

Lasergestützte Modifikation  
von Lithiummanganoxid und  
Lithiumnickelmangankobaltoxid

Zur Erlangung des akademischen Grades  
**Doktor der Ingenieurwissenschaften**  
der Fakultät für Maschinenbau  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte  
**Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Johannes Pröll

Tag der mündlichen Prüfung:	14.05.2014
Hauptreferent:	Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert
Korreferent:	Prof. Dr. Andreas Ostendorf



# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung .....</b>	<b>III</b>
<b>Kurzfassung/Abstract .....</b>	<b>V</b>
<b>Abkürzungen und Formelzeichen .....</b>	<b>VII</b>
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Vorgehensweise und Zielsetzung .....</b>	<b>3</b>
<b>3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik/Forschung .....</b>	<b>5</b>
3.1. Die Lithium-Ionen-Zelle.....	5
3.1.1. Aufbau und Funktionsweise sowie Zellkomponenten .....	5
3.1.2. Elektrochemie von Interkalations-Kathoden .....	21
3.1.3. Chemische Reaktionen an der Elektrodenoberfläche.....	28
3.2. Dünnschichtkathoden im System Lithium-Mangan-Sauerstoff .....	29
3.3. Dickschichtkathoden im System Lithium-Mangan-Sauerstoff.....	30
3.4. Dreidimensionale Elektrodenarchitekturen.....	31
3.5. Laserstrahlwechselwirkung mit Materie .....	32
3.5.1. Theoretische Grundlagen.....	32
3.5.2. Strukturierung von Dünnschichten .....	36
3.5.3. Strukturierung von Kompositmaterialien .....	38
3.5.4. Lasertemperung dünner Schichten .....	39
3.6. Elektrolytbenetzung und Kapillarität in Batteriematerialien.....	40
3.6.1. Oberflächenenergie.....	40
3.6.2. Benetzung von porösen Materialien für Lithium-Ionen-Zellen .....	41
3.6.3. Kapillare Strukturen.....	42
<b>4. Versuchsmaterial und experimentelle Methoden .....</b>	<b>45</b>
4.1. Versuchsmaterial und Methoden zur Modifizierung .....	45
4.1.1. Lithiummanganoxid- und Indiumzinnoxid-Dünnschichtsynthesierung .....	45
4.1.2. Lithiummanganoxid-Pulver als Referenzmaterial .....	46
4.1.3. Lithiummanganoxid-Dickschichten als Kathodenmaterial .....	48
4.1.4. Lithiumnickelmangankobaltoxid-Dickschichten als Kathodenmaterial.....	52
4.1.5. Mikrostrukturierungsanlage mit KrF-Excimer-Laserstrahlung.....	54
4.1.6. Lasertemperung mit Diodenlaserstrahlung .....	55
4.1.7. Mikrostrukturierungsanlage mit Ytterbium-Faserlaserstrahlung .....	56
4.2. Methoden zur Analyse der Oberflächentopographie .....	57
4.2.1. Rasterelektronenmikroskopie.....	57
4.2.2. Fokussierte Ionenstrahlmikroskopie.....	58
4.2.3. Weißlichtprofilometrie.....	58
4.3. Methoden zur chemischen, strukturellen und thermischen Analyse .....	58
4.3.1. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma.....	58
4.3.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....	59
4.3.3. Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie .....	60
4.3.4. Laserabtrag mit induktiv gekoppelter Massenspektrometrie .....	60
4.3.5. Ramanspektroskopie .....	61
4.3.6. Röntgenbeugung.....	61
4.3.7. Simultane Differenz-Thermoanalyse/Thermogravimetrie .....	62

4.4.	<b>Elektrochemische Analysen.....</b>	63
4.4.1.	Zellbau.....	63
4.4.2.	Galvanostatische Coulometrie .....	68
4.4.3.	Cyclovoltammetrie.....	69
<b>5.</b>	<b>Numerische Methoden .....</b>	<b>70</b>
<b>6.</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>74</b>
6.1.	Lithiummanganoxid-Dünnschichten .....	74
6.1.1.	Laserstrukturierung von Dünnschichten .....	74
6.1.2.	Lasertempern von Dünnschichten und Phasenanalysen .....	77
6.1.3.	Passivierung von Mikrostrukturen mit Indiumzinnoxid .....	92
6.1.4.	Elektrochemische Untersuchungen mit lasermodifizierten Dünnschichtkathoden .....	93
6.1.5.	Cyclovoltammetrische und galvanostatische Untersuchungen mit passivierten Dünnschichtkathoden.....	98
6.1.6.	Analysen an zyklisierten Dünnschichtkathoden .....	102
6.2.	Lithiummanganoxid-Dickschichten.....	108
6.2.1.	Laserabtrag von Dickschichtkathoden .....	108
6.2.2.	Laserstrukturierung von großformatigen Dickschichtkathoden.....	122
6.2.3.	Laserinduzierte Temperaturverteilung in Lithiummanganoxid-Partikeln.....	125
6.3.	Erzeugung kapillarer Strukturen in Dickschichtelektroden .....	130
6.3.1.	Lithiummanganoxid-Dickschichtkathoden.....	130
6.3.2.	Lithiumnickelmangankobaltoxid-Dickschichtkathoden.....	132
6.3.3.	Graphit-Dickschichtanoden .....	133
6.4.	Benetzungeigenschaften von laserstrukturierten Dickschichtkathoden .....	134
6.4.1.	Strategien zur Zellbefüllung .....	134
6.4.2.	Lithiumnickelmangankobaltoxid-Dickschichtkathoden.....	137
6.4.3.	Lithiummanganoxid-Dickschichtkathoden.....	138
6.5.	Zelltets mit Dickschichtelektroden .....	139
6.5.1.	Lithiummanganoxid .....	139
6.5.2.	Lithiumnickelmangankobaltoxid .....	151
6.6.	Fehlerbetrachtung .....	159
<b>7.</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>163</b>
7.1.	Dünnschichtkathoden .....	163
7.1.1.	Einfluss von Laserenergiedichte und Pulsanzahl auf die Mikrotopographie.....	163
7.1.2.	Einstellung der kubischen Spinellphase durch Lasertemperung .....	165
7.1.3.	Untersuchung der Zyklisierfähigkeit lasermodifizierter Kathoden .....	168
7.2.	Dickschichtkathoden.....	176
7.2.1.	Einfluss von Streckenenergie und Laserpulsfrequenz auf das Strukturierungsergebnis .....	176
7.2.2.	Vergleich von Temperaturfeldsimulation und Randschichtmodifizierung .....	183
7.2.3.	Zusammenhang von Mikrostruktur und Kapillarwirkung .....	188
7.2.4.	Einfluss unterschiedlicher Benetzungsstrategien auf die Zyklisierfähigkeit.....	195
7.2.5.	Korrelation von Oberflächentopographie und Strombelastbarkeit .....	199
<b>8.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>203</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>208</b>
	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>220</b>
	<b>Veröffentlichungen .....</b>	<b>221</b>

# Danksagung

Diese Dissertation entstand während meiner Forschungsarbeit am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Gemeinsam mit Partnerinstituten am KIT Campus Nord (KIT-CN) wurde 2007/2008 mit dem vom BMBF geförderten Grundlagenprojekt LIB-NANO im Rahmen der LIB-2015 Initiative der Grundstein für Batterieforschung in Karlsruhe gelegt. Ich möchte mich bei allen Beteiligten und Verantwortlichen dafür bedanken, ein Teil dieser Entwicklung gewesen sein zu dürfen.

Insbesondere möchte ich mich bei allen an dieser Arbeit beteiligten Personen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt jedoch:

Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert für die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit, für anregende fachliche Diskussionen, seine Unterstützung sowie für die vielen Möglichkeiten mich fachlich und persönlich im Rahmen internationaler Fachvorträge und universitärer Lehrveranstaltungen weiterentwickeln zu können,

Herrn Prof. Dr. Andreas Ostendorf (Ruhr-Universität Bochum) für die Übernahme des Korreferats,

Herrn Dr. Wilhelm Pfleging für die fachliche Betreuung der Arbeit, die vielen fachlichen Gespräche in den Bereichen Laser- und Lithium-Ionen-Technologie sowie für spannende und erfolgreiche Entwicklungen auf diesen Gebieten. Ich möchte mich zudem bei ihm dafür bedanken, dass er stets ein zuverlässiger Ansprechpartner für meine Anliegen war und mir mit Ratschlägen und Tipps für meine Entscheidungen zur Seite stand.

Des Weiteren gilt mein Dank meinen Kollegen und Studenten aus der Lasergruppe:

Im möchte mich bei Herrn Dr.-Ing. Robert Kohler und Frau Dipl.-Ing. (FH) Maika Torge für die kollegiale Zusammenarbeit im Büro bedanken sowie dafür, dass sie stets verlässliche Kollegen waren,

bei Herrn Dipl.-Ing. (FH) Heino Besser möchte ich mich für die vielen hilfreichen Ratschläge bei der Durchführung von Laserstrahlversuchen bedanken sowie für die stets angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre,

Frau Dipl.-Ing. Melanie Mangang, Frau Nadine Kandora und Frau Rebecca Große danke ich für die tolle Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Ultrakurzpuls-laserbearbeitung von Elektrodenmaterialien, für die Unterstützung bei der Durchführung von REM-Aufnahmen, EDX-Analysen und Porositätsmessungen, für die Unterstützung bei der Probenpräparation, beim Zellbau sowie ebenfalls für die angenehme Arbeitsatmosphäre,

meinen Studienarbeitern Herrn Alexander Mangang und Herrn Levin Viezens danke ich für Ihre tollen Arbeiten auf dem Gebiet der Entwicklung von Laserstrahlverfahren zur Dünnschichtmodifizierung.

Zudem gilt mein Dank all denjenigen am KIT, ohne die gewisse Untersuchungen nicht möglich gewesen wären:

Herrn Dr. Peter Weidler und Herrn Stefan Heißler danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung von *ex-situ* und *in-situ* röntgenographischen Analysen und Raman-Messungen, für die Unterstützung bei der Auswertung und die vielen spannenden Diskussionen sowie die ständige Hilfsbereitschaft,

Herrn Dr. Matthias Schwotzer und Herrn Thomas Sollich für die Ermöglichung von Porositätsmessungen an Dickschichtmaterialien,

Herrn Dr. Christian Kübel, Herrn Dr. Torsten Scherer sowie Herrn Robby Prang für die Ermöglichung von FIB- und TEM-Untersuchungen zur Analyse laserinduzierter Randschichtmodifikationen, für *post-mortem* Analysen sowie die vielen fachlichen Diskussionen,

Herrn Dr. Michael Bruns, Frau Dipl.-Ing. (FH) Vanessa Trouillet und Frau Vanessa Oberst für die Ermöglichung von XPS- und ToF-SIMS-Untersuchungen zur SEI-Charakterisierung, die vielen Diskussionen sowie für die ITO-Passivierung von Dünnschichten,

Frau Dipl.-Min. Dorit Nötzel und Herrn Christian Brösicke für die Hilfe im Trockenraum, die Elektrodenbeschichtung, die BET- und Partikelmessungen, die angenehmen Gespräche und den Gedankenaustausch zur Pouchzellenassemblierung,

Frau Dr. Christel Adelhelm, Herrn Dr. Thomas Bergfeldt sowie Herrn Tobias Weingärtner für die chemische Analytik an Batteriematerialien, die fachlichen Gespräche und die Ermöglichung von Laser Ablation ICP-MS Experimenten,

Frau Petra Severloh für die Unterstützung jeglicher Art bei der Probenpräparation in der Materialographie und ihre stets zuvorkommende und freundliche Art,

Herrn Dr. Andreas Gutsch, Herrn Dr. Wollersheim und Herrn Dr. Jörg Kaiser für die Bereitstellung von Batterietestkanälen, die spannenden Diskussionen zur Elektrodenbenetzung und für die Unterstützung bei der Pouchzellenassemblierung,

Herrn Dr. Magnus Rohde, Frau Dr. Petronela Gotcu-Freis, Frau Petra Lukits und Herrn Daniel Gaede für die Unterstützung bei der Präparation von Pulverpresslingen,

Herrn Dr. Damian Marlon Cupid und Frau Dipl.-Ing. Maren Lepple für die Unterstützung bei der Durchführung von DTA/TGA-Messungen, die vielen fachlichen Diskussionen, den kontinuierlichen Gedankenaustausch und die tolle Zusammenarbeit während der Durchführung von Werkstoffkunde-Tutorien,

Herrn PD Dr. Sven Ulrich, Frau Dr. Monika Rinke, Herrn Dr. Harald Leiste, Herrn Dr. Julian Fischer und Herrn Stefan Zils für die Bereitstellung und Herstellung von vielen Dünnschichten, für die vielen röntgenographischen Messungen und die Ermöglichung von *ex-situ* Raman-Messungen,

den Mitarbeitern des IAM-AWP für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

## Kurzfassung/Abstract

Das Ziel dieser Untersuchungen war die Entwicklung von Laserprozessen zur Strukturierung von Dünnschicht- und Dickschichtelektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen. Es wurden Laserstrukturierungskonzepte und Wärmebehandlungsverfahren entwickelt, um Mikrostrukturen in Lithiummanganoxid-Dünnschichten einzubringen und eine batterieaktive Phase einzustellen. Die modifizierten Dünnschichtkathoden wurden hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens sowie nach elektrochemischer Zyklisierung charakterisiert. Chemische Degradationen wie die Ausbildung einer Fest-Flüssig-Grenzphase aufgrund von Elektrolytzersetzung und Phasentransformation infolge Zyklisierung wurden untersucht. Rissbildung und Kontaktverlust des Aktivmaterials zum Substrat infolge hoher Lade- und Entladeraten wurden ebenso als Hauptversagensmechanismen identifiziert.

Dreidimensionale Mikrostrukturen wurden in Dünnschichtkathoden mit Excimer-Laserstrahlung und Chrom/Quarz-Maskentechnik eingebracht. Anschließend wurde die Kristallisation von Dünnschichten mit dem Lasertempern durchgeführt. Lasermikrostrukturierungs- und Lasertemperprozesse wurden kombiniert, um Strukturen auf Mikrometerskala mit überlagerter Kornstruktur auf Nanometerskala zu erzielen. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Kopplung von Lasermikrostrukturierung und Lasertempern geeignete Strukturdimensionen hinsichtlich elektrochemischer Zyklisierung bei hohen Lade- und Entladeströmen eingestellt werden können. Der Lasertemperprozess wurde mit *ex-situ* und *in-situ* Raman- sowie röntgenographischen Analysen umfangreich in Hinblick auf die Ausbildung der kubischen Spinellphase untersucht. Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie und der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie konnten typische Reaktionsprodukte von Fest-Flüssig-Grenzphasen nachgewiesen werden. Die Passivierung von Mikrostrukturen mit Indiumzinnoxid zum Schutz vor chemischer Degradation wurde durchgeführt.

Die Laserstrukturierungsprozesse wurden auf gegossene Dickschichtelektroden wie Lithiummanganoxid-Kathoden, Lithiumnickelmangankobaltoxid-Kathoden und Graphit-Anoden übertragen. Hierzu wurde Infrarot-Faserlaserstrahlung eingesetzt. Es wurde ein direktschreibender Strukturierungsprozess entwickelt, um das Aktivmaterial bis auf den Stromsammel zu entfernen. Ziel hierbei war die Einstellung von Mikrokanalstrukturen mit hohem Aspektverhältnis, die zum einen hochstromfähig sind und zum anderen Oberflächen aufweisen, die den Flüssigelektrolyten schnell aufnehmen. Der Prozess des thermischen Abtragens wurde in Betracht gezogen und Phasenänderungen in lasermodifizierten Partikelrandschichten untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Elektrolytbenetzung auf planar und vertikal angeordneten lasermodifizierten Elektrodenflächen einsetzt. Die elektrochemische Zyklisierfähigkeit von Zellen mit laserstrukturierten Elektroden bei hohen C-Raten wurde in Abhängigkeit der Elektrolytbefüllmethode untersucht. Mit der Laserprozessierung steht eine Technologie zur Verfügung, um zukünftig neue Elektroden- und Zellarchitekturen mit verbesserter Elektrolytbenetzung und verbesserten Lithium-Ionen-Diffusionseigenschaften zu entwerfen, wobei neue Fertigungstechnologien zukünftig die Produktionskosten auf Zelllevel reduzieren könnten.

The aim of these investigations was to develop laser processes which are suitable for both micro- and nano-structuring of thin and thick film electrode materials for lithium-ion cells. Laserstructuring concepts and laser-annealing processes were investigated in order to induce microstructures in lithium manganese oxide thin films as well as for setting-up a battery active phase. The modified thin film cathodes were analysed with respect to their electrochemical behaviour as well as after electrochemical cycling. Chemical degradations like solid electrolyte interphase formation due to electrolyte decomposition and phase transition due to cycling were studied. Crack formation and loss of contact of active material with the substrate due to high charging and discharging rates were also identified to be one of the major failure mechanisms.

Three-dimensional microstructures were adjusted in thin film cathodes by means of excimer laser radiation and chromium/quartz mask technique. Subsequent crystallization of thin films was performed by laser annealing technique. Laser structuring and laser-annealing processes were combined for achieving micrometer-scaled structures with superimposed grain sizes on nanometer scale. It was shown that coupling of laser microstructuring and laser-annealing led to appropriate structure dimensions with respect to electrochemical cycling, especially at high charging and discharging currents. The laser-annealing process was extensively studied by means of *ex-situ* and *in-situ* Raman and X-ray diffraction analysis with respect to cubic spinel phase formation. X-ray photoelectron spectroscopy as well as time-of-flight secondary-ion mass spectrometry revealed typical reaction compounds of solid electrolyte interphase. Passivation of microstructures with indium tin oxide for effective material protection against chemical degradation was carried out.

Laser structuring processes were transferred to tape casted thick film electrodes such as lithium manganese oxide cathodes, lithium nickel manganese cobalt oxide cathodes and graphite anodes. Therefore, infrared fibre laser radiation was used. Direct-writing of channel structures accompanied with defined material ablation down to substrate was investigated for achieving high aspect ratio micro-channel structures for both high-rate capability as well as for transforming regular electrode surfaces to superwicking for quick and efficient electrolyte impregnation. The thermal ablation process was taken into account and phase changes in laser modified particle surface layers were studied. Electrolyte wetting was shown to occur on planar and vertically oriented laser modified surfaces. The electrochemical cyclability of cells with laser structured electrodes was studied with respect to electrolyte filling method. Laser processing is an available technology for development of new electrode and cell architectures with improved electrolyte wetting and lithium-ion diffusion properties while new processing technologies may also reduce production costs on cell level.

# Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen und chemische Symbole	Beschreibung
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CMS	Carbon molecular sieve (Kohlenstoffmolekularsieb)
DEC	Diethylcarbonat
DME	Dimethoxyethan
DMC	Dimethylcarbonat
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Energiedispersiv Röntgenanalyse)
EMD	Elektrolytische Mangandioxide
EMC	Ethylmethylcarbonat
FIB	Focused Ion Beam (Fokussierte Ionenstrahl-mikroskopie)
FWHM	Full Width Half Maximum (Halbwertsbreite)
HF	Fluorwasserstoff
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid
JIS A8079, A8021	Aluminiumfolie nach Japanese Industrial Standard
JIS Z1714	Polyamid nach Japanese Industrial Standard
JT	Jahn-Teller
LA ICP-MS	Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Massenspektrometrie mit induktiv geoppeltem Plasma)
LDW	Laser Direct-Writing (Laserdruckverfahren)
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LMO	Lithiummanganoxid

<b>Abkürzungen und chemische Symbole</b>	<b>Beschreibung</b>
LiPF <sub>6</sub>	Lithiumhexafluorophosphat
LSCW	Laser-Supported Combustion Wave (Laser-unterstützte Verbrennungswelle)
Ni-Cd	Nickel-Cadmium
Ni-MH	Nickel-Metallhydrid
NMC	Lithiumnickelmangankobaltoxid
n <sub>Li</sub> /n <sub>Mn</sub>	Lithium-zu-Mangan-Verhältnis
O	Oxidierte Spezies
OF	Oberfläche
Pb-Acid	Blei-Säure
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PLD	Pulsed Laser Deposition (Lasergestützte Schichtabscheidung)
PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVDF-HFP	Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluoropropen)
R	Reduzierte Spezies
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	Solid Electrolyte Interphase (Fest-Flüssig-Grenzphase)
SPI	Solid Permeable Interface (Feste, Lithium-Ionen durchlässige Grenzschicht)
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV	Ultraviolett
VC	Vinylchlorid
XRD	X-ray Diffraction (Röntgenbeugung)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )

<b>Formelzeichen</b>	<b>[Einheit]</b>	<b>Bedeutung</b>
A	[m <sup>2</sup> ]	Aktivoberfläche
A <sub>BET</sub>	[m <sup>2</sup> /g]	BET-Oberfläche
A <sub>Fokus</sub>	[cm <sup>2</sup> ]	Laserstrahlfläche im Fokus
A <sub>Li/Mn</sub>	[·]	Li/Mn-Flächenverhältnis
A <sub>M</sub>	[μm <sup>2</sup> ]	Äußere Mantelfläche von Dickschichten
A <sub>Mantel</sub>	[μm <sup>2</sup> ]	Mantelfläche einer Dünnschichtmikrostruktur
A <sub>Stirn</sub>	[μm <sup>2</sup> ]	Stirnfläche einer Dünnschichtmikrostruktur
A <sub>a</sub>	[·]	Absorptionsgrad
A <sub>i</sub>	[m <sup>2</sup> ]	Intrinsische Oberfläche
A <sub>struk.</sub>	[μm <sup>2</sup> ]	Oberfläche einer strukturierten Dünnschicht
A <sub>unstruk.</sub>	[μm <sup>2</sup> ]	Oberfläche einer unstrukturierten Dünnschicht
B <sub>m</sub>	[μm]	Mittlere Kanalbreite
B <sub>o</sub>	[μm]	Obere Kanalbreite
B <sub>u</sub>	[μm]	Untere Kanalbreite
C <sub>j</sub>	[mol/cm <sup>3</sup> ]	Konzentration
C <sub>elek.</sub>	[J/(m <sup>3</sup> ·K)]	Wärmekapazität des Elektronensystems
C <sub>phon.</sub>	[J/(m <sup>3</sup> ·K)]	Wärmekapazität des Phononensystems
C <sub>p</sub>	[J/(kg·K)]	Spezifische Wärmekapazität
D <sub>0,intrin./Abl.</sub>	[cm <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient des Gesamtsystems „Zelle“ in Bezug auf die intrinsische Oberfläche sowie die Ableiterfläche
D <sub>N</sub>	[μm]	Abtragsdurchmesser
D <sub>j</sub>	[cm <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient
E	[V]	Elektrodenpotential
E <sup>0</sup>	[V]	Standardelektrodenpotential
E <sub>Puls</sub>	[μJ]	Pulsenergie
E <sub>th(N)</sub>	[μJ]	Schwellenpulsenergie bei N Pulsen
E <sub>0</sub>	[mJ]	Laserausgangsenergie

<b>Formelzeichen</b>	<b>[Einheit]</b>	<b>Bedeutung</b>
F	[Ah/mol]	Faraday-Konstante
$F_F$	[·]	Fresnel-Zahl
$F_{th}$	[J/cm <sup>2</sup> ]	Schwellenenergiedichte
$\Delta G$	[J/mol]	Freie Reaktionsenthalpie
$\Delta G^0$	[J/mol]	Freie Standardreaktionsenthalpie
$\Delta H$	[J/mol]	Reaktionsenthalpie
I	[A]	Elektrischer Strom
$I_I$	[W/cm <sup>2</sup> ]	Intensität
$I_0$	[W/cm <sup>2</sup> ]	Schwellintensität
$I_{Lade}$	[A]	Ladestrom
$I_R$	[ $\Omega$ ]	Zellinnenwiderstand
$J_j(x)$	[mol/(cm <sup>2</sup> ·s)]	Eindimensionaler Fluss
L	[10 <sup>-3</sup> ·g/cm <sup>2</sup> ]	Beladung
$L_m$	[10 <sup>-3</sup> ·g/cm <sup>2</sup> ]	Mittlere Beladung
$L_1$	[cm]	Elektrodenlänge
$L_2$	[cm]	Elektrodenbreite
$L_3$	[cm]	Elektrodenhöhe
M	[g/mol]	Molare Masse
N	[·]	Pulsanzahl
NA	[·]	Numerische Apertur
$N_{mac}$	[·]	<i>MacMullin-Zahl</i>
P	[W]	Leistung
PV	[ $\mu$ m]	Pulsversatz
$P_T$	[W]	Leistung zum Aufheizen des Materials
$P_{Verlust}$	[W]	Verlustleistung
$P_w$	[W/cm <sup>2</sup> ]	Leistungsdichte
$P_{w,FIBER}$	[W/cm <sup>2</sup> ]	Intensität Faserlaserstrahlung
$P_{w,UV}$	[W/cm <sup>2</sup> ]	Intensität Excimer-Laserstrahlung
$P_a$	[W]	Absorbierte Laserleistung
$P_r$	[W]	Reflektierte Laserleistung
$P_s$	[W]	Leistung zum Aufschmelzen
$P_t$	[W]	Transmittierte Laserleistung

<b>Formelzeichen</b>	<b>[Einheit]</b>	<b>Bedeutung</b>
$P_v$	[W]	Leistung zum Verdampfen
Q	[Ah]	Ladung
Q/m	[Ah/kg]	Spezifische Ladung
Q <sub>Anode</sub>	[Ah]	Ladung der Anode
Q <sub>Kathode</sub>	[Ah]	Ladung der Kathode
Q <sub>Formation</sub>	[Ah]	Ladekapazität aus dem ersten Formationszyklus
Q <sub>nominell</sub>	[Ah]	Nominelle Ladekapazität
R	[J/(mol·K)]	Gaskonstante
R <sub>Puls</sub>	[μm/Puls]	Abtragsrate pro Puls
R <sub>r</sub>	[·]	Reflexionsgrad
ΔS	[J/(mol·K)]	Entropie
S <sub>0</sub>	[1/cm <sup>2</sup> ]	Gesamtfluenz des Laserpulses
S <sub>th</sub>	[1/cm <sup>2</sup> ]	Schwellfluenz
S <sub>q</sub>	[W/m <sup>3</sup> ]	Wärmequellterm
ST	[%]	Strukturtiefe
S	[J/m]	Streckenenergie
T	[K]	Temperatur
T <sub>e</sub>	[K]	Experimentell bestimmte Starttemperatur
T <sub>elek.</sub>	[K]	Temperatur des Elektronensystems
T <sub>c1</sub>	[K]	Obere kritische Temperatur
T <sub>cl</sub>	[K]	Untere kritische Temperatur
T <sub>phon.</sub>	[K]	Temperatur des Phononensystems
T <sub>s</sub>	[K]	Schmelztemperatur
T <sub>t</sub>	[·]	Transmissionsgrad
T <sub>trs</sub>	[K]	Empfohlene Schmelztemperatur
T <sub>0</sub>	[K]	Starttemperatur
ΔT <sub>corr</sub>	[K]	Temperaturkorrektur
U	[V]	Zellspannung
U <sub>Ox.1</sub> , U <sub>Ox.2</sub>	[V]	Spannungslagen der Lade- und Entladeplateaus für Oxidationsreaktionen
U <sub>Red.1</sub> , U <sub>Red.2</sub>	[V]	Spannungslagen der Lade- und Entladeplateaus für Reduktionsreaktionen

<b>Formelzeichen</b>	<b>[Einheit]</b>	<b>Bedeutung</b>
$\Delta U_{\text{Ox.1/2,Red.1/2}}$	[V]	Verschiebung der Spannungslagen der Oxidations- und Reduktionsreaktionen
V	[cm <sup>3</sup> ]	Volumen
$V_{\text{Pore,K}}$	[cm <sup>3</sup> ]	Porenvolumen der Kathode
$V_{\text{Pore,A}}$	[cm <sup>3</sup> ]	Porenvolumen der Anode
$V_{\text{Schicht,K}}$	[cm <sup>3</sup> ]	Schichtvolumen der Kathode
$V_{\text{Schicht,A}}$	[cm <sup>3</sup> ]	Schichtvolumen der Anode
$V_{\text{theo.,A}}$	[cm <sup>3</sup> ]	Theoretisches Aktivschichtvolumen der Anode
$V_{\text{theo.,K}}$	[cm <sup>3</sup> ]	Theoretisches Aktivschichtvolumen der Kathode
$V_1$	[cm <sup>3</sup> ]	Schichtvolumen einer unstrukturierten Dickschicht
$V_2$	[cm <sup>3</sup> ]	Schichtvolumen einer strukturierten Dickschicht
a	[nm]	Gitterparameter
$a_s$	[cm]	Stromableiterbreite
$a_{1s}$	[cm]	Breite eines Stromableiterbereichs
$a_{\text{ox/red}}$	[mol/l]	Aktivität der Oxidations- und Reduktionsspezies
$b_B$	[mm]	Bildweite
$b_F$	[μm]	Breite der abgetragenen Fuge
$b_S$	[cm]	Stromableitertiefe
c	[nm]	Gitterparameter
$c_{\text{red/ox}}$	[mol/cm <sup>3</sup> ]	Konzentration
$c_s$	[cm]	Schichthöhe
d	[μm]	Materialdicke
$d_s$	[mm]	Strahldurchmesser vor Objektiv
f	[Hz]	Laserpulsfrequenz
$f_B$	[mm]	Brennweite des Objektivs
g	[m/s <sup>2</sup> ]	Erdbeschleunigung
$g_M$	[mm]	Abstand der Maske vor Objektiv

<b>Formelzeichen</b>	<b>[Einheit]</b>	<b>Bedeutung</b>
$h$	[ $\mu\text{m}$ ]	Abtragstiefe
$h_F$	[mm]	Steighöhe
$h_s$	[J/g]	Schmelzenthalpie
$h_{\max}$	[mm]	Maximale Steighöhe
$i$	[A/cm <sup>2</sup> ]	Gesamtstromdichte
$i_a$	[A/cm <sup>2</sup> ]	Anodische Stromdichte
$i_c$	[A/cm <sup>2</sup> ]	Kathodische Stromdichte
$i_P$	[A]	Peakstrom
$k$	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit
$k_{\text{ox/red}}(E)$	[1/s]	Geschwindigkeitskonstante Oxidations-/Reduktionsreaktion
$k_{\text{Washburn}}$	[ $(\text{m}^2/\text{s})^{0,5}$ ]	Washburn-Faktor
$k_1$	[ $-$ ]	Prozessparameter (hier: 0,5)
$m_{\text{aktiv}}$	[g]	Aktivmasse
$m_{\text{ohne Elektrolyt}}$	[g]	Trockenmasse Zellkomponenten
$m_{\text{mit Elektrolyt}}$	[g]	Masse Zellkomponenten nach Elektrolytimprägnation
$\Delta m$	[g]	Differenz zwischen den Massen vor und nach Elektrolytimprägnation
$m_1$	[g]	Schichtmasse einer unstrukturierten Dickschicht
$m_2$	[g]	Schichtmasse einer strukturierten Dickschicht
$m_{\text{Ox.1/2}}$	[ $(\text{A}\cdot\text{s}^{1/2})/\text{V}^{1/2}$ ]	Steigung der Fit-Geraden für Oxidationsprozesse
$m_{\text{Red.1/2}}$	[ $(\text{A}\cdot\text{s}^{1/2})/\text{V}^{1/2}$ ]	Steigung der Fit-Geraden für Reduktionsprozesse
$n$	[mol]	Stoffmenge
$p$	[N/m <sup>2</sup> ]	Druck
$p(\text{O}_2)$	[N/m <sup>2</sup> ]	Sauerstoffpartialdruck
$r$	[ $\mu\text{m}$ ]	Radius der Kapillare
$r_{\text{eff}}$	[ $\mu\text{m}$ ]	Effektiver Kapillarradius
$r_m$	[ $\mu\text{m}$ ]	Mittlerer Kapillarradius

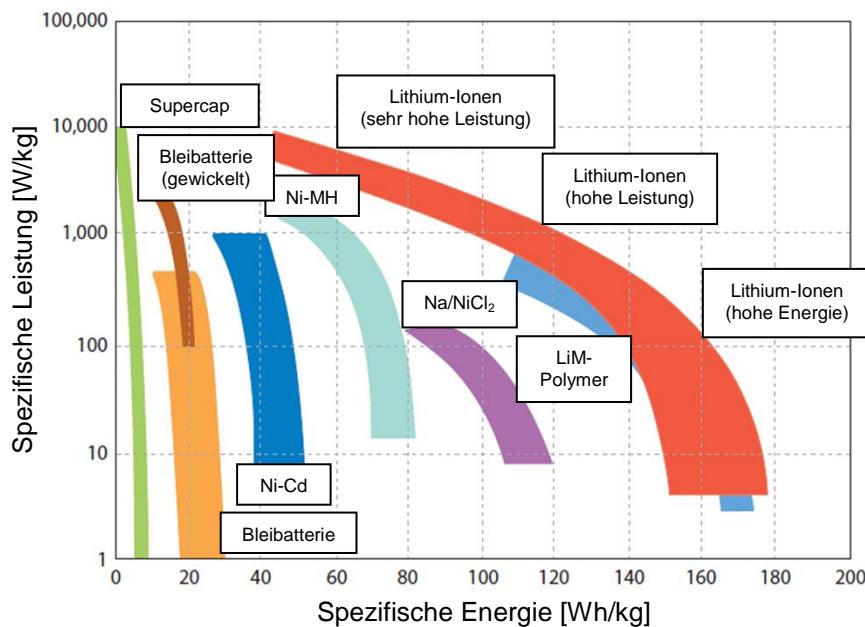
<b>Formelzeichen</b>	<b>[Einheit]</b>	<b>Bedeutung</b>
$r_{\text{ox/red}}$	[mol/(cm <sup>3</sup> ·s)]	Reaktionsrate der Oxidations- und Reduktionsreaktion
$r_{\text{Pore}}$	[μm]	Porenradius
$t$	[s]	Zeit
$t_{\text{Sep.}}$	[μm]	Dicke des Separators
$t_0$	[s]	Startzeitpunkt
$t_{\text{Bildung SEI}}$	[s]	Benötigte Zeit für die SEI-Bildung
$t_F$	[s]	Steigzeit
$v$	[mm/s]	Laserscangeschwindigkeit
$v_E(x)$	[cm/s]	Geschwindigkeit eines Volumenelements in einer Lösung
$w_0$	[μm]	Strahltaillenradius im Fokus
$x_i$	[μm]	Gitterabstand (Chrom/Quarz-Maske)
$\Delta x$	[μm]	Strukturauflösung
$x_{1/2/3}$	[μm]	Kontur einer LMO-Mikrostruktur
$y_i$	[μm]	Gitterabstand (Chrom/Quarz-Maske)
$z$	[·]	Anzahl Elektronen
$z_j$	[·]	Ladungszahl
$z_0$	[μm]	Entfernung der Probenoberfläche von der Maske
$\Theta$	[·]	Fernfelddivergenz
$\alpha$	[1/cm]	Absorptionskoeffizient
$\alpha_{\text{eff}}$	[1/cm]	Effektiver Absorptionskoeffizient
$\delta$	[nm]	Wärmeeindringtiefe
$\varepsilon$	[J/cm <sup>2</sup> ]	Energiedichte
$\varepsilon_{\text{th}}$	[J/cm <sup>2</sup> ]	Abtragsschwelle

<b>Formelzeichen</b>	<b>[Einheit]</b>	<b>Bedeutung</b>
$\phi$	[V]	Potential
$\gamma_{\text{Hg}}$	[N/m]	Oberflächenspannung Quecksilber
$\kappa_{\text{elek.}}$	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit des Elektronensystems
$\lambda$	[nm]	Wellenlänge
$\mu$	[(N·s)/m <sup>2</sup> ; kg/(m·s)]	Dynamische Viskosität
$\mu_{\text{elek./phon.}}$	[W/(m <sup>3</sup> ·K)]	Elektron-Phonon-Kopplungskonstante
$\mu_{\text{EC/DMC, LiPF}_6}$	[kg/(m·s)]	Dynamische Viskosität EC/DMC, LiPF <sub>6</sub>
$\mu_{\text{DMC}}$	[kg/(m·s)]	Dynamische Viskosität DMC
$v$	[V/s]	Scanrate
$v_{\text{Mn}}$	[·]	Manganoxidationszustand
$v_{\text{rep}}$	[Hz]	Repetitionsrate
$\tilde{v}$	[1/cm]	Wellenzahl
$\theta$	[°]	Bragg-Winkel (Glanzwinkel)
$\theta_K$	[°]	Kontaktwinkel
$\rho$	[g/m <sup>3</sup> ]	Dichte
$\rho_{\text{Elektrolyt}}$	[g/ml]	Dichte von EC/DMC/DEC 1:1:1, 1M LiPF <sub>6</sub>
$\rho_{(\text{DMC})}$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte von DMC
$\rho_{(\text{LP30})}$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte von EC/DMC 1:1, 1M LiPF <sub>6</sub> (LP30)
$\rho_0$	[1/cm <sup>3</sup> ]	Chromophorendichte
$\Delta\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichteunterschied
$\rho_{\text{aktiv}}$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte des Aktivmaterials
$\sigma_{\text{l,DMC}}$	[kg/s <sup>2</sup> ]	Oberflächenspannung DMC
$\sigma_{\text{l,EC/DMC, LiPF}_6}$	[kg/s <sup>2</sup> ]	Oberflächenspannung EC/DMC, LiPF <sub>6</sub>
$\sigma_1$	[cm <sup>2</sup> ]	Querschnittsfläche der Ein-Photonen-Absorption
$\sigma_s$	[N/m]	Oberflächenenergie Festkörper

<b>Formelzeichen</b>	<b>[Einheit]</b>	<b>Bedeutung</b>
$\sigma_l$	[N/m]	Oberflächenspannung Flüssigkeit
$\sigma_{sl}$	[N/m]	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit
$\tau$	[s]	Pulsbreite

# 1. Einleitung

Aufgrund der prognostizierten Energieknappheit werden große Anstrengungen unternommen, um fossile Brennstoffe durch regenerative Energiequellen wie Solar-, Wind- und Wasserkraft zu ersetzen [1]. Da Energie aus erneuerbaren Quellen schwer zu kontrollieren und zu speichern oder sogar nur zeitweise verfügbar ist, entstehen hohe Kosten bei der Regulierung dieser [1]. Die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) ist aufgrund der hohen erzielbaren Energiedichten für eine zeitnahe Lösung der Energiespeicherprobleme geeignet [1]. Entwicklungen der ersten LIB wurden in den Anfängen der 1980er Jahre aufgenommen und im Jahre 1990 durch Sony kommerzialisiert [2]. Die wiederaufladbaren bzw. sekundären Batteriesysteme, basierend auf der Lithium-Ionen-Technologie, können in Lithium-Ionen-Akkus und Lithium-Ionen-Polymerakkus unterteilt werden [2]. Die LIB weisen im Vergleich zu Ni-Cd-, Ni-MH- oder Bleibatterien höhere volumetrische und gravimetrische Speicherkapazitäten auf sowie gute Zyklenbeständigkeiten, hohe Energieeffizienzen und kompakte Bauformen [2]. Weiterhin können mit LIB höhere Energie- und Leistungsdichten (Abbildung 1-1) sowie zwei- bis dreimal höhere Spannungen im Vergleich zu wasserbasierten Batterien erzielt werden [3].



**Abbildung 1-1:** Ragone Plot: Vergleich der spezifischen Energie [Wh/kg] und der spezifischen Leistung [W/kg] gängiger wiederaufladbarer Batterien [4].

Die LIB haben sich auch aufgrund steigender Anforderungen an Elektronik- und Kommunikationsgeräte wie einem geringen Gewicht, langen Zyklenlebensdauern, geringen Kosten und schnellem Wiederaufladen während des letzten Jahrzehnts als vorteilhaft erwiesen [4]. Für den Einsatz in Hybridfahrzeugen oder vollelektrischen Fahrzeugen müssen die Energie- und Leistungsdichten sowie die Zyklenbeständigkeiten weiter erhöht und die Sicherheits-eigenschaften verbessert werden [1]. Der Markt für wiederaufladbare Batterien für Hybridfahrzeuge und vollelektrische Fahrzeuge wächst stetig, jedoch müssen die Kosten und die Effizienzen von Verbrennungsmotoren erreicht werden, um elektrisch betriebene Fahrzeuge als bevorzugtes Transportsystem zu etablieren [4]. Nimmt man nach Hayner et al. [4] an,

dass ein typischer Pkw mit Verbrennungsmotor rund 20 % der Energie des Benzins für den Stadtverkehr benötigt und mit 64 l Tankvermögen ca. 612 km im Stadtverkehr zurücklegen kann, dann würde das Antriebssystem eine Energie von 114 kWh zur Verfügung stellen. Konservative Betrachtungen lassen auch eine verfügbare Energie von 95 kWh für eine Reichweite von 612 km zu. Um diese mit einem Elektrofahrzeug zu erreichen, müssten Kathodenmaterialien mit einer spezifischen Kapazität von 800 mAh/g entwickelt werden, da vor allem die Kathode das hinsichtlich der Zellkapazität limitierende Element darstellt. Dies verdeutlicht den Entwicklungsbedarf auf Zell- und Materialebene. Neue Materialien für Anode und Kathode sowie neue Elektrodenarchitekturen und Zelldesigns sind notwendig, um leichte, zyklenbeständige und kostengünstige Zellen mit hoher Kapazität zu entwickeln. Seit der Einführung der Lithium-Ionen-Zelle konnten dahingehend bis heute bereits Fortschritte erzielt werden. So wurde bspw. eine 18650-Zelle im Jahre 1995 für rund \$ 8 verkauft und kostete im Jahre 2006 mit 2,6 Ah Kapazität nur noch rund \$ 4 [2]. Die Energiedichte der Zelle konnte in diesem Zeitraum mehr als verdoppelt werden während der Preis um 50 % sank [2]. Neue Verfahren und Prozessstrategien zur Herstellung von Materialien und Zellen müssen an diesen Trend anknüpfen, wenn die Lithium-Ionen-Technologie zukünftig bezahlbar sein soll, speziell für die Herstellung großformatiger Zellen.

In Rahmen dieser Arbeit werden daher zwei Ansätze verfolgt, um über die Materialebene die elektrochemischen Zelleigenschaften zu optimieren. Zum einen sollen Prozessstrategien zur lasergestützten Mikro- und Nanostrukturierung von Lithiummanganoxid-Dünnschichtkathoden entwickelt werden, um die Aktivoberflächen zu vergrößern und folglich die Lithium-Ionen-Verfügbarkeit während des Lade- und Entladevorgangs der Zelle mit hohen Strömen zu erhöhen. Zum anderen soll ein direktschreibender Laserstrukturierungsprozess für poröse Lithiummanganoxid- und Lithiumnickelmangankobaltoxid-Dickschichten entwickelt werden mit dem Ziel, die Lithium-Ionen-Verfügbarkeit während der Hochstromzyklisierung zu erhöhen und ebenso gezielt auf die Flüssigelektrolytverteilung in den Elektroden einzuwirken. Letztere stellt einen kritischen Schritt in der Herstellung großformatiger Lithium-Ionen-Zellen dar. Für eine Lithium-Ionen-Zelle werden bis zu 40 Kathoden und 40 Anoden sowie bis zu 80 Separatoren zu einem Trockenstapel verbaut, wobei es nur mit Hilfe von kosten- und zeitintensiven Elektrolytbefüllverfahren und Warmauslagerungsprozessen gelingt, den Flüssigelektrolyten in die Poren der einzelnen Zellkomponenten zu befördern. Mit dem Einsatz der entwickelten Laserprozessstrategien können kapillare Strukturen in die Elektroden eingebracht werden. Diese ermöglichen die vollständige Benetzung der Aktivmaterialien innerhalb weniger Minuten. Trockene Zellbereiche können vermieden werden.

Die präsentierten Forschungsergebnisse zur Lasermodifizierung von Elektrodenmaterialien liefern einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung neuer Elektrodenarchitekturen und Zelldesigns. Mit der Lasermodifizierung werden zum einen Elektrodenmaterialien hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften optimiert und zum anderen Prozessstrategien zur Reduzierung von Zellherstellungskosten entwickelt. Laserprozesse können sowohl auf etablierte als auch auf neuartige Elektrodenmaterialien angewendet und in Produktionslinien zur Zelfertigung integriert werden.

## 2. Vorgehensweise und Zielsetzung

Es werden Verfahren zur lasergestützten Bearbeitung von Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen vorgestellt. Dabei handelt es sich um Mikrostrukturierungs- und Wärmebehandlungsverfahren, mit denen gezielt auf die Mikrotopographie und -struktur der Materialien eingewirkt werden kann. Bearbeitet werden zwei Schichttypen: Die Laserstrukturierung und das Lasertempern von Lithiummanganoxid-(LMO-) Dünnschichten mit Schichtdicken im Bereich von 1,5 µm bis 3,3 µm sowie die Laserstrukturierung von Lithiummanganoxid-(LMO-) und Lithiumnickelmangankobaltoxid-(NMC-) Dickschichten mit Dicken von 50 µm bis 100 µm. Die Dünnschichten werden über einen Gasphasenabscheidprozess hergestellt. Die Dickschichten basieren auf kommerziell verfügbaren Elektroden, die über die Beschichtung von Aluminium- oder Kupferfolien mit gießfähigem Schlicker hergestellt werden.

Entsprechend des Schichtaufbaus kommen unterschiedliche Laserstrahlquellen zur Materialmodifikation zum Einsatz. Für die Strukturierung der Dünnschichten wird ein Excimer-Laser eingesetzt ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 0,1 \text{ J/cm}^2 - 5 \text{ J/cm}^2$ ), für die Wärmebehandlung zur Kristallisation der dünnen Schichten ein Diodenlaser ( $\lambda = 940 \text{ nm}$ ,  $P = 50 \text{ W}$ ). Der Vorteil gegenüber konventionellen Ofentemperprozessen sind die kurzen Prozesszeiten. Die Dickschichten werden mit Ytterbium-Faserlaserstrahlung ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ,  $P = 15 \text{ W}$ ) strukturiert.

Die LMO-Dünnschichten werden wie folgt untersucht (Abbildung 2-1):

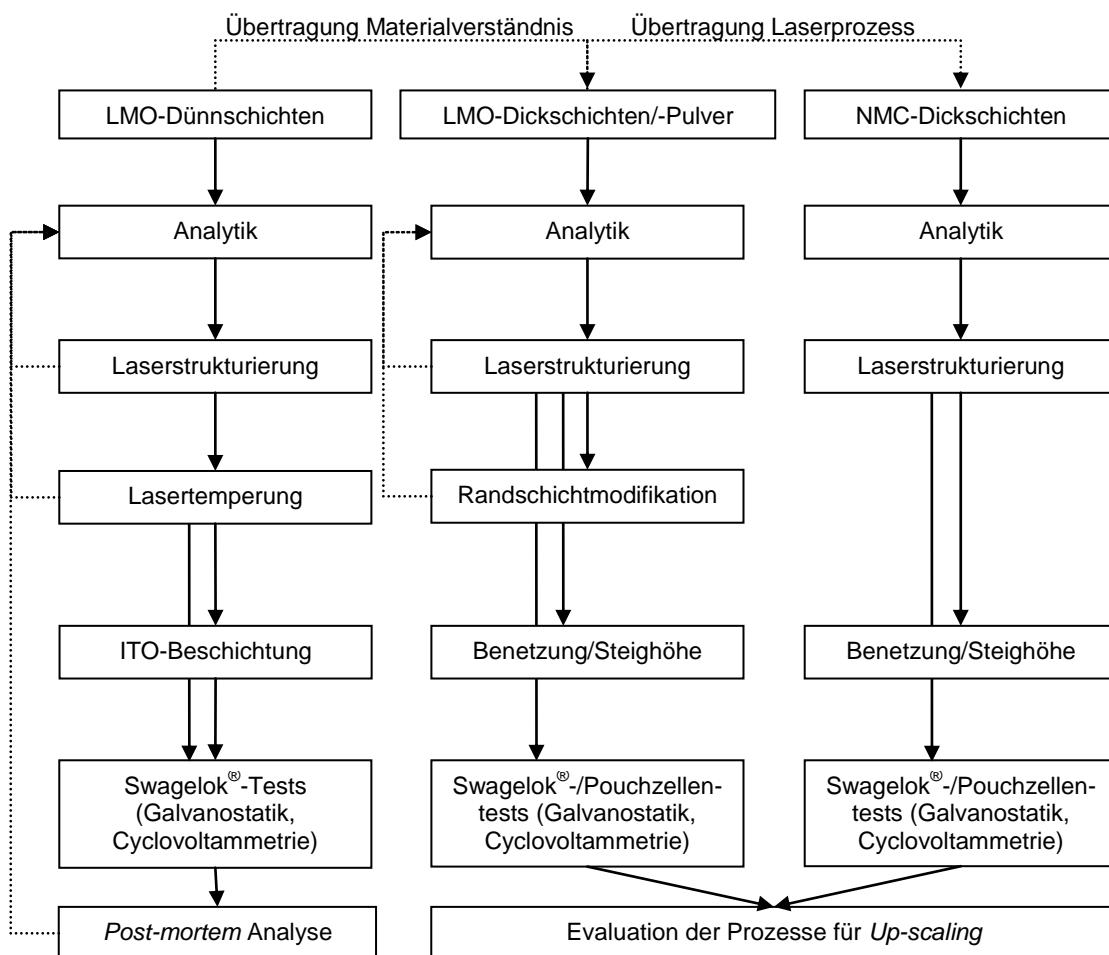
- (1) Analyse der Ausgangsmaterialien
- (2) Laserstrukturierung und Analyse der Topographie und Oberflächenchemie
- (3) Lasertemperung von unstrukturierten und laserstrukturierten Dünnschichten und Analyse der Topographie und Phasen
- (4) Passivierung lasermodifizierter Dünnschichten mit Indiumzinnoxid (ITO)
- (5) Zelltests (Galvanostatik, Cyclovoltammetrie)
- (6) Analyse zyklisierter Dünnschichten

Die Untersuchungen an LMO-Dünnschichten haben zum Ziel, eine dreidimensionale (3D) Mikrotopographie einzustellen, die sich für die elektrochemische Zyklisierung bei Lade- und Entladeraten von bis zu 1 C eignet. Die 3D-Mikrotopographie soll mit Excimer-Laserstrahlung und Chrom/Quarz-Maskentechnik eingestellt werden. Der Wärmenachbehandlungsprozess mit Diodenlaserstrahlung soll die Kristallisation der Schichten in der batterieaktiven kubischen Spinellphase ( $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227) ermöglichen, ebenso wie Kornwachstum im Submikrometerbereich. Der Temperprozess soll zudem in Abhängigkeit der Wärmebehandlungszeit und -temperatur analysiert werden. Es sollen chemische und mechanische Degradationserscheinungen an unstrukturierten und laserstrukturierten Dünnschichten nachgewiesen und Lösungsansätze zur Verminderung dieser aufgezeigt werden. Hierfür sollen unstrukturierte und mikrostrukturierte Dünnschichten mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtet und anschließend galvanostatisch und cyclovoltammetrisch zyklisiert werden. Der Einfluss der ITO-Schichtdicke auf die Lithium-Ionen-Diffusion über die Grenzfläche Kathode/ITO/Elektrolyt soll untersucht werden.

Die Vorgehensweise für LMO- und NMC-Dickschichten ist (Abbildung 2-1):

- (1) Analyse der Ausgangsmaterialien
- (2) Laserstrukturierung von LMO-/NMC-Dickschichten und gepressten LMO-Pulverproben sowie Analyse der Topographie und Phasen
- (3) Experimentelle Untersuchung der LMO-Randschichtmodifizierung und numerische Beschreibung der Wärmeeinflusszone in einem LMO-Partikel
- (4) Untersuchung der Elektrolytbenetzbarkeit unstrukturierter und laserstrukturierter LMO-/NMC-Dickschichten sowie Entwicklung von Elektrolytbefüllstrategien
- (5) Zelltests (Galvanostatik, Cyclovoltammetrie)

Ein wesentliches Ziel ist die Entwicklung von Laserstrukturierungsprozessen für LMO- und NMC-Dickschichten zur Einstellung von kapillaren Mikrostrukturen. Diese sollen zum einen den Elektrolyttransport in den Elektroden beschleunigen und zum anderen die Hochstromfestigkeit der Lithium-Ionen-Zellen steigern. Es soll gezeigt werden, dass Lithium-Ionen-Zellen mit mikrostrukturierten und vollständig benetzten Kathoden die Zyklustabilität bei hohen Lade- und Entladeraten sowie für hohe Zyklenzahlen verbessern. Für LMO-Dickschichten soll weiterhin ein Modell für den Laserabtrag entwickelt werden. Die laserinduzierte Randschichtmodifizierung von LMO-Partikeln soll experimentell untersucht und die Wärmeeinflusszone mit numerischen Methoden abgeschätzt werden.



**Abbildung 2-1:** Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung von LMO-Dünn- und NMC-Dickschichten sowie LMO- und NMC-Dickschichten.

### 3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik/Forschung

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zum Aufbau der Lithium-Ionen-Zelle dargelegt sowie Zell- und Batteriekenngrößen eingeführt. Es werden Materialien für die einzelnen Zellkomponenten vorgestellt und Modelle zur Beschreibung elektrochemischer Vorgänge erläutert. Die Auswirkungen chemischer Vorgänge auf die Materialveränderungen und die Fest-Flüssig-Grenzphasenbildungen werden beschrieben. Es werden zwei aus dem Stand der Technik bekannte Kathodenstrukturen vorgestellt und zwar Dünnenschicht- und Dickschichtkathoden. Weiterhin werden die Grundlagen zur Laserstrahlwechselwirkung mit Materie dargestellt sowie Laserstrahlverfahren für die Entwicklung von Energiesystemen eingeführt. Von Bedeutung für hochleistungsfähige Dickschichtelektroden sind die Porenstrukturen im Elektrodengefüge. In diese dringt der flüssige Elektrolyt ein und bildet Leitpfade zwischen Kathode und Anode aus. Abschließend wird daher auf die Benetzung eingegangen.

#### 3.1. Die Lithium-Ionen-Zelle

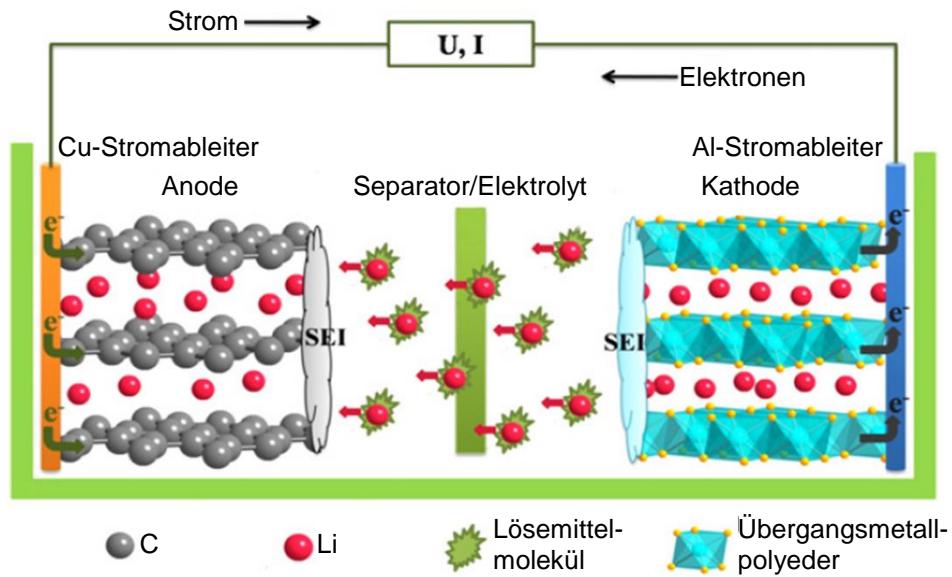
##### 3.1.1. Aufbau und Funktionsweise sowie Zellkomponenten

LIB beinhalten lithiumhaltige Übergangsmetallocide als Kathoden- sowie Graphite als Anodenmaterialien<sup>1</sup> [1,5] sowie den Elektrolyten [1]. Unmittelbar nach der Zellassemblierung befindet sich die Zelle im entladenen Zustand [5]. Energie kann in einer Lithium-Ionen-Zelle dadurch gespeichert werden, dass elektrische Energie in chemische Energie gewandelt wird [1]. Während des Ladevorgangs werden Lithium-Ionen aus dem Wirtsgitter der Kathode ausgelagert, solvatisieren im wasserfreien Elektrolyten und bewegen sich durch diesen hindurch, bevor sie in die Anodenstruktur eingelagert [1] und dort reduziert werden [6] (Abbildung 3-1). Durchgeführt wird der Ladevorgang indem ein Ladegerät über den äußeren Stromkreis Elektronen von der Kathode hin zur Anode transportiert [1,5]. Der äußere Stromkreis wird über die Stromableiter von Kathode und Anode geschlossen [1]. Die Zellspannung steigt beim Ladevorgang an, da das elektrische Potential der Kathode steigt und das der Anode fällt [5]. Die elektrochemische Energie kann während des Entladevorgangs in Form von elektrischer Energie wieder abgegeben werden, wobei sich Lithium-Ionen und Elektronen in entgegengesetzter Richtung, verglichen zum Ladevorgang, bewegen [1,5]. Es kommt zudem ein Separator zum Einsatz, eine mikroporöse Membran, in die der Elektrolyt eindringen kann, die jedoch die Elektroden vor einem internen Kurzschluss schützt (Abbildung 3-1) [1]. Während des ersten Zyklus (Formation) bildet sich eine Fest-Flüssig-Grenzphase (*Solid Electrolyte Interphase*, SEI) auf den Oberflächen der Elektroden aus (Abbildung 3-1), gebildet aus der Zersetzung organischer Elektrolytkomponenten bei ex-

---

<sup>1</sup> Die Bezeichnungen „Kathode“ (pos. Elektrode) und „Anode“ (neg. Elektrode) beziehen sich auf den Entladenvorgang einer Lithium-Ionen-Zelle. Im weiteren Verlauf werden die lithiierten Übergangsmetallocidelektroden (z.B. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNi<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>) als „Kathode“ und Lithiummetall- bzw. (lithiierte) Graphitelektroden als „Anode“ bezeichnet.

tremen Spannungen [1]. Die Ausbildung einer SEI-Schicht ist folglich auf die irreversible Zersetzung des Elektrolyten zurückzuführen, wobei die Reaktionsprodukte eine Feststoffschicht auf der Aktivoberfläche bilden [7]. Die SEI leitet keine Elektronen und ist nahezu undurchdringbar für den Elektrolyten, wodurch ein weiteres Anwachsen der SEI-Schicht unterdrückt wird [7]. Die Lithium-Ionen-Einlagerung wird weitaus weniger unterdrückt, da Lithium-Ionen leicht durch die SEI hindurchwandern können [7].



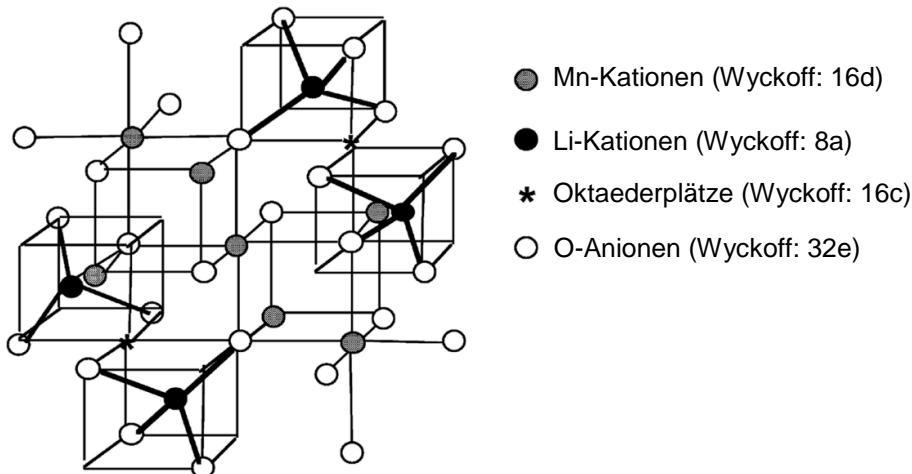
**Abbildung 3-1:** Schematische Darstellung des Aufbaus einer Lithium-Ionen-Zelle sowie des Elektronen- und Ionenflusses während des Ladevorgangs [1].

Als Stromableiter in Lithium-Ionen-Zellen werden Aluminium- und Kupferfolien eingesetzt. Die Foliendicken sind z.B. 10 µm (Kupferstromableiter) und 20 µm (Aluminiumstromableiter).

### Lithiummanganoxid ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) als Kathodenmaterial

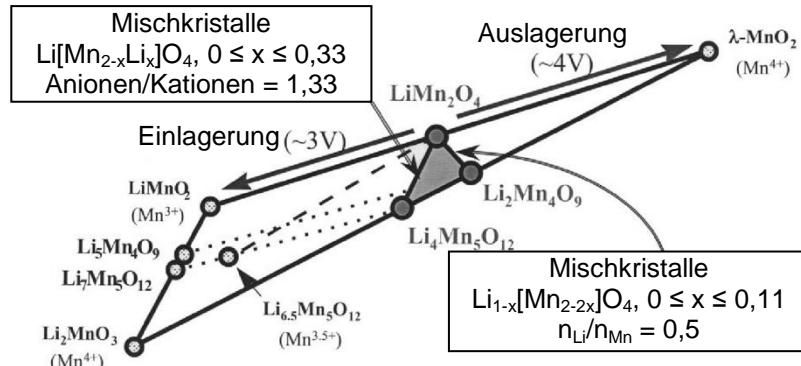
#### Aufbau und Einordnung

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kristallisiert in der Raumgruppe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  (Nr. 227) [8] und das Pearson-Symbol ist cF56. Lithiummanganoxide können im Allgemeinen über die  $\text{Mn}^{3+}$ - und/oder die  $\text{Mn}^{4+}$ -Kationenverteilung in den Zwischengitterplätzen einer dichten Packung aus Sauerstoff-Anionen beschrieben werden [8]. Die Spinellstruktur  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ist durch folgende strukturelle Gruppen charakterisiert [8]:  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder, untereinander verbunden über Kanten in drei Raumrichtungen sowie  $\text{LiO}_4$ -Tetraeder, die wiederum jede ihrer vier Sauerstoff-Anionen mit einer anderen  $\text{MnO}_6$ -Einheit teilen, untereinander jedoch unabhängig sind. Daraus entsteht ein dreidimensionales Netzwerk (Abbildung 3-2), wobei Lithium-Ionen von 8a Tetraederplätzen über 16c Oktaederplätze durch das Gitter diffundieren können [8]. Die theoretische gravimetrische Kapazität von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ist 148 mAh/g [9].



**Abbildung 3-2:** Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Netzwerk von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  mit  $\text{MnO}_6^-$ - und  $\text{LiO}_4^-$ -Einheiten [9].

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ist ein 4 V-Kathodenmaterial (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) und der mittlere Manganoxidationszustand steigt während der Auslagerung von Lithium-Ionen von  $\text{Mn}^{3,5+}$  ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) auf  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\lambda\text{-MnO}_2$ ) an (Abbildung 3-3). Durch die Einlagerung von Lithium-Ionen in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bei Spannungen von 3 V sinkt der mittlere Manganoxidationszustand auf  $\text{Mn}^{3+}$  ab ( $\text{LiMnO}_2$ ). Ausgehend von  $\lambda\text{-MnO}_2$  über  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  hin zu  $\text{LiMnO}_2$  können folglich viele  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Phasen gebildet werden, z.B. durch die fortschreitende Einlagerung von Lithium-Ionen in  $\lambda\text{-MnO}_2$  mit Hilfe von elektrochemischen Methoden [10].



**Abbildung 3-3:** Zusammenstellung von Phasen im System Li-Mn-O [10,11].

### Elektrochemische Zykлизierung in der 4 V- und 3 V-Region

Die Lithium-Ionen-Auslagerung aus den 8a Tetraederplätzen der Spinellstruktur erfolgt bei Spannungen um 4 V und die kubische Symmetrie bleibt erhalten [5]. Die Einlagerung zusätzlicher Lithium-Ionen auf 16c Oktaederplätzen der Spinellstruktur findet bei Zellspannungen um 3 V statt [5]. Infolