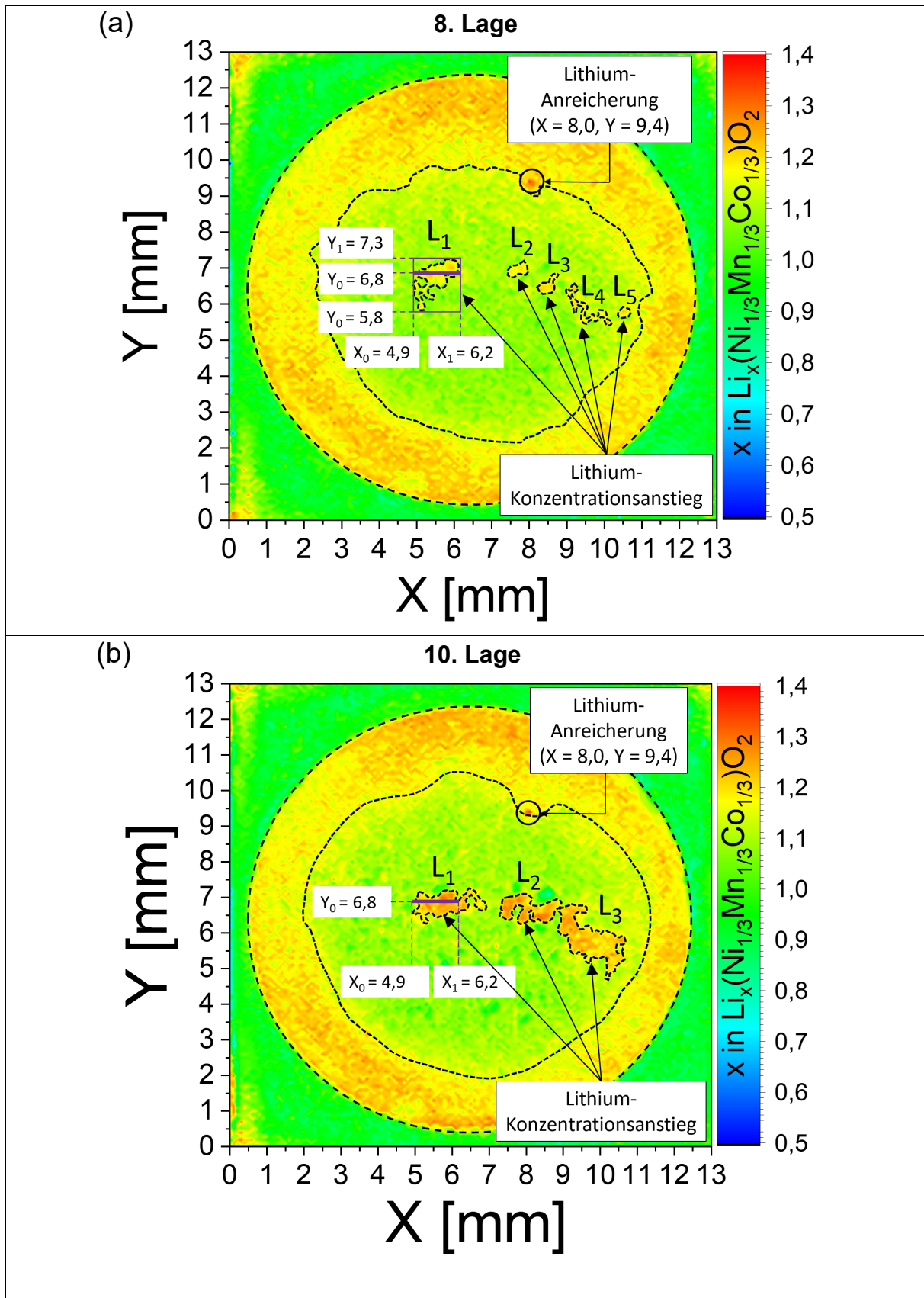


Abbildung 5.35: Lithium-Konzentrationsverteilung in unstrukturierten und partiell verdichteten NMC-Dickschichtelektroden: (a, b) Oberflächenanalyse (2D Plot) im Messbereich 13 mm x 13 mm (siehe Abbildung 5.23a). Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren die Lithium-Elementverteilung der Lagen (a) acht und (b) zehn.

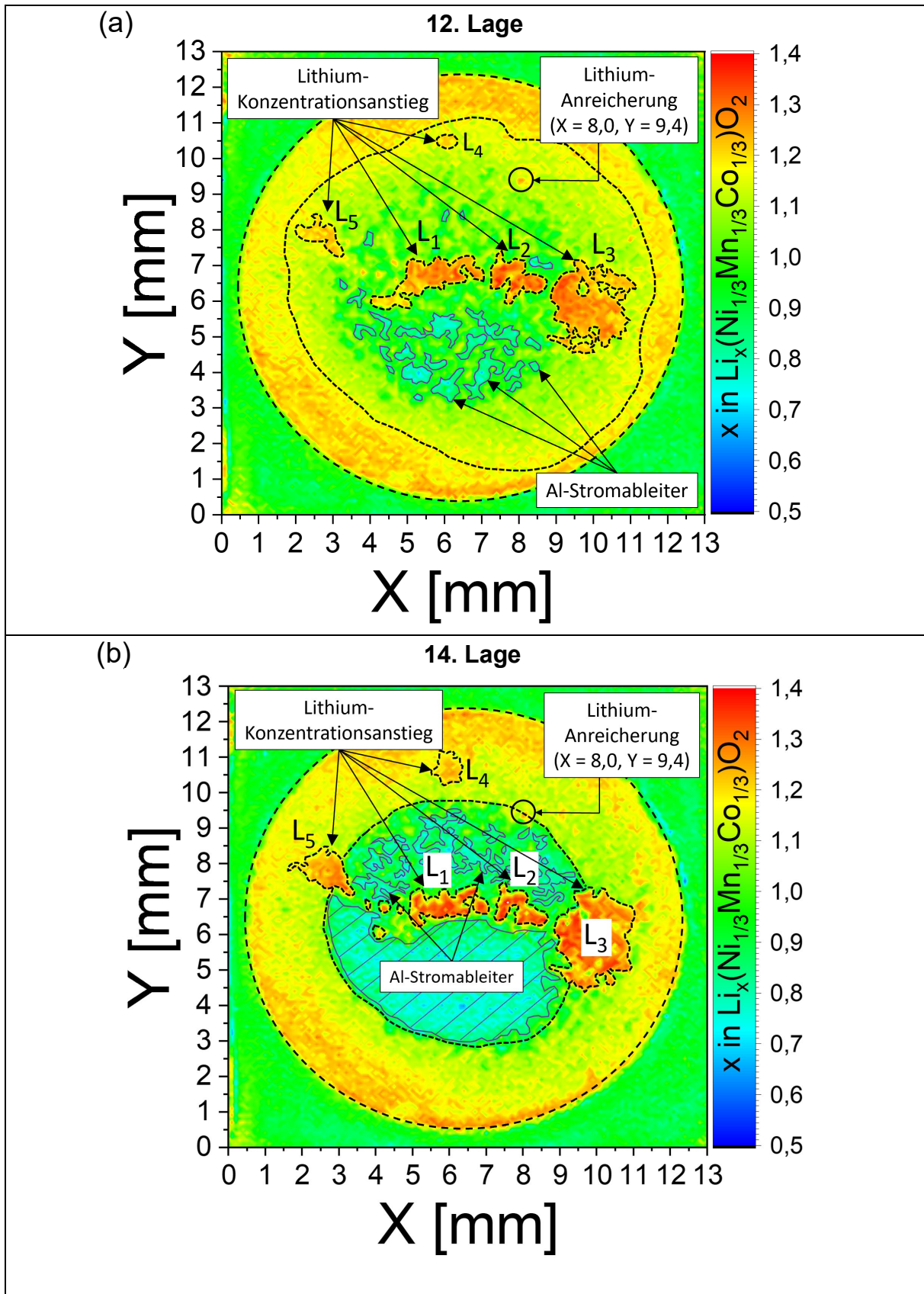


Abbildung 5.36: Lithium-Konzentrationsverteilung in unstrukturierten und partiell verdichteten NMC-Dickschichtelektroden: (a, b) Oberflächenanalyse (2D Plot) im Messbereich 13 mm x 13 mm (siehe Abbildung 5.23a). Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren die Lithium-Elementverteilung der Lagen (a) zwölf und (b) vierzehn.

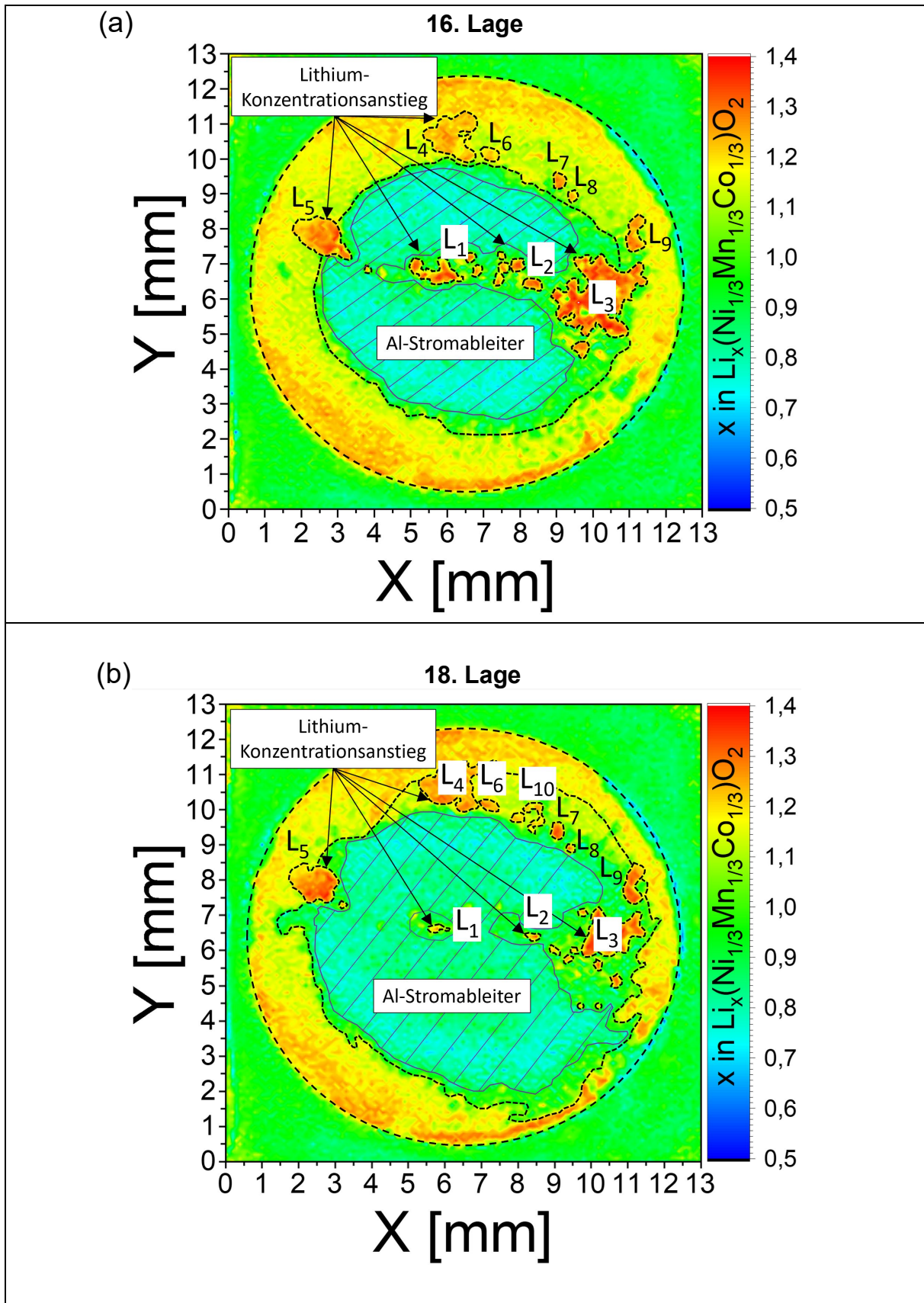


Abbildung 5.37: Lithium-Konzentrationsverteilung in unstrukturierten und partiell verdichteten NMC-Dickschichtelektroden: (a, b) Oberflächenanalyse (2D Plot) im Messbereich 13 mm x 13 mm (siehe Abbildung 5.23a). Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren die Lithium-Elementverteilung der Lagen (a) sechzehn und (b) achtzehn.

Während die in X- und Y-Richtung gemittelte Lithium-Konzentration der siebenten Lage im Messbereich M_5 Werten von $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{5,x_{max}}) = 1,11 \pm 0,03$ bzw. $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{5,x_{min}}) = 1,07 \pm 0,02$ und $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{5,y_{max}}) = 1,12 \pm 0,03$ bzw. $\Delta x_{Li}^{NMC}(M_{5,y_{min}}) = 1,08 \pm 0,03$ entspricht, konnten für die achte Lage vereinzelt Bereiche (L_1 bis L_5) mit erhöhten Lithium-Konzentrationen nachgewiesen werden (Abbildung 5.35a). Eine in X-Richtung durchgeführte Mittelung der Lithium-Konzentrationswerte $\Delta x_{Li}^{NMC}(L_{1,x})$ im Messbereich $Y_0 = 6,8$ mm und $X_0 = 4,9$ mm bis $X_1 = 6,2$ mm zeigt, dass sich der Wert im Bereich L_1 (Lage 8) zu $\Delta x_{Li}^{NMC}(L_{1,x}) = 1,15 \pm 0,03$ ändert und somit einen erneuten Lithium-Konzentrationsanstieg in tieferen Lagen der Elektrode bewirkt. In Lage 10 steigt die Lithium-Konzentration weiter an (Abbildung 5.35b). Zum einen wird deutlich, dass die in Lage 8 einzeln vorliegenden Konzentrationsanstiege L_2 und L_3 sowie L_4 und L_5 in Lage 10 mit L_2 und L_3 in einen gemeinsamen Konzentrationsbereich übergehen. Zum anderen steigt der in X-Richtung gemittelte Lithium-Konzentrationswert $\Delta x_{Li}^{NMC}(L_{1,x})$ im Messbereich ($Y_0 = 6,8$ mm und $X_0 = 4,9$ mm bis $X_1 = 6,2$ mm) von $\Delta x_{Li}^{NMC}(L_{1,x}) = 1,15 \pm 0,03$ (Lage 8) zu $\Delta x_{Li}^{NMC}(L_{1,x}) = 1,21 \pm 0,06$ (Lage 10). In tieferen Bereichen der NMC-Dickschicht (Abbildung 5.36 und 5.37) wird sichtbar, dass der in Lage 12 detektierte Al-Stromableiter hauptsächlich im Bereich der höheren Porosität ($53 \% \pm 2 \%$) zum Vorschein kommt. Aufgrund der unterschiedlich vorliegenden Porositätsregionen im Bereich der Elektrode ist der durch den Laserpuls stattfindende Materialabtrag unterschiedlich. Im Bereich der höheren Porosität ($\epsilon = 53 \% \pm 2 \%$) wird das Material schneller abgetragen, sodass sich daraus eine mittlere Abtragsrate pro Puls von $12 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ ergibt. Der Wert orientiert sich an der Oberflächenkartierung der 11. Lage, bei der erstmals und punktuell das Elektrodenmaterial bis auf den Stromableiter abgetragen wurde. Im verdichteten Bereich ($\epsilon = 34 \% \pm 3 \%$) hingegen stimmt der Wert mit der LIBS-Analyse an kalandrierten Elektroden überein (Abbildung 5.24). Die mittlere Abtragsrate pro Puls kann hierbei mit einem Wert von $5 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ angegeben werden. Weiterhin ist in Abbildung 5.36 und 5.37 zu beobachten, dass die in Lage 10 detektierten Bereiche L_1 bis L_3 in ihrer Lithium-Konzentration abnehmen, wobei zeitgleich die Bildung neuer Konzentrationsbereiche (L_4 und L_5 bzw. L_6 und L_{10}) nahe des Elektroden-Randbereiches beobachtet wird (Abbildung 5.36 und 5.37). Darüber hinaus konnte das in den Lagen 2 bis 15 detektierte Lithium-Konzentrationsmaximum an der Stelle $X = 8,0$ mm und $Y = 9,4$ mm nach insgesamt 16 Lagen nicht mehr nachgewiesen werden. Die detektierten Lithium-Konzentrationswerte der Lagen 10, 12, 14, 16 und 18 sind für die Messposition $X = 8,0$ mm und $Y = 9,4$ mm in Tabelle 5.8 dargestellt.

Tabelle 5.8: Detektierte Lithium-Konzentrationswerte an der Stelle $X = 8,0$ mm und $Y = 9,4$ mm für die Lagen 10, 12, 14, 16 und 18.

Messposition: X = 8,0 mm Y = 9,4 mm	Detektierte Lage: 10	Detektierte Lage: 12	Detektierte Lage: 14	Detektierte Lage: 16	Detektierte Lage: 18
Lithium-Konzentration Δx_{Li}^{NMC}	1,31	1,26	1,25	1,01	0,95

5.4.2.5 LIBS-Analyse an laserstrukturierten Modell NMC-Dickschichtelektroden

Zur Realisierung eines 3D-Batteriekonzeptes, welches eine gleichzeitige Steigerung der Energie- und Leistungsdichte ermöglicht, wurden unter Verwendung lasergestützter Methoden freistehende Elektroden-Architekturen mit einer geometrischen Abmessung von $600\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ generiert (Abbildung 5.10). Im Vergleich zur Strukturbildung mittels mechanischer Komponenten, beispielsweise durch den Einsatz eines an die Elektrode angepassten Prägestempels, wurde das Kompositmaterial bis auf den Stromableiter entfernt. Für diese Art von Elektrodenarchitektur wurden aufgrund der Laserablation neben einer einheitlich vorliegenden intrinsischen Porosität zusätzliche Hohlraum-Bereiche (Elektrolyt-Reservoirs) geschaffen, welche den während der Zellzyklisierung verbrauchten Flüssigelektrolyten kontinuierlich ersetzen. Zudem entspricht der Porositätswert der freistehenden Strukturen dem von NMC-Dickschichtelektroden, welche nach dem Kalandrierprozess eine homogene Verdichtung aufweisen ($\varepsilon = 34\ \% \pm 3\ \%$). Um nun die Lithium-Konzentrationsverteilung in freistehenden Strukturen bewerten zu können und diese gemeinsam mit den elektrochemischen Daten im Hinblick auf eine mögliche Zelldegradation zu korrelieren, wurden die lasermodifizierten NMC-Kathoden zu Halbzellen (Swagelok®-Design) verbaut. Galvanostatische Messungen wurden durchgeführt, bei denen die Zellen C-Raten von 2C ausgesetzt wurden (Abbildung 5.38).

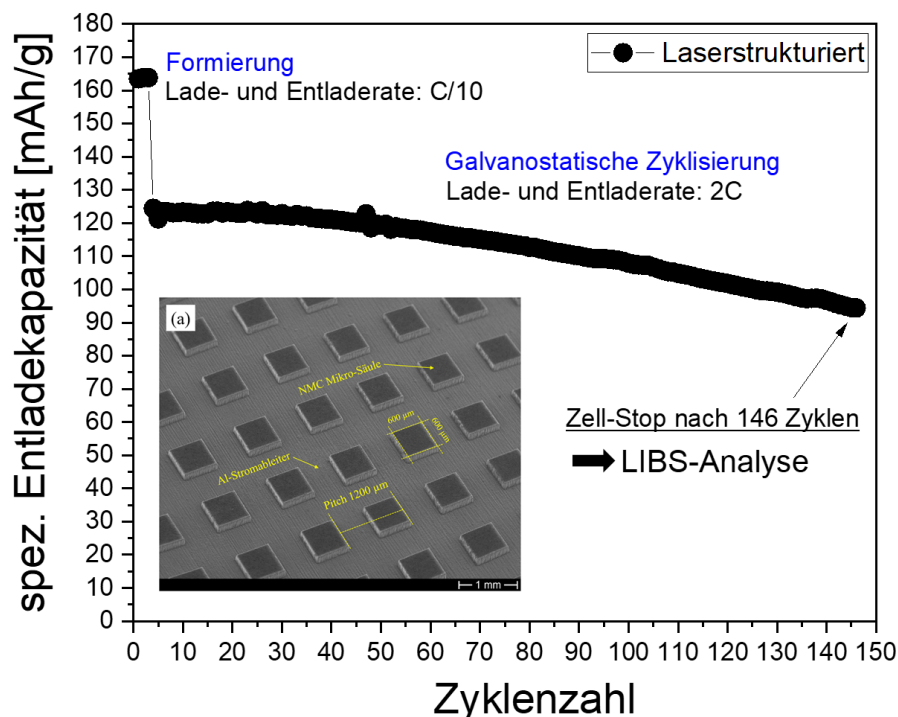


Abbildung 5.38: Elektrochemische Charakterisierung von Halbzellen mit kalandrierten und laserstrukturierten NMC-Dickschichtelektroden (Modell-Elektrode): Spezifische Entladekapazität als Funktion der Zykluszahl. Die Formierung wurde mit einer Lade- und Entladerate von C/10 durchgeführt. Ab dem 4. Zyklus wurde die Lade- und Entladerate zu 2C festgelegt. Nach insgesamt 146 Zyklen wurde der Zell-Betrieb eingestellt, die Zelle disassembliert und die Elektrode zur LIBS-Untersuchung im Lösemittel DMC ausgewaschen. Die Bild-Einlage repräsentiert eine REM-Aufnahme (Draufsicht) der laserstrukturierten NMC-Dickschicht im Kippwinkel von 30° (Abbildung 5.10a).

Während des Formierschrittes wurden drei Zyklen mit einer Lade- und Entladerate von C/10 durchgeführt. Die anschließende Erhöhung der C-Rate wurde vorgenommen, um die Lithium-Einlagerung und deren Verteilung in freistehenden Architekturen unter Hochstrombedingungen zu untersuchen. Nach insgesamt 146 Zyklen wurde die elektrochemische Charakterisierung eingestellt, sodass die Elektrode nach der Disassemblierung der Zelle mit LIBS *post mortem* untersucht werden konnten. Während der Durchführung der LIBS-Analyse wurden die mittels fs-Laserstrahlung generierten NMC-Mikrosäulen sehr homogen bis auf den Stromableiter abgetragen. In Abbildung 5.39 ist eine LIBS-Abtragscharakteristik dargestellt, bei welcher eine pro LIBS-Durchgang (Lage) verwendete Matrix von 6 x 6 Laserpulsen gesetzt wurden (Abbildung 5.39a). Beginnend in Abbildung 5.39b erfolgte die LIBS-Analyse mit einem Laserpuls pro Messposition, sodass die Oberflächenkartierung der freistehenden Mikrosäule 36 Datenpunkten entsprach. Abbildung 5.39c zeigt die Mikrosäule, nachdem die LIBS-Messung an der zweiten Lage durchgeführt wurde, bis schließlich nach 19 Laserpulsen pro Messposition (Abbildung 5.39t) ein vollständiger Abtrag des Kompositmaterials bis auf den Stromableiter zu beobachten war. Die in Abbildung 5.39 gezeigten REM-Aufnahmen der mit LIBS abgetragenen Mikrosäulen (Draufsicht) wurden im Kippwinkel von 30° aufgezeichnet.

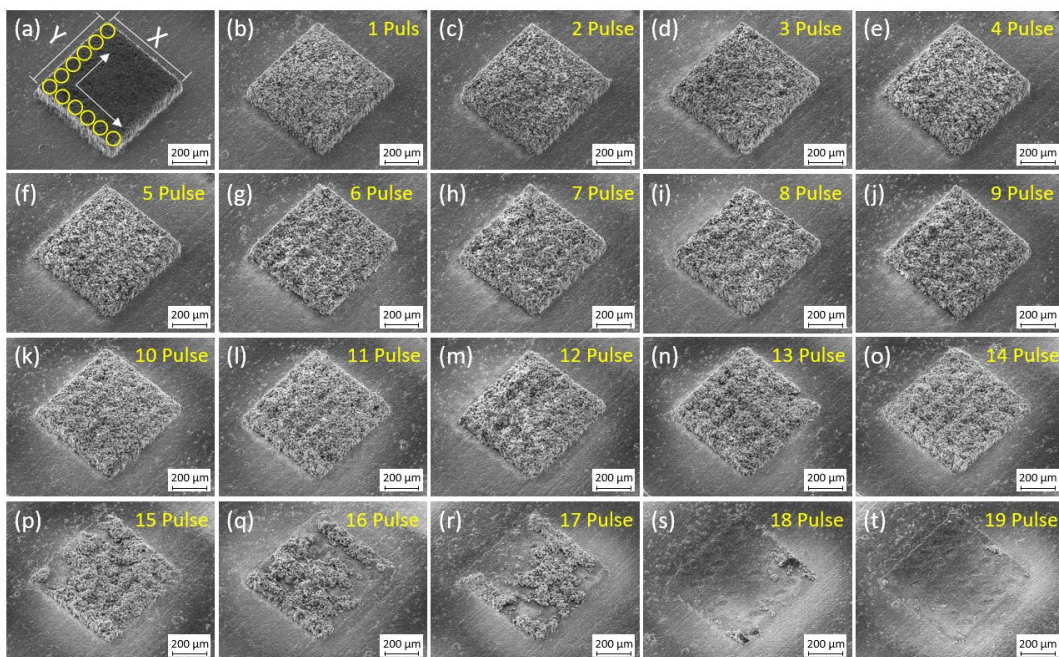


Abbildung 5.39: REM-Aufnahmen lasergenerierter NMC-Mikrosäulen: (a) - (t) LIBS-Abtragscharakteristik, beginnend mit (b) 1 Laserpuls pro Messposition bis (t) 19 Laserpulse pro Messposition (19 Lagen). Für jede Lage (Oberflächenkartierung) wurden jeweils 6 x 6 = 36 Laserpulse verwendet. Die REM-Aufnahmen der mit LIBS abgetragenen Mikrosäulen (Draufsicht) wurden im Kippwinkel von 30° aufgezeichnet.

Für laserstrukturierte NMC-Dickschichtelektroden (Modell-Elektrode) ist das Ergebnis der LIBS-Analysen in Abbildung 5.40 und 5.41 dargestellt. Beginnend mit der laserstrukturierten NMC-Kathode nach der Elektrodenherstellung, wurde die Lithium-Konzentrationsverteilung zunächst entlang der Elektrodenoberfläche detektiert (Abbildung 5.40a). Aus dem Ergebnis der 2D-Analyse geht hervor, dass die Lithium-Konzentrationsverteilung der unzyklisierten NMC-Dickschicht im Bereich $X = 0 \text{ mm}$ bis $5,0 \text{ mm}$ und $Y = 0 \text{ mm}$ bis $6,0 \text{ mm}$ für jede der

dargestellten Mikrosäulen homogen ausfällt. Zudem wird anhand der im Bereich von $X_0 = 2,7 \text{ mm}$ bis $X_1 = 3,55 \text{ mm}$ und $Y_0 = 3,9 \text{ mm}$ bis $Y_1 = 4,75 \text{ mm}$ ausgewählten freistehenden Architektur (gestrichelt umrahmt) deutlich, dass der an der Oberfläche gemittelte Lithium-Konzentrationswert mit dem der unstrukturierten und kalandrierten NMC-Kathode (Abbildung 5.24d) nahezu übereinstimmt. Für die in Abbildung 5.40c dargestellte Mikrosäule wurde eine Mittelung der Lithium-Konzentrationswerte entlang der Y-Richtung durchgeführt, beginnend bei $Y_0 = 200 \text{ }\mu\text{m}$ und für $\Delta Y = 500 \text{ }\mu\text{m}$. Für die zugehörigen X-Werte an den Stellen $X_0 = 200 \text{ }\mu\text{m}$, $X_1 = 300 \text{ }\mu\text{m}$, $X_2 = 400 \text{ }\mu\text{m}$, $X_3 = 500 \text{ }\mu\text{m}$ und $X_4 = 600 \text{ }\mu\text{m}$ wurde eine Lithium-Konzentration von $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_0) = 1,10 \pm 0,02$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_1) = 1,07 \pm 0,02$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_2) = 1,07 \pm 0,02$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_3) = 1,06 \pm 0,02$ und $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_4) = 1,08 \pm 0,02$ ermittelt (Abbildung 5.40c). Anhand des in Abbildung 5.40e dargestellten Tiefenprofils wurde die Homogenität der Lithium-Konzentrationsverteilung in der freistehenden Mikrosäule bestätigt. Innerhalb der ersten 12 Lagen konnten für $X_0 = 400 \text{ }\mu\text{m}$, $X_1 = 500 \text{ }\mu\text{m}$, $X_2 = 600 \text{ }\mu\text{m}$ und $X_3 = 700 \text{ }\mu\text{m}$ in Y-Richtung gemittelte Lithium-Konzentrationswerte von $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_0) = 1,10 \pm 0,01$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_1) = 1,08 \pm 0,01$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_2) = 1,08 \pm 0,01$ und $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_3) = 1,08 \pm 0,06$ aufgezeichnet werden. Anders hingegen verhält sich die Lithium-Konzentrationsverteilung in einer laserstrukturierten NMC-Dickschicht nach elektrochemischer Zyklisierung (Abbildung 5.40b,d,f). Bereits nach dem Formierschritt, welcher für drei Zyklen und mit einer Lade- und Entladerate von C/10 eingeleitet wurde, sind erste Inhomogenitäten hinsichtlich der Lithium-Konzentrationsverteilung zu beobachten. Um einen direkten Vergleich mit Mikrosäulen laserstrukturierter NMC-Kathoden nach dem Herstellungsprozess zu ermöglichen, wurde die in Abbildung 5.40b dargestellte Mikrosäule (gestrichelt umrahmt) im Bereich von $X_0 = 0,25 \text{ mm}$ bis $X_1 = 1,1 \text{ mm}$ und $Y_0 = 2,55 \text{ mm}$ bis $Y_1 = 3,4 \text{ mm}$ gesondert zur weiteren Analyse herangezogen (Abbildung 5.40d,f). Ferner erfolgte die Mittelung der Mikrosäulen-Oberfläche analog zum Auswertevorgang laserstrukturierter Elektroden nach dem Herstellungsprozess (Abbildung 5.40c). Die Lithium-Konzentration wurde an der Stelle $X_0 = 200 \text{ }\mu\text{m}$, $X_1 = 300 \text{ }\mu\text{m}$, $X_2 = 400 \text{ }\mu\text{m}$, $X_3 = 500 \text{ }\mu\text{m}$ und $X_4 = 600 \text{ }\mu\text{m}$ mit einem Wert von $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_0) = 1,08 \pm 0,05$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_1) = 1,06 \pm 0,03$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_2) = 1,04 \pm 0,06$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_3) = 1,02 \pm 0,04$ und $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_4) = 1,03 \pm 0,03$ bestimmt. Das Ergebnis der LIBS-Analyse weist zum einen darauf hin, dass die Mikrosäule nach dem Prozess der elektrochemischen Formierung geringere Lithium-Konzentrationswerte als die unzyklisierten Proben aufweist. Zum anderen wurde gezeigt, dass sich ein Lithium-Konzentrationsgradient einstellt, bei welchem der Lithium-Gehalt beginnend im Randbereich der Mikrosäule in Richtung des Zentrums abnahm. Bestätigt werden konnte dies durch den Vergleich der jeweils detektierten Lithium-Konzentrationswerte auf der Mikrosäulen-Oberfläche. Während im Randbereich der Mikrosäule ein maximaler Lithium-Konzentrationswert von $\Delta x_{Li}^{NMC} = 1,15$ (X_2 und Y_1) detektiert wurde, wurde im Zentrum der Struktur ein Konzentrationsminimum mit einem Wert von $\Delta x_{Li}^{NMC} = 0,99$ (X_2 , $Y = 400 \text{ }\mu\text{m}$) ermittelt. Aus dem in Abbildung 5.40f dargestellten Tiefenprofil wird zudem ersichtlich, dass die Lithium-Konzentration in den einzelnen Lagen variiert.

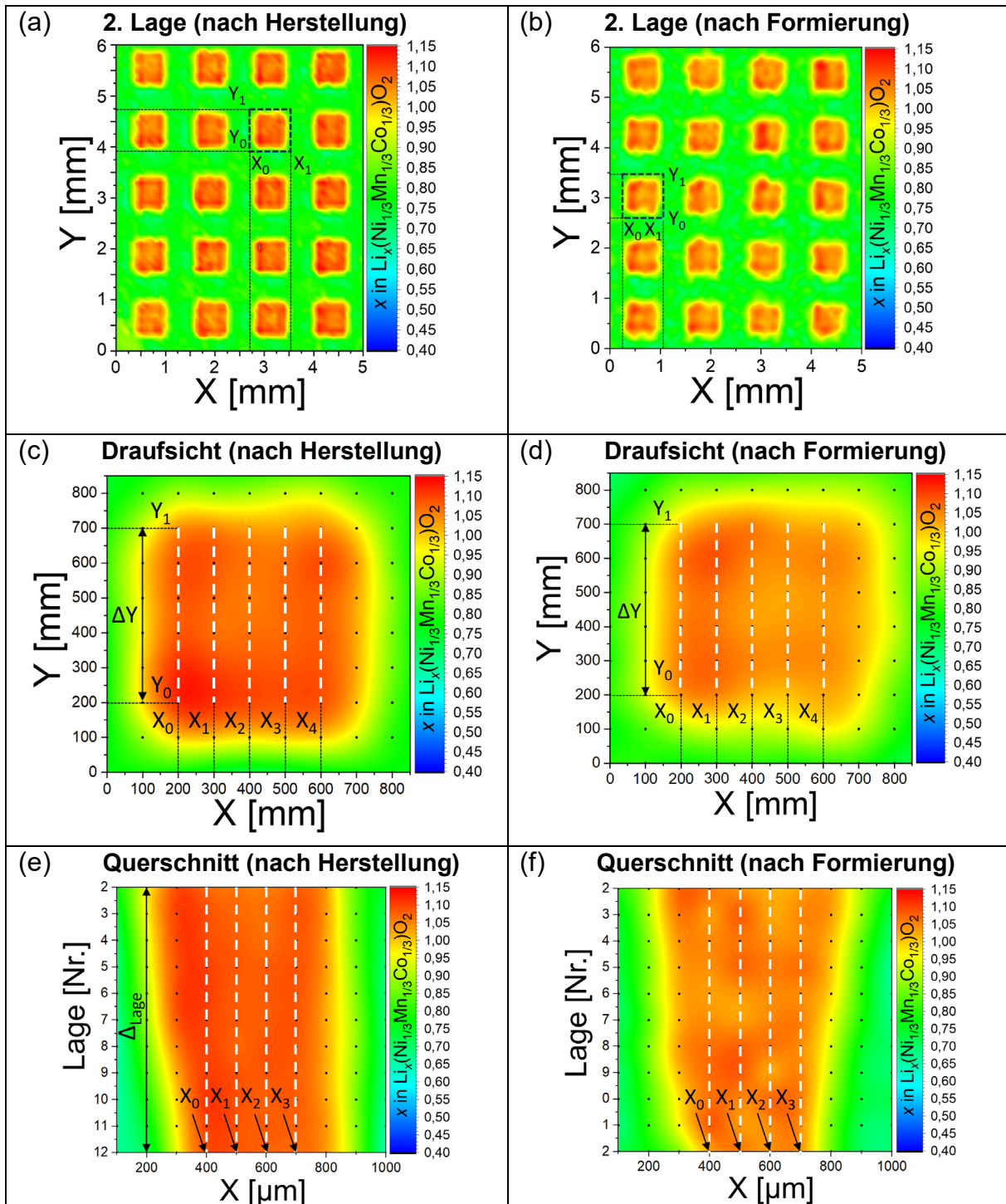


Abbildung 5.40: Lithium-Konzentrationsverteilung in laserstrukturierten und (a,c,e) unzyklisierten bzw. (b,d,f) formierten NMC-Dickschichtelektroden: (a,b) Oberflächenanalyse (2D Plot) im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 5,0 \text{ mm} \times 6,0 \text{ mm}$. Das Oberflächenprofil repräsentiert die zweite Lage der LIBS-Kartierung. Die in (a) und (b) schwarz umrahmten Mikrosäulen wurden zur weiteren Bewertung herangezogen und sind gesondert in (c-f) dargestellt. (c,d) Draufsicht der in (a) und (b) ausgewählten Mikrosäulen im Messbereich von $\Delta X = \Delta Y = 850 \text{ }\mu\text{m}$. Die zur Bewertung der Lithium-Konzentration benötigte Mittelung wurde in Y-Richtung ($\Delta Y = 500 \text{ }\mu\text{m}$) und in Abhängigkeit der X-Werte ($X_0 = 200 \text{ }\mu\text{m}$, $X_1 = 300 \text{ }\mu\text{m}$, $X_2 = 400 \text{ }\mu\text{m}$, $X_3 = 500 \text{ }\mu\text{m}$ und $X_4 = 600 \text{ }\mu\text{m}$) durchgeführt. (e,f) Lithium-Konzentrationsverteilung der Lagen 2 - 12: Die dargestellten Datenpunkte beinhalten die in Y-Richtung gemittelten x_{Li}^{NMC} - Werte und sind als Funktion der X-Richtung ($X_0 = 400 \text{ }\mu\text{m}$, $X_1 = 500 \text{ }\mu\text{m}$, $X_2 = 600 \text{ }\mu\text{m}$, $X_3 = 700 \text{ }\mu\text{m}$) dargestellt.

Für die in Y-Richtung durchgeführte Mittelung betragen die an den Stellen $X_0 = 400 \mu\text{m}$, $X_1 = 500 \mu\text{m}$, $X_2 = 600 \mu\text{m}$ und $X_3 = 700 \mu\text{m}$ vorliegende Lithium-Konzentrationswert $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_0) = 0,96 \pm 0,07$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_1) = 1,04 \pm 0,03$, $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_2) = 1,05 \pm 0,03$ und $\Delta x_{Li}^{NMC}(X_3) = 1,05 \pm 0,02$. Das Ergebnis des Tiefenprofils weist erneut darauf hin, dass die in Y-Richtung gemittelten Lithium-Konzentrationswerte im direkten Vergleich zur laserstrukturierten und unzyklisierten NMC-Elektrode (Abbildung 5.40e) geringer ausfallen. Jedoch ist hervorzuheben, dass die in den Lagen zwei bis 12 detektierten Lithium-Konzentrationswerte – insbesondere für $X_0 = 400 \mu\text{m}$ – mit Lithium-Konzentrationswerten im Bereich von $\Delta x_{Li}^{NMC} = 0,80$ und $\Delta x_{Li}^{NMC} = 1,04$ deutlich streuen.

Das Ergebnis der LIBS-Analyse an lasermodifizierten und mit C-Raten von 2C zyklisierten NMC-Dickschichtelektrode ist in Abbildung 5.41 dargestellt. Nach insgesamt 146 Zyklen wurde der Halbzellen-Betrieb nach vollständiger Entladung eingestellt, die Zelle disassembliert und die NMC-Dickschicht mit LIBS analysiert. Der Vergleich mit der in Abbildung 5.40a,c,e dargestellten laserstrukturierten und unzyklisierten NMC-Dickschichtkathode zeigt, dass die Mikrostrukturen, welche hohen C-Raten ausgesetzt wurden, ein verändertes Lithium-Konzentrationsprofil aufweisen. Anhand des in Abbildung 5.41a gezeigten 2D-Oberflächenprofils ist für alle im Bereich von $X = 0 \text{ mm}$ bis $5,0 \text{ mm}$ und $Y = 0 \text{ mm}$ bis $6,0 \text{ mm}$ dargestellten Mikrosäulen ein Anstieg der Lithium-Konzentration entlang der Außenkontur zu beobachten. Des Weiteren weisen die Mikrosäulen im Zentrum einen verarmten Lithium-Konzentrationsbereich auf. Zur besseren Veranschaulichung wurde die in Abbildung 5.41a markierte NMC-Mikrosäule im Bereich von $X_0 = 1,5 \text{ mm}$ bis $X_1 = 2,35 \text{ mm}$ und $Y_0 = 3,8 \text{ mm}$ bis $Y_1 = 4,65 \text{ mm}$ herangezogen, um den Einfluss der freistehenden Architekturen unter Anwendung von hohen C-Raten hinsichtlich der Lithium-Konzentrationsverteilung zu bewerten. Für das in Abbildung 5.41b gezeigte 2D-Oberflächenprofil wurde im Randbereich der Mikrosäule ($X = 400 \mu\text{m}$, $Y = 700 \mu\text{m}$) eine maximale Lithium-Konzentration mit einem Wert von $x_{Li}^{NMC} = 1,08$ detektiert. Im Zentrum ($X = Y = 500 \mu\text{m}$) hingegen wurde eine Lithium-Konzentration ermittelt, welche mit einem Wert von $x_{Li}^{NMC} = 0,93$ ein Minimum aufwies. Anhand der LIBS-Daten ist davon auszugehen, dass die freistehenden Strukturen während des Hochstrombetriebes aufgrund der mittels Laser generierten Porosität zusätzliche Transportwege im flüssigen Elektrolyten bereitstellen, welche eine reduzierte Zellpolarisation hervorrufen. Ferner ist anzunehmen, dass die Lithium-Interkalation während des Entladeprozesses bei hohen C-Raten ($\geq 2C$) hauptsächlich über die Seitenflanken der jeweiligen Mikrosäule erfolgt. Insbesondere für Schichtdicken größer $100 \mu\text{m}$ bietet der Ansatz der Laserstrukturierung den Vorteil, Lithium-Ionen in tieferen Bereichen des Kompositmaterials ein- bzw. auszulagern zu können, insbesondere bei hohen C-Raten. Die weitere Untersuchung (Abbildung 5.41b) zeigt die Lithium-Konzentrationsverteilung entlang der Diagonalen einer Mikrosäule. Gekennzeichnet mit den Punkten P_0 ($X_0 = Y_0 = 200 \mu\text{m}$) bis P_5 ($X_0 = Y_0 = 700 \mu\text{m}$) wurden die Lithium-Konzentrationswerte gesondert und als Funktion der X-Koordinate aufgetragen (Abbildung 5.41c). Deutlich zu erkennen ist ein Lithium-Konzentrationsgradient, welcher beginnend im Punkt P_0 ($X_0 = Y_0 = 200 \mu\text{m}$) mit einem Wert von $x_{Li}^{NMC} = 1,05$ startet und über P_1 ($x_{Li}^{NMC} = 1,02$), P_2 ($x_{Li}^{NMC} = 0,95$) nach P_3 ($x_{Li}^{NMC} = 0,93$) abklingt. Die Lithium-Konzentration steigt dann wieder in Richtung Punkt P_4 ($x_{Li}^{NMC} = 1,0$) und P_5 ($x_{Li}^{NMC} = 1,07$) an.

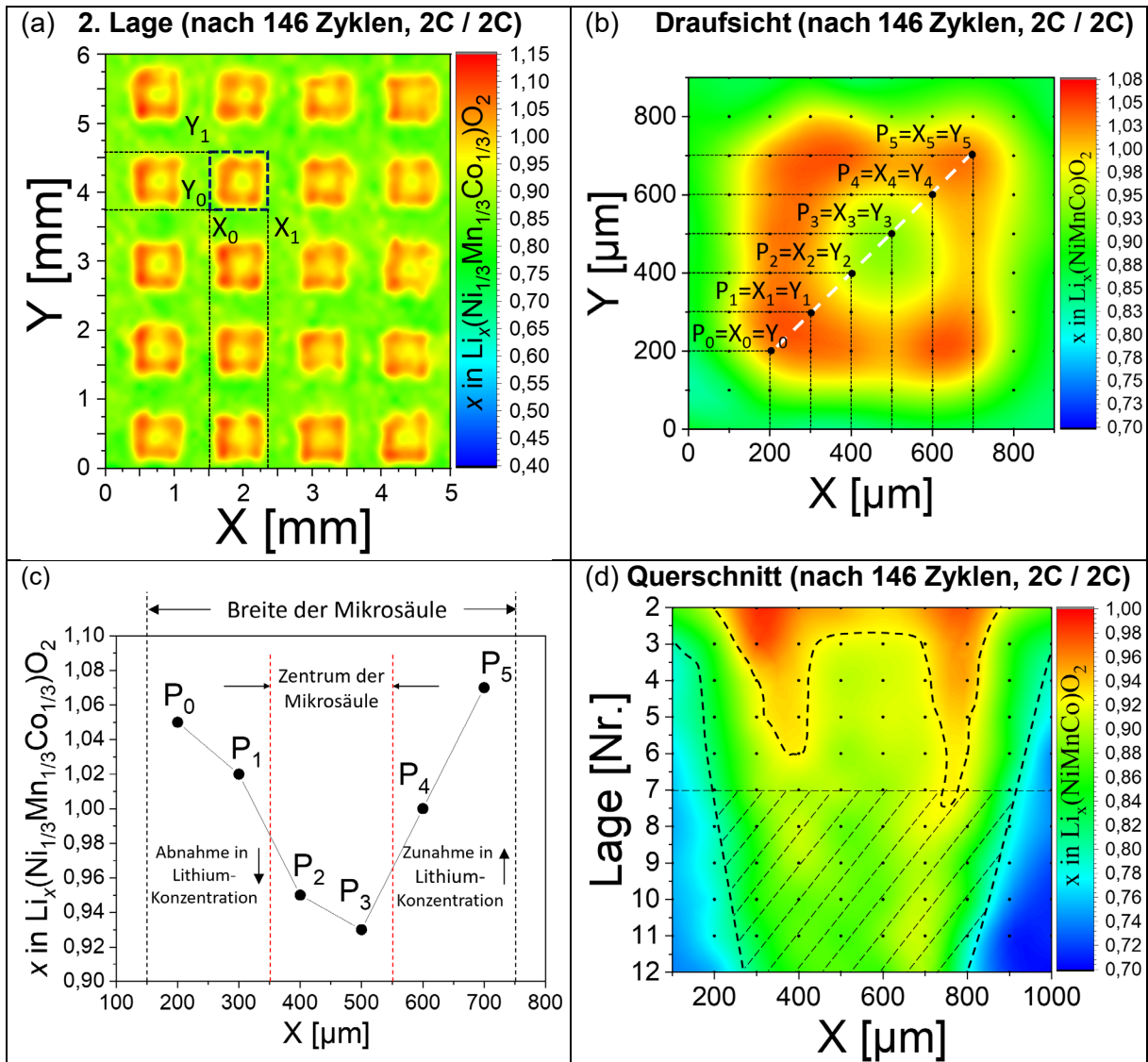


Abbildung 5.41: Lithium-Konzentrationsverteilung in zyklisierten NMC-Dickschichtelektroden: (a) 2D-Oberflächenanalyse im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 5,0 \text{ mm} \times 6,0 \text{ mm}$. Das Oberflächenprofil repräsentiert die zweite Lage der LIBS-Kartierung. Die schwarz umrahmte Mikrosäule wurde zur weiteren Bewertung herangezogen und ist gesondert in (b und d) dargestellt. (b) Draufsicht der in (a) ausgewählten Mikrosäule im Messbereich von $\Delta X = \Delta Y = 850 \mu\text{m}$. Die dargestellten Messpunkte P_0 bis P_5 wurden zur Erstellung des in (c) dargestellten Lithium-Konzentrationsprofils verwendet. (d) Lithium-Konzentrationsverteilung der Lagen 2 bis 12: Die dargestellten Datenpunkte beinhalten die in Y-Richtung gemittelten x_{Li}^{NMC} - Werte und sind als Funktion der X-Richtung ($\Delta X = 1000 \mu\text{m}$) dargestellt.

Aus dem in Abbildung 5.41c dargestellten Lithium-Konzentrationsprofil können zudem Design-Kriterien für Elektroden im Hinblick auf den Einsatz bei hohen C-Raten abgeleitet werden. Das Ergebnis weist darauf hin, dass die Größe und Form der Mikrosäulen auf einen Wert von $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ reduziert werden müsste, um die gesamte Aktivmasse der freistehenden NMC-Struktur für die die Leistungsfähigkeit der Zellen zu nutzen. In Richtung des Stromableiters ist die Lithium-Konzentration innerhalb der NMC-Mikrosäule während der Anwendung höherer C-Raten inhomogen ausgeprägt. Zum einen deutet das Ergebnis des Tiefenprofils in Abbildung 5.41d darauf hin, dass die Lithium-Konzentration im Zentrum der

freistehenden Mikrosäule von $x_{Li}^{NMC} = 0,94$ (Säulenoberfläche, $X = 600 \mu\text{m}$) bis zu einem Lithium-Konzentrationswert von $x_{Li}^{NMC} = 0,91$ (Lage 6, $X = 600 \mu\text{m}$) und $x_{Li}^{NMC} = 0,86$ (Lage 12, $X = 600 \mu\text{m}$) weiter abnimmt. Zum anderen wird deutlich, dass der Randbereich der NMC-Mikrosäule ausschließlich für die ersten sieben Lagen an einer erhöhten Lithium-Einlagerung beteiligt ist. Abhängig von der C-Rate ist während des Zellbetriebes nur ein Teil der Mikrostruktur verstärkt lithiiert. Der schraffierte Bereich des Tiefenprofils (Abbildung 5.41d) zeigt, dass die Lithiierung im stromableiternahen Bereich der Mikrosäule keine Erhöhung aufweist. Für höhere C-Raten wäre eine Verlagerung neuer Lithium-Transportpfade auch in die unteren Bereiche der Mikrosäule möglich. Der lithiumverarmte Bereich (grün dargestellt) entspricht in den Lagen zwei bis sieben einem prozentualen Anteil von ca. 40 %. Für die Lagen zwei, vier und sechs wurden zudem im Lithiumreichen Gebiet Konzentrationswerte von $x_{Li}^{NMC} = 0,96$, $x_{Li}^{NMC} = 0,93$ und $x_{Li}^{NMC} = 0,93$ (für $X = 400 \mu\text{m}$) und $x_{Li}^{NMC} = 0,98$, $x_{Li}^{NMC} = 0,95$ und $x_{Li}^{NMC} = 0,93$ (für $X = 800 \mu\text{m}$) ermittelt.

5.5 Betrachtung von Messunsicherheiten

In diesem Kapitel werden mögliche Messunsicherheiten diskutiert und im Hinblick auf ihre Auswirkung bewertet. Zum einen wurde die Fortpflanzung von Messunsicherheiten nach Gauß durchgeführt. Hierfür wurden Ergebnisse der ICP-OES Messung herangezogen sowie die zur Berechnung der Porosität eingesetzten Einflussfaktoren. Zum anderen werden Messunsicherheiten, welche während der Durchführung der Zellaussammlung und elektrochemischen Charakterisierung (galvanostatische Messungen) auftreten können, dargestellt. Das Kapitel schließt mit der Messunsicherheitsbetrachtung zur LIBS-Analyse.

ICP-OES: Unsicherheiten bei der Pulveranalyse

Zur Untersuchung der NMC-Aktivmaterialien standen insgesamt vier Pulverchargen zur Verfügung. Die Masseprozentanteile der Elemente Li, Ni, Mn und Co wurden mit ICP-OES ermittelt. Die Ergebnisse, welche den Mittelwert (MW) und die Standardabweichung (SD) der Masseprozentanteile der jeweiligen Elemente beinhalten, sind in Tabelle 5.9 dargestellt. Die Bestimmung des Mittelwertes wurde mit drei Messungen durchgeführt. Die Bestimmungsgrenze der zu messenden Elemente Li, Ni, Mn und Co lag bei 0,04 %, 0,2 %, 0,08 % und 0,1 %.

Tabelle 5.9: Ergebnisse der ICP-OES Analyse zur Bestimmung der Masseprozentanteile im verwendeten NMC-Pulvermaterial (Pulver I bis IV). MW: Mittelwert; SD: Standardabweichung.

Element	Einheit	Pulver I		Pulver II		Pulver III		Pulver IV	
		MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
Li	Gew. %	7,45	0,01	7,42	0,02	7,49	0,01	7,41	0,01
Ni	Gew. %	20,7	0,03	20,7	0,06	20,8	0,05	20,6	0,02
Mn	Gew. %	18,9	0,02	18,8	0,03	18,9	0,01	18,8	0,01
Co	Gew. %	19,2	0,01	19,1	0,05	19,2	0,04	19,1	0,02

Anhand der gewonnenen Daten in Tabelle 5.9 konnte die Berechnung der Lithium-Konzentration x_{Li}^{NMC} für jedes der eingesetzten NMC-Pulver (I bis IV) anhand von Gleichung 5-3 erfolgen.

$$x_{Li}^{NMC} = \frac{\left(\frac{C_{Li}}{M(Li)}\right)}{\left(\frac{C_{Ni}}{M(Ni)}\right) + \left(\frac{C_{Mn}}{M(Mn)}\right) + \left(\frac{C_{Co}}{M(Co)}\right)} \quad (5-3)$$

C_{Li} , C_{Ni} , C_{Mn} und C_{Co} sowie $M(Li)$, $M(Ni)$, $M(Mn)$ und $M(Co)$ repräsentieren dabei den Masseprozentanteil im Kompositmaterial sowie die zur Berechnung der Messunsicherheit notwendigen molaren Massen der Elemente. Die Bestimmung der Fortpflanzung von Messunsicherheiten erfolgte nach Gauß [218]. Zur Berechnung wurden die in Tabelle 5.9 gemessenen Werte (Mittelwert und Standardabweichung) eingesetzt. Weiterhin wurden die molaren Massen der Elemente herangezogen. Für die Elemente Li, Ni, Mn und Co wurden drei Nachkommastellen berücksichtigt: $M(Li) = 6,941$ g/mol, $M(Ni) = 58,693$ g/mol, $M(Mn) = 54,938$ g/mol und $M(Co) = 58,933$ g/mol. Anhand der in Gleichung 5-3 dargestellten Beziehung gilt für die partielle Ableitung der Funktion folgender Ausdruck:

$$\Delta_{Gau\beta} x_{Li}^{NMC} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial C_{Li}} \cdot \Delta Li\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial C_{Ni}} \cdot \Delta Ni\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial C_{Mn}} \cdot \Delta Mn\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial C_{Co}} \cdot \Delta Co\right)^2} \quad (5-4)$$

ΔLi , ΔNi , ΔMn und ΔCo repräsentieren dabei die Standardabweichungen der gemessenen Masseprozentverteilungen im Kompositmaterial der Pulver I bis IV.

Die zur Berechnung der Messunsicherheit $\Delta_{Gau\beta} x_{Li}^{NMC}$ verwendete Beziehung ist nach partieller Ableitung nachfolgend und in Gleichung 5-5 gezeigt:

$$\begin{aligned} \Delta_{Gau\beta} x_{Li}^{NMC} = & \left(\left(\frac{1}{M(Li) \cdot \left(\left(\frac{C_{Ni}}{M(Ni)} \right) + \left(\frac{C_{Mn}}{M(Mn)} \right) + \left(\frac{C_{Co}}{M(Co)} \right) \right)} \right)^2 \cdot \Delta Li^2 \right. \\ & + \left(\frac{C_{Li}}{M(Li) \cdot M(Ni) \cdot \left(\left(\frac{C_{Ni}}{M(Ni)} \right) + \left(\frac{C_{Mn}}{M(Mn)} \right) + \left(\frac{C_{Co}}{M(Co)} \right) \right)^2} \right)^2 \cdot \Delta Ni^2 \\ & + \left(\frac{C_{Li}}{M(Li) \cdot M(Mn) \cdot \left(\left(\frac{C_{Ni}}{M(Ni)} \right) + \left(\frac{C_{Mn}}{M(Mn)} \right) + \left(\frac{C_{Co}}{M(Co)} \right) \right)^2} \right)^2 \cdot \Delta Mn^2 \\ & \left. + \left(\frac{C_{Li}}{M(Li) \cdot M(Co) \cdot \left(\left(\frac{C_{Ni}}{M(Ni)} \right) + \left(\frac{C_{Mn}}{M(Mn)} \right) + \left(\frac{C_{Co}}{M(Co)} \right) \right)^2} \right)^2 \cdot \Delta Co^2 \right)^{0,5} \end{aligned} \quad (5-5)$$

Daraus resultierend wurden folgende Lithium-Konzentrationen ermittelt:

- ✓ Pulver (I): $x_{Li}^{NMC} = 1,050 \pm 0,001$
- ✓ Pulver (II): $x_{Li}^{NMC} = 1,049 \pm 0,003$
- ✓ Pulver (III): $x_{Li}^{NMC} = 1,054 \pm 0,001$
- ✓ Pulver (IV): $x_{Li}^{NMC} = 1,049 \pm 0,001$

Für die Kalibrierproben, welche eine elektrochemische Titration durchlaufen haben, wurde die Messunsicherheit ebenfalls nach der in Gleichung 5-3 bis 5-5 dargestellten Beziehung ermittelt. Die Konzentrationswerte inklusive der nach Gauß berechneten Messunsicherheiten sind in Tabelle 5.4 dargestellt.

Fortpflanzung von Messunsicherheiten nach Gauß

Mit der in Gleichung 5-1 dargestellten Beziehung wurden nach Zheng et al. [228] die Porositätsbestimmungen von unkalandrierten und kalandrierten Schichten durchgeführt. Zur Bestimmung der Messunsicherheit wurde die Annahme getroffen, dass die Dichte-Werte der Materialien NMC, PVDF und Timcal Super C65 konstant sind. Die Konstanten werden im Folgenden als K_A , K_B und K_L (**K**onstante für **A**ktivmaterial, **B**inder und **L**eitruß) bezeichnet. Zu den mit Unsicherheit verbundenen Größen zählen die Beladung der Elektrode (W), die Gewichtsproportionen von Aktivmaterial, Binder und Leitruß (C_1, C_2, C_3) sowie die Schichtdicke (L) der Elektroden. Zudem werden mit der in Gl. 5-6 dargestellten Beziehung die Ungenauigkeiten, welche während der Wägung der Kompositschicht auftraten, mitberücksichtigt, sowie die mittels Laser ausgeschnittene Elektrodenfläche einbezogen.

$$W \left[\frac{g}{cm^2} \right] = \frac{m_{cm^2}^{Elektrode}}{A} = \frac{m_{cm^2}^{Elektrode}}{a \cdot b \text{ (mit } a = b)} = \frac{m_{cm^2}^{Elektrode}}{a^2 (= 1cm^2)} \quad (5-6)$$

Seitens der Gewichtsproportionen C_1, C_2, C_3 wird der Unsicherheit auf die Messungenauigkeit während der Wägung reduziert. Hierbei beträgt die mittlere Unsicherheit nach der Durchführung einer 10-fach Wägung für NMC $\Delta m_{NMC} = 0,05$ g und für PVDF $\Delta m_{PVDF} = \Delta m_{LR} = 0,01$ g. Im Rahmen des Laser-Zuschnittes wurde die Annahme getroffen, die Messunsicherheit Δa auf den halben Fokusbereich zu beschränken. Dieser geht mit $\Delta a = 15 \mu m$ in die Berechnung ein. Die Gewichtsanteile der Materialien NMC, PVDF und Timcal Super C65 lassen sich wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{m_{NMC}}{m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR}} = \frac{m_{NMC}}{m_{ges}}, \\ C_2 &= \frac{m_{PVDF}}{m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR}} = \frac{m_{PVDF}}{m_{ges}}, \\ C_3 &= \frac{m_{LR}}{m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR}} = \frac{m_{LR}}{m_{ges}} \end{aligned} \quad (5-7)$$

Unter Einbeziehung aller Kompositanteile C_1, C_2, C_3 , der Schichtdicke L sowie des Gewichtes der Elektrode pro Flächeneinheit W entsteht für die Porosität folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned}
 \text{Porosität } \varepsilon &= 1 \\
 &= \frac{m_{\text{cm}^2}^{\text{Elektrode}} \cdot \left(\left(\frac{m_{\text{NMC}}}{K_A \cdot (m_{\text{NMC}} + m_{\text{PVDF}} + m_{\text{LR}})} \right) + \left(\frac{m_{\text{PVDF}}}{K_B \cdot (m_{\text{NMC}} + m_{\text{PVDF}} + m_{\text{LR}})} \right) + \left(\frac{m_{\text{LR}}}{K_L \cdot (m_{\text{NMC}} + m_{\text{PVDF}} + m_{\text{LR}})} \right) \right)}{a^2 \cdot L} \\
 &= 1 - \frac{m_{\text{cm}^2}^{\text{Elektrode}} \cdot \left(\left(\frac{m_{\text{NMC}}}{K_A} \right) + \left(\frac{m_{\text{PVDF}}}{K_B} \right) + \left(\frac{m_{\text{LR}}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L \cdot (m_{\text{NMC}} + m_{\text{PVDF}} + m_{\text{LR}})} \quad (5-8)
 \end{aligned}$$

Zur Ermittlung der Messunsicherheit wird die Fortpflanzung nach Gauß herangezogen. Die maximale Unsicherheit $\Delta\varepsilon$ der Porosität ε wird wie folgt ermittelt:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= f(m_{\text{cm}^2}^{\text{Elektrode}}, m_{\text{NMC}}, m_{\text{PVDF}}, m_{\text{LR}}, a, L) \quad (5-9) \\
 \Delta\varepsilon &= \left(\left(\frac{\partial f}{\partial m_{\text{cm}^2}^{\text{Elektrode}}} \cdot \Delta m_{\text{cm}^2}^{\text{Elektrode}} \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial m_{\text{NMC}}} \cdot \Delta m_{\text{NMC}} \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial m_{\text{PVDF}}} \cdot \Delta m_{\text{PVDF}} \right)^2 \right. \\
 &\quad \left. + \left(\frac{\partial f}{\partial m_{\text{LR}}} \cdot \Delta m_{\text{LR}} \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial a} \cdot \Delta a \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial L} \cdot \Delta L \right)^2 \right)^{0,5}
 \end{aligned}$$

Die partielle Ableitung der Funktion f wird für alle mit Unsicherheit behafteten Größen gesondert aufgeführt und ist den Gleichungen 5-10 bis 5-15 zu entnehmen.

Ableitung der Funktion f nach $m_{\text{cm}^2}^{\text{Elektrode}}$: (5-10)

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial f}{\partial m_{\text{cm}^2}^{\text{Elektrode}}} &= \frac{\partial}{\partial m_{\text{cm}^2}^{\text{Elektrode}}} \left[\frac{m_{\text{cm}^2}^{\text{Elektrode}} \cdot \left(\left(\frac{m_{\text{NMC}}}{K_A} \right) + \left(\frac{m_{\text{PVDF}}}{K_B} \right) + \left(\frac{m_{\text{LR}}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L \cdot (m_{\text{NMC}} + m_{\text{PVDF}} + m_{\text{LR}})} \right] \\
 &= - \frac{\left(\frac{m_{\text{NMC}}}{K_A} \right) + \left(\frac{m_{\text{PVDF}}}{K_B} \right) + \left(\frac{m_{\text{LR}}}{K_L} \right)}{a^2 \cdot L \cdot (m_{\text{NMC}} + m_{\text{PVDF}} + m_{\text{LR}})}
 \end{aligned}$$

Ableitung der Funktion f nach m_{NMC} : (5-11)

$$\frac{\partial f}{\partial m_{\text{NMC}}} = \frac{\partial}{\partial m_{\text{NMC}}} \left[\frac{m_{\text{NMC}} \cdot \left(\left(\frac{m_{\text{NMC}}}{K_A} \right) + \left(\frac{m_{\text{PVDF}}}{K_B} \right) + \left(\frac{m_{\text{LR}}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L \cdot (m_{\text{NMC}} + m_{\text{PVDF}} + m_{\text{LR}})} \right]$$

$$m_{cm^2}^{Elektrode} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR}}{K_A} \right) - \left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) - \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) - \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)$$

$$= - \frac{\phantom{m_{cm^2}^{Elektrode} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR}}{K_A} \right) - \left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) - \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) - \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}}{a^2 \cdot L \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})^2}$$

Ableitung der Funktion f nach m_{PVDF} : (5-12)

$$\frac{\partial f}{\partial m_{PVDF}} = \frac{\partial}{\partial m_{PVDF}} \left[\frac{m_{NMC} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) + \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) + \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})} \right]$$

$$= - \frac{m_{cm^2}^{Elektrode} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR}}{K_B} \right) - \left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) - \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) - \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})^2}$$

Ableitung der Funktion f nach m_{LR} : (5-13)

$$\frac{\partial f}{\partial m_{LR}} = \frac{\partial}{\partial m_{LR}} \left[\frac{m_{NMC} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) + \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) + \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})} \right]$$

$$= - \frac{m_{cm^2}^{Elektrode} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR}}{K_L} \right) - \left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) - \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) - \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})^2}$$

Funktion abgeleitet nach a : (5-14)

$$\frac{\partial f}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial a} \left[\frac{m_{NMC} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) + \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) + \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})} \right]$$

$$= \frac{2 \cdot m_{cm^2}^{Elektrode} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) + \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) + \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}{a^3 \cdot L \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})}$$

Funktion abgeleitet nach L :

(5-15)

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial a} &= \frac{\partial}{\partial L} \left[\frac{m_{NMC} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) + \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) + \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})} \right] \\ &= \frac{m_{cm^2}^{Elektrode} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) + \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) + \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L^2 \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})}\end{aligned}$$

Die maximale Unsicherheit $\Delta\varepsilon$ der Porosität ε kann für unkalandrierte und kalandrierte NMC-Dickschichten nach der in Gleichung 5-16 dargestellten Beziehung ermittelt werden:

(5-16)

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_{unkal/kal} &= \left(\left(-\frac{\left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) + \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) + \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right)}{a^2 \cdot L_{unkal/kal} \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})} \right)^2 \cdot (\Delta m_{cm^2}^{Elektrode})^2 \right. \\ &\quad + \left(\frac{m_{cm^2}^{Elektrode} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR}}{K_A} \right) - \left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) - \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) - \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L_{unkal/kal} \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})^2} \right)^2 \\ &\quad \cdot (\Delta m_{NMC})^2 \\ &\quad + \left(\frac{m_{cm^2}^{Elektrode} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR}}{K_B} \right) - \left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) - \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) - \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L_{unkal/kal} \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})^2} \right)^2 \\ &\quad \cdot (\Delta m_{PVDF})^2 \\ &\quad + \left(\frac{m_{cm^2}^{Elektrode} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR}}{K_L} \right) - \left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) - \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) - \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L_{unkal/kal} \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})^2} \right)^2 \\ &\quad \cdot (\Delta m_{LR})^2 + \left(\frac{2 \cdot m_{cm^2}^{Elektrode} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) + \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) + \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}{a^3 \cdot L_{unkal/kal} \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})} \right)^2 \cdot (\Delta a)^2 \\ &\quad + \left. \left(\frac{m_{cm^2}^{Elektrode} \cdot \left(\left(\frac{m_{NMC}}{K_A} \right) + \left(\frac{m_{PVDF}}{K_B} \right) + \left(\frac{m_{LR}}{K_L} \right) \right)}{a^2 \cdot L_{kal}^2 \cdot (m_{NMC} + m_{PVDF} + m_{LR})} \right)^2 \cdot (\Delta L_{unkal/kal})^2 \right)^{0,5}\end{aligned}$$

Für kalandrierte NMC-Dickschichten wurde eine Messungenauigkeit von $\Delta\varepsilon_{kal} [\%] = 2,61$ ermittelt. Für unkalandrierte Schichten beträgt $\Delta\varepsilon_{unkal} [\%] = 2,36$. ΔL wurde anhand von Schichtdickenmessungen experimentell ermittelt. Für kalandrierte Elektroden mit einer Schichtdicke von $100 \mu\text{m}$ ergab die 10-fach Messung unter Verwendung einer Mikrometerschraube eine Messungenauigkeit von $\Delta L_{kal} = 3 \mu\text{m}$. Für unkalandrierte Elektroden (Schichtdicke $140 \mu\text{m}$) lag der Wert bei $\Delta L_{unkal} = 6 \mu\text{m}$. Schließlich wurden die Porositätswerte der Elektroden bestimmt zu $\varepsilon_{kal} = 34 \% \pm 3 \%$ (kalandriert) und $\varepsilon_{unkal} = 53 \% \pm 2 \%$ (unkalandriert).

Messunsicherheiten bei der Zellassemblierung / -disassemblierung

Zur Beurteilung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit von NMC-Dickschichtkathoden wurden Halbzellen im Swagelok®-Design assembliert. Folgende Aspekte können das Messergebnis beeinflussen:

- Während der Zellassemblierung erfolgt die Positionierung der Elektroden zunächst auf der Stirnseite des einseitig vorgeschraubten Stempelbauteils. Die Reihenfolge der Positionierung wurde festgelegt zu (i) Kathode, (ii) Separator und (iii) Anode. Zu beachten ist bei der Durchführung der Zellassemblierung, dass die eingesetzten Stempelbauteile eine planparallele Fläche aufweisen, da ansonsten die Kontaktierung der Elektroden nur unzureichend gewährleistet wird. Zudem kann während der Stempelverpressung eine inhomogene Druckverteilung zwischen den dazwischenliegenden Elektroden entstehen, welche die Lithium-Ionen-Migration beeinflussen könnte. Ferner ist bei der Positionierung der Elektroden darauf zu achten, dass das Kompositmaterial nicht delaminiert bzw. keine freiliegenden Aktivpartikel aufweist. Eine optische Begutachtung ist daher unverzichtbar.
- Die Wägung der Elektroden wurde unmittelbar vor dem Zellbau durchgeführt. Zur Bestimmung des Gesamtgewichtes der Elektroden wurden zunächst Al-Stromableiter mit einem Durchmesser von 12 mm mittels fs-Laserstrahlung zugeschnitten. Die anschließende Wägung wurde zehn Mal durchgeführt. Der Wert der Aluminiumreferenz für Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm betrug $m_{\text{Alu},\text{MW}} = 0,006031 \text{ g}$. Die Standardabweichung betrug $m_{\text{Alu},\text{SA}} = 2,737 \cdot 10^{-5} \text{ g}$. Zur Bestimmung der Schichtmasse der Elektroden wurde die Al-Referenz entsprechend subtrahiert. Die Wägung der Elektroden wurde mit einer in der Handschuhbox positionierten Waage (Soehnle Professional, Modell 9400.01.030) durchgeführt, sodass auch hier Messunsicherheiten bei der Durchführung der Wägung das Ergebnis beeinflussen wie beispielsweise durch den Druckeinfluss innerhalb der Handschuhbox durch Bewegung. Anhand von 40 gewogenen NMC-Dickschichtelektroden mit einer Schichtdicke von $100 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$ beträgt der Mittelwert und die Standardabweichung der Schichtmasse nach Subtraktion des Trägermaterials $m_{\text{schicht},\text{MW}} = 0,02989 \text{ g}$ und $m_{\text{schicht},\text{SA}} = 0,00081 \text{ g}$.
- Die Benetzung mit Flüssigelektrolyten wurde zunächst am Kathodenmaterial ausgeübt. Hierzu wurden insgesamt $50 \mu\text{l}$ verwendet. Die anschließende Positionierung des

Separators muss genauestens abgestimmt werden, um das Kathodenmaterial vollflächig zu bedecken. Der Glasfaservlies-Separator mit einer Dicke von 260 μm erforderte eine zusätzliche Menge an Flüssigelektrolyten. Insgesamt wurden 50 μl des Elektrolyten verwendet, um den Separator vollständig zu benetzen. Die anschließende Positionierung der Gegenelektrode wurde analog zur Kathode durchgeführt. Die Ungenauigkeit beim Dosieren des Elektrolyten ist schwer abzuschätzen. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Menge des Elektrolyten im Bereich $\pm 3\mu\text{l}$ schwankt.

- Der finale Assemblierungsschritt, welcher die angestrebte Zellspannung von 3,0 V (NMC vs. Lithium) einleitet, erfordert große Achtsamkeit. Aufgrund der Tatsache, dass der Vorgang händisch erfolgt, ist die Reproduzierbarkeit der Kraftausübung nur schwer zu steuern. Hier besteht stets die Gefahr, den Separator aufgrund von zu starker Kompression zu schädigen. Ferner muss darauf geachtet werden, den Elektrolyten während der Verpressung nicht zu verdrängen und dadurch trockene Bereiche in der Zelle zu erzeugen. Um die Unsicherheit während des Assemblierungsprozesses zu minimieren, wurden die Elektroden vor der Zellaussammlung in einem Elektrolytbad für insgesamt 20 Minuten getränkt. Eine anschließende Auslagerung der Zelle wurde durchgeführt, um sicherzustellen, dass der Elektrolyt die vorliegenden Mikro- und Nanoporen benetzt. Die Auslagerungszeit betrug 24 Stunden.
- Für *post mortem* LIBS-Analysen an elektrochemisch zyklisierten NMC-Dickschichtkathoden wurde zunächst ein Waschprozess durchgeführt, um das Lithiumsalz (LiPF_6) von der Kathodenoberfläche zu entfernen. In der Literatur wird der Waschprozess der Elektroden nur unzureichend beschrieben, sodass Informationen bzgl. der Auswaschzeit, Temperatur und Art des Lösemittels nur schwer zugänglich sind [230]. In einer Studie von Bach et al. [231] wurden die Elektroden zunächst in DMC für insgesamt 60 Minuten getränkt. Anschließend wurde frisches DMC herangezogen, um den Prozess erneut und für insgesamt 30 Minuten zu wiederholen. Andere Gruppen berichten, dass die Elektroden mehrfach in DMC gewaschen wurden, jedoch wird die detaillierte Vorgehensweise nicht erörtert [232]. Um der Delamination des Kompositmaterials bei zu langen Waschzeiten entgegenzuwirken, wurden die zyklisierten NMC Kathoden für insgesamt 20 Minuten gewaschen. Der Prozess wurde zwei Mal wiederholt, wobei für beide Vorgänge frisches DMC verwendet wurde. Die Prozedur des Waschprozesses erfolgte für alle elektrochemisch analysierten Proben identisch. Um die Messungenauigkeit beim Auswaschprozess hinsichtlich des Lithiumsalzes zu beurteilen, wurde die analysierte Elektrode nach Herstellung als Referenz herangezogen (Kapitel 5, Abbildung 5.24). Für den in Abbildung 5.23b dargestellten Bereich, bei welchem die in Y-Richtung gemittelten Lithium-Konzentrationswerte als Funktion der X-Richtung ($X_0 = 2,5 \text{ mm}$ bis $X_1 = 10,5 \text{ mm}$) aufgetragen wurden, beträgt der gemittelte Lithium-Konzentrationswert für die zweite Lage der Oberflächenkartierung $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 1,04 \pm 0,01$. Wie stark der Einfluss eines unzureichenden Auswaschprozesses zur Durchführung der LIBS-Analyse vorliegt, ist der Oberflächenkartierung der zweiten Lage in Abbildung 5.42a zu entnehmen. Hier

wurde die NMC-Dickschicht nach der Benetzung mit flüssigem Elektrolyten für wenige Sekunden unter frischem DMC ausgespült. Neben den stellenweise auftretenden Bereichen, indem der Elektrolyt weggespült wurde, ist der Großteil der Elektrode noch stark mit Lithiumsalz bedeckt. Der hier detektierte und maximale Wert der Lithium-Konzentration beträgt $x_{Li}^{NMC} = 1,39$. Die LIBS-Oberflächenanalyse wird daher in diesem Fall drastisch verfälscht, insbesondere betrifft dies oberflächennahe Bereiche der Elektrode. Anders hingegen verhält es sich mit der in Abbildung 5.42b dargestellten NMC-Dickschicht (2D-Plot). Hier wurde der oben beschriebene Auswaschprozess mit zwei Vorgängen á 20 Minuten und jeweils frischem DMC durchgeführt. Anhand der Oberflächenkartierung wird deutlich, dass die Lithium-Konzentrationsverteilung sehr homogen ausfällt. Zudem stimmt die gemittelte Lithium-Konzentration im Vergleich zur Referenzelektrode (nach Herstellung) mit einem Wert von $x_{Li}^{NMC} = 1,01 \pm 0,01$ sehr gut überein. Der gemittelte Minimalwert der Lithium-Konzentration wurde rechnerisch ermittelt zu $x_{Li}^{NMC} = 0,99$, wohingegen der Maximalwert der Lithium-Konzentration einem Wert von $x_{Li}^{NMC} = 1,04$ entspricht.

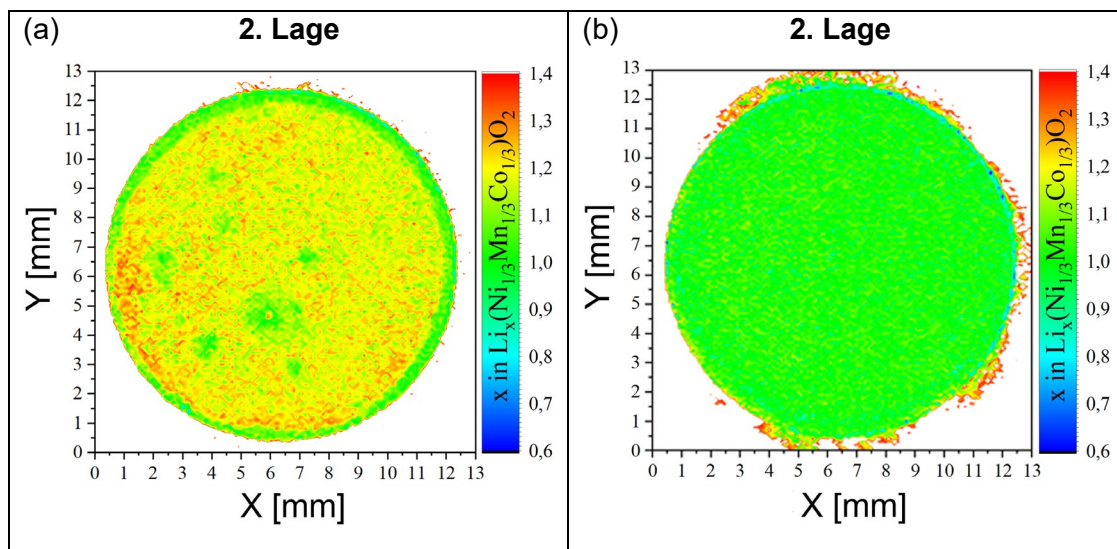


Abbildung 5.42: Lithium-Konzentrationsverteilung in unzyklisierten NMC-Dickschichtelektroden: (a) Elektrolytbehaftete NMC-Dickschicht nach kurzzeitigem Auswaschprozess und (b) NMC-Dickschichtelektrode nach Elektrolytbenetzung und dem in dieser Arbeit ausgewählten Auswaschprozesses von 2 x 20 Minuten in frischem DMC.

Messunsicherheiten bei galvanostatischen Messungen

Zur Durchführung galvanostatischer Messungen wurden Stromstärken eingesetzt, bei denen die Berechnung nach Gleichung 5-17 erfolgt. In einem ersten Ansatz wurde die Annahme getroffen, dass die Kapazität einer $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Halbzelle im Spannungsfenster von 3,0 V bis 4,2 V einer praktischen Kapazität von 150 mAh/g entspricht. Der Kapazitätswert basiert auf Literaturdaten [169], welche zur Berechnung der C-Rate herangezogen wurden. Des Weiteren wird die Schichtmasse der Elektrode benötigt sowie der Aktivmasseanteil, welcher in die Berechnung miteinfließt. Beispielhaft lässt sich die Stromstärke für eine kalandrierte NMC-Dickschicht wie folgt berechnen:

$$I_{Zelle(1h)} = \underbrace{(m_{El} - m_{Al,Ref})}_{m_{Schicht}} \cdot 150 \frac{mAh}{g} \cdot NMC_{[Gew. \%]} \quad (5-17)$$

$I_{Zelle(1h)}$	[A]	Stromstärke zur vollständigen Ladung / Entladung der Zelle in 1 h
m_{El}	[g]	Gesamtgewicht der NMC-Dickschichtkathode
$m_{Al,Ref}$	[g]	Gewicht des Al-Stromableiters
$NMC_{[Gew. \%]}$	[%]	Gewichtsanteil des Aktivmaterials $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$

Mit Unsicherheiten behaftete Messgrößen können während der Wägung der Elektroden-schichten entstehen, sodass die Kalkulation der C-Rate bei einer Annahme der spezifischen Kapazität ungenau ausfallen kann. In Abbildung 5.43a,b ist die gemessene spezifische Entladekapazität als Funktion der Zellspannung für eine unstrukturierte / kalandrierte NMC-Dickschichtelektrode nach der Formierung für den 2. bis 5. Zyklus dargestellt. Die Halbzellen erreichen eine spezifische Entladekapazität von 147,06 mAh/g (2. Entladezyklus), 147,08 mAh/g (3. Entladezyklus), 147,11 mAh/g (4. Entladezyklus) und 146,46 mAh/g (5. Entladezyklus). Bezogen auf die Annahme, dass die praktische Kapazität einem Wert von 150 mAh/g entspricht, liegt die Abweichung bei ca. 2 %. Zudem entsprach die angelegte Stromstärke einem Wert von $I_{Zelle(1h)} = 0,003867$ A. Basierend auf der erreichten Kapazität von ca. 147 mAh/g entspricht die Ungenauigkeit der errechneten Stromstärke einem Wert von 2,1 %.

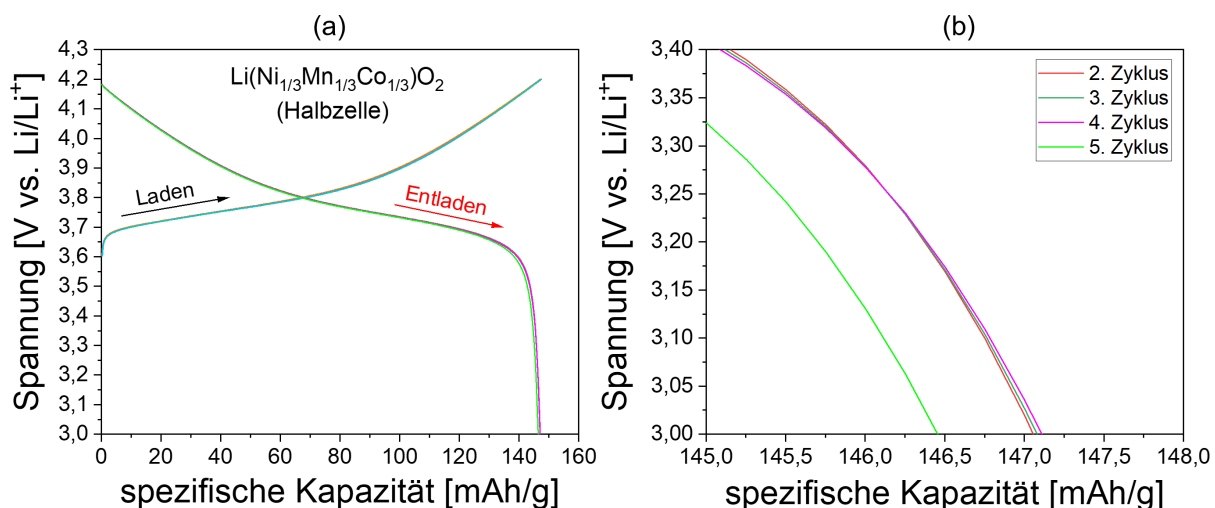


Abbildung 5.43: Spezifische Kapazität [mAh/g] als Funktion der Zellspannung [V vs. Li/Li⁺]: (a) 2. bis 5. Lade- und Entladezyklus der Formierung, (b) vergrößerte Darstellung der Entladevorgänge zur Beurteilung der spezifischen Entladekapazität für unstrukturierte und kalandrierte NMC-Dickschicht Elektroden.

Messunsicherheiten der LIBS-Diagnostik

Während der LIBS-Analyse an unzyklisierten und zyklisierten NMC-Dickschichtelektroden müssen Unstetigkeiten der Laserleistung berücksichtigt werden. Minimale Änderungen

können die Abtragsrate pro Puls beeinflussen, da bei gleichbleibender Repetitionsrate die Pulsenergie von der mittleren Laserleistung abhängt. Insbesondere bei der Durchführung von Tiefenprofilanalysen hat sich gezeigt, dass die Anzahl der benötigten Laserpulse pro Messposition leicht variiert. Jedoch ist dieser Aspekt auch mit dem Laserstrahlintensitätsprofil verbunden. Für einen homogenen Materialabtrag muss der Puls-zu-Puls Abstand entsprechend ausgelegt werden bzw. sind Defekte an optischen Elementen wie beispielsweise Linsen oder Spiegel auszuschließen. Für NMC-Dickschichtelektroden mit einer Schichtdicke von $100 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$ wurde der mittlere Abtrag pro Puls anhand von Ablationsversuchen ermittelt, bei denen der Abtrag der Kompositschicht bis auf den Stromableiter erfolgte. In der Mittelung beträgt die Abtragsrate pro Puls $5 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$.

Unsicherheiten bei der Kalibrierung

Um eine Aussage über die Qualität der Kalibrierung zu erhalten, wurden unterschiedliche Messunsicherheiten ermittelt. Die am häufigsten berechnete Größe wird der Reststandardabweichung zugeschrieben, welcher die Restvarianz der Kalibrierung beinhaltet. Anhand Gleichung 5-18 ist die Reststandardabweichung für eine Kalibriergerade aus n Stützpunkten wie folgt zu berechnen [109]:

Reststandardabweichung der Kalibriergeraden des Regressionsmodells

$$S_{y,x} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i - b_0 - b_1 x_i)^2}{n-2}} \quad (5-18)$$

Die Koeffizienten b_0 und b_1 werden als Regressionskoeffizienten bezeichnet und bei der Berechnung so ermittelt, dass die Regressionsgerade die Messpunkte bestmöglich approximiert. Die Abschätzung wird über das PLS-Verfahren durchgeführt, also über eine Minimierung der quadratischen Abweichung. Die mit der Regressionsfunktion berechneten Werte werden üblicherweise mit y_i bzw. x_i bezeichnet, die gemessenen Werte mit \hat{y}_i bzw. \hat{x}_i . Die im Nenner dargestellte Beziehung wird als Freiheitsgrad bezeichnet. Für eine Geradengleichung aus n -Wertepaaren und den berechneten Werten x_i und y_i verbrauchen die Regressionskoeffizienten b_0 und b_1 jeweils einen Freiheitsgrad, sodass der im Nenner dargestellte Freiheitsgrad dem Ausdruck $n - 2$ entspricht [109, 233].

Standardabweichung der Residuen (SE)

Eine weitere mit Unsicherheiten behaftete Größe welche die Qualität der Kalibrierung beschreibt, wird als Standardabweichung der Residuen $e_i = y_i - \hat{y}_i$ bezeichnet. In der Berechnung wird der Ausdruck oftmals mit SE (engl.: *Standard Error*) angegeben bzw. mit SEC (engl.: *Standard Error of Calibration*) dargestellt, wenn die Berechnung der Standardunsicherheit der Kalibrierung zugehört. Die Berechnung der Standardabweichung der Residuen ist in Gleichung 5-19 dargestellt, jedoch wird eine eventuell mögliche systematische Abweichung (BIAS) mitberücksichtigt, welche den Mittelwert der Residuen

bildet und vor Berechnung des SE von den Residuen subtrahiert wird. Laut Kessler [109] ist eine Kalibrierung dann als sehr gut zu bezeichnen, wenn der BIAS dem Wert Null entspricht. Für die in dieser Arbeit durchgeführte Kalibrierung konnte ein BIAS von $-1,187 \cdot 10^{-16}$ berechnet werden.

$$\text{Standardabweichung der Residuen: } SE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i - BIAS)^2}{n-1}} \quad (5-19)$$

$$\text{mit: } BIAS = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)}{n}$$

RMSE (Root Mean Square Error – Wurzel aus mittlerer quadratischer Abweichung)

Im Vergleich zur Standardabweichung, welche die Anzahl an Freiheitsgraden voraussetzt, wird zur Berechnung der mittleren quadratischen Abweichung (*Root Mean Square Error*, RMSE = Wurzel aus mittlerer quadratischer Abweichung) die Probenanzahl herangezogen. Über die aus der Regressionsgleichung vorhergesagten und vorgegebenen Werte wird zunächst die Summe der quadrierten Abweichungen (*Predicted Residual Sum of Squares*, PRESS) ermittelt (Gleichung 5-20). Anschließend wird die Restvarianz (Gleichung 5-21) berechnet, welche die eigentliche mittlere quadratische Abweichung bildet. Die Berechnung des RMSE bzw. RMSEC (C für engl.: *Calibration*) kann anhand der in Gleichung 5-22 dargestellten Beziehung ermittelt werden [109]. Für die in dieser Arbeit durchgeführte Kalibrierung weist RMSEC einen Wert von 0,063 auf.

$$\text{Summe der quadrierten Abweichungen: } PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (5-20)$$

$$\text{Restvarianz} = \frac{PRESS}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n} \quad (5-21)$$

Wurzel aus mittlerer quadratischer Abweichung:

$$RMSE = \sqrt{\frac{PRESS}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (5-22)$$

Korrelation und Bestimmtheitsmaß

Neben der Größen SEC, BIAS, PRESS und RMSEC wird oftmals in der Datenanalyse das Bestimmtheitsmaß r^2 angegeben (Gleichung 5-23). Dieses wird aus der Korrelation r zwischen Referenzwerten y_i und vorhergesagten Werten \hat{y}_i gebildet und beschreibt die

Qualität der Anpassung der Regressionsfunktion an die vorgegebenen Datenpunkte [109]. \bar{y} stellt den Mittelwert dar. Das Bestimmtheitsmaß liegt zwischen dem Wert null und eins. Für die in Abbildung 5.22 dargestellte Kalibriergerade beträgt $r^2 = 0,971$. Demnach werden 97,1 % der Gesamtvarianz der gemessenen Lithium-Konzentrationswerte durch die Analysewerte erklärt.

$$\text{Bestimmtheitsmaß: } r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (5-23)$$

Eine weitere Möglichkeit die Qualität des Kalibriermodells zu bestimmen bzw. Aussagen über die Vorhersagegüte zu erhalten, setzt die Durchführung einer graphischen Überprüfung voraus. Dazu werden die Referenzwerte y_i mit den berechneten Werten \hat{y}_i gegenübergestellt, sodass die Abweichung zueinander bzw. die Detektion von stark abweichenden Datenpunkten sehr gut beobachtet werden kann.

6. Diskussion

In diesem Kapitel soll die Diskussion der erzielten Ergebnisse erfolgen. Dazu wird zunächst auf die Laserstrukturierung von NMC-Dickschichtelektroden eingegangen, da dieser Prozess die Realisierung des 3D-Batterie-Konzeptes ermöglicht. Durch die Betrachtung der Laserstrahl-Material-Wechselwirkung von konventionellen und den in dieser Arbeit eingesetzten UKP-Lasern soll geklärt werden, inwieweit der durch elektromagnetische Strahlung induzierte thermische Eintrag das Kompositmaterial beeinflusst. Zur Abschätzung der Wärmeakkumulation, welche infolge der lasergestützten Strukturierung von Dickschichtkathoden auftritt und mögliche, irreversible Materialveränderungen hervorrufen kann, sollen Lösungsansätze dargelegt werden, welche die Berechnung der Oberflächentemperatur in NMC-Dickschichtkathoden mit Schichtdicken von größer oder gleich $100\ \mu\text{m}$ durch Wechselwirkung mit der Laserstrahlung ermöglichen. Nachfolgend wird auf die Lithium-Konzentrationsverteilung in elektrochemisch zyklisierten NMC-Dickschichten eingegangen. Anhand der LIBS-Ergebnisse und ermittelten Lithium-Konzentrationsprofile werden neue Lithium-Interkalationsrouten identifiziert, um daraus ein Modell zur Beschreibung von Degradationsprozessen abzuleiten. Abschließend erfolgt die Betrachtung der Lithium-Diffusionskinetik, welche von Porositäts- und Tortuositätskenngrößen abhängt. Die Schlussfolgerungen zu den jeweiligen Prozessen werden für unstrukturierte und laserstrukturierte NMC-Dickschichten gezogen.

6.1 Laserinduzierter Temperaturanstieg bei der NMC-Strukturierung

In einer vergleichenden Betrachtung soll auf die Strukturierung von NMC-Dickschichtkathoden mittels Nanosekundenlaser und ultrakurzen Laserpulslängen eingegangen werden. Im Rahmen dieser Untersuchung soll eine Bewertung erfolgen, inwieweit und im Vergleich zu ns-Lasern eine thermische Schädigung im NMC-Kompositmaterial auftritt. Dazu betrachtet wird zunächst der Fall der ns-Laserstrahlung, mit anschließender Erweiterung durch die Betrachtung der UKP-Laserablation. Aus früheren Studien [28, 32] ist bekannt, dass zur Generierung von 3D-Architekturen ns-Laser mit Pulslängen von $\tau_L = 200\ \text{ns}$ eingesetzt wurden. Für diesen Fall soll die am Probenmaterial vorliegende Oberflächentemperatur anhand von analytischen Lösungen abgeschätzt werden. Hierzu wird zum einen die Oberflächentemperatur unter Verwendung der Energiebilanz bestimmt und zum anderen wird das klassische Temperaturmodell herangezogen, welches die 1D-Wärmeleitungsgleichung beinhaltet.

Thermophysikalische Eigenschaften des NMC-Kompositmaterials

Zur analytischen Berechnung von Oberflächentemperaturen werden zunächst thermophysikalische Daten benötigt, welche das zu untersuchende Material hinsichtlich ihrer spezifischen Wärmekapazität c_p , Wärmeleitfähigkeit K , Temperaturleitfähigkeit κ und Dichte ρ kennzeichnen. Die Daten sind in Tabelle 6.1 dargestellt und basieren auf experimentell ermittelten, berechneten und abgeschätzten Daten [234]. In der von Gotcu et al. [234]

durchgeführten Studie wurden NMC-Dickschichtkathoden mit einem Gewichtsverhältnis von 90 : 5 : 5 (Aktivmaterial : Binder : Leitrüß) hergestellt. Die Schichtdicke der untersuchten NMC-Kathoden betrug nach dem Kalandrierprozess $127 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ (Al-Stromableiter: $20 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$). Zudem entsprechen die eingesetzten Materialien $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (Aktivmaterial), PVDF (Binder) und Timcal Super C65 (Leitrüß) den in dieser Arbeit verwendeten (siehe Kapitel 4.3.1), sodass zur Abschätzung der Oberflächentemperatur diese thermophysikalischen Daten Anwendung finden.

Tabelle 6.1: Thermophysikalische Daten von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Kathoden bei Raumtemperatur [234].

Material	Wärmeleitfähigkeit K [W/mK]	Temperaturleitfähigkeit κ [m ² /s]	Spezifische Wärme c_p [J/gK]	Dichte ρ [g/m ³]
$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Komposit- material	0,44	$2,10 \cdot 10^{-7}$	0,81	$2,41 \cdot 10^6$

Energiebilanz und Temperaturmodell

Zunächst wird die Annahme getroffen, dass während der Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Materie die Thermalisierung des Phononensystems innerhalb der Pulsdauer erfolgt. Zu realisieren ist dies unter Verwendung von Laserpulsen größer 100 ps [113]. Noch während der Interaktion des Laserpulses kann die eingekoppelte Energie in Form von Wärme in das Material diffundieren. Die Eindringtiefe wird dabei als thermische Diffusionslänge l_{th} bezeichnet und hängt neben der materialspezifischen Temperaturleitfähigkeit κ des Materials von der zeitlichen Länge τ_L der eingesetzten Laserpulse ab (Gleichung 6-1):

$$\text{thermische Diffusionslänge: } l_{th} = 2 \cdot \sqrt{\kappa_{NMC} \cdot \tau_L} \quad (6-1)$$

l_{th}	[m]	Materialspezifische thermische Diffusionslänge
κ_{NMC}	[m ² /s]	Temperaturleitfähigkeit der NMC-Kathode
τ_L	[s]	Laserpulslänge

Aufgrund bereits bestehender Arbeiten [28, 32], welche den Prozess der Laserstrukturierung mit Pulsdauern im ns-Regime darlegen, werden zunächst Laserpulse mit einer Pulslänge von $\tau_L = 200 \text{ ns}$ herangezogen. Die daraus ermittelte thermische Diffusionslänge l_{th} beträgt unter Berücksichtigung der experimentell ermittelten Temperaturleitfähigkeit κ_{NMC} für NMC-Kathoden $l_{th} \approx 406 \text{ nm}$. Für Pulsdauern im Femtosekundenbereich wird die thermische Diffusionslänge deutlich reduziert, sodass hier Werte von $l_{th}(\tau_L = 380 \text{ fs}) \approx 0,56 \text{ nm}$ erreicht werden. In einer Studie von Pröll et al. [32] wurden zur lasergestützten Strukturierung von NMC-Kathoden ns-Laser mit einer Pulsdauer von $\tau_L = 200 \text{ ns}$ eingesetzt. Die Strukturierung erfolgte im Scanverfahren und mit Geschwindigkeiten von bis zu $v_L = 200 \text{ mm/s}$. Die

Repetitionsrate betrug $f = 80$ kHz. Mit der Variation der Streckenenergie S wurden Abtragstiefen von bis zu $h_{AT} = 50$ μm erreicht (Abbildung 6.1). Resultierend aus der Streckenenergie von $S = 42,5$ J/m und einer Scangeschwindigkeit von $v_L = 200$ mm/s betrug die mittlere Leistung $P_M = 8,5$ W für eine Abtragstiefe von $h_{AT} = 50$ μm . Der Pulsüberlapp $N_{PÜ}$ wurde zu 77,9 % ermittelt und der Puls-zu-Puls Abstand N_{PA} betrug 2,5 μm .

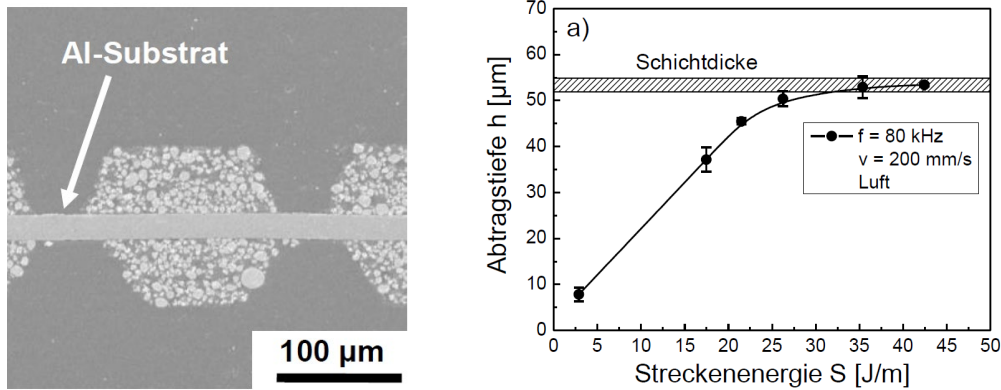


Abbildung 6.1: Lasergestützte Strukturierung von doppelseitig beschichteten NMC-Dickschichtkathoden [32]. (a) REM-Aufnahme einer laserstrukturierten NMC-Kathodendickschicht und (b) ermittelte Abtragstiefe h [μm] in Abhängigkeit der Streckenenergie S [J/m].

Anhand der in Gleichung 6-2 dargestellten Beziehung wird die Temperatur T_0 an der Oberfläche der NMC-Kompositschicht zunächst anhand einer Energiebilanz abgeschätzt. Es wird angenommen, dass der Laserpuls auf der Materialoberfläche vollständig absorbiert wird und Verluste durch Wärmeleitung vernachlässigt werden. Zudem wird vorausgesetzt, dass während der Lasermaterialbearbeitung das Material keine Phasenänderungen durchläuft und die Parameter als konstant angenommen werden können. Die Pulsenergie des Lasers, P_E , wird somit vollständig für die Ablation des Materials verwendet.

$$P_E = m_{AT} \cdot c_p \cdot \Delta T = m_{AT} \cdot c_p \cdot (T - T_0) \quad (6-2)$$

Der Parameter m_{AT} charakterisiert dabei die abgetragene Masse der Kompositschicht, welche sich berechnen lässt mit

$$m_{AT} = \pi \cdot \omega_0^2 \cdot h_{AT} \cdot \rho \quad (6-3)$$

Mit einer mittleren Leistung von $P_M = 8,5$ W ($f = 80$ kHz, $\omega_0 = 11,3$ μm , $\tau_L = 200$ ns, $h_{AT} = 50$ μm) sowie der in Tabelle 6.1 dargestellten Wärmeleitfähigkeit K , Temperaturleitfähigkeit κ , spezifischen Wärme c_p und der Dichte ρ erreicht die Oberflächentemperatur für einen Laserpuls der Länge $\tau_L = 200$ ns einen Wert von $T_{200\text{ns}} \approx 2987$ K. Für die in dieser Arbeit eingesetzten Laserparameter ($P_M = 1,25$ W, $f = 500$ kHz, $\omega_0 = 15,0$ μm , $\tau_L = 380$ fs, $h_{AT} = 11,1$ μm), lässt sich die Oberflächentemperatur nach der Energiebilanz für einen Laserpuls berechnen zu $T_{380\text{fs}} \approx 430$ K. Allerdings ist an

dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass der Abtrag des Kompositmaterials nicht vollständig bis auf den Stromableiter erfolgte. Zur Generierung der freistehenden Architekturen wurden insgesamt neun Laserüberfahrten benötigt, sodass der Materialabtrag pro Linienscan einem Wert von ca. $h_{AT} = 11 \mu\text{m}$ entsprach. Verglichen mit Pulsdauern im ns-Bereich ($\tau_L = 200 \text{ ns}$) wurden für eine Abtragtiefe von $h_{AT} \approx 11 \mu\text{m}$ Streckenenergien von $S \approx 5 \text{ J/m}$ eingesetzt (Abbildung 6.1). Die mittlere Leistung betrug demnach $P_M = 1,0 \text{ W}$, sodass die aus der Energiebilanz errechnete Temperatur pro Puls einem Wert von $T_{200\text{ns}} \approx 1870 \text{ K}$ entspricht.

Tabelle 6.2: Lasergestützte Strukturierung von NMC-Dickschichtkathoden: Laserparameter zur Berechnung der Oberflächentemperatur T im Scanbetrieb.

Laserparameter	ns-Laser	UKP-Laser (fs)
Pulsdauer τ_L [s]	$200 \cdot 10^{-9} \text{ s}$	$380 \cdot 10^{-15} \text{ s}$
Mittlere Leistung P_M [W]	8,5 ($h_{AT} \approx 50 \mu\text{m}$) 1,0 ($h_{AT} \approx 11 \mu\text{m}$)	1,25
Repetitionsrate f [kHz]	80	500
Pulsenergie P_E [μJ]	106,3 ($h_{AT} \approx 50 \mu\text{m}$) 12,5 ($h_{AT} \approx 11 \mu\text{m}$)	2,5
Fokusradius ω_0 [μm]	11,3	15,0
Energiedichte Q_{1D} [mJ]	264,86 ($h_{AT} \approx 50 \mu\text{m}$) 31,16 ($h_{AT} \approx 11 \mu\text{m}$)	3,54
Scangeschwindigkeit v_L [m/s]	0,2	0,5
Pulsüberlapp $N_{PÜ}$ [%]	78,8	93,3
Puls-zu-Puls Abstand N_{PA} [μm]	2,5	1,0

Anhand der Energiebilanz lässt sich die Oberflächentemperatur T in erster Näherung gut abschätzen, ist jedoch für den Strukturierungsprozess nicht ausreichend genug. Tatsächlich entsteht während der lasergestützten Strukturierung von Dickschichtelektroden im Scanvorgang infolge des Pulsüberlapps eine Wärmeakkumulation im Material, welche stark von der Repetitionsrate und Scangeschwindigkeit beeinflusst wird [235]. In Tabelle 6.2 sind die eingesetzten Laserparameter beider Laserprozesse (ns- und fs-Laser) gegenübergestellt. Für die zeitliche Berechnung der Oberflächentemperatur wird die nachfolgende analytische Lösung der 1D-Wärmeleitungsgleichung herangezogen [235].

$$\Delta T_{1D}(t, N_P) = \frac{Q_{1D} \cdot \Theta\left(t - \frac{N_P - 1}{f}\right)}{\rho \cdot c_p \cdot \sqrt{\left(4 \cdot \pi \cdot \kappa \cdot \left(t - \frac{N_P - 1}{f}\right)\right)^{1D}}} \cdot e^{-\frac{1}{\left(t - \frac{N_P - 1}{f}\right)^{4 \cdot \kappa}} \frac{r_{1D}^2}{4 \cdot \kappa}} \quad (6-4)$$

ΔT_{1D}	[K]	Oberflächentemperaturerhöhung in Abhängigkeit der Zeit t und Pulsanzahl N_P
Q_{1D}	[J/m ²]	Energiedichte (Eindimensionale Wärmeleitung)
κ	[m ² /s]	Temperaturleitfähigkeit

Θ	[-]	Heaviside Funktion (= 0 für $\Theta(\dots) < 0$, =1 für $\Theta(\dots) \geq 0$)
N_P	[-]	Anzahl der Pulse zur Zeit t
f	[kHz]	Repetitionsrate
r_{1D}	[m]	Radius bzw. z-Koordinate ($r^2 = z^2$)
t	[s]	Zeit, beginnend ab dem ersten Laserpuls

Die Materialeigenschaften werden bei der Berechnung als konstant angesehen, sodass die räumlich-zeitlichen Temperaturbeiträge mehrerer Laserpulse summiert werden können [235]. Zudem wird der Absorptionskoeffizient mit $\alpha = 1$ angenommen, sodass davon ausgegangen wird, dass die Laserpulsenergie vollständig im Material absorbiert wird. Des Weiteren werden zur Berechnung der Oberflächentemperatur $T_{1D}(t, N)$ Pulszahlen von $N_P = 10$ (ns) und $N_P = 30$ (fs) verwendet. Damit werden infolge des Puls-zu-Puls Abstandes N_{PA} Entfernungen simuliert, welche mindestens den Fokusbereich widerspiegeln. Infolge des in Abbildung 6.2 dargestellten Puls-zu-Puls Abstandes von $N_{PA} = 2,5 \mu\text{m}$ und $N_{PA} = 1,0 \mu\text{m}$ soll die Oberflächentemperatur des Materials für den Fall berechnet werden, dass die auftreffenden Laserpulse den entsprechenden Laserstrahldurchmesser $2\omega_0$ überstreichen.

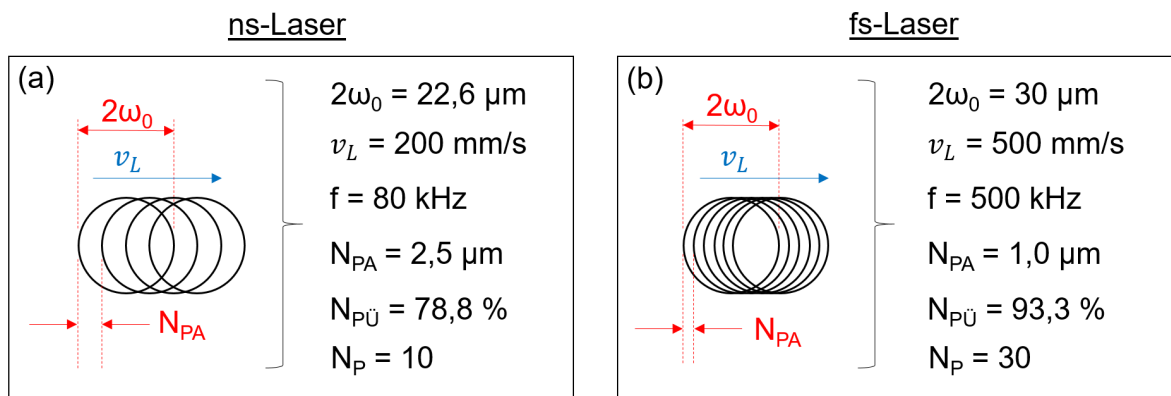


Abbildung 6.2: Auswahlkriterien zur Bestimmung der Pulsanzahl N_P in Abhängigkeit der Laser- und Scanparameter für (a) ns-Laserpulslänge und (b) fs-Laserpulslänge.

Abschließend werden zur Berechnung von $T_{1D}(t, N)$ Zeiten t eingesetzt, für die die Heaviside Funktion den Wert 1 einnimmt. Die Grenzwerte betragen dabei $t_{ns} = 112,5 \mu\text{s}$ und $t_{fs} = 58 \mu\text{s}$, sodass die analytische Lösung unterhalb dieser Zeiten keine Gültigkeit besitzt ($\rightarrow \Theta = 0$). In Abbildung 6.3 ist die Temperaturänderung ΔT_{1D} als Funktion der Zeit t aufgetragen. Die mittels der Energiebilanz errechneten Temperaturwerte $T_{200ns} \approx 2987 \text{ K}$, $T_{200ns} \approx 1860 \text{ K}$ und $T_{380fs} \approx 438 \text{ K}$ werden infolge des Pulsüberlapps nach $t_{200ns} = 3958 \mu\text{s}$, $t_{200ns} = 268 \mu\text{s}$ und $t_{380fs} = 277 \mu\text{s}$ erreicht. Deutlich zu erkennen ist der zeitlich schnellere Abfall der Temperatur für eine Pulsenergie von $2,5 \mu\text{J}$, welche bei gleichbleibender mittlerer Leistung aufgrund der hohen Repetitionsraten zustande kommen. Zwar fließt die Pulslänge τ_L nicht direkt in die ΔT_{1D} -Gleichung mit ein, ist aber für eine erste Betrachtung im Term der Abtragsrate enthalten. Angesichts der Energiebilanz und der damit verbundenen Temperaturabschätzung ist davon auszugehen, dass bei der Verwendung geeigneter Scan- und Laserparameter die Oberflächentemperatur am NMC-Kompositmaterial Werten von $T \leq 1000 \text{ K}$ entspricht.

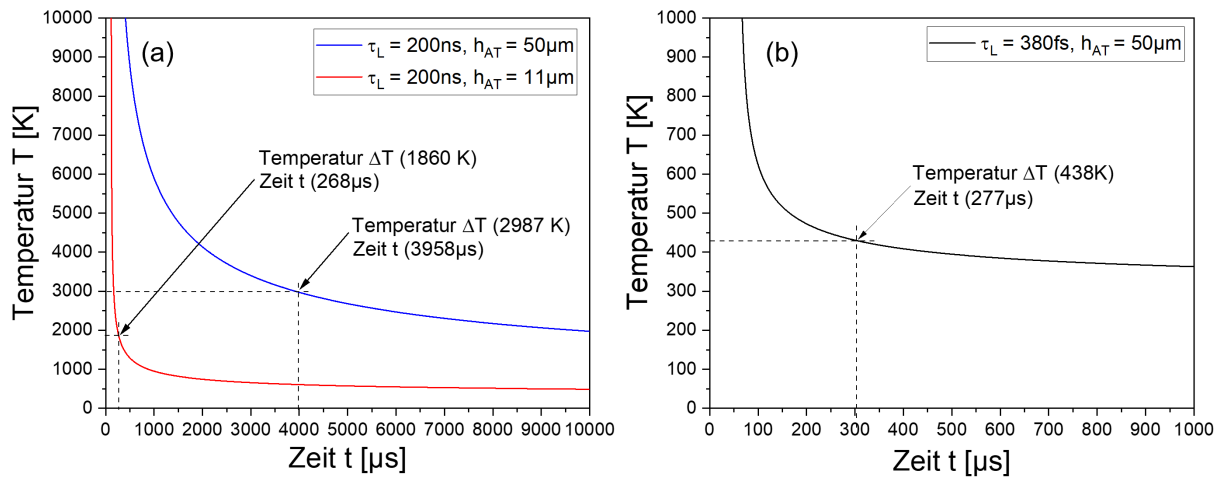


Abbildung 6.3: Temperaturänderung als Folge des Pulsüberlapps von $N_{pÜ} = 78,8\%$ und $N_{pÜ} = 93,3\%$ für ns- und fs-Pulsdauern: (a) Temperaturverlauf als Funktion der Zeit t für (a) eine Pulsdauer von $\tau_L = 200$ ns und (b) $\tau_L = 380$ fs. Die zeitliche Berechnung der Oberflächentemperatur wurde anhand der in Gleichung 6-4 dargestellten analytischen Lösung der 1D-Wärmeleitungsgleichung durchgeführt.

In der Literatur wird darauf hingewiesen, dass die thermisch induzierte mikrostrukturelle Änderung von NMC-Aktivpartikeln mit einer Schmelzbildung oder gar thermischen Schäden gleichzustellen ist [236]. Andererseits durchlaufen die NMC-Aktivmaterialien bei Ihrer Herstellung einen Kalzinierungsprozess, welcher Temperaturen im Bereich von 700°C und 1000°C beinhaltet [237]. Zur Sicherstellung, dass der Laserprozess keine Materialveränderung einleitet, sollte der auf der Materialoberfläche berechnete Temperaturwert unterhalb des Wertes der Kalzinierungstemperatur liegen. Zudem können NMC-Aktivmaterialien bei hohen Temperaturen charakterisiert werden, um mögliche Phasenänderungen zu detektieren bzw. die Kristallstruktur in Abhängigkeit der Temperaturänderung zu untersuchen. Mit der durchgeführten *in situ* Hochtemperatur XRD Messung (siehe Kapitel 5.1) konnte gezeigt werden, dass die Kristallstruktur des NMC-Aktivmaterials bis zu einer Temperatur von 900°C keine Veränderung aufweist (Abbildung 5.2). Eine Schädigung der Kristallstruktur konnte somit bei der Bearbeitung mit fs-Lasern für NMC-Aktivmaterialien ausgeschlossen werden.

6.2 Qualitative Lithium-Konzentrationsverteilung in NMC-Dickschichtelektroden

Rein qualitativ kann der Nachweis der Lithium-Konzentrationsänderung in Kathodenmaterialien mit dem Einsatz der LIBS-Methode durch Bestimmung der relativen Intensitätsänderungen des Li^I -Peak bei einer Wellenlänge von $\lambda = 610,4$ nm erfolgen (Abbildung 5.20a). In einer Studie von Imashuku et al. [53, 54] wurden mittels LIBS LiCoO_2 -Kathodenmaterialien und Graphit-Anodenmaterialien untersucht, welche zuvor in einer Vollzelle elektrochemisch charakterisiert wurden. Das Verfahren wurde als semi-quantitativ bezeichnet, da die Li^I -Peak-Intensität im Verhältnis zum Gesamtspektrum Informationen über die relative Lithium-Konzentration liefert. Über eine LIBS-Kartierung wurde die Elektrodenoberfläche vermessen. Es konnte gezeigt werden, dass die Elektroden nach der

Durchführung galvanostatischer Messungen eine veränderte Lithium-Verteilung aufwiesen. Für jede einzeln detektierte Messposition wurde die Li^{I} -Peakintensität bei einer Wellenlänge von $\lambda = 610,4 \text{ nm}$ aufgezeichnet. Verglichen mit den qualitativ durchgeführten Messungen in dieser Arbeit ist das Ergebnis von Imashuku et al. sehr naheliegend. Anhand der Oberflächenanalyse kann das Intensitätsverhältnis der zu untersuchenden Elemente aufgezeichnet und als Funktion des Konzentrations-Gehaltes qualitativ dargestellt werden. Weitere Studien von Zorba et al. [52] haben gezeigt, dass die qualitative LIBS-Anwendung zur Bestimmung der SEI-Dicke eingesetzt werden kann. Über die Detektion des Li^{I} -Peaks an der Stelle $\lambda = 413,3 \text{ nm}$ wurden während der Tiefenanalyse über die Abtragsrate pro Puls Rückschlüsse auf die SEI-Dicke gezogen. Mit einer Tiefenauflösung von $7 \text{ nm} / \text{Puls}$ konnte der Li^{I} -Peak für die ersten sieben Laserpulse detektiert werden. Weitere Studien von Zorba et al. [51] zeigen, dass der Einsatz der LIBS-Analytik in der Batterieentwicklung seinen Einsatz findet, wie beispielsweise bei der Untersuchung der Binderverteilung nach dem Herstellungsprozess von Elektroden oder auch im Bereich des Feststoffelektrolyten [50]. Elemente, welche im Plasma angeregt bzw. ionisiert werden, können grundsätzlich zur Nachweisbarkeit herangezogen werden.

Quantitativ ist die Vorhersage des Lithium-Konzentrationswertes allerdings nur anhand einer materialspezifischer Kalibrierkurve möglich. Dies wurde in dieser vorliegenden Arbeit klar nachgewiesen. Es müssen Referenzproben mit bekanntem Lithium-Konzentrationsgehalt hergestellt werden, mit welche im späteren Verlauf der tatsächlich vorliegende Lithium-Konzentrationswert bestimmt werden kann. In der Literatur ist ein solches Verfahren für Batterien bislang nicht bekannt, sodass die hier gezeigten Ergebnisse Pionierarbeiten im Bereich der Batterietechnologie darstellen. Für diese quantitativen LIBS-Analysen wurden zwei Mess-Methoden – LIBS und ICP-OES – miteinander korreliert.

6.3 Degradationsprozesse in NMC-Dickschichtelektroden

Die Verwendung von Elektroden mit hoher Beladungsdichte ist derzeit eine der aussichtsreichsten Strategien, um die volumetrische / gravimetrische Energiedichte der Lithium-Ionen-Batterie zu erhöhen und gleichzeitig die bestehenden Elektrodenmaterialien zu verwenden. Bei der Herstellung solcher Hochenergie-Elektroden werden Herangehensweisen vorgestellt, welche beispielsweise auf die Reduzierung von Inaktiv-Komponenten (z.B. Stromableiter, Separator) abzielen [57]. Im Gegensatz dazu wird die Elektrodenschichtdicke erhöht, sodass beispielsweise bei einer Verdopplung der Beladungsdichte des Aktivmaterials Kapazitätssteigerungen von 10% bis 15% ermöglicht werden können [112]. Im Hinblick auf geringe C-Raten ($< C/2$) ist der Ansatz durchaus praktikabel. Jedoch wird mit der Verwendung von höheren C-Raten ($> C/2$) für Elektrodenschichtdicken größer $300 \mu\text{m}$ die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Zelle stark beeinträchtigt [64]. So haben beispielsweise Lee et al. [238] bei einer C-Rate von $2C$ für Kathoden mit einer Flächenbeladung von ca. 25 mg/cm^2 weniger als 20% der theoretischen Kapazität erzielt. Ein weiterer Aspekt, welcher den Einsatz von Hochenergie-Elektroden vor Herausforderungen stellt, ist die Benetzung von Elektroden mit flüssigem Elektrolyten. Mit zunehmender Schichtdicke wird der Befüllungsprozess erschwert, insbesondere bei Elektrodenkonfigurationen mit geringer Porosität [19, 21, 28]. Bei unzureichender Benetzung

liefern die trockenen Bereiche in tieferen Lagen der Elektrode neben der elektrochemischen Inaktivität bevorzugte Ausgangspunkte, um die Bildung von Degradationsmechanismen (z.B. „Li-Plating“) einzuleiten. Aus den Daten der durchgeführten LIBS-Analyse soll hier eine modellhafte Beschreibung für NMC-Dickschichtkathoden aufgestellt werden, welche die möglichen Degradationsprozesse aufzeigt bzw. die während der Entladung stattfindende Lithium-Interkalation in Abhängigkeit der C-Rate bewertet. Dies soll zunächst für unstrukturierte NMC-Dickschichtkathoden erfolgen.

In einer Studie von Park et al. [112] wurden NMC Standard- und Hochenergie-Elektroden mit einer Beladung von 20 mg/cm^2 und 28 mg/cm^2 sowie Schichtdicken von $70 \text{ }\mu\text{m}$ und $100 \text{ }\mu\text{m}$ hergestellt. Mit der laserinduzierten Plasmaspektroskopie wurden anschließend Tiefenmessungen durchgeführt, um den Lithium-Gehalt der NMC-Dickschichten nach dem Herstellungsprozess qualitativ zu ermitteln (Abbildung 6.4). Der während der LIBS-Messung vorliegende Materialabtrag pro Puls entsprach je nach Schichtdicke – $70 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. $100 \text{ }\mu\text{m}$ – einem Wert von ungefähr $7 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. $10 \text{ }\mu\text{m}$. Die relative Lithium-Konzentration ist normiert auf die Intensität der ersten Messung, jeweils durchgeführt auf der Oberfläche der NMC-Dickschicht. Für jeden Datensatz der Tiefenprofile wurde das Vorgehen wiederholt. Die x-Achse gibt die Laserpulsanzahl von eins bis zehn an.

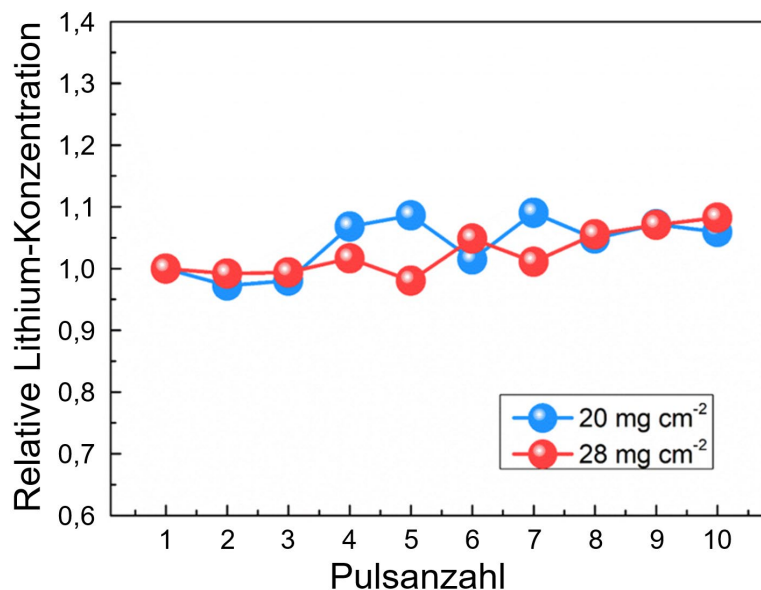


Abbildung 6.4: LIBS-Messung (Tiefenprofil) an einer $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ Dickschichtkathode nach Park et al. [112]: (blau) Standard-Elektrode mit einer Flächenbeladung von 20 mg/cm^2 und (rot) Hochenergie-Elektrode mit einer Flächenbeladung von 28 mg/cm^2 . Die relative Lithium-Konzentration ist als Funktion der Pulsanzahl dargestellt. Der mittlere Abtrag pro Puls beträgt $\approx 10 \text{ }\mu\text{m}$.

Die Elektrodenposition für die LIBS-Messungen wurden nicht angegeben. Des Weiteren wurden die zur Auswertung des Lithium-Gehaltes verwendeten Emissionslinien nicht spezifiziert. Dennoch wird deutlich, dass die Werte des Lithium-Gehaltes für Elektroden nach dem Herstellungsprozess als Funktion der Elektrodentiefe – beginnend ab der Elektrodenoberfläche – variieren. Für die Standard-Elektrode variiert der relative Lithiumgehalt im Bereich von 0,95 bis 1,125, wobei das Minimum bereits nach dem zweiten Laserpuls detektiert wurde. Der maximale Wert des Lithium-Gehaltes wird dem siebten Puls zugeordnet,

was einer Elektrodentiefe von 49 μm entspricht. Die LIBS-Analyse an der Hochenergie-Elektrode zeigt ebenso keine signifikante Änderung und Abweichung in der Lithium-Konzentration. Die Variation des Lithium-Gehaltes liegt nahezu im selben Bereich, mit einem Minimum bzw. Maximum des Lithium-Gehaltes nach dem fünften bzw. zehnten Laserpuls. Verglichen mit den in dieser Arbeit hergestellten Elektroden variiert die gemittelte Lithium-Konzentration $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}}$ nach dem Herstellungsprozess in einem Bereich zwischen $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 0,99 \pm 0,01$ (Lage 18) und $x_{\text{Li}}^{\text{NMC}} = 1,09 \pm 0,02$ (Lage 10). Der Vergleich zu Park et al. zeigt, dass die Unstetigkeit geringer ausfällt, was auf eine einheitliche Partikelverteilung in der Schicht hindeutet. Zudem bezieht sich der Wert der Lithium-Konzentration auf einen Elektroden-Messbereich von $\Delta X \times \Delta Y = 8,0 \text{ mm} \times 8,0 \text{ mm}$ (Abbildung 5.23b). Ein direkter Vergleich mit dem von Park et al. [112] publizierten Lithium-Gehalt an unzyklisierten Elektroden kann somit nur bedingt durchgeführt werden. Zum einen ist die Messposition bzw. der Messbereich während der Lithium-Bestimmung unbekannt, zum anderen wurden die Werte des Lithiumgehaltes auf den der Materialoberfläche normiert. Die relative Lithium-Konzentration gibt keinerlei Auskunft über quantitative Daten die beispielsweise auf eine Überlithiierung des Kathodenmaterials hindeuten könnten. Die Studie zeigt jedoch, dass LIBS als Analysemethode im Bereich der Batterieentwicklung die Detektion von Lithium-Konzentrationsprofilen ermöglicht. Zur Untersuchung des Lithium-Gehaltes in elektrochemisch zyklisierten Elektroden wurden von Park et al. [112] Halbzellen (V vs. Li/Li⁺) im Knopfzellen-Design assembliert. Die galvanostatischen Messungen wurden im CC-Verfahren durchgeführt, wobei die LIBS Analyse *post mortem* und im 25., 50., 75. und 100. Zyklus erfolgte. Die in Abbildung 6.5 dargestellte Lithium-Verteilung der Hochenergie-Elektrode bezieht sich zum einen auf den geladenen Zustand (Abbildung 6.5a), zum anderen ist die Lithium-Menge im entladenen Zustand und als Funktion der Elektrodentiefe dargestellt (Abbildung 6.5b).

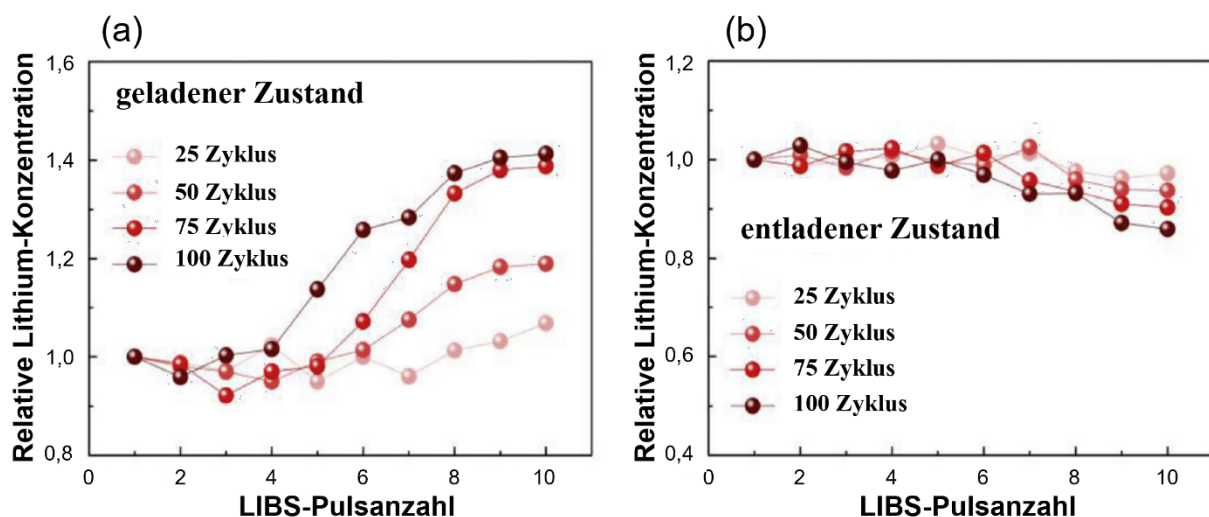


Abbildung 6.5: LIBS-Analyse (Tiefenprofil) einer $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ Hochenergie-Dickschichtkathode nach Park et al. [112]: Lithium-Verteilung in Abhängigkeit der Zyklenzahl im (a) geladenen Zustand der Zelle und (b) entladenen Zustand der Zelle. Die relative Lithiummenge ist als Funktion der LIBS-Pulsanzahl dargestellt.

Deutlich zu erkennen ist der starke Einfluss der Zyklenzahl, welcher die Lithium-Verteilung sowohl auf der Elektrodenoberfläche, als auch in tieferen Regionen der Elektrode maßgeblich beeinflusst. Deutlich ausgeprägt ist die inhomogene Lithium-Verteilung ab einer Zyklenzahl von 50, bei der die Elektroden je nach Vorgang (Laden oder Entladen) im Bereich des Stromableiters eine Erhöhung bzw. - Verringerung der Lithium-Konzentration aufweisen. Nach Park et al. [112] ist die relative Lithium-Konzentration im Bereich des Stromableiters am Ende des Ladungszustandes wesentlich höher, als im Bereich der Elektrodenoberfläche. Es ist anzunehmen, dass die Ladungsreaktion in der Elektrode nahe der Grenzfläche zwischen Kompositmaterial und Stromableiter nicht abgeschlossen wurde. Bestätigt wird die erhöhte Lithium-Konzentration mit Zunahme der Zyklenzahl und insbesondere nach einer Zyklenzahl im Bereich zwischen 75 und 100 Zyklen. Im entladenen Zustand weist die Elektrode eine ebenso inhomogene Verteilung des Lithium-Gehaltes auf. Im Vergleich zum geladenen Zustand scheint der Grad der Ungleichmäßigkeit jedoch deutlich schwächer ausgeprägt. Park et al. [112] begründen dieses Verhalten damit, dass der Entladeprozess mit dem geladenen Zustand beginnt, welcher bereits den geringeren Lithium-Gehalt im Bereich der Elektrodenoberfläche beinhaltet. Des Weiteren wird darauf hingewiesen, dass während der Entladung in der obersten Schicht eine wesentlich schnellere Wiederherstellung des Lithium-Gehaltes stattfindet, was auf die signifikante Inhomogenität der Reaktion in der Elektrode hinweist. Verglichen mit den in dieser Arbeit gewonnenen LIBS-Ergebnissen konnte das von Park et al. beschriebene Verhalten der Lithium-Konzentrationsverteilung in erster Näherung bestätigt werden. In Abbildung 6.6 ist ein Bereich der Lithium-Konzentrationsverteilung für eine NMC-Dickschicht dargestellt, welche nach 93 Zyklen ein spontanes Zellversagen aufwies (siehe Kapitel 5.4.2).

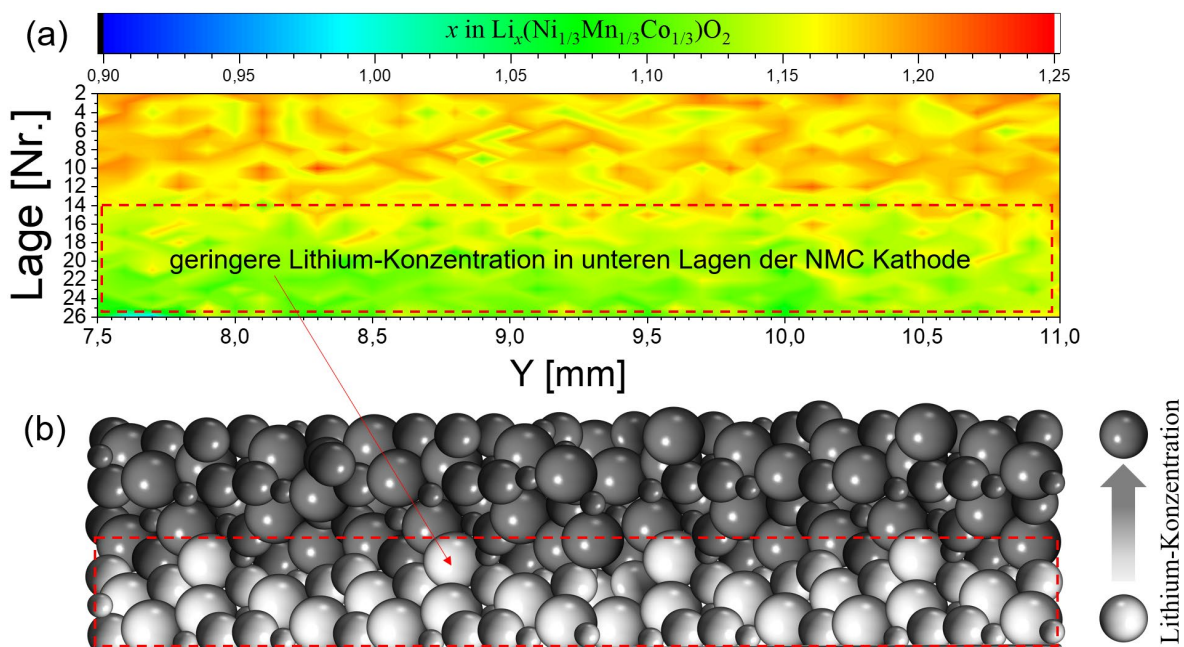


Abbildung 6.6: LIBS-Analyse (Tiefenprofil) an einer $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Dickschichtkathode: (a) in X-Richtung gemittelte Lithium-Konzentrationsverteilung (quantitativ) als Funktion der Y-Koordinate für den Bereich $Y_0 = 7,5 \text{ mm}$ bis $Y_1 = 11,0 \text{ mm}$. (b) schematische Darstellung der Lithium-Konzentrationsverteilung im entladenen Zustand der Zelle.

Die Lithium-Konzentration wurde in X-Richtung und im Bereich $\Delta X = 0,3$ mm gemittelt, beginnend bei einem X-Wert von $X_0 = 4,7$ mm (Abbildung 6.7a). In Y-Richtung und im Bereich von $Y_0 = 7,5$ mm bis $Y_1 = 11,0$ mm dargestellt, wurde die Skalierung der Lithium-Konzentration im Bereich von $x_{Li}^{NMC} = 0,9$ bis $x_{Li}^{NMC} = 1,25$ visualisiert, um das Lithium-Konzentrationsprofil außerhalb der an der Stelle $X = 4,8$ mm und $Y = 7,2$ mm auftretenden Lithium-Anreicherung zu bewerten. Deutlich zu beobachten ist die Ausbildung einer erhöhten Lithium-Konzentration für die ersten 14 Lagen, wohingegen die unteren Lagen nahe des Stromableiters geringere x_{Li}^{NMC} -Werte aufweisen. Um den Effekt der Laderate zu begrenzen, wurden nach Park et al. [112] weitere LIBS-Messungen an Hochenergie-Elektroden durchgeführt. Die NMC-Dickschichtelektroden wurden dabei zunächst mit einer sehr geringen C-Rate (C/50) geladen, damit ein ausreichend gleichmäßiger Ladezustand nach vollständiger Lithium-Deinterkalation eingestellt werden konnte. Wie zu erwarten war, konnte eine ähnlich ausgebildete Lithium-Inhomogenität nach vollständiger Entladung beobachtet werden. Das Ergebnis legt nahe, dass die Elektrodenpartikel an der Elektrodenoberfläche, welche in direktem Kontakt zum freien Elektrolyten standen, schneller und homogener geladen und entladen werden können, als insbesondere diejenigen Partikel, die im Bereich des Stromableiters angeordnet sind.

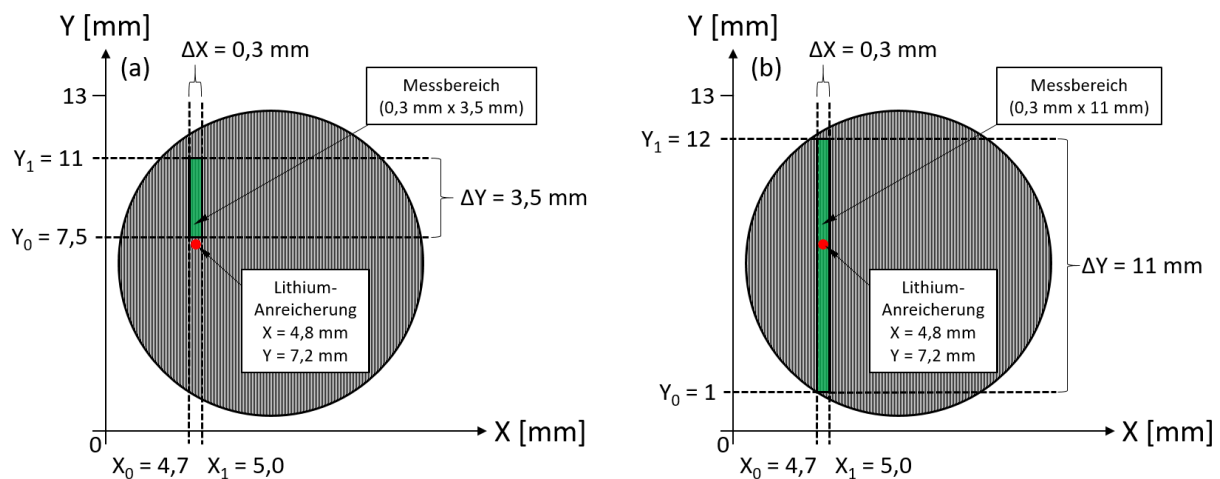


Abbildung 6.7: LIBS-Messbereich zur Untersuchung der Lithium-Konzentrationsverteilung in unstrukturierten und degradierten NMC-Dickschichtelektroden: (a) der Messbereich wurde außerhalb der Lithium-Konzentrationserhöhung ($X = 4,8$ mm und $Y = 7,2$ mm) zu $\Delta X = 0,3$ mm x $\Delta Y = 3,5$ mm festgelegt. Die in X-Richtung durchgeführte Mittelung ($\Delta X = 0,3$ mm) – beginnend bei $X_0 = 4,7$ mm – wurde in Y-Richtung von $Y_0 = 7,5$ mm bis $Y_1 = 11$ mm ausgewertet. (b) in X-Richtung und im Bereich $X_0 = 4,7$ mm bis $X_1 = 5,0$ mm durchgeführte Mittelung der Lithium-Konzentrationswerte, welche als Funktion der Y-Richtung ($Y_0 = 1,0$ mm bis $Y_1 = 12$ mm) ausgewertet wurden.

In der von Park et al. [112] durchgeführten Studie wird weiterhin eine modellhafte Beschreibung vorgestellt, welches den Kapazitätsabfall in NMC-Dickschichtelektroden erklären soll. Zunächst wird diese Beschreibung herangezogen, um die mit LIBS analysierten und zyklisierten NMC-Dickschichten einzuordnen. Des Weiteren sollen basierend auf den in dieser Arbeit gewonnenen LIBS-Messergebnissen wesentliche Modellanpassungen vorgenommen werden. Die modellhafte Beschreibung von Park et al. [112] ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Zu Beginn der elektrochemischen Zyklisierung wird darauf hingewiesen, dass die

elektrochemische Reaktion in der gesamten Elektrodendickschicht relativ gleichmäßig verläuft (Abbildung 6.8a). Konzentrations-Polarisations-Effekte treten zunächst keine auf. Ein solches Verhalten wurde auch an NMC-Dickschichten nach dem Formierungsprozess (Kap. 5.4.2) beobachtet. Die Lithium-Konzentration wies eine homogene Lithium-Konzentrationsverteilung auf, sodass die in den ersten drei Zyklen elektrochemisch zyklisierte NMC-Dickschicht keinen Kapazitätsabfall aufwies. Weiterhin wird im Modell nach Park et al. [112] darauf hingewiesen, dass der begrenzte Transport von Lithium-Ionen innerhalb der Elektrode allmählich zu inhomogenen Reaktionen führt. Bereiche werden hervorgehoben, welche während der elektrochemischen Zyklisierung unterschiedlich stark beeinflusst werden, was darauf deuten lässt, dass der ohmsche Verlust und die Konzentrationspolarisation in der Elektrode zunehmen. Begleitende Nebenreaktionen und wiederholtes Laden bzw. Entladen der Elektrode führen zu einer weiteren Erhöhung der Impedanzwerte gegen den Transport von Lithium-Ionen in der Elektrode. Das Ergebnis resultiert in einer effektiv höheren Stromdichte in der obersten Schicht (Abbildung 6.8b), was dazu führt, dass die Aktivpartikel, welche einer höheren Stromdichte ausgesetzt wurden, für die elektrochemische Degradation anfälliger sind.

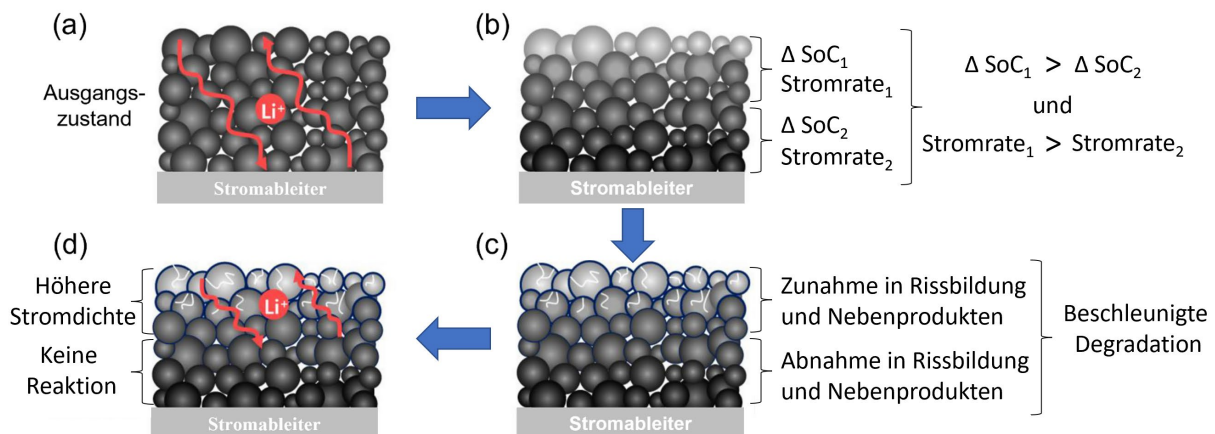


Abbildung 6.8: Modellhafte Beschreibung von Kapazitätseinbrüchen in NMC-Dickschichtelektroden nach Park et al. [112]: (a) intakte NMC-Dickschicht während der anfänglichen elektrochemischen Zyklisierung, (b) Auftreten von Unterschieden in SoC und lokaler, effektiver Stromdichte in der Dickschichtelektrode nach einigen Zyklen, (c) beschleunigte Degradation mit ungleichmäßig gebildeten Rissen und Nebenprodukten in Aktivpartikeln, (d) NMC-Dickschicht nach Langzeitzyklisierung.

Nach Park et al. [112] wird die Rissbildung innerhalb der Partikel eingeleitet, gefolgt von der SEI-Neubildung an den freigelegten Oberflächen. Die Rissbildung und die daraus resultierenden Oberflächenprodukte erhöhen die Komplexität der Lithium-Ionen-Transportwege, gemeinsam mit der Zunahme der Tortuosität (Abbildung 6.8c). Insgesamt verringert sich der Anteil der Aktivmasse, welcher für die elektrochemischen Reaktionen noch verfügbar ist. Schließlich kann eine beträchtliche Menge des Aktivmaterials im Bereich nahe des Stromableiters überhaupt nicht mehr an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen. Hingegen werden die Partikel in der oberen Schicht der Elektrode einer stärkeren, effektiven Stromdichte ausgesetzt, wodurch die Gefahr einer dauerhaften Beschädigung (z.B. Rissbildung) über mehrere Zyklen besteht (Abbildung 6.8d). Die LIBS-Ergebnisse der in Kapitel 5.4.2 dargestellten NMC-Dickschichten deuten darauf hin, dass das Modell von Park

et al. [112] in erster Näherung zutreffend ist. Allerdings sind die Mechanismen der Zelldegradation weitaus komplexer als in [112] beschrieben. In Kombination mit den in dieser Arbeit ermittelten LIBS-Daten muss die nach Park et al. aufgestellte modellhafte Beschreibung der Degradationsprozesse maßgeblich erweitert und anhand der am spontanen Zellversagen degradierten NMC-Dickschicht (Abbildung 5.27) diskutiert werden. Das Ergebnis der galvanostatischen Messung in Abbildung 5.27a zeigt, dass die spezifische Entladekapazität mit zunehmender Zyklenzahl stetig abnimmt, bis schließlich der Kapazitätseinbruch – verbunden mit dem Zellversagen – in Zyklus 93 eingeleitet wird. Die anschließende LIBS-Untersuchung der Elektrode (Abbildung 6.9a) zeigt, dass die NMC-Dickschicht auf eine inhomogene Lithium-Konzentrationsverteilung hindeutet, jedoch mit dem Modell nach Park et al. [112] nicht vollständig beschrieben werden kann.

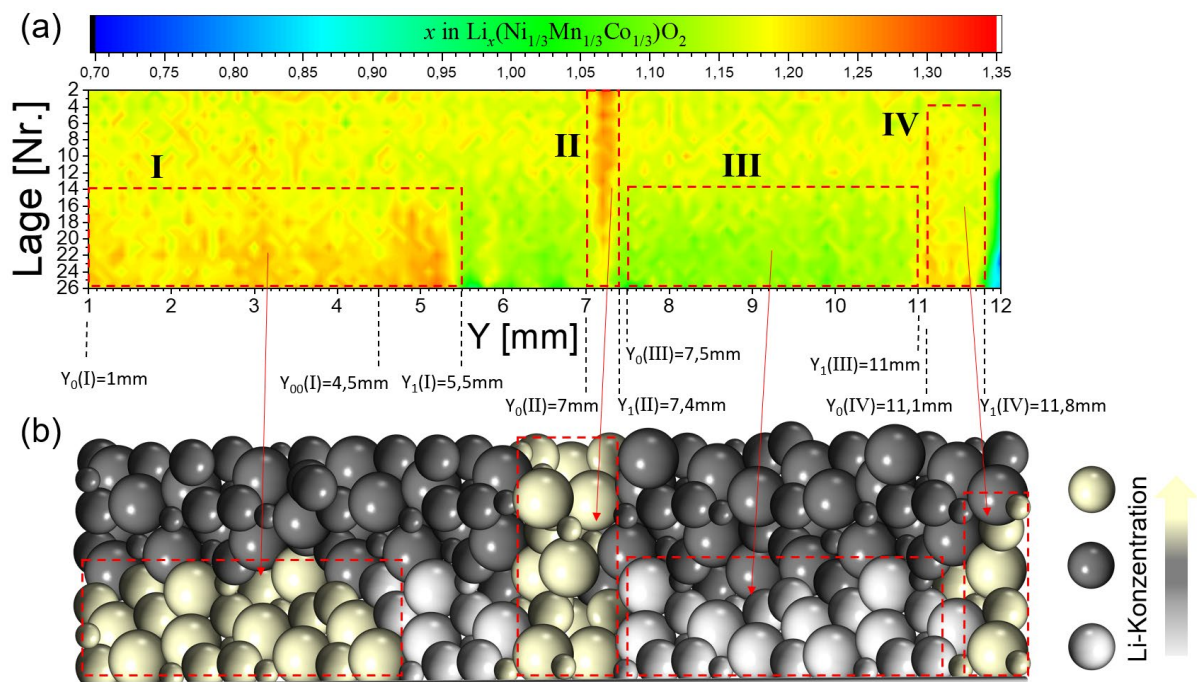


Abbildung 6.9: Modellhafte Beschreibung von Kapazitätseinbrüchen in NMC-Dickschichtelektroden in Anlehnung an Park et al. [112]: (a) in X-Richtung ($\Delta X = 0,3$) gemitteltes LIBS-Tiefenprofil einer NMC-Dickschicht als Funktion der Laufkoordinate $\Delta Y = 11$ mm ($Y_0 = 1,0$ mm bis $Y_1 = 12,0$ mm). Die Zelle degradierte an spontanem Zellversagen in Zyklus 93 (Abbildung 5.27a). Die rot umrahmten Bereiche („I“ bis „IV“) repräsentieren die unterschiedlich stark detektierten Lithium-Konzentrationsverteilungen im Messbereich $\Delta X \times \Delta Y = 0,3$ mm \times 11 mm (Abbildung 6.7b). (b) Aus LIBS-Untersuchungen abgeleitetes Modell zur Beschreibung möglicher Degradationsprozesse.

Um die einzeln auftretenden Lithium-Konzentrationsprofile zu interpretieren, müssen unterschiedliche Elektrodensegmente definiert werden, die die Komplexität der Degradationsmechanismen erfassen. Die Bereiche charakteristischer Lithium-Konzentrationsprofile werden mit den römischen Zahlen „I“ bis „IV“ gekennzeichnet und sind in Abbildung 6.9 hinterlegt. Der untersuchte Bereich des in Abbildung 6.9 dargestellten und in X-Richtung gemittelten Tiefenprofils umfasst insgesamt 26 Lagen, wobei hier nahezu die volle Höhe der Elektrode in die Analyse miteinfließt (Abbildung 6.7b). Beginnend mit dem Bereich $Y_0(\text{I}) = 1,0$ mm bis $Y_1(\text{I}) = 5,5$ mm (hier gekennzeichnet mit römisch „I“) ist die Lithium-

Konzentration für die Lagen 14 bis 26 und insbesondere nahe dem Stromableiter deutlich erhöht. Im Bereich $Y_{00}(I) = 4,5 \text{ mm}$ bis $Y_1(I) = 5,5 \text{ mm}$ ist die Lithium-Konzentration zudem am stärksten ausgeprägt. In den Lagen 2 bis 14 ist die Lithium-Konzentration sehr inhomogen, mit in X-Richtung gemittelten Lithium-Konzentrationswerten im Bereich von $x_{Li}^{NMC} = 1,09$ und $x_{Li}^{NMC} = 1,25$. Ein solches Degradationsverhalten wurde von Park et al. [112] nicht beobachtet, ist allerdings mit seiner LIBS-Analyse nach vollständiger Ladung (geladener Zustand der Zelle, Abbildung 6.5a) zu vergleichen. Während die Lithium-Ionen in den Aktivpartikeln nahe des Elektrolyten einen verringerten Ladungsdurchtrittswiderstand aufweisen, bilden die untersten Bereiche der Elektrode eine erhöhte Tortuosität und somit einen geringeren effektiven Diffusionskoeffizienten. Verstärkt tritt dieser Effekt für C-Raten größer oder gleich $C/2$ auf, bei dem das gesamte System nur sehr träge reagiert. Die Ein- bzw. Auslagerung von Lithium-Ionen wird in den unteren Bereichen der Elektrode (nahe des Stromableiters) aufgrund des an entlang der Elektrodenschichtdicke ausgebildeten Lithium-Konzentrationsgradienten und einer damit korrelierten erhöhten Diffusionsüberspannung erschwert. Zudem können trockene Bereiche der Elektrode die Degradation beschleunigen. Für den in Abbildung 6.9 dargestellten Bereich $Y_0(II) = 7,0 \text{ mm}$ bis $Y_1(II) = 7,4 \text{ mm}$ (hier gekennzeichnet mit „II“) ist die Lithium-Konzentration an der Elektrodenoberfläche mit einem in X-Richtung gemittelten Wert von $x_{Li}^{NMC} = 1,30$ am höchsten und beträgt nahe dem Stromableiter (Lage 26) $x_{Li}^{NMC} = 1,24$. Im Ergebnisteil wird das Verhalten als Lithium-Anreicherung bezeichnet (Abbildung 5.27 und 5.31) und ist so zu interpretieren, dass aufgrund der an der Oberfläche vorliegenden, höheren Stromdichte, die Degradation des Materials dort am stärksten stattfindet. Des Weiteren könnte die Lithium-Anreicherung ein Indiz dafür sein, dass der Startpunkt der Degradation – bis hin zum Kurzschluss der Zelle – exakt an dieser Elektrodenposition in Richtung Separator begann. Beginnend auf der Elektrodenoberfläche, konnte die stark erhöhte Lithium-Konzentration bis zum Stromableiter nachgewiesen werden. Zudem ist davon auszugehen, dass das Zellversagen – in diesem Fall durch einen Kurzschluss – aufgrund des in Bereich „II“ dargestellten Lithium-Konzentrationsprofils eingeleitet wurde. Für den Bereich „III“ ($Y_0(III) = 7,5 \text{ mm}$ bis $Y_1(III) = 11,0 \text{ mm}$) entspricht die Lithium-Konzentration dem nach Park et al. [112] vorgestellten Modell (Abbildung 6.8). Während die Partikel der oberen Schicht höheren Stromdichten ausgesetzt werden, bleibt der untere Bereich der Elektrode während der elektrochemischen Zyklisierung weitestgehend inaktiv. Die erhöhte Lithium-Konzentration ist auf die Rissbildung zurückzuführen bzw. auf die Bildung von Reaktionsprodukten während des Zyklisierungsprozesses. Der markierte Bereich „IV“ ist mit dem Bereich „I“ gleichzusetzen, wobei die erhöhte Lithium-Konzentration bereits ab der vierten Lage zu beobachten ist. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass der Gradient der Lithium-Konzentration in beide Richtungen beobachtet wurde. Zum einen wurde eine erhöhte Lithium-Konzentrationsausbreitung von der Elektrodenoberfläche in Richtung des Stromableiters (Bereich „II“) detektiert, zum anderen wurden erhöhte Lithium-Konzentrationsprofile in tieferen Regionen der Kompositschicht nachgewiesen (Bereich „IV“).

Für laserstrukturierte Elektroden hängt die Lithium-Konzentrationsverteilung stark vom Lade- bzw. Entladestrom ab. In Abbildung 6.10 ist die Lithium-Konzentrationsverteilung einer laserstrukturierten NMC-Dickschichtelektrode in Abhängigkeit der verwendeten C-Rate dargestellt. Die Lade- bzw. Entladerate variiert dabei zwischen $C/10$ (Formierung, Abbildung

6.10a) bzw. 2C (elektrochemische Zyklisierung, Abbildung 6.10b). Der dargestellte Zustand ist nach der vollständigen Entladung der Zelle bei einer Ausgangsspannung von 3,0 V zu werten.

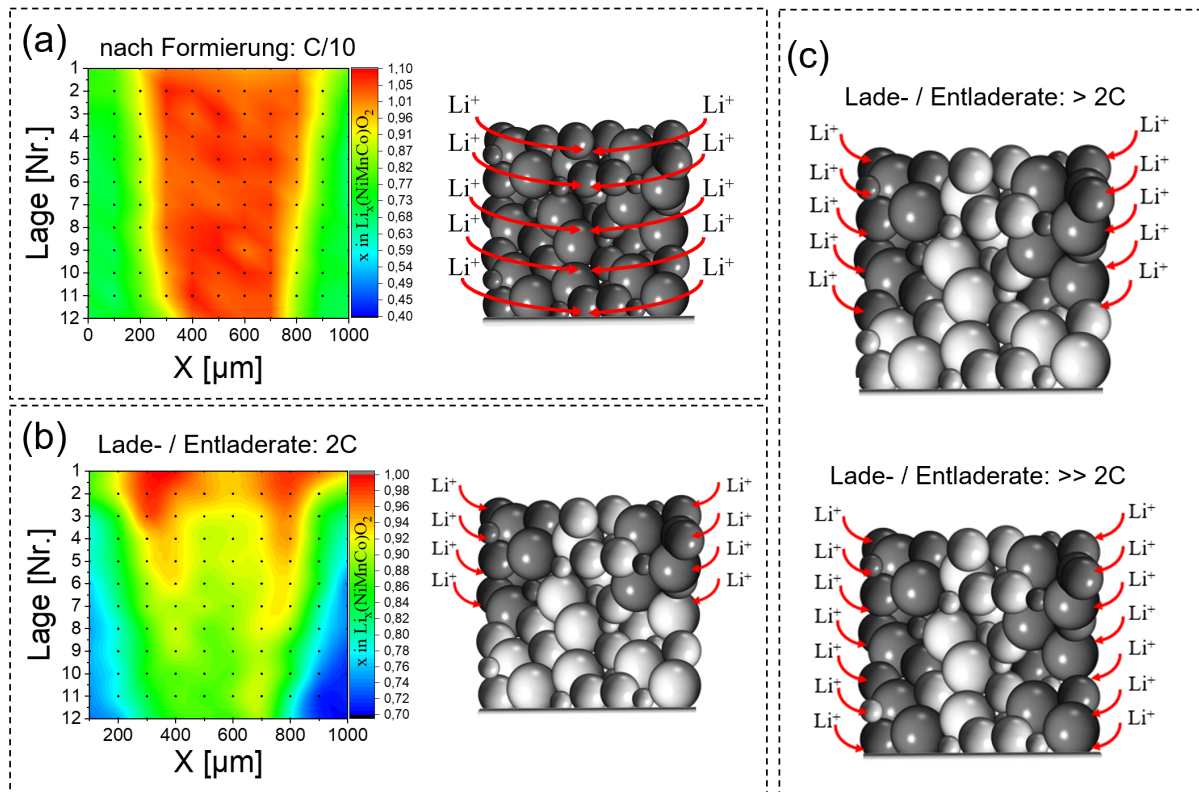


Abbildung 6.10: Modellhafte Beschreibung von Lithium-Konzentrationsprofilen in laserstrukturierten NMC-Dickschichtelektroden: (a) Lithium-Konzentrationsverteilung einer laserstrukturierten NMC-Dickschicht nach Durchführung des Formierschrittes mit einer C-Rate von C/10 (Laden und Entladen), (b) Lithium-Konzentrationsverteilung einer laserstrukturierten NMC-Dickschicht nach elektrochemischer Charakterisierung unter Verwendung einer 2C-Rate (Laden und Entladen), (c) Annahme einer möglichen Lithium-Konzentrationsverteilung in laserstrukturierten NMC-Dickschichten bei C-Raten $> 2C$ bzw. $>> 2C$.

Die langen Lade- bzw. Entladezeiten von 10 Stunden sorgen innerhalb der ersten 12 Lagen für eine homogene Inter- bzw. Deinterkalation der Lithium-Ionen (Abbildung 6.10a). Kompletten umgeben vom flüssigen Elektrolyten ist der Zustand mit der unstrukturierten NMC-Dickschicht zu vergleichen. Anders hingegen verhält sich die Lithium-Konzentrationsverteilung bei einer Lade- und Entladerate von 2C (Abbildung 6.10b). Wie im Modell von Park et al. [112] beschrieben, sorgen die im direkten Kontakt zum freien Elektrolyten stehenden Partikel für eine Reduzierung der Zellpolarisation. Es wird davon ausgegangen, dass die Interkalation / Deinterkalation von Lithium-Ionen in tieferen Regionen der Elektrode – beispielsweise nahe des Stromableiters – hauptsächlich über die neu generierten Transportwege im flüssigen Elektrolyten erfolgt. Die Tortuosität, welche in Mikrostrukturen über das Verhältnis der effektiven Weglänge zur theoretisch minimalen Weglänge gebildet werden kann, nimmt ab, sodass wiederum der effektive Diffusionskoeffizient auch bei höheren C-Raten gesteigert werden kann. Zu beachten ist allerdings der Lithium-Konzentrationswert, welcher mit $x_{Li}^{NMC} = 1,05$ eine marginale Abweichung vom Ausgangszustand – nach

Elektrodenherstellung – besitzt. Verglichen mit dem Modell nach Park et al. [112] findet hier jedoch keine Degradation des Materials statt. Im Gegenteil, die Leistungsfähigkeit der Zelle steigt, da die Lithium-Interkalation / Deinterkalation insbesondere bei höheren Schichtdicken durch den erhöhten Elektrolytkontakt verbessert wird. Es ist zu erwarten, dass die Lithium-Konzentration im Außenbereich der Mikrosäule in Richtung Stromableiter insbesondere bei C-Raten größer als 2C ($> 2C$ bzw. $\gg 2C$) weiter zunimmt (Abbildung 6.10c). Wie bereits erläutert, nähert sich die Tortuosität dem Wert eins an, sodass auch gleichzeitig ein geringerer Zellwiderstand beobachtet werden kann. Der sich im Zentrum der Mikrosäule befindende Bereich, welcher während der elektrochemischen Zyklisierung eine geringere Lithium-Konzentration aufweist, kann beispielsweise durch geometrische Anpassungen der Strukturgröße ausgeglichen werden.

6.4 Lithium-Diffusionskinetik in NMC-Dickschichtkathoden

Mit dem Einsatz der lasergestützten Strukturierung von Kompositelektroden kann die Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Zellen insbesondere im Bereich der Hochstromanwendung signifikant verbessert werden. Durch die lasergestützte Generierung von beispielsweise Mikrokapillaren werden zusätzliche Lithium-Ionen-Transportwege im flüssigen Elektrolyten geschaffen, welche dafür sorgen, dass Lithium-Ionen-Zellen mit laserstrukturierten Dickschichtelektroden auch bei hohen Elektrodenschichtdicken ($\geq 100 \mu\text{m}$) die derzeitige bestehende Anforderung an eine gleichzeitig hohe Energie- und Leistungsdichte erreichen. Bereits in vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass der Einsatz der Laserstrukturierung das Kapazitätsverhalten der Elektroden insbesondere für C-Raten größer oder gleich 2C beeinflusst [19, 31, 36]. Während der Erhalt der spezifischen Kapazität für Zellen mit einer planaren Elektrodenanordnung stetig abnahm, lieferte das Konzept der 3D-Batterie einen stabilen Zyklen- und Kapazitätsverlauf. Zunehmend wurde die Kapazitätsabnahme während des Einsatzes planarer Elektroden mit Schichtdicken von bis zu $700 \mu\text{m}$ beobachtet [57]. Zwar konnte durch die Erhöhung der Elektrodenschichtdicke die gravimetrische Energiedichte gesteigert werden, allerdings wurde die Zellpolarisation erhöht. In der Literatur wurde dieses Verhalten für NMC-Dickschichtelektroden durch H. Gao et al. [156] beobachtet. In Abhängigkeit der Elektrodenschichtdicke wurde der Diffusionskoeffizient anhand elektrochemischer Analysemethoden wie beispielsweise der galvanostatischen intermittierenden Titrationstechnik (GITT) bzw. der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. In der Studie von Gao et al. [156] wird sehr deutlich, dass für dicke Elektrodenschichten nur dann ein Optimum an Energie- und Leistungsdichte vorliegt, wenn zugleich der effektive Lithium-Diffusionskoeffizient D_{eff} maximiert werden kann.

Für unstrukturierte NMC-Dickschichtelektroden wird die Tortuosität τ vergrößert (Abbildung 6.11a). Lithium-Ionen, welche in tieferen Bereichen des Stromableiters ein- und ausgelagert werden müssen, weisen folglich eine längere effektive Weglänge l_{eff} auf. In laserstrukturierten NMC-Dickschichten nehmen die Kapillaren die Aufgabe von Elektrolytreservoirs an, welche den während der Zellzyklisierung verbrauchten Elektrolyten kontinuierlich ersetzen. Des Weiteren werden neue Lithium-Ionen-Transportwege im flüssigen Elektrolyten realisiert, wodurch die effektive Weglänge l_{eff} der Lithium-Ionen verkürzt werden kann (Abbildung

6.11b). Im Vergleich zu unstrukturierten NMC-Dickschichten kann zudem der effektive Lithium-Diffusionskoeffizient aufgrund der geringeren Tortuosität erhöht werden kann. Unabhängig von der Schichtdicke der Elektrode kann die Leistungsfähigkeit der Zelle erhalten bleiben, jedoch hängt die in den laserstrukturierten Elektroden vorliegende effektive Weglänge l_{eff} der Lithium-Ionen von der Breite der freistehenden Strukturen ab.

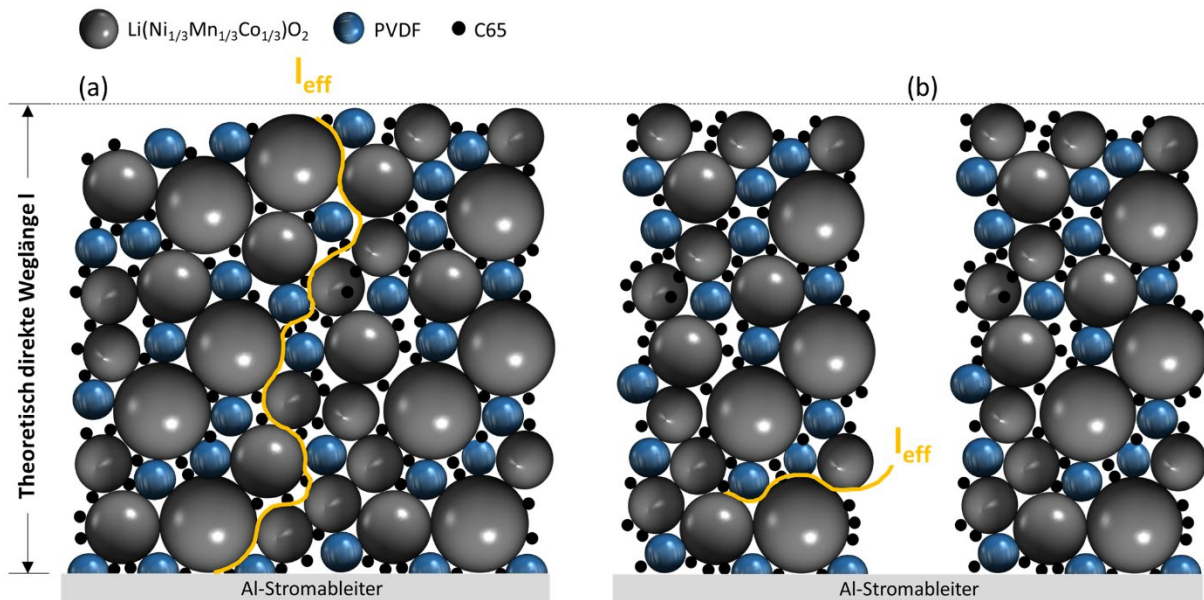


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der effektiven Weglänge l_{eff} in einer porösen NMC-Dickschichtelektrode in Anlehnung an [239]: (a) für eine unstrukturierte und (b) laserstrukturierte NMC-Dickschichtkathode. Die theoretisch direkte Weglänge l wird durch die Schichtdicke der Elektrode bestimmt.

Anhand der aus der Literatur gewonnenen Daten soll nun im Weiteren der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} im Elektrolyten geschätzt werden. Ferner soll die in Gleichung 3-47 dargestellte Beziehung Anwendung finden. Zur Schätzung sollen drei unterschiedliche Kathodenmuster (K1, K2 und K3) herangezogen werden: (i) eine unstrukturierte NMC-Kathode nach dem Kalandrierprozess (Abbildung 5.6b, **K1**), (ii) eine laserstrukturierte NMC-Kathode mit einem Kreuzmuster von $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$ (Abbildung 5.8, **K2**) sowie die in Abbildung 5.10 gezeigte NMC-Modell-Elektrode (**K3**).

Für die NMC-Kathode **K1** wurde zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} eine Tortuosität von $\tau = 3,2$ verwendet. Nach der in Gleichung 3-48 dargestellten Beziehung ergibt sich aus der Gesamtschichtdicke von $l = 100 \mu\text{m}$ (theoretisch direkte Weglänge) eine effektive Weglänge l_{eff} von $l_{eff} = 320 \mu\text{m}$. Der Schichtdicken- und Tortuositätswert bildet damit die Referenz. Für laserstrukturierte NMC-Elektroden hängt die Tortuosität τ stark von der Breite der freistehenden Strukturen ab. Je breiter die Mikrostrukturen ausgelegt werden, desto länger ist die effektive Weglänge der Lithium-Ionen. Zudem ist die C-Rate entscheidend, weshalb die Betrachtung ausschließlich für C-Raten größer oder gleich 2C gilt. Ferner wird zur Abschätzung der Tortuosität τ eine vereinfachte Modellannahme eingesetzt, bei welcher die laserstrukturierten NMC-Kathoden in ein planares 2D-Elektrodensystem überführt werden.

Beispielhaft ist die Überführung in Abbildung 6.12 dargestellt, bei der die freistehenden NMC-Architekturen mit einer Schichtdicke von $100\ \mu\text{m}$ und einer Strukturbreite von $50\ \mu\text{m}$ (Abbildung 6.12a) eine planare Elektrodengeometrie mit einer zugleich reduzierten Schichtdicke annehmen (Abbildung 6.12b). Das Kompositmaterial wird auf dem Stromableiter gleichmäßig verteilt, sodass die Schichtdicke l , welche in Abbildung 6.12a zunächst mit $l = 100\ \mu\text{m}$ angegeben wurde, um die Hälfte abnimmt (6.12b).

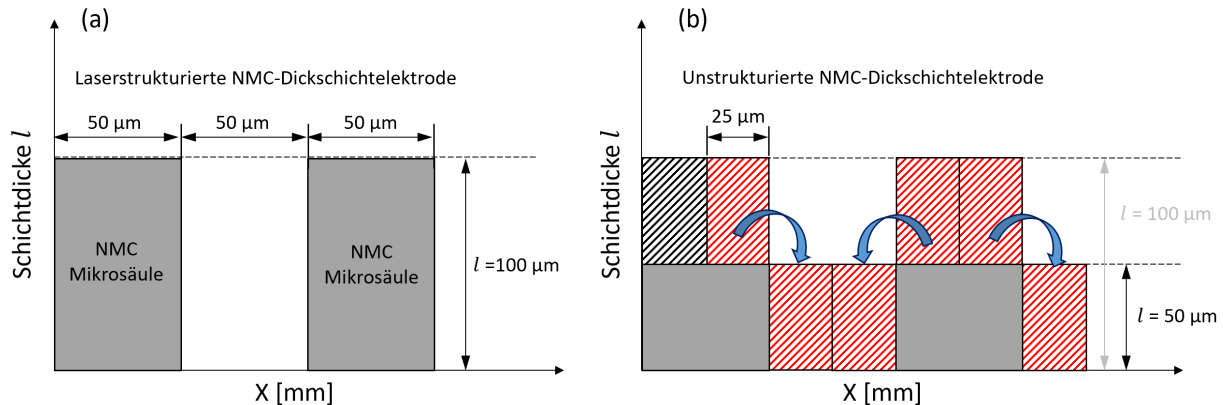


Abbildung 6.12: Modellannahme zur Berechnung der Tortuosität τ_{NMC} in laserstrukturierten NMC-Dickschichtkathoden: (a) Schematische Darstellung einer laserstrukturierten NMC-Kathode mit einer Schichtdicke von $l = 100\ \mu\text{m}$. Der Strukturabstand beträgt $50\ \mu\text{m}$. (b) Verteilung der Massebeladung in einer planaren NMC-Dickschicht. Die Schichtdicke der laserstrukturierten NMC-Kathode ($l = 100\ \mu\text{m}$) wird nun zu einer effektiven Schichtdicke $l_{eff} = 50\ \mu\text{m}$ reduziert.

Für laserstrukturierte Elektroden (**K2** und **K3**) wurde die Schichtdicke über die tatsächlich vorliegende Flächenbeladung [mg/cm^2] ausgelegt, welche das Produkt der Kompositmasse und des NMC-Aktivanteils bildet. Das Ergebnis ist in Tabelle 6.3 dargestellt, wobei **K1**, **K2** und **K3** den in Abbildung 5.6b, Abbildung 5.8 und Abbildung 5.10 gezeigten NMC-Dickschichtkathoden entsprechen.

Tabelle 6.3: Materialspezifische Kenngrößen der in Abbildung 5.6b (**K1**), Abbildung 5.8 (**K2**) und Abbildung 5.10 (**K3**) dargestellten NMC-Dickschichtkathoden.

NMC-Kathode	Kompositgewicht	Aktivanteil NMC	Flächenbeladung
K1 (Unstr. / kalandriert)	0,02888 g	90 Gew. %	22,98 mg/cm^2
K2 (Laserstrukturiert)	0,02847 g	90 Gew. %	22,66 mg/cm^2
K3 (Modell-Elektrode)	0,00695 g	90 Gew. %	5,53 mg/cm^2

Der Referenzkathode **K1**, welche mit einer Schichtdicke von $l_{K1} = 100\ \mu\text{m}$ eine Flächenbeladung von $22,98\ \text{mg}/\text{cm}^2$ aufweist, wird einer Tortuosität von $\tau_{K1} = 3,2$ zugeordnet (Abbildung 3.12). In laserstrukturierten Kathoden (**K2** und **K3**) hingegen wird die Tortuosität τ reduziert. Grund ist der durch die Laserstrukturierung induzierte Masseverlust, welcher zugleich für eine geringere effektive Schichtdicke sorgt. Aus der Flächenbeladung der Kathode **K2** wurde eine Schichtdicke von $l_{K2} = 98,6\ \mu\text{m}$ ermittelt. Der Masseverlust betrug $1,42\ \%$,

sodass sich daraus eine Tortuosität von $\tau_{K2} = 3,15$ ergibt. Für die Modell-Elektrode, welche im Vergleich zur unstrukturierten NMC-Kathode (**K1**) einen Masseverlust von 75,9 % aufweist, wurde die Schichtdicke zu einem Wert von $l_{K3} = 24,1 \mu\text{m}$ errechnet. Demnach beträgt der Wert der Tortuosität $\tau_{K3} = 0,77$. Eine Gegenüberstellung der einzelnen Kathoden **K1**, **K2** und **K3** ist in Abbildung 6.13 dargestellt.

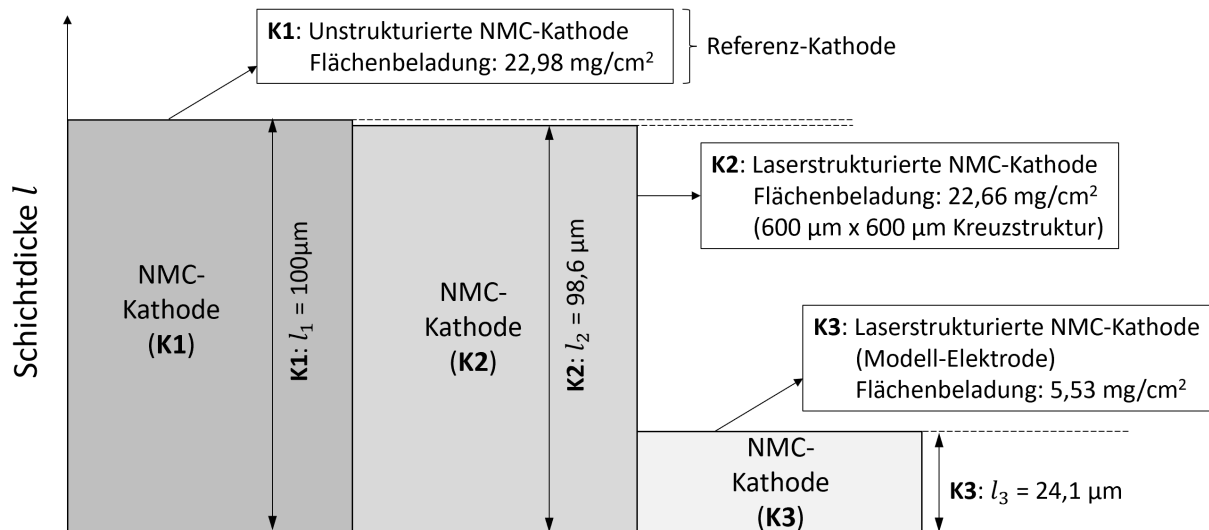


Abbildung 6.13: Schematische Darstellung von NMC-Kathoden mit variierender Schichtdicke l . Insgesamt wurden drei NMC-Kathoden, **K1** (Abbildung 5.6b), **K2** (Abbildung 5.8) und **K3** (Abbildung 5.10), herangezogen. Die effektive Schichtdicke wurde unter Einbezug der Flächenbelastung [mg/cm^2] berechnet.

Hinsichtlich des effektiven Diffusionskoeffizienten wird neben der Tortuosität τ die Porosität ε der Elektroden sowie der Diffusionskoeffizient des Elektrolyten D_{el} benötigt. Für den in dieser Arbeit eingesetzten Elektrolyten (LP30, EC : DMC = 1:1, 1mol LiPF_6) werden in der Literatur Diffusionskoeffizienten im Bereich von $D_{el} = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $2,72 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ angegeben [210-212]. Der Wert $D_{el} = 2,72 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [210] wird zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten verwendet. Die Bestimmung der Elektrodenporosität wurde rechnerisch ermittelt (Gleichung 5-1) und beträgt für kalandrierte NMC-Dickschichtkathoden $\varepsilon = 34 \% \pm 3 \%$. Unter Einbezug aller notwendigen Kenngrößen wurde für die Kathoden **K1**, **K2** und **K3** ein im Elektrolyt vorliegender, effektiver Diffusionskoeffizient von $D_{eff}(\mathbf{K1}) = 2,89 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{eff}(\mathbf{K2}) = 2,94 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D_{eff}(\mathbf{K3}) = 1,20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ berechnet.

Anhand der abgeschätzten Werte $D_{eff}(\mathbf{K1})$, $D_{eff}(\mathbf{K2})$ und $D_{eff}(\mathbf{K3})$ wird deutlich, dass die lasergestützte Strukturierung von NMC-Kathoden eine Erhöhung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} ermöglichen könnte. Durch die Generierung von freistehenden Mikrostrukturen – beispielsweise mit einer geometrischen Abmessung von $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$ (Kathode **K2**) – werden neue Transportwege im flüssigen Elektrolyten geschaffen, welche die Leistungsfähigkeit der Zelle steigern. Für die Kathode **K2** wurde während der lasergestützten Strukturierung aufgrund des hohen Aspektverhältnisses von $AV = 13$ ein Masseverlust von $0,00041 \text{ g}$ realisiert. Verglichen mit der unstrukturierten NMC-Kathode **K1**

beträgt der prozentuale Verlust des Kompositmaterials lediglich 1,42 %. Dennoch konnte der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} unter der in Abbildung 6.12 aufgestellten Annahme um $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ gesteigert werden, wodurch bei C-Raten größer 2C erhöhte Kapazitätswerte zu beobachten waren (Abbildung 5.9). Die Kathode **K3** muss mit einem Masseverlust von 75,9 % gesondert betrachtet werden, da die mittels Laserstrahlung generierten Mikrosäulen ausschließlich zur Detektion von Lithium-Konzentrationsprofilen eingesetzt wurden. Nichts desto trotz konnte veranschaulicht werden, dass die Überführung des 3D-Elektrodendesigns in ein planares 2D-Design nach Abschätzung einem Tortuositätswert von $\tau_{K3} = 0,77$ entspricht. Die Auslegung erfolgte mit einer Schichtdicke von 24,1 μm und einer Massebeladung von 5,53 mg/cm^2 (Tabelle 6.3). Mit dem Ergebnis der galvanostatischen Messung in Abbildung 5.38 konnte bis zu einer Zyklenzahl von 125 eine spezifische Kapazität von $\geq 100 \text{ mAh/g}$ erreicht werden. Der Vergleich mit der unstrukturierten Kathode **K1** zeigt, dass die Zyklenstabilität deutlich stabiler ausfiel. Vielmehr wurden die einzelnen Mikrostrukturen mit einer Lade- und Entladerate von 2C beansprucht. Der effektive Diffusionskoeffizient, welcher mit einem Wert von $D_{eff}(\mathbf{K3}) = 1,20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ abgeschätzt wurde, konnte im Vergleich zur Kathode **K1** und **K2** um den Faktor 4,1 vergrößert werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) als Analysemethode eingesetzt werden, um das 3D-Batterie-Konzept anhand von Lithium-Konzentrationsprofilen zu charakterisieren und zu bewerten. In Abhängigkeit des Zyklisierungsverhaltens sollten *post mortem* Lithium-Konzentrationsprofile ortsaufgelöst aufgezeichnet werden. Je nach Auslegung des Elektrodendesigns wurden die mittels LIBS gewonnenen Daten herangezogen, um Informationen zum Degradationsverhalten der Elektroden zu erhalten. Die Analyse wurde an unstrukturierten, fs-laserstrukturierten und mittels Prägeverfahren lokal verdichteten NMC-Dickschichtelektroden durchgeführt. Unstrukturierte und unzyklisierte Elektroden wurden als Referenzelektroden verwendet und dienten als Ausgangsbasis im Vergleich zu Elektroden nach elektrochemischer Zyklisierung. Im Folgenden werden die wichtigsten LIBS-Ergebnisse zusammenfassend dargelegt.

Kalibrierung des LIBS-Systems

Basierend auf den Daten der LIBS- und ICP-OES Analysen wurde die Untersuchung der Lithium-Konzentrationsverteilung an NMC-Dickschichtelektroden vorgenommen. Die Kalibrierung wurde zunächst mit der Durchführung von zykl voltammetrischen Messungen durchgeführt, bei denen die Halbzellen in einem Spannungsfenster von 3,0 V bis 5,0 V analysiert wurden. Für NMC-Dickschichtkathoden, welche bis zu einer Spannung von 5,0 V geladen wurden, konnte eine nahezu vollständige Delithierung des Materials ermöglicht werden. Der Wert der Lithium-Konzentration wurde anhand von ICP-OES Messungen quantifiziert und betrug $x_{Li}^{NMC} = 0,027 \pm 0,001$. Zur möglichst präzisen Vorhersage der Lithium-Konzentrationsverteilung in NMC-Dickschichtkathoden wurden insgesamt 15 Referenzelektroden angefertigt. Mittels elektrochemischer Titration konnte der Lithierungsgrad innerhalb der Referenzproben variiert werden. Die anschließend an den Referenzproben durchgeführten ICP-OES Analysen dienten als quantitatives Maß, um den Grad der Lithium-Konzentration mittels LIBS vorhersagen zu können. Durch die Kombination der Daten (LIBS- und ICP-OES-Daten) wurde unter Verwendung der PLS-Regression eine materialspezifische Kalibrierkurve aufgestellt, welche die Quantifizierung von NMC-Elektrodenmaterialien (Lithium-Konzentration) ermöglichte.

Quantitative Untersuchung der Lithium-Konzentrationsverteilung an NMC Dickschichtelektroden (LIBS)

NMC-Dickschichtkathoden wurden mit LIBS in einem Messfenster von 13 mm x 13 mm analysiert. Durch die Auswahl geeigneter Messparameter (Puls-zu-Puls Abstand: 100 µm, LIBS-Fokussdurchmesser: 100 µm) wurde je LIBS-Messung die Aufzeichnung von $131 \times 131 = 17161$ Datenpunkten ermöglicht. Zum einen wurden die Elektroden entlang ihrer Oberfläche charakterisiert, zum anderen wurde der laserinduzierte Materialabtrag bis auf den Stromableiter vorgenommen. Dadurch war es möglich, die NMC-Kathoden dreidimensional zu analysieren und insbesondere *post mortem* den Einfluss der C-Rate in Abhängigkeit des Elektrodendesigns zu bewerten. Mit der Anfertigung von Tiefenprofilen konnten die mit LIBS analysierten NMC-Elektroden miteinander verglichen werden. Die Detektion möglicher

Lithium-Konzentrationsvariationen konnte für jede Lage der Kartierung visualisiert werden. Mit der Auswahl eines Messfensters von $X \times Y = 8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ wurden die Lithium-Konzentrationswerte in Y-Richtung gemittelt und als Funktion der X-Koordinate dargestellt. Die verwendete LIBS-Analyse war für jede zu untersuchende NMC-Dickschicht identisch.

Für unstrukturierte und unzyklisierte NMC-Dickschichtelektroden (nach Elektrodenherstellung) wurde ein homogenes Lithium-Konzentrationsprofil detektiert. Sowohl an der Elektrodenoberfläche, als auch im Inneren der NMC-Dickschicht variierte der Lithium-Konzentrationswert nur minimal. Um die Homogenität innerhalb der Lagen zu verdeutlichen, wurden die in Y-Richtung gemittelten Lithium-Konzentrationen der Lagen 2 (Elektrodenoberfläche), 10 und 18 als Funktion der X-Koordinate visualisiert. Die Lithium-Konzentrationswerte variierten dabei in einem Bereich zwischen $x_{Li}^{NMC} = 0,99 \pm 0,01$ (Lage 18) und $x_{Li}^{NMC} = 1,09 \pm 0,02$ (Lage 10) und $x_{Li}^{NMC} = 1,04 \pm 0,01$ (Lage 2). Der Durchschnittswert aller in Lage 2, 10 und 18 detektierten x_{Li}^{NMC} Werte lag bei $1,03 \pm 0,02$. Im Vergleich zu zyklisierten Elektroden, in denen Interkalations- und Deinterkalationsprozesse stattfanden, stellt die unstrukturierte und unzyklisierte NMC-Dickschichtelektrode die Ausgangsbasis zur Beurteilung der Lithium-Konzentrationsverteilung dar.

Für unstrukturierte und elektrochemisch analysierte NMC-Dickschichtelektroden wurde zunächst die Formierung der Zelle durchgeführt. Dabei wurden C-Raten von C/10 (Laden und Entladen) eingesetzt. Im Vergleich zur Referenzelektrode (nach Elektrodenherstellung) wurde keine signifikante Änderung der Lithium-Konzentration beobachtet. Das Ergebnis der LIBS-Analyse wies auf eine einheitliche Interkalation / Deinterkalation der Lithium-Ionen bei geringen C-Raten hin. Der Lithium-Konzentrationsabfall zwischen unzyklisierter Elektrode und formierter Elektrode entsprach für die zweite Lage der LIBS-Kartierung einem prozentualen Wert von 1,06 %.

NMC-Dickschichtkathoden, die spontanes Zellversagen zeigten, wiesen ein inhomogenes Lithium-Konzentrationsprofil auf. Während im Randbereich der Elektrode die Lithium-Konzentration hauptsächlich Werte von $x_{Li}^{NMC} \geq 1,2$ annahm, wurden im Zentrum der Elektrode Lithium-Konzentrationswerte von $x_{Li}^{NMC} \approx 1,0$ detektiert. Des Weiteren wurde ein Lithium-Konzentrationsmaximum beobachtet, welches von der Elektrodenoberfläche bis zum Stromableiter nachgewiesen werden konnte. Aufgrund des lokal gemessenen Lithium-Konzentrationswertes von $x_{Li}^{NMC} = 1,39$ konnte nachgewiesen werden, dass das Zellversagen auf einen elektrischen Kurzschluss zurückzuführen war.

Für NMC-Dickschichten, welche einer mechanischen Komprimierung ausgesetzt wurden, war es das Ziel, Porositätsvariationen innerhalb der Elektrode zu generieren und den Einfluss der Lithium-Konzentrationsverteilung in Abhängigkeit der Zyklenzahl zu untersuchen. Sowohl kalandrierte Elektroden, als auch mittels Prägeverfahren verdichtete NMC-Dickschichten wurden dazu elektrochemisch zyklisiert. Während der Untersuchung wurde für beide Halbzellen eine verstärkte Degradation beobachtet, bis schließlich nach insgesamt 66 Zyklen (für einseitig kalandrierte Elektroden) und 177 Zyklen (für geprägte Elektroden) ein spontanes Zellversagen auftrat. Mit der LIBS-Analyse konnte gezeigt werden, dass die Porositätsvariation in NMC-Dickschichten einen starken Einfluss auf die Lithium-Konzentrationsverteilung liefert. Die Einlagerung von Lithium konnte bevorzugt in Kompositelektroden im Bereich der geringeren Porosität nachgewiesen werden. Allerdings wurden für beide NMC-Kathoden lokal

stark erhöhte Lithium-Konzentrationswerte detektiert, welche am Übergang beider Porositätsregionen vorlagen. Für die einseitig kalandrierte Elektrode wurde die erhöhte Lithium-Konzentration von der Elektrodenoberfläche, bis zum Stromableiter nachgewiesen. Für die mittels Prägeverfahren verdichteten NMC-Dickschichten wurden zudem erhöhte Lithium-Konzentrationswerte im Bereich des Stromableiters ermittelt.

Fs-laserstrukturierte NMC-Dickschichtelektroden wurden untersucht, um die Lithium-Konzentrationsverteilung in freistehenden Architekturen nachzuweisen. Die mittels Laserstrahlung generierten Mikrosäulen wurden zunächst im unzyklisierten Zustand analysiert. Ähnlich zur NMC-Dickschichtelektrode nach dem Herstellungsprozess wurde eine für die Mikrosäulen-Oberfläche homogene Lithium-Konzentrationsverteilung mit in Y-Richtung gemittelten Konzentrationswerten im Bereich von $\Delta x_{Li}^{NMC} = 1,06 \pm 0,02$ und $\Delta x_{Li}^{NMC} = 1,10 \pm 0,02$ detektiert. Zudem konnte im Inneren und für die ersten 12 Lagen der Elektrode die Homogenität der Lithium-Konzentrationsverteilung mit gemittelten Δx_{Li}^{NMC} -Werten im Bereich von $\Delta x_{Li}^{NMC} = 1,08 \pm 0,01$ bis $\Delta x_{Li}^{NMC} = 1,10 \pm 0,01$ bestätigt werden. Weitere LIBS-Analysen haben gezeigt, dass der Formierungsprozess, welcher mit C-Raten von C/10 durchgeführt wurde, das Lithium-Konzentrationsprofil in freistehenden Architekturen verändert. Mit gemittelten Lithium-Konzentrationswerten im Bereich von $\Delta x_{Li}^{NMC} = 1,02 \pm 0,04$ bis $\Delta x_{Li}^{NMC} = 1,08 \pm 0,05$ wurden geringere Δx_{Li}^{NMC} -Konzentrationswerte detektiert. Des Weiteren wurden im Inneren der freistehenden Architektur höhere Δx_{Li}^{NMC} -Schwankungen festgestellt ($\Delta x_{Li}^{NMC} = 0,80$ bis $\Delta x_{Li}^{NMC} = 1,04$), sodass der Lithium-Konzentrationsbereich ein Minimum und ein Maximum von $\Delta x_{Li}^{NMC} = 0,96 \pm 0,09$ und $\Delta x_{Li}^{NMC} = 1,05 \pm 0,03$ aufwies. Für 2C-Entladeraten wurden die Mikrosäulen lateral, wie auch vertikal in Richtung des Stromableiters analysiert. Anhand der Oberflächenkartierung wurde zunächst beobachtet, dass der Randbereich der Mikrosäule erhöhten Lithium-Konzentrationswerten entsprach. Der maximal detektierte Lithium-Konzentrationswert betrug $x_{Li}^{NMC} = 1,08$ ($X = 400 \mu\text{m}$, $Y = 700 \mu\text{m}$), während im Zentrum der Mikrosäule ($X = Y = 500 \mu\text{m}$) ein Minimalwert von $x_{Li}^{NMC} = 0,93$ beobachtet wurde. Weitere Tiefenanalysen haben gezeigt, dass die Lithium-Konzentrationsverteilung insbesondere im Zentrum und Randbereich der freistehenden Mikrosäule in Richtung des Stromableiters variiert. Während für die ersten sieben Lagen im Randbereich der Mikrosäule die Detektion einer leicht erhöhten Lithium-Konzentration vorlag, wurde für die Lagen 8 bis 12 eine Abnahme in der Lithium-Konzentration beobachtet. Die LIBS Analyse zeigt, dass lediglich ein Teil der freistehenden Mikrosäule während der elektrochemischen Zyklisierung am Interkalations- bzw. Deinterkalationsprozess teilnimmt. Durch die mittels LIBS gewonnen Ergebnisse ist davon auszugehen, dass mit einem weiteren Anstieg der C-Rate die Lithium-Konzentration im Randbereich der Elektrodenarchitektur in Richtung des Stromableiters steigt. Ferner ist anzunehmen, dass die Lithium-Interkalation während des Entladeprozesses bei hohen C-Raten ($\geq 2C$) hauptsächlich über die Seitenflanken der jeweiligen Architekturen erfolgt. Aufgrund der mittels Laser generierten Kapillarstrukturen werden zusätzliche Lithium-Ionen-Transportwege im flüssigen Elektrolyten geschaffen, sodass die Tortuosität reduziert und die effektiv vorliegende Lithium-Ionen-Diffusion verbessert wird.

Visualisierung von Degradationsprozessen und -modellen in NMC Dickschichtelektroden (LIBS)

Die Visualisierung von Degradationsprozessen wurde in Anlehnung an die experimentelle Durchführung von LIBS-Versuchen erreicht. Dazu wurden unstrukturierte, geprägte und laserstrukturierte NMC-Dickschichtkathoden eingesetzt. Bereits im Swagelok[®]-Zelldesign konnte gezeigt werden, dass die in der Literatur – z.B. von Park et al. [112] aufgestellten Thesen zur Zelldegradation – im Allgemeinen nicht übernommen werden können. Mit der 3D LIBS-Kartierung an NMC-Dickschichtelektroden wurde nachgewiesen, dass die Lithium-Konzentrationsverteilung in der Kompositschicht inhomogen verläuft und mehrere charakteristische Zonen ausbildet. Zum einen konnten in tieferen Bereichen der Elektrode, beispielsweise nahe dem Stromableiter, erhöhte Lithium-Konzentrationswerte festgestellt werden, zum anderen wurden Zonen mit erhöhten Lithium-Konzentrationen nahe der Elektrodenoberfläche detektiert. Für laserstrukturierte Elektroden wurden modellhaft Lithium-Konzentrationsprofile für C-Raten bis 2C beschrieben. Aus den LIBS-Ergebnissen abgeleitet, erfolgt die Einlagerung der Lithium-Ionen primär über die mittels Laserstrahlung freigelegten Elektrolytreservoirs, so dass die Kontur bzw. die Seitenflanken der Mikrostrukturen, welche in direktem Kontakt mit dem flüssigen Elektrolyten stehen, für eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Zelle sorgen. Zudem können mit den LIBS-Ergebnissen an laserstrukturierten NMC-Dickschichten Design-Kriterien aufgestellt werden, welche für die Auslegung eines optimierten Zellformates Vorteile bringen. Anhand des Lithium-Konzentrationsprofils ist davon auszugehen, dass freistehende Strukturen mit einer geometrischen Abmessung von 400 µm x 400 µm x 100 µm während der Hochstromanwendung eine einheitliche Verteilung der Lithium-Konzentration aufweisen und somit gewinnbringend zur Kapazitätserhaltung beitragen. In einer Studie von Zheng et al. [240] wurde LIBS zur Entwicklung geeigneter Strukturen in Anoden eingesetzt. Hierbei wurden Halbzellen (Graphit vs. Li/Li⁺) mit laserstrukturierten Elektroden elektrochemisch zyklisiert. Die Untersuchung führt auf die Druckbeaufschlagung während des Zellbaus hin, da hier insbesondere (i) Separatorbereiche verdichtet werden oder aber auch (ii) ein Einfluss auf die lokale Elektrodenporosität erfolgen kann, die, wie in dieser Arbeit auch nachgewiesen, ebenso den Lithierungsgrad beeinflusst [240].

Ausblick

Im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von LIBS im Bereich der Lithium-Ionen-Technologie einen wesentlichen Beitrag zur Aufdeckung und Visualisierung von Degradationsprozessen leistet. Eingesetzt als *post mortem* Analyse wurden erstmals 3D-Lithium-Konzentrationsprofile im Kathodenmaterial als Funktion der Entladerate (C-Rate) quantitativ nachgewiesen. Durchgeführt wurde die LIBS-Untersuchung an Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂-Dickschichtkathoden, für welche eine materialspezifische Kalibrierkurve angefertigt wurde. Zur Analyse von Nickel-reichen Kathodenmaterialien wie beispielsweise Li(Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2})O₂ oder Li(Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1})O₂, welche für Lithium-Ionen-Batterien der nächsten Generation eingesetzt werden, wurde die Detektion der elementaren Konzentrationsverteilung am KIT (IAM-AWP) bereits erfolgreich umgesetzt. Für Anodenmaterialien wie beispielsweise Graphit oder Silizium/Graphit-Komposite hat die LIBS-

Analyse basierend auf den hier vorliegenden Arbeiten ebenso Ihren Einsatz gefunden [240]. Zukünftig werden nationale und internationale Kooperationsarbeiten im Bereich der LIBS-Analytik verstärkt stattfinden, um LIBS routinemäßig und datenbankbasiert zur Untersuchung von Degradationsprozessen in Dickschichtelektroden durchzuführen. Bereits im frühen Stadium der Materialdegradation wird ermöglicht, dass Lithium lokal und in Abhängigkeit des Elektrodendesigns detektiert werden kann. Schlüsselaufgaben wurden definiert, welche beispielsweise die Untersuchung des Dendriten-Wachstums beinhalten. Mechanisch präparierte Separatordefekte wurden gezielt generiert, mit dem Ziel, die Elektroden-degradation während der elektrochemischen Zyklisierung zu beschleunigen. Erste Messergebnisse weisen darauf hin, dass die Lithium-Konzentration unterhalb der generierten Oberflächendefekte ansteigt. Zudem wurde gezeigt, dass sich auf der Elektrodenoberfläche nach nur wenigen Zyklen ein auf die Oberfläche bezogener inhomogener SoC-Zustand einstellt und Lithium-Konzentrationserhöhungen entlang der induzierten Defekte vorliegen [241].

In der Fertigung von Lithium-Ionen-Batterien könnte LIBS zudem im Bereich der Qualitätskontrolle seinen Einsatz finden. Eingesetzt als „*inline*“-Messmethode könnten beispielsweise die Binderverteilung, Kontaminationen oder auch die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Elektrodenmaterialien lokal detektiert und verifiziert werden. In der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien werden beispielsweise bei der Vereinzelung der Elektroden mechanisch betriebene Stanzen oder berührungslose Prozessverfahren (Laser) eingesetzt. Je nach Elektrodendesign liegen stets Materialbereiche vor, an denen die LIBS-Analyse zum Einsatz kommen könnte. Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte LIBS-System beinhaltet einen gepulsten ns-Laser mit einer Repetitionsrate von $f = 100$ Hz. Um die LIBS-Analyse in die Zell-Produktion zu überführen, müssten bei der Auslegung des Lasers Repetitionsraten im Bereich von $f = 500$ Hz bis 1000 Hz vorliegen. Grund hierfür sind die kontinuierlich herrschenden Bandgeschwindigkeiten von ca. 30 m/min, welche auch für „*inline*“-Qualitätskontrollen (z.B. LIBS) eingehalten werden müssen. Seitens des Lasers ist die Einhaltung der Vorgabe relativ unproblematisch, da die derzeit bestehenden Laser-Systeme bereits Repetitionsraten im MHz-Bereich ermöglichen. Seitens der Spektrometereinheit ist eine derart schnelle Auswertung heutzutage nur bedingt realisierbar. Die derzeitige Lesegeschwindigkeit von konventionell verfügbaren Spektrometern beträgt 600 Hz bis 1000 Hz. Verglichen mit der in dieser Arbeit verwendeten LIBS-Einheit könnte die Auswertung um einen Faktor 10 schneller erfolgen. Jedoch ist auch darauf hinzuweisen, dass die generierte Datenmenge wesentlich höher ausfallen würde. Je nach Art der Messung, Durchsatz sowie Zelldesign werden schnelle Auswerteeinheiten benötigt. Hinsichtlich der Plasmabildung ist für die Untersuchung des Materials zudem die Art des Lasers entscheidend. UV-Laser – beispielsweise Excimer Laser – eignen sich insbesondere zur Untersuchung der Binderverteilung in Dickschichtelektroden, da sie ein höheres Absorptionsverhalten gegenüber Polymeren aufweisen. Zudem ist die Auflösung deutlich höher, sodass hier Tiefeninformationen im Bereich von 500 nm realisiert werden können. Fs-Laser beispielsweise werden für ein hohes Auflösungsvermögen eingesetzt, sind allerdings für die Betrachtung von ionisierten Zuständen aufgrund der im Vergleich zur ns-Laserstrahlung geringeren Plasmatemperatur nur bedingt einsetzbar.

Basierend auf den Arbeiten am KIT findet LIBS als *post mortem* Analyse in der Batterieforschung zunehmend international Beachtung. Unabhängig von der Art der Materialien können quantitative Aussagen über die Elementzusammensetzung getätigt werden. Zur Untersuchung von freistehenden Architekturen ist LIBS von großem Vorteil, da die Messmethode die Detektion der Element-Konzentrationsverteilung lokal und im Inneren des Materials ermöglicht. Je nach Fokusbereich können die Strukturen gezielt angefahren und zwei- oder dreidimensional ausgewertet werden. In Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet kann die Auslegung der Elektrodentopographie separat erfolgen. Im Bereich der Zelldegradation liefern LIBS-Messungen wichtige Beiträge, um elektrochemisch aufgestellte Modelle zu validieren. Aufgrund der vollständigen Analyse der Elektroden können der Aufbau, die Anordnung, die Porosität sowie weitere wichtige Elektrodeneigenschaften das elektrochemische Verhalten der Zelle beeinflussen. Hinsichtlich der Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Zellen können LIBS-Messungen maßgeblich zur Aufstellung erforderlicher Design-Kriterien beitragen.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Armand, P. Axmann, D. Bresser, M. Copley, K. Edstrom, C. Ekberg, D. Guyomard, B. Lestriez, P. Novak, M. Petranikova, W. Porcher, S. Trabesinger, M. Wohlfahrt-Mehrens, H. Zhang: Lithium-ion batteries - current state of the art and anticipated developments, *J. Power Sources*, 479, (2020) 228708-1 - 228708-26.
- [2] J.V. Mierlo, M. Bercibar, M. El Baghdadi, C. De Cauwer, M. Messagie, T. Coosemans, V.A. Jacobs, O. Hegazy: Beyond the state of the art of electric vehicles: a fact-based paper of the current and prospective electric vehicle technologies, *World Electr. Veh. J.*, 12(1), (2021) 20-1 - 20-26.
- [3] D.L. Wood, J.L. Li, C. Daniel: Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 275, (2015) 234-242.
- [4] F.X. Wu, J. Maier, Y. Yu: Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.*, 49(5), (2020) 1569-1614.
- [5] J.Y. Wu, X. Zhang, Z.Y. Ju, L. Wang, Z.Y. Hui, K. Mayilvahanan, K.J. Takeuchi, A.C. Marschilok, A.C. West, E.S. Takeuchi, G.H. Yu: From fundamental understanding to engineering design of high-performance thick electrodes for scalable energy-storage systems, *Adv. Mater.*, 33(26), (2021) 2101275-1 - 2101275-16.
- [6] J. Xie, Y.C. Lu: A retrospective on lithium-ion batteries, *Nat. Commun.*, 11(1), (2020) 1-4.
- [7] S.J. An, J.L. Li, Z.J. Du, C. Daniel, D.L. Wood: Fast formation cycling for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 342, (2017) 846-852.
- [8] C.F. Chen, P. Barai, K. Smith, P.P. Mukherjee: Scaling relations for intercalation induced damage in electrodes, *Electrochim. Acta*, 204, (2016) 31-49.
- [9] J. de Hoog, J.M. Timmermans, D. Ioan-Stroe, M. Swierczynski, J. Jaguemont, S. Goutam, N. Omar, J. Van Mierlo, P. Van den Bossche: Combined cycling and calendar capacity fade modeling of a nickel-manganese-cobalt oxide cell with real-life profile validation, *Appl. Energy*, 200, (2017) 47-61.
- [10] N. Nitta, F.X. Wu, J.T. Lee, G. Yushin: Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today*, 18(5), (2015) 252-264.
- [11] B. Scrosati, J. Hassoun, Y.K. Sun: Lithium-ion batteries. A look into the future, *Energy Environ. Sci.*, 4(9), (2011) 3287-3295.
- [12] M.M. Thackeray, C. Wolverton, E.D. Isaacs: Electrical energy storage for transportation - approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 5(7), (2012) 7854-7863.
- [13] I.V. Thorat, D.E. Stephenson, N.A. Zacharias, K. Zaghib, J.N. Harb, D.R. Wheeler: Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials, *J. Power Sources*, 188(2), (2009) 592-600.
- [14] M. Bortolotti, B. Becker, M.E. Gil Bardají, J.-M. Durand, M.J. Duarte, P. Clerens, M. Noe: European energy storage technology development roadmap towards 2030, *Int. Energy Storage Policy Regul Work* (Available at: <https://ease-storage.eu/wp-content/uploads/2015/10/EASE-EERA-recommendations-Roadmap-LR.pdf>), 108, (2017).
- [15] K. Amine, R. Kanno, Y.H. Tzeng: Rechargeable lithium batteries and beyond: progress, challenges, and future directions, *MRS Bull.*, 39(5), (2014) 395-405.
- [16] D. Di Lecce, R. Verrelli, J. Hassoun: Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell configurations, *Green Chem.*, 19(15), (2017) 3442-3467.

- [17] A. Manthiram, B. Song, W. Li: A perspective on nickel-rich layered oxide cathodes for lithium-ion batteries, *Energy Storage Mater.*, 6, (2017) 125-139.
- [18] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn: A systematic study of thick electrodes for high energy lithium ion batteries, *J. Electroanal. Chem.*, 782, (2016) 245-249.
- [19] W. Pfleging: A review of laser electrode processing for development and manufacturing of lithium-ion batteries, *Nanophotonics*, 7(3), (2017) 549-573.
- [20] J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, H.S. White: Three-dimensional battery architectures, *Chem. Rev.*, 104(10), (2004) 4463-4492.
- [21] W. Pfleging: Recent progress in laser texturing of battery materials: a review of tuning electrochemical performances, related material development, and prospects for large-scale manufacturing, *Int. J. Extrem. Manuf.*, 3, (2021) 012002-1 - 012002-20.
- [22] S. Ferrari, M. Loveridge, S.D. Beattie, M. Jahn, R.J. Dashwood, R. Bhagat: Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries, *J. Power Sources*, 286, (2015) 25-46.
- [23] L. Baggetto, R.A.H. Niessen, F. Roozeboom, P.H.L. Notten: High energy density all-solid-state batteries: A challenging concept towards 3D integration, *Adv. Funct. Mater.*, 18(7), (2008) 1057-1066.
- [24] J. Xie, J.F.M. Oudenhoven, D.J. Li, C.G. Chen, R.A. Eichel, P.H.L. Notten: High Power and High Capacity 3D-Structured TiO_2 Electrodes for Lithium-Ion Microbatteries, *J. Electrochem. Soc.*, 163(10), (2016) A2385-A2389.
- [25] W. Pfleging, R. Kohler, J. Pröll: Laser generated microstructures in tape cast electrodes for rapid electrolyte wetting: new technical approach for cost efficient battery manufacturing, *Proc. of SPIE*, 8968, (2014) 89680B-1 - 89680B-8.
- [26] J. Pröll, H. Kim, M. Mangang, H.J. Seifert, A. Piqué, W. Pfleging: Fs-laser microstructuring of laser-printed LiMn_2O_4 electrodes for manufacturing of 3D microbatteries, *Proc. of SPIE*, 8968, (2014) 896805-1 - 896805-6.
- [27] M. Mangang, J. Pröll, C. Tarde, H.J. Seifert, W. Pfleging: Ultrafast laser microstructuring of LiFePO_4 cathode material, *Proc. of SPIE*, 8968, (2014) 89680M-1 - 89680M-9.
- [28] W. Pfleging, J. Pröll: A new approach for rapid electrolyte wetting in tape cast electrodes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2(36), (2014) 14918-14926.
- [29] W. Xiong, Q.Y. Xia, H. Xia: Three-dimensional self-supported metal oxides as cathodes for microbatteries, *Funct. Mater. Lett.*, 7(5), (2014) 1430003-1 - 1430003-10.
- [30] M. Mangang: Ultrakurzpulslaserstrukturierung von LiFePO_4 - und LiMn_2O_4 -Dickschicht-elektroden für Lithium-Ionen-Zellen, Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2019.
- [31] M. Mangang, H.J. Seifert, W. Pfleging: Influence of laser pulse duration on the electrochemical performance of laser structured LiFePO_4 composite electrodes, *J. Power Sources*, 304, (2016) 24-32.
- [32] J. Pröll: Lasergestützte Modifikation von Lithiummanganoxid und Lithiumnickel-mangankobaltoxid, Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2014.
- [33] J. Pröll, H. Kim, A. Piqué, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser-printing and femtosecond-laser structuring of LiMn_2O_4 composite cathodes for Li-ion microbatteries, *J. Power Sources*, 255, (2014) 116-124.

- [34] J.H. Rakebrandt, P. Smyrek, Y. Zheng, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser processing of thick Li(NiMnCo)O₂ electrodes for lithium-ion batteries, Proc. of SPIE, 10092, (2017) 100920M1-100920M7.
- [35] Z.L. Song, P.H. Zhu, W. Pfleging, J.Y. Sun: Electrochemical performance of thick-film Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂ cathode with hierarchic structures and laser ablation, Nanomaterials, 11(11), (2021) 2962-1 - 2962-16.
- [36] P.H. Zhu, H.J. Seifert, W. Pfleging: The ultrafast laser ablation of Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂ electrodes with high mass loading, Appl. Sci., 9(19), (2019) 4067-1 - 4067-15.
- [37] A. Meyer, F. Ball, W. Pfleging: The effect of silicon grade and electrode architecture on the performance of advanced anodes for next generation lithium-ion cells, Nanomaterials, 11(12), (2021) 3448-1 - 3448-26.
- [38] Y. Zheng, D. Yin, H.J. Seifert, W. Pfleging: Investigation of Fast-Charging and Degradation Processes in 3D Silicon-Graphite Anodes, Nanomaterials, 12(1), (2022) 140-1 - 140-19.
- [39] P.H. Zhu, J.H. Han, W. Pfleging: Characterization and laser structuring of aqueous processed Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂ thick-film cathodes for lithium-ion batteries, Nanomaterials, 11(7), (2021) 1840-1 - 1840-19.
- [40] J.B. Habedank, J. Endres, P. Schmitz, M.F. Zaeh, H.P. Huber: Femtosecond laser structuring of graphite anodes for improved lithium-ion batteries: Ablation characteristics and process design, J. Laser Appl., 30(3), (2018) 032205-1 - 032205-7.
- [41] J.B. Habedank, J. Kriegler, M.F. Zaeh: Enhanced fast charging and reduced lithium-plating by laser-structured anodes for lithium-ion batteries, J. Electrochem. Soc., 166(16), (2019) A3940-A3949.
- [42] L. Hille, L.J. Xu, J. Keilhofer, S. Stock, J. Kriegler, M.F. Zaeh: Laser structuring of graphite anodes and NMC cathodes - Proportionate influence on electrode characteristics and cell performance, Electrochim. Acta., 392, (2021) 139002.
- [43] L. Kraft, J.B. Habedank, A. Frank, A. Rheinfeld, A. Jossen: Modeling and simulation of pore morphology modifications using laser-structured graphite anodes in lithium-ion batteries, J. Electrochem. Soc., 167(1), (2019) 013506-1 - 013506-12.
- [44] D. Park, D. Lee: Effect of fluence and multi-pass on groove morphology and process efficiency of laser structuring for 3D electrodes of lithium-ion batteries, Materials, 14(5), (2021) 1283-1 - 1283-11.
- [45] J. Park, S. Hyeon, S. Jeong, H.J. Kim: Performance enhancement of Li-ion battery by laser structuring of thick electrode with low porosity, J. Ind. Eng. Chem., 70, (2019) 178-185.
- [46] T. Tsuda, N. Ando, S. Nakamura, Y. Ishihara, N. Hayashi, N. Soma, T. Gunji, T. Tanabe, T. Ohsaka, F. Matsumoto: Improvement of high-rate discharging performance of LiFePO₄ cathodes by forming micrometer-sized through-holed electrode structures with a pico-second pulsed laser, Electrochim. Acta., 296, (2019) 27-38.
- [47] T. Tsuda, N. Ando, T. Utaka, K. Kojima, S. Nakamura, N. Hayashi, N. Soma, T. Gunji, T. Tanabe, T. Ohsaka, F. Matsumoto: Improvement of high-rate performance of LiFePO₄ cathode with through-holed LiFePO₄/activated carbon hybrid electrode structure fabricated with a pico-second pulsed laser, Electrochim. Acta., 298, (2019) 827-834.
- [48] T. Tsuda, Y. Ishihara, T. Watanabe, N. Ando, T. Gunji, N. Soma, S. Nakamura, N. Hayashi, T. Ohsaka, F. Matsumoto: An Improved high-rate discharging performance of "unbalanced" LiFePO₄ cathodes with different LiFePO₄ loadings by a grid-patterned micrometer size-holed electrode structuring, Electrochemistry, 87(6), (2019) 370-378.

- [49] M.M. Kabir, D.E. Demirocak: Degradation mechanisms in Li-ion batteries: a state-of-the-art review, *Int. J. Energy Res.*, 41(14), (2017) 1963-1986.
- [50] H.M. Hou, L. Cheng, T. Richardson, G.Y. Chen, M. Doeff, R. Zheng, R. Russo, V. Zorba: Three-dimensional elemental imaging of Li-ion solid-state electrolytes using fs-laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), *J. Anal. At. Spectrom.*, 30(11), (2015) 2295-2302.
- [51] H. Hou, V. Zorba: 3D chemical imaging of Li-ion batteries using femtosecond laser plasma spectroscopy, *IEEE Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) - Laser Science to Photonic Applications*, (2014) 1-2.
- [52] V. Zorba, J. Syzdek, X.L. Mao, R.E. Russo, R. Kostecki: Ultrafast laser induced breakdown spectroscopy of electrode/electrolyte interfaces, *Appl. Phys. Lett.*, 100(23), (2012) 234101-1 - 234101-5.
- [53] S. Imashuku, H. Taguchi, S. Fujieda, S. Suzuki, K. Wagatsuma: Three-dimensional lithium mapping of graphite anode using laser-induced breakdown spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 293, (2019) 78-83.
- [54] S. Imashuku, H. Taguchi, T. Kawamata, S. Fujieda, S. Kashiwakura, S. Suzuki, K. Wagatsuma: Quantitative lithium mapping of lithium-ion battery cathode using laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Power Sources*, 399, (2018) 186-191.
- [55] S. Imashuku, H. Taguchi, T. Kawamata, H. Yorifuji, S. Fujieda, S. Kashiwakura, K. Shinoda, S. Suzuki, K. Wagatsuma: Simpler method for acquiring quantitative state-of-charge distribution of lithium-ion battery cathode with high accuracy, *J. Electrochem. Soc.*, 166(10), (2019) A1972-A1976.
- [56] J. Park, H. Song, I. Jang, J. Lee, J. Um, S.G. Bae, J. Kim, S. Jeong, H.J. Kim: Three-dimensionalization via control of laser-structuring parameters for high energy and high power lithium-ion battery under various operating conditions, *J. Energy Chem.*, 64, (2022) 93-102.
- [57] J. Park, C. Jeon, W. Kim, S.J. Bong, S. Jeong, H.J. Kim: Challenges, laser processing and electrochemical characteristics on application of ultra-thick electrode for high-energy lithium-ion battery, *J. Power Sources*, 482, (2021) 228948-1 - 228948-9.
- [58] M. Li, M. Feng, D. Luo, Z.W. Chen: Fast charging li-Ion batteries for a new era of electric vehicles, *Cell Rep. Phys. Sci.*, 1(10), (2020) 100212-1 - 100212-16.
- [59] A. Patil, V. Patil, D.W. Shin, J.W. Choi, D.S. Paik, S.J. Yoon: Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Mater. Res. Bull.*, 43(8-9), (2008) 1913-1942.
- [60] H.H. Zheng, J. Li, X.Y. Song, G. Liu, V.S. Battaglia: A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes, *Electrochim. Acta*, 71, (2012) 258-265.
- [61] R.E. Ciez, J.F. Whitacre: Comparison between cylindrical and prismatic lithium-ion cell costs using a process based cost model, *J. Power Sources*, 340, (2017) 273-281.
- [62] D. Schreiner, M. Oguntke, T. Guenther, G. Reinhart: Modelling of the Calendering Process of NMC-622 Cathodes in Battery Production Analyzing Machine/Material-Process-Structure Correlations, *Energy Technol.*, 7(11), (2019) 1900840-1 - 1900840-11.
- [63] Y.D. Kuang, C.J. Chen, D. Kirsch, L.B. Hu: Thick Electrode Batteries: Principles, Opportunities, and Challenges, *Adv. Energy Mater.*, 9(33), (2019) 1901457-1 - 1901457-19.
- [64] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn: Thick electrodes for high energy lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 162(7), (2015) A1196-A1201.

- [65] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [66] M. Baudelet, B.W. Smith: The first years of laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, 28(5), (2013) 624-629.
- [67] T.R. Loree, L.J. Radziemski: Laser-induced breakdown spectroscopy: time-integrated applications, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 1(3), (1981) 271-279.
- [68] S. Guirado, F.J. Fortes, V. Lazic, J.J. Laserna: Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea, *Spectrochim. Acta, Part B*, 74-75, (2012) 137-143.
- [69] N.W. Melikechi, R.; Newsom, H.; Maurice, S.: Zapping Mars: Using lasers to determine the chemistry of the red planet, *Opt. Photonics News*, 24(1), (2013) 26-33.
- [70] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Monch, L. Peter, V. Sturm: Laser-induced breakdown spectrometry - applications for production control and quality assurance in the steel industry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 56(6), (2001) 637-649.
- [71] R. Noll, C. Fricke-Begemann, M. Brunk, S. Connemann, C. Meinhardt, M. Scharun, V. Sturm, J. Makowe, C. Gehlen: Laser-induced breakdown spectroscopy expands into industrial applications, *Spectrochim. Acta, Part B*, 93, (2014) 41-51.
- [72] V.K. Singh, A.K. Rai: Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: a review, *Lasers Med. Sci.*, 26(5), (2011) 673-687.
- [73] F. Anabitarte, A. Cobo, J.M. Lopez-Higuera: Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals, applications, and challenges, *ISRN Spectroscopy*, 2012, (2012) 285240-1 - 285240-12.
- [74] D. Zhang, Y.W. Chu, S.X. Ma, Z.Q. Sheng, F. Chen, Z.L. Hu, S.Y. Zhang, B. Wang, L.B. Guo: Three-dimensional elemental imaging of material surface using image-assisted laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.*, 534, (2020) 147601-1 - 147601-7.
- [75] J.M. Vadillo, J.J. Laserna: Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool, *Spectrochim. Acta, Part B*, 59(2), (2004) 147-161.
- [76] R. Noll: Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [77] A. Bogaerts, Z.Y. Chen: Effect of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: a numerical modeling investigation, *Spectrochim. Acta, Part B*, 60(9-10), (2005) 1280-1307.
- [78] A.V. Gusarov, I. Smurov: Near-surface laser-vapour coupling in nanosecond pulsed laser ablation, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36(23), (2003) 2962-2971.
- [79] J.P. Singh, S.N. Thakur: Laser-induced breakdown spectroscopy. Elsevier B.V., Amsterdam, 2007.
- [80] S. Amoroso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta: Characterization of laser-ablation plasmas, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32(14), (1999) R131-R172.
- [81] N. Konjevic, M. Ivkovic, S. Jovicevic: Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas, *Spectrochim. Acta, Part B*, 65(8), (2010) 593-602.
- [82] V. Burakov, N. Tarasenko, M. Nedelko, S. Isakov: Time-resolved spectroscopy and imaging diagnostics of single pulse and collinear double pulse laser induced plasma from a glass sample, *Spectrochim. Acta, Part B*, 63(1), (2008) 19-26.

- [83] A.E. Hussein, P.K. Diwakar, S.S. Harilal, A. Hassanein: The role of laser wavelength on plasma generation and expansion of ablation plumes in air, *J. Appl. Phys.*, 113(14), (2013) 143305-1 - 143305-10.
- [84] T.Y. Choi, C.P. Grigoropoulos: Plasma and ablation dynamics in ultrafast laser processing of crystalline silicon, *J. Appl. Phys.*, 92(9), (2002) 4918-4925.
- [85] L.I. Sedov: Similarity and dimensional methods in mechanics. Academic Press Inc., New York and London, 1959.
- [86] C. Porneala, D.A. Willis: Time-resolved dynamics of nanosecond laser-induced phase explosion, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42(15), (2009) 155503-1 - 155503-7.
- [87] A.N. Pirri, R.G. Root, P.K.S. Wu: Plasma energy transfer to metal surfaces irradiated by pulsed lasers, *AIAA J.*, 16(12), (1978) 1296-1304.
- [88] R.E. Russo, X.L. Mao, H.C. Liu, J.H. Yoo, S.S. Mao: Time-resolved plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation, *Appl. Phys. A*, 69, (1999) S887-S894.
- [89] R. Wilke: Bestimmung von Starkverbreiterungs- und Starkverschiebungskonstanten sowie von Übergangswahrscheinlichkeiten von Linien des einfach ionisierten Siliziums mit Hilfe eines lasererzeugten Plasmas, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, 2003.
- [90] H.R. Griem: Plasma spectroscopy. McGraw-Hill, New York, 1964.
- [91] D.A. Cremers, L.J. Radziemski: Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. Second edition, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2006, 2013.
- [92] W. Demtröder: Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper. 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996, 2000, 2005, 2010, 2016.
- [93] X.H. Zeng, S.S. Mao, C.Y. Liu, X.L. Mao, R. Greif, R.E. Russo: Plasma diagnostics during laser ablation in a cavity, *Spectrochim. Acta, Part B*, 58(5), (2003) 867-877.
- [94] J.M. Li, L.B. Guo, C.M. Li, N. Zhao, X.Y. Yang, Z.Q. Hao, X.Y. Li, X.Y. Zeng, Y.F. Lu: Self-absorption reduction in laser-induced breakdown spectroscopy using laser-stimulated absorption, *Opt. Lett.*, 40(22), (2015) 5224-5226.
- [95] V. Mazhukin, I. Smurov, G. Flamant: Simulation of laser plasma dynamics: Influence of ambient pressure and intensity of laser radiation, *J. Comput. Phys.*, 112(1), (1994) 78-90.
- [96] J.J. Hou, L. Zhang, Y. Zhao, Z. Wang, Y. Zhang, W.G. Ma, L. Dong, W.B. Yin, L.T. Xiao, S.T. Jia: Mechanisms and efficient elimination approaches of self-absorption in LIBS, *Plasma Sci. Technol.*, 21(3), (2019) 034016-1 - 034016-15.
- [97] R.D. Cowan, G.H. Dieke: Self-Absorption of Spectrum Lines, *Rev. Mod. Phys.*, 20(2), (1948) 418-455.
- [98] V.N. Lednev, A.V. Yakovlev, T.A. Labutin, A.M. Popov, N.B. Zorov: Selection of an analytical line for determining lithium in aluminum alloys by laser induced breakdown spectrometry, *J. Anal. Chem.*, 62(12), (2007) 1151-1155.
- [99] J.B. Simeonsson, A.W. Miziolek: Time-resolved emission studies of ArF-laser-produced microplasmas, *Appl. Opt.*, 32(6), (1993) 939-947.
- [100] H.C. Liu, X.L. Mao, J.H. Yoo, R.E. Russo: Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon, *Spectrochim. Acta, Part B*, 54(11), (1999) 1607-1624.

- [101] J.A. Aguilera, C. Aragon: Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements, *Spectrochim. Acta B*, 59(12), (2004) 1861-1876.
- [102] J.A. Aguilera, C. Aragon: Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas, *Spectrochim. Acta B*, 62(4), (2007) 378-385.
- [103] C. Aragon, J.A. Aguilera: Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods, *Spectrochim. Acta B*, 63(9), (2008) 893-916.
- [104] S. Yalcin, D.R. Crosley, G.P. Smith, G.W. Faris: Influence of ambient conditions on the laser air spark, *Appl. Phys. B*, 68(1), (1999) 121-130.
- [105] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, N.A. Team: NIST atomic spectra database (version 5.8), (2020).
- [106] L.J. Radziemski, T.R. Loree, D.A. Cremers, N.M. Hoffman: Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols, *Anal. Chem.*, 55(8), (1983) 1246-1252.
- [107] A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, D.P. Singh, E. Tognoni: CF-LIPS: A new approach to LIPS spectra analysis, *Laser Part. Beams*, 17(4), (1999) 793-797.
- [108] S.A. Davari, S. Hu, D. Mukherjee: Calibration-free quantitative analysis of elemental ratios in intermetallic nanoalloys and nanocomposites using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Talanta*, 164, (2017) 330-340.
- [109] W. Kessler: *Multivariate Datenanalyse: für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [110] J. Anhalt: *Kalibrierung der laserinduzierten Plasmaspektroskopie zur Bestimmung von Lithium-Elementverteilungen in Kathodenmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien*, Bachelorarbeit, Fakultät für Maschinenbau, Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2017.
- [111] J. El Haddad, L. Canioni, B. Bousquet: Good practices in LIBS analysis: Review and advices, *Spectrochim Acta B*, 101, (2014) 171-182.
- [112] K.Y. Park, J.W. Park, W.M. Seong, K. Yoon, T.H. Hwang, K.H. Ko, J.H. Han, Y. Jaedong, K. Kang: Understanding capacity fading mechanism of thick electrodes for lithium-ion rechargeable batteries, *J. Power Sources*, 468, (2020) 228369-1 - 228369-8.
- [113] H. Hügel, T. Graf: *Laser in der Fertigung: Grundlagen der Strahlquellen, Systeme, Fertigungsverfahren*. 3. Auflage, Springer Vieweg Verlag, Wiesbaden, 1992, 2009, 2014.
- [114] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tunnermann, B.N. Chichkov, B. Wellegehausen, H. Welling: Ablation of metals by ultrashort laser pulses, *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, 14(10), (1997) 2716-2722.
- [115] S. Nolte, F. Schrempel, F. Dausinger: *Ultrashort pulse laser technology: laser sources and applications*. Springer International Publishing AG, Schweizer Verlag, Cham, 2016.
- [116] B. Rethfeld: *Mikroskopische Prozesse bei der Wechselwirkung von Festkörpern mit Laserpulsen im Subpikosekundenbereich*, Dissertation, Gemeinsame Naturwissenschaftliche Fakultät, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig, 2000.
- [117] B.H. Christensen, K. Vestentoft, P. Balling: Short-pulse ablation rates and the two-temperature model, *Appl. Surf. Sci.*, 253(15), (2007) 6347-6352.

- [118] S. Valette, R. Le Harzic, N. Huot, E. Audouard, R. Fortunier: 2D calculations of the thermal effects due to femtosecond laser-metal interaction, *Appl. Surf. Sci.*, 247(1-4), (2005) 238-242.
- [119] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, G. Simon: Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 65(21), (2002) 214303-1 - 214303-11.
- [120] B. Hüttner, G. Rohr: On the theory of ps and sub-ps laser pulse interaction with metals, 1. Surface temperature, *Appl. Surf. Sci.*, 103(3), (1996) 269-274.
- [121] Z. Lin, L.V. Zhigilei, V. Celli: Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 77(7), (2008) 075133-1 - 075133-17.
- [122] A.G. Demir, B. Previtali: Remote cutting of Li-ion battery electrodes with infrared and green ns-pulsed fibre lasers, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 75(9-12), (2014) 1557-1568.
- [123] J. Kriegler, M. Binzer, M.F. Zaeh: Process strategies for laser cutting of electrodes in lithium-ion battery production, *J. Laser Appl.*, 33(1), (2021) 012006-1 - 012006-8.
- [124] M.R. Kronthaler, F. Schloegl, J. Kurfer, R. Wiedenmann, M.F. Zaeh, G. Reinhart: Laser cutting in the production of lithium ion cells, *Physics Procedia*, 39, (2012) 213-224.
- [125] D. Lee, R. Patwa, H. Herfurth, J. Mazumder: High speed remote laser cutting of electrodes for lithium-ion batteries: Anode, *J. Power Sources*, 240, (2013) 368-380.
- [126] A.H.A. Lutey, A. Fortunato, A. Ascari, S. Carmignato, C. Leone: Laser cutting of lithium iron phosphate battery electrodes: Characterization of process efficiency and quality, *Opt. Laser Technol.*, 65, (2015) 164-174.
- [127] M. Kirchhoff: Laser applications in battery production - from cutting foils to welding the case, 3rd International Electric Drives Production Conference (EDPC), (2013) 1-3.
- [128] M.J. Brand, P.A. Schmidt, M.F. Zaeh, A. Jossen: Welding techniques for battery cells and resulting electrical contact resistances, *J. Storage Mater.*, 1, (2015) 7-14.
- [129] P. De Bono, J. Blackburn: Laser welding of copper and aluminium battery interconnections, *Proc. of SPIE*, 9657, (2015) 96570M1 - 96570M13.
- [130] P.A. Schmidt, P. Schmitz, M.F. Zaeh: Laser beam welding of electrical contacts for the application in stationary energy storage devices, *J. Laser Appl.*, 28(2), (2016) 022423-1 - 022432-6.
- [131] D. Hawelka: Battery production: laser light instead of oven-drying and vacuum technology, *Laser Tech. J.*, (2015) 16.
- [132] C. Vedder, D. Hawelka, M. Wolter, D. Leiva, J. Stollenwerk, K. Wissenbach: Laser-based drying of battery electrode layers, The 35th International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics (ICALEO), (2016) N501-501 - N501-506.
- [133] A.C. Atre, C.B. Arnold: LiCoO₂ texturing by laser induced forward transfer for printed microbatteries, *Proc. of SPIE*, 7921, (2011) 79210O-1 - 79210O-8.
- [134] H. Kim, J. Pröll, R. Kohler, W. Pfleging, A. Pique: Laser-printed and processed LiCoO₂ cathode thick films for Li-ion microbatteries, *J. Laser Micro/Nanoeng.*, 7(3), (2012) 320-325.
- [135] R. Wartena, A.E. Curtright, C.B. Arnold, A. Pique, K.E. Swider-Lyons: Li-ion microbatteries generated by a laser direct-write method, *J. Power Sources*, 126(1-2), (2004) 193-202.
- [136] J.B. Habedank, J. Endres, P. Schmitz, M.F. Zaeh, H.P. Huber: Femtosecond laser structuring of graphite anodes for improved lithium-ion batteries: Ablation characteristics and process design, *J. Laser Appl.*, 30(3), (2018) 032205-1 - 032205-7.

- [137] X.X. Tang, W. Liu, B.Y. Ye, Y. Tang: Preparation of current collector with blind holes and enhanced cycle performance of silicon-based anode, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23(6), (2013) 1723-1727.
- [138] Y. Zheng, H.J. Seifert, H. Shi, Y. Zhang, C. Kubel, W. Pfleging: 3D silicon/graphite composite electrodes for high-energy lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 317, (2019) 502-508.
- [139] Y. Zheng, Z. An, P. Smyrek, H.J. Seifert, T. Kunze, V. Lang, A.F. Lasagni, W. Pfleging: Direct laser interference patterning and ultrafast laser-induced micro/nano structuring of current collectors for lithium-ion batteries, *Proc. of SPIE*, 9736, (2016) 97361B-1 - 97361B-7.
- [140] A.F. Lasagni, C. Gachot, K.E. Trinh, M. Hans, A. Rosenkranz, T. Roch, S. Eckhardt, T. Kunze, M. Bieda, D. Günther, V. Lang, F. Mücklich: Direct laser interference patterning, 20 years of development: from the basics to industrial applications, *Proc. of SPIE*, 10092, (2017) 1009211-1 - 1009211-11.
- [141] N.X. Zhang, Y.J. Zheng, A. Trifonova, W. Pfleging: Laser structured Cu foil for high-performance lithium-ion battery anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 47(7), (2017) 829-837.
- [142] K. Momma, F. Izumi: VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, 44, (2011) 1272-1276.
- [143] R. Korthauer: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [144] C. Daniel, J.O. Besenhard: *Handbook of Battery Materials*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011.
- [145] A.J. Bard, L.R. Faulkner: *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Second edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, 1980, 2001.
- [146] T.B. Reddy, D. Linden: *Linden's handbook of batteries*. Fourth edition, McGraw-Hill, New York, 1984, 1995, 2002, 2011.
- [147] T. Danner, M. Singh, S. Hein, J. Kaiser, H. Hahn, A. Latz: Thick electrodes for Li-ion batteries: a model based analysis, *J. Power Sources*, 334, (2016) 191-201.
- [148] C.H. Hamann, D. Hoogestraat, R. Koch: *Grundlagen der Kinetik: Von Transportprozessen zur Reaktionskinetik*. Springer-Verlag, Berlin, 2017.
- [149] J.P. Schmidt: *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik – Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2013.
- [150] A. Van der Ven, J. Bhattacharya, A.A. Belak: Understanding Li diffusion in Li-intercalation compounds, *Acc. Chem. Res.*, 46(5), (2013) 1216-1225.
- [151] A. Van der Ven, G. Ceder: Lithium diffusion in layered Li_xCoO_2 , *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3(7), (2000) 301-304.
- [152] A. Van der Ven, G. Ceder: Lithium diffusion mechanisms in layered intercalation compounds, *J. Power Sources*, 97-8, (2001) 529-531.
- [153] S. Cernak, F. Schuerholz, M. Kespe, H. Nirschl: Three-dimensional numerical simulations on the effect of particle porosity of lithium-nickel-manganese-cobalt-oxide on the performance of positive lithium-ion battery electrodes, *Energy Technol.*, 9(6), (2021) 2000676-1 - 2000676-12.
- [154] Y.C.K. Chen-Wiegart, R. DeMike, C. Erdonmez, K. Thornton, S.A. Barnett, J. Wang: Tortuosity characterization of 3D microstructure at nano-scale for energy storage and conversion materials, *J. Power Sources*, 249, (2014) 349-356.

- [155] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W.A. Wall, H.A. Gasteiger: Tortuosity determination of battery electrodes and separators by impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 163(7), (2016) A1373-A1387.
- [156] H. Gao, Q. Wu, Y.X. Hu, J.P. Zheng, K. Amine, Z.H. Chen: Revealing the rate-limiting Li-ion diffusion pathway in ultrathick electrodes for Li-ion batteries, *J. Phys. Chem. Lett.*, 9(17), (2018) 5100-5104.
- [157] D. Kehrwald, P.R. Shearing, N.P. Brandon, P.K. Sinha, S.J. Harris: Local tortuosity inhomogeneities in a lithium battery composite electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 158(12), (2011) A1393-A1399.
- [158] M. Ebner, D.W. Chung, R.E. Garcia, V. Wood: Tortuosity anisotropy in lithium-ion battery electrodes, *Adv. Energy Mater.*, 4(5), (2014) 1301278-1 - 1301278-6.
- [159] M. Ebner, V. Wood: Tool for tortuosity estimation in lithium ion battery porous electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 162(2), (2015) A3064-A3070.
- [160] C. Lim, B. Yan, H.X. Kang, Z.B. Song, W.C. Lee, V. De Andrade, F. De Carlo, L.L. Yin, Y. Kim, L.K. Zhu: Analysis of geometric and electrochemical characteristics of lithium cobalt oxide electrode with different packing densities, *J. Power Sources*, 328, (2016) 46-55.
- [161] A. Deva, V. Krs, L.D. Robinson, C.S. Adorf, B. Benes, S.C. Glotzer, R.E. Garcia: Data driven analytics of porous battery microstructures dagger, *Energy Environ. Sci.*, 14(4), (2021) 2485-2493.
- [162] H.X. Kang, C. Lim, T.Y. Li, Y.Z. Fu, B. Yan, N. Houston, V. De Andrade, F. De Carlo, L.K. Zhu: Geometric and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ electrode with different calendaring conditions, *Electrochim. Acta*, 232, (2017) 431-438.
- [163] D.W. Chung, M. Ebner, D.R. Ely, V. Wood, R.E. Garcia: Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 21(7), (2013) 074009-1 - 074009-16.
- [164] A.S. Mussa, A. Liivat, F. Marzano, M. Klett, B. Philippe, C. Tengstedt, G. Lindbergh, K. Edstrom, R.W. Lindstrom, P. Svens: Fast-charging effects on ageing for energy-optimized automotive $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ /graphite prismatic lithium-ion cells, *J. Power Sources*, 422, (2019) 175-184.
- [165] Z.L. Liu, A.S. Yu, J.Y. Lee: Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as the cathode materials of secondary lithium batteries, *J. Power Sources*, 81, (1999) 416-419.
- [166] T. Ohzuku, Y. Makimura: Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries, *Chem. Lett.*, (7), (2001) 642-643.
- [167] O. Dolotko, A. Senyshyn, M.J. Muhlbauer, K. Nikolowski, H. Ehrenberg: Understanding structural changes in NMC Li-ion cells by in situ neutron diffraction, *J. Power Sources*, 255, (2014) 197-203.
- [168] J.N. Reimers, J.R. Dahn: Electrochemical and Insitu X-Ray-Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 , *J. Electrochem. Soc.*, 139(8), (1992) 2091-2097.
- [169] L. Baggetto, D. Mohanty, R.A. Meisner, C.A. Bridges, C. Daniel, D.L. Wood, N.J. Dudney, G.M. Veith: Degradation mechanisms of lithium-rich nickel manganese cobalt oxide cathode thin films, *RSC Adv.*, 4(45), (2014) 23364-23371.
- [170] I. Belharouak, Y.K. Sun, J. Liu, K. Amine: $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications, *J. Power Sources*, 123(2), (2003) 247-252.
- [171] C. Deng, S. Zhang, B. Wu, S.Y. Yang, H.Q. Li: Synthesis and characteristics of nanostructured $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathode material prepared at 0°C , *J. Solid State Electrochem.*, 14(5), (2010) 871-875.

- [172] X.Y. Zhang, W.J. Jiang, A. Mauger, Qilu, F. Gendron, C.M. Julien: Minimization of the cation mixing in $\text{Li}_{1-x}(\text{NMC})_{1-x}\text{O}_2$ as cathode material, *J. Power Sources*, 195(5), (2010) 1292-1301.
- [173] N. Yabuuchi, T. Ohzuku: Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 119, (2003) 171-174.
- [174] Z.X. Wang, Y.C. Sun, L.Q. Chen, X.J. Huang: Electrochemical characterization of positive electrode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and compatibility with electrolyte for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 151(6), (2004) A914-A921.
- [175] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult: Optimization of layered cathode materials for lithium-ion batteries, *Materials*, 9(7), (2016) 595-1 - 595-26.
- [176] D.C. Li, T. Muta, L.Q. Zhang, M. Yoshio, H. Noguchi: Effect of synthesis method on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, *J. Power Sources*, 132(1-2), (2004) 150-155.
- [177] C.F. Petersburg, Z. Li, N.A. Chernova, M.S. Whittingham, F.M. Alamgir: Oxygen and transition metal involvement in the charge compensation mechanism of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes, *J. Mater. Chem.*, 22(37), (2012) 19993-20000.
- [178] N.A. Chernova, M. Ma, J. Xiao, M.S. Whittingham, J. Breger, C.P. Grey: Layered $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ cathodes for lithium ion batteries: understanding local structure via magnetic properties, *Chem. Mater.*, 19(19), (2007) 4682-4693.
- [179] X.F. Luo, X.Y. Wang, L. Liao, X.M. Wang, S. Gamboa, P.J. Sebastian: Effects of synthesis conditions on the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material via the hydroxide co-precipitation method LIB SCITECH, *J. Power Sources*, 161(1), (2006) 601-605.
- [180] G. Sun, X.C. Yin, W. Yang, A.L. Song, C.X. Jia, W. Yang, Q.H. Du, Z.P. Ma, G.J. Shao: The effect of cation mixing controlled by thermal treatment duration on the electrochemical stability of lithium transition-metal oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(44), (2017) 29886-29894.
- [181] Y. Wei, J.X. Zheng, S.H. Cui, X.H. Song, Y.T. Su, W.J. Deng, Z.Z. Wu, X.W. Wang, W.D. Wang, M.M. Rao, Y. Lin, C.M. Wang, K. Amine, F. Pan: Kinetics tuning of Li-ion diffusion in layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$, *J. Am. Chem. Soc.*, 137(26), (2015) 8364-8367.
- [182] K.S. Kang, Y.S. Meng, J. Breger, C.P. Grey, G. Ceder: Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries, *Science*, 311(5763), (2006) 977-980.
- [183] S.H. Cui, Y. Wei, T.C. Liu, W.J. Deng, Z.X. Hu, Y.T. Su, H. Li, M.F. Li, H. Guo, Y.D. Duan, W.D. Wang, M.M. Rao, J.X. Zheng, X.W. Wang, F. Pan: Optimized temperature effect of Li-ion diffusion with layer distance in $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ cathode materials for high performance Li-ion battery, *Adv. Energy Mater.*, 6(4), (2016) 1501309-1 - 1501309-9.
- [184] M.D. Radin, S. Hy, M. Sina, C.C. Fang, H.D. Liu, J. Vinckeviciute, M.H. Zhang, M.S. Whittingham, Y.S. Meng, A. Van der Ven: Narrowing the Gap between Theoretical and Practical Capacities in Li-Ion Layered Oxide Cathode Materials, *Adv. Energy Mater.*, 7(20), (2017) 1602888-1 - 1602888-33.
- [185] J.X. Zheng, Y.K. Ye, T.C. Liu, Y.G. Xiao, C.M. Wang, F. Wang, F. Pan: Ni/Li disordering in layered transition metal oxide: electrochemical impact, origin, and control, *Acc. Chem. Res.*, 52(8), (2019) 2201-2209.
- [186] M.S. Whittingham: Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science*, 192(4244), (1976) 1126-1127.
- [187] M.S. Whittingham: Ultimate limits to intercalation reactions for lithium batteries, *Chem. Rev.*, 114(23), (2014) 11414-11443.

- [188] Q. Li, S.P. Zhu, Y.Y. Lu: 3D porous Cu current collector/Li-metal composite anode for stable lithium-metal batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 27(18), (2017) 1606422-1 - 1606422-8.
- [189] K.M. Abraham: Directions in secondary lithium battery research and development, *Electrochim. Acta*, 38(9), (1993) 1233-1248.
- [190] A.R. Kamali, D.J. Fray: Review on carbon and silicon based materials as anode materials for lithium ion batteries, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 13(2), (2010) 147-160.
- [191] R. Marom, S.F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach: A review of advanced and practical lithium battery materials, *J. Mater. Chem.*, 21(27), (2011) 9938-9954.
- [192] C. de las Casas, W.Z. Li: A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material, *J. Power Sources*, 208, (2012) 74-85.
- [193] H. Shioyama: The interactions of two chemical species in the interlayer spacing of graphite, *Synth. Met.*, 114(1), (2000) 1-15.
- [194] S.J. An, J.L. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D.L. Wood: The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, *Carbon*, 105, (2016) 52-76.
- [195] G. Venugopal, J. Moore, J. Howard, S. Pendalwar: Characterization of microporous separators for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 77(1), (1999) 34-41.
- [196] S.S. Zhang: A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 164(1), (2007) 351-364.
- [197] V. Deimede, C. Elmasides: Separators for lithium-ion batteries: a review on the production processes and recent developments, *Energy Technol.*, 3(5), (2015) 453-468.
- [198] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, X.W. Zhang: A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 7(12), (2014) 3857-3886.
- [199] M. Waqas, S. Ali, C. Feng, D.J. Chen, J.C. Han, W.D. He: Recent development in separators for high-temperature lithium-ion batteries, *Small*, 15(33), (2019) 1901689-1 - 1901689-44.
- [200] J.A. Choi, S.H. Kim, D.W. Kim: Enhancement of thermal stability and cycling performance in lithium-ion cells through the use of ceramic-coated separators, *J. Power Sources*, 195(18), (2010) 6192-6196.
- [201] M. Yang, J. Hou: Membranes in lithium ion batteries, *Membranes*, 2, (2012) 367-383.
- [202] P. Arora, Z.M. Zhang: Battery separators, *Chem. Rev.*, 104(10), (2004) 4419-4462.
- [203] X.S. Huang: Separator technologies for lithium-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.*, 15(4), (2011) 649-662.
- [204] M. Amereller, T. Schedlbauer, D. Moosbauer, C. Schreiner, C. Stock, F. Wudy, S. Zugmann, H. Hammer, A. Maurer, R.M. Gschwind, H.D. Wiemhofer, M. Winter, H.J. Gores: Electrolytes for lithium and lithium ion batteries: from synthesis of novel lithium borates and ionic liquids to development of novel measurement methods, *Prog. Solid State Chem.*, 42(4), (2014) 39-56.
- [205] K. Xu: Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, 104(10), (2004) 4303-4417.

- [206] M. Marcinek, J. Syzdek, M. Marczewski, M. Piszcz, L. Niedzicki, M. Kalita, A. Plewa-Marczewska, A. Bitner, P. Wieczorek, T. Trzeciak, M. Kasprzyk, P. Lezak, Z. Zukowska, A. Zalewska, W. Wieczorek: Electrolytes for Li-ion transport - Review, *Solid State Ionics*, 276, (2015) 107-126.
- [207] M. Lanz, P. Novak: DEMS study of gas evolution at thick graphite electrodes for lithium-ion batteries: the effect of gamma-butyrolactone, *J. Power Sources*, 102(1-2), (2001) 277-282.
- [208] D.J. Moosbauer: Elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten und Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien - Entwicklung einer neuen Messmethode für elektrochemische Untersuchungen an Elektroden mit der EQCM, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, Regensburg, 2010.
- [209] S.S. Zhang: A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 162(2), (2006) 1379-1394.
- [210] D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, H. Lignier: Macroporous poly(vinylidene fluoride) membrane as a separator for lithium-ion batteries with high charge rate capacity, *J. Power Sources*, 187(2), (2009) 575-580.
- [211] K. Froehlich, G. Bimashofer, G. Fafilek, F. Pichler, M. Cifrain, A. Trifonova: Electrochemical investigation of thermodynamic and transport phenomena in LP30 electrolyte with various concentrations of conducting salt, *ECS Trans.*, 73(1), (2016) 83-93.
- [212] S.I. Lee, U.H. Jung, Y.S. Kim, M.H. Kim, D.J. Ahn, H.S. Chun: A study of electrochemical kinetics of lithium ion in organic electrolytes, *Korean J. Chem. Eng.*, 19(4), (2002) 638-644.
- [213] P. Smyrek, J. Pröll, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser-induced breakdown spectroscopy of laser-structured $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ electrodes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 163(2), (2016) A19-A26.
- [214] Avantes Catalog XI (Available at: <https://avantes.cld.bz/Avantes-Catalog-XI/8>), (2020) 8-9.
- [215] J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan: Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 77(2), (1999) 183-197.
- [216] C.G. Pope: X-Ray diffraction and the bragg equation, *J. Chem. Educ.*, 74(1), (1997) 129-131.
- [217] M. Stieß: Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1. 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [218] P. Fornasini: The uncertainty in physical measurements: an introduction to data analysis in the physics laboratory. Springer-Verlag, New York, 2008.
- [219] S.J. Shi, J.P. Tu, Y.J. Mai, Y.Q. Zhang, Y.Y. Tang, X.L. Wang: Structure and electrochemical performance of CaF_2 coated $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 83, (2012) 105-112.
- [220] X.Y. Qiu, Q.C. Zhuang, Q.Q. Zhang, R. Cao, Y.H. Qiang, P.Z. Ying, S.G. Sun: Investigation of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode of lithium ion battery by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 687, (2012) 35-44.
- [221] Bruker AXS (2017) TOPAS V6: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.
- [222] G.S. Pawley: Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Crystallogr.*, 14, (1981) 357-361.

- [223] S.K. Martha, H. Sclar, Z.S. Framowitz, D. Kovacheva, N. Saliyski, Y. Gofer, P. Sharon, E. Golik, B. Markovsky, D. Aurbach: A comparative study of electrodes comprising nanometric and submicron particles of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, and $\text{LiNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ layered compounds, *J. Power Sources*, 189(1), (2009) 248-255.
- [224] Y. Wang, H. Zhang, W.H. Chen, Z.Y. Ma, Z.C. Li: Gel-combustion synthesis and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material for lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, 4(70), (2014) 37148-37156.
- [225] J. Morales, C. Perezvicente, J.L. Tirado: Cation distribution and chemical deintercalation of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$, *Mater. Res. Bull.*, 25(5), (1990) 623-630.
- [226] K.S. Park, M.H. Cho, S.J. Jin, K.S. Nahm: Structural and electrochemical properties of nanosize layered $\text{Li}[\text{Li}_{1/5}\text{Ni}_{1/10}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7(8), (2004) A239-A241.
- [227] J.A. Gilbert, I.A. Shkrob, D.P. Abraham: Transition metal dissolution, ion migration, electrocatalytic reduction and capacity loss in lithium-ion full cells, *J. Electrochem. Soc.*, 164(2), (2017) A389-A399.
- [228] H.H. Zheng, L. Tan, G. Liu, X.Y. Song, V.S. Battaglia: Calendering effects on the physical and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode, *J. Power Sources*, 208, (2012) 52-57.
- [229] K.M. Shaju, G.V.S. Rao, B.V.R. Chowdari: Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 48(2), (2002) 145-151.
- [230] T. Waldmann, A. Iturrondobeitia, M. Kasper, N. Ghanbari, F. Aguesse, E. Bekaert, L. Daniel, S. Genies, I.J. Gordon, M.W. Loble, E. De Vito, M. Wohlfahrt-Mehrens: Review - post-mortem analysis of aged lithium-ion batteries: Disassembly methodology and physico-chemical analysis techniques, *J. Electrochem. Soc.*, 163(10), (2016) A2149-A2164.
- [231] T.C. Bach, S.F. Schuster, E. Fleder, J. Muller, M.J. Brand, H. Lormann, A. Jossen, G. Sxxtl: Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression, *J. Energy Storage*, 5, (2016) 212-223.
- [232] R. Xu, L.S. de Vasconcelos, J. Shi, J. Li, K. Zhao: Disintegration of meatball electrodes for $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathode materials, *Exp. Mech.*, 58(4), (2018) 549-559.
- [233] H.W. Zwanziger, E. Sorkau: Kalibration analytischer Methoden: Theorie & Techniken - Eine Orientierungshilfe. Hochschulverlag Merseburg, Merseburg, 2021.
- [234] P. Gotcu, W. Pflöging, P. Smyrek, H.J. Seifert: Thermal behaviour of Li_xMeO_2 (Me = Co or Ni + Mn + Co) cathode materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(19), (2017) 11920-11930.
- [235] R. Weber, T. Graf, P. Berger, V. Onuseit, M. Wiedenmann, C. Freitag, A. Feuer: Heat accumulation during pulsed laser materials processing, *Opt. Express*, 22(23), (2014) 28232-28233.
- [236] M. Bolsinger, M. Weller, S. Ruck, P. Kaya, H. Riegel, V. Knoblauch: Selective surface treatment by means of IR-laser - a new approach to enhance the rate capability of cathodes for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 330, (2020) 135163-1 - 135163-13.
- [237] S. Enderle, M. Bolsinger, S. Ruck, V. Knoblauch, H. Riegel: Thermophysical modeling of selective laser ablation processing of lithium-ion battery cathodes, *J. Laser Appl.*, 32(4), (2020) 042008-1 - 042008-12.
- [238] B.S. Lee, Z.H. Wu, V. Petrova, X. Xing, H.D. Lim, H.D. Liu, P. Liu: Analysis of rate-limiting factors in thick electrodes for electric vehicle applications, *J. Electrochem. Soc.*, 165(3), (2018) A525-A533.

- [239] Y.D. Kuang, C.J. Chen, D. Kirsch, L.B. Hu: Thick electrode batteries: Principles, opportunities, and challenges, *Adv. Energy Mater.*, 9(33), (2019) 1901457-1 - 1901457-19.
- [240] Y. Zheng, L. Pfäffl, H.J. Seifert, W. Pfleging: Lithium distribution in structured graphite anodes investigated by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Sci.*, 9(20), (2019) 4218-1 - 4218-9.
- [241] P. Smyrek, X.M. Liu, A. Shapiro, C.B. Arnold, H.J. Seifert, W. Pfleging: Elemental mapping of entire thick film electrodes by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), PRIME Pacific Rim Meeting on electrochemical and solid state science, virtual Poster, (2020) A01-0095.

Anhang

A1: Messdaten der ICP-OES Analyse von unzyklisierten und zyklisierten NMC-Dickschichtelektroden.

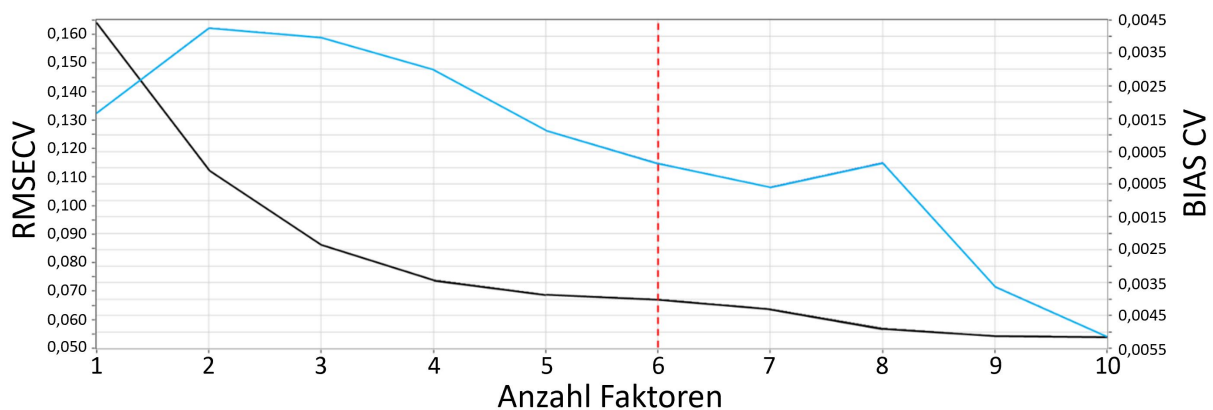
NMC-Kathode		Zellspannung: 3,0 V	Zellspannung: 3,2 V
Element	Einheit	Mittelwert ± Standardabweichung	Mittelwert ± Standardabweichung
Lithium (Li)	Massen (%)	5,53 ± 0,03	5,42 ± 0,02
Mangan (Mn)	Massen (%)	13,75 ± 0,06	13,77 ± 0,08
Kobalt (Co)	Massen (%)	14,09 ± 0,03	14,13 ± 0,05
Nickel (Ni)	Massen (%)	15,40 ± 0,06	15,35 ± 0,08
Verhältnis (Atom)	Li / Mn	3,18	3,12
Verhältnis (Atom)	Li / Co	3,33	3,26
Verhältnis (Atom)	Li / Ni	3,04	2,99
Verhältnis (Atom)	Mn / Co	1,05	1,05
Verhältnis (Atom)	Mn / Ni	0,954	0,958
Verhältnis (Atom)	Co / Ni	0,911	0,917
NMC-Kathode		Zellspannung: 3,4 V	Zellspannung: 3,6 V
Element	Einheit	Mittelwert ± Standardabweichung	Mittelwert ± Standardabweichung
Lithium (Li)	Massen (%)	5,45 ± 0,04	5,23 ± 0,07
Mangan (Mn)	Massen (%)	13,83 ± 0,04	13,55 ± 0,09
Kobalt (Co)	Massen (%)	14,20 ± 0,04	13,92 ± 0,12
Nickel (Ni)	Massen (%)	15,42 ± 0,06	15,11 ± 0,14
Verhältnis (Atom)	Li / Mn	3,12	3,06
Verhältnis (Atom)	Li / Co	3,26	3,19
Verhältnis (Atom)	Li / Ni	2,99	2,93
Verhältnis (Atom)	Mn / Co	1,04	1,04
Verhältnis (Atom)	Mn / Ni	0,958	0,958
Verhältnis (Atom)	Co / Ni	0,917	0,917
NMC-Kathode		Zellspannung: 3,7 V	Zellspannung: 3,8 V
Element	Einheit	Mittelwert ± Standardabweichung	Mittelwert ± Standardabweichung
Lithium (Li)	Massen (%)	4,82 ± 0,06	3,84 ± 0,01
Mangan (Mn)	Massen (%)	13,74 ± 0,06	14,02 ± 0,03
Kobalt (Co)	Massen (%)	14,07 ± 0,06	14,40 ± 0,01
Nickel (Ni)	Massen (%)	15,28 ± 0,07	15,63 ± 0,04
Verhältnis (Atom)	Li / Mn	2,78	2,17
Verhältnis (Atom)	Li / Co	2,91	2,26
Verhältnis (Atom)	Li / Ni	2,67	2,08
Verhältnis (Atom)	Mn / Co	1,05	1,04
Verhältnis (Atom)	Mn / Ni	0,961	0,958
Verhältnis (Atom)	Co / Ni	0,917	0,918

NMC-Kathode		Zellspannung: 3,9 V	Zellspannung: 4,0 V
Element	Einheit	Mittelwert ± Standardabweichung	Mittelwert ± Standardabweichung
Lithium (Li)	Massen (%)	3,26 ± 0,01	2,93 ± 0,01
Mangan (Mn)	Massen (%)	13,96 ± 0,04	14,04 ± 0,01
Kobalt (Co)	Massen (%)	14,34 ± 0,03	14,44 ± 0,03
Nickel (Ni)	Massen (%)	15,58 ± 0,03	15,68 ± 0,05
Verhältnis (Atom)	Li / Mn	1,85	1,65
Verhältnis (Atom)	Li / Co	1,93	1,72
Verhältnis (Atom)	Li / Ni	1,77	1,58
Verhältnis (Atom)	Mn / Co	1,04	1,04
Verhältnis (Atom)	Mn / Ni	0,957	0,957
Verhältnis (Atom)	Co / Ni	0,917	0,917
NMC-Kathode		Zellspannung: 4,2 V	Zellspannung: 4,4 V
Element	Einheit	Mittelwert ± Standardabweichung	Mittelwert ± Standardabweichung
Lithium (Li)	Massen (%)	2,40 ± 0,03	2,03 ± 0,02
Mangan (Mn)	Massen (%)	14,09 ± 0,03	13,85 ± 0,01
Kobalt (Co)	Massen (%)	14,44 ± 0,03	14,20 ± 0,02
Nickel (Ni)	Massen (%)	15,68 ± 0,02	15,42 ± 0,02
Verhältnis (Atom)	Li / Mn	1,35	1,16
Verhältnis (Atom)	Li / Co	1,41	1,21
Verhältnis (Atom)	Li / Ni	1,29	1,113
Verhältnis (Atom)	Mn / Co	1,05	1,05
Verhältnis (Atom)	Mn / Ni	0,960	0,960
Verhältnis (Atom)	Co / Ni	0,917	0,917
NMC-Kathode		Zellspannung: 4,5 V	Zellspannung: 4,6 V
Element	Einheit	Mittelwert ± Standardabweichung)	Mittelwert ± Standardabweichung)
Lithium (Li)	Massen (%)	1,52 ± 0,02	1,23 ± 0,03
Mangan (Mn)	Massen (%)	13,72 ± 0,12	13,96 ± 0,02
Kobalt (Co)	Massen (%)	14,11 ± 0,13	14,32 ± 0,02
Nickel (Ni)	Massen (%)	15,32 ± 0,14	15,56 ± 0,02
Verhältnis (Atom)	Li / Mn	0,877	0,697
Verhältnis (Atom)	Li / Co	0,915	0,729
Verhältnis (Atom)	Li / Ni	0,839	0,668
Verhältnis (Atom)	Mn / Co	1,04	1,05
Verhältnis (Atom)	Mn / Ni	0,957	0,958
Verhältnis (Atom)	Co / Ni	0,917	0,917

NMC-Kathode		Zellspannung: 4,7 V	Zellspannung: 4,8 V
Element	Einheit	Mittelwert ± Standardabweichung	Mittelwert ± Standardabweichung
Lithium (Li)	Massen (%)	0,715 ± 0,007	0,292 ± 0,005
Mangan (Mn)	Massen (%)	14,14 ± 0,15	14,38 ± 0,06
Kobalt (Co)	Massen (%)	14,45 ± 0,13	14,78 ± 0,10
Nickel (Ni)	Massen (%)	15,55 ± 0,15	15,93 ± 0,15
Verhältnis (Atom)	Li / Mn	0,400	0,161
Verhältnis (Atom)	Li / Co	0,420	0,168
Verhältnis (Atom)	Li / Ni	0,389	0,155
Verhältnis (Atom)	Mn / Co	1,05	1,04
Verhältnis (Atom)	Mn / Ni	0,971	0,964
Verhältnis (Atom)	Co / Ni	0,925	0,924

NMC-Kathode		Zellspannung: 5,0 V
Element	Einheit	Mittelwert ± Standardabweichung
Lithium (Li)	Massen (%)	0,147 ± 0,004
Mangan (Mn)	Massen (%)	14,30 ± 0,16
Kobalt (Co)	Massen (%)	14,60 ± 0,20
Nickel (Ni)	Massen (%)	15,71 ± 0,21
Verhältnis (Atom)	Li / Mn	0,0814
Verhältnis (Atom)	Li / Co	0,0855
Verhältnis (Atom)	Li / Ni	0,0791
Verhältnis (Atom)	Mn / Co	1,05
Verhältnis (Atom)	Mn / Ni	0,972
Verhältnis (Atom)	Co / Ni	0,926

A2: Faktorenwahl mit Hilfe des RMSECV und BIAS CV für die PLS-Regression an NMC-Dickschichtelektroden im Spannungsfenster von 3,0 V bis 5,0 V. Die rot gestrichelte Linie repräsentiert die verwendete Anzahl an PLS-Faktoren (sechs), welche zur Kalibrierung eingesetzt wurden.



Veröffentlichungen

Journalveröffentlichungen und Buchbeiträge

- W. Pfleging, P. Gotcu, P. Smyrek, Y. Zheng, J.K. Lee, H.J. Seifert, Lithium-ion battery - 3D micro-/nano-structuring, modification and characterization, in: "Laser micro-nano-manufacturing and 3D microprinting", A. Hu (Ed.), Springer Series in Materials Science, 309, (2020) 313-347.
- P. Smyrek, T. Bergfeldt, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser-induced breakdown spectroscopy for the quantitative measurement of lithium concentration profiles in structured and unstructured electrodes, J. Mater. Chem. A., 7, (2019) 5656-5665.
- H. Kim, P. Smyrek, Y. Zheng, W. Pfleging, A. Piqué: Pulsed laser ablation, advances and applications in nanoparticles and nanostructuring thin films, Chapter 14: Laser materials processing for energy storage applications, Pan Stanford, (2017) 499-544.
- P. Gotcu, W. Pfleging, P. Smyrek and H. Seifert: Thermal behavior of Li_xMeO_2 (Me = Co or Ni + Mn + Co) cathode materials, Phys. Chem. Chem. Phys., 19, (2017) 11920-11930.
- P. Smyrek, J. Pröll, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser-induced breakdown spectroscopy of laser-structured $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ electrodes for lithium-ion batteries, J. Electrochem. Soc., 163(2), (2016) A19-A26.

Proceedingsbeiträge:

- P. Smyrek, Y. Zheng, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser in battery manufacturing - impact of intrinsic and artificial electrode porosity on chemical degradation and battery lifetime, Proc. of SPIE, 10520, (2018) 1052017-1 - 1052017-7.
- P. Smyrek, Y. Zheng, J.-H. Rakebrandt, H.J. Seifert, W. Pfleging: Investigation of micro-structured $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ cathodes by laser-induced breakdown spectroscopy, Proc. of SPIE, 10092, (2017) 100920S-1 - 100920S-7.
- P. Smyrek, Y. Zheng, J.-H. Rakebrandt, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser-induced breakdown spectroscopy for studying the electrochemical impact of porosity variations in composite electrode materials, IEEE International conference on manipulation, manufacturing and measurement on the nanoscale (3M-NANO), (2017) 65-68.
- P. Smyrek, Y. Zheng, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser-induced breakdown spectroscopy as a powerful tool for characterization of laser modified composite materials, IEEE International conference on manipulation, manufacturing and measurement on the nanoscale (3M-NANO), (2016) 164-167.

- P. Smyrek, H. Kim, Y. Zheng, H.J. Seifert, A. Piqué, W. Pfleging: Laser-printing and femtosecond laser-structuring of electrode materials for the manufacturing of 3D lithium-ion micro-batteries, *Proc. of SPIE*, 9738, (2016) 973806-1 - 973806-5.
- P. Smyrek, Y. Zheng, H.J. Seifert, W. Pfleging: Post-mortem characterization of fs laser-generated micro-pillars in $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ electrodes by laser-induced breakdown spectroscopy, *Proc. of SPIE*, 9736, (2016) 97361C-1 - 97361C-6.
- W. Pfleging, M. Mangang, M. Bruns, Y. Zheng, P. Smyrek: Laser processes and analytics for high power 3D battery materials, *invited Paper*, *Proc. of SPIE*, 9740, (2016) 974013-1 - 974013-9.
- P. Smyrek, J. Pröll, J.-H. Rakebrandt, H.J. Seifert, W. Pfleging: Manufacturing of advanced $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ electrodes for lithium-ion batteries, *Proc. of SPIE*, 9351, (2015) 93511D-1 - 93511D-8.
- P. Smyrek, J. Pröll, H.J. Seifert, W. Pfleging: Femtosecond laser modification of $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ electrodes for lithium-ion batteries, *CLEO: Applications and Technology, Material Structuration for Next Generation Sensors and Components (AW1H)*, (2014) 1-2.

Vorträge und Poster

- P. Smyrek, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Evaluation of degradation processes in lithium-based thick film electrodes by laser-induced breakdown spectroscopy, *MRS Spring Meeting*, May 8th - 13th, 2022, Honolulu, Hawaii, USA.
- P. Smyrek, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Proof of degradation processes in thick film cathodes by laser-induced breakdown spectroscopy, *SPIE Photonics West*, February 22nd - 27th, 2022, San Francisco, California, USA.
- P. Smyrek, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Laser-induced breakdown spectroscopy: A versatile tool for quality-controlled development of Li-based battery systems, *SPIE Photonics West*, February 1st - 6th, 2020, San Francisco, California, USA.
- P. Smyrek, H.J. Seifert, W. Pfleging (eingeladener Vortrag): Lasergestützte Verfahren für die Fertigung von Lithium-Ionen-Zellen und deren Anwendung, *Technologietag Tuttlingen*, November 14th, 2019, Tuttlingen, Germany.
- P. Smyrek, Y. Zheng, J.-H. Rakebrandt, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Laser-induced breakdown spectroscopy - a new diagnostic approach for advanced electrode architectures, *MRS Fall Meeting*, November 25th - 30th, 2018, Boston, Massachusetts, USA.
- P. Smyrek, Y. Zheng, J.-H. Rakebrandt, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Three-dimensional elemental imaging of advanced $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ electrodes by laser-induced breakdown spectroscopy, *MSE-Tagung*, September 27th - 28th, 2018, Darmstadt, Germany.

- P. Smyrek, H. Kim, Y. Zheng, A. Piqué, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Three-dimensional electrode architectures in laser-printed micro-batteries, IEEE International conference on manipulation, manufacturing and measurement on the nanoscale (3M-NANO), August 13th - 17th, 2018, Hangzhou, China.
- P. Smyrek, Y. Zheng, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Laser in battery manufacturing - impact of intrinsic and artificial electrode porosity on chemical degradation and battery lifetime, SPIE Photonics West, January 27th - February 1st, 2018, San Francisco, California, USA.
- P. Smyrek, Y. Zheng, J.-H. Rakebrandt, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Laser-induced breakdown spectroscopy for studying the electrochemical impact of porosity variations in composite electrode materials, IEEE International conference on manipulation, manufacturing and measurement on the nanoscale (3M-NANO), August 7th - 11th, 2017, Shanghai, China.
- P. Smyrek, Y. Zheng, J.-H. Rakebrandt, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Investigation of micro-structured $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ cathodes by laser-induced breakdown spectroscopy, SPIE Photonics West, January 28th - February 2nd, 2017, San Francisco, California, USA.
- P. Smyrek, Y. Zheng, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Laser-induced breakdown spectroscopy as a powerful tool for characterization of laser modified composite materials, IEEE International conference on manipulation, manufacturing and measurement on the nanoscale (3M-NANO), July 18th - 22nd, 2016, Chongqing, China.
- P. Smyrek, Y. Zheng, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Post-mortem characterization of fs-Laser structured $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ thick film electrodes by laser-induced breakdown spectroscopy, KIST-KIT Workshop for lithium secondary battery technology, March 6th - 9th, 2016, Seoul, Korea.
- P. Smyrek, Y. Zheng, M. Mangang, H. J. Seifert, W. Pfleging (eingeladener Vortrag): Laser processing of battery materials, International laser symposium & international symposium »tailored joining«, February 23th - 24th, 2016, Dresden, Germany.
- P. Smyrek, H. Kim, Y. Zheng, H.J. Seifert, A. Piqué (eingeladener Vortrag), W. Pfleging: Laser-printing and femtosecond laser-structuring of electrode materials for the manufacturing of 3D lithium-ion micro-batteries, SPIE Photonics West, February 13th - 18th, 2016, San Francisco, California, USA.
- P. Smyrek, Y. Zheng, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Post-mortem characterization of fs laser-generated micro-pillars in $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ electrodes by laser-induced breakdown spectroscopy, SPIE Photonics West, February 13th - 18th, 2016, San Francisco, California, USA.
- P. Smyrek, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser-induced breakdown spectroscopy of advanced $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ electrodes (Vortrag), 30th Annual MSIT meeting & 1st MSIT-Europe meeting, January 31st - February 5th, 2016, Ringberg castle, Germany.

- P. Smyrek, J. Pröll, W. Pfleging: Laser-induced breakdown spectroscopy for chemical characterization of advanced Li(NiMnCo)O₂ electrodes for lithium-ion batteries (Vortrag), KIT-KIST Research Exchange Programm, September 12th - October 10th, 2015, Seoul, South Korea.
- P. Smyrek, J. Pröll, J.-H. Rakebrandt, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Laser-induced breakdown spectroscopy for chemical characterization of laser structured Li(NiMnCo)O₂ electrodes for lithium-ion batteries, SPIE Photonics West, February 7th - 12th, 2015, San Francisco, California, USA.
- P. Smyrek, J. Pröll, H.J. Seifert, W. Pfleging (Vortrag): Zelldesign und Eigenschaften lasermodifizierter Li(NiMnCo)O₂ Dickschichtelektroden, 4. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, Nachwachsende Ideen - Energieforschung am KIT, Doktorandensymposium, Topic 3: Energiespeicherung und -verteilung, Mai 20th, 2015, Karlsruhe, Germany.
- P. Smyrek, J. Pröll, H.J. Seifert, W. Pfleging (eingeladener Vortrag): Ultrafast laser structuring of Li(NiMnCo)O₂ electrodes for lithium-ion batteries, The 1st international Energy & Environment Conference, September 30th - October 3rd, 2014, Seoul, South Korea.
- P. Smyrek, J. Pröll, H.J. Seifert, W. Pfleging (Poster): Manufacturing and Characterization of Li(NiMnCo)O₂ Electrode, MSE-Tagung, September 23th - 25th, 2014, Darmstadt, Germany.
- P. Smyrek, J. Pröll, H.J. Seifert, W. Pfleging (Poster): Entwicklung von Li(NiMnCo)O₂-Kathodendickschichten für 3D-Batterien, 3. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, Innovationen für Energie - Energie für Innovationen, Topic 3: Energiespeicherung und -verteilung, June 26th, 2014, Karlsruhe, Germany.
- P. Smyrek, J. Pröll, H.J. Seifert, W. Pfleging: Femtosecond laser modification of Li(NiMnCo)O₂ electrodes for lithium-ion batteries (eingeladener Vortrag), CLEO: Applications and Technology, Material Structuration for Next Generation Sensors and Components (AW1H), June 8th - 13th, 2014, San Jose, California, USA.

Wissenschaftler austausch:

- Forschungsaufenthalt am Korea Institute of Science and Technology (KIST) im Rahmen des BMBF Projektes (Förderkennzeichen 01DR14018).
Zeitraum: September bis Oktober 2015 (Seoul, Süd Korea)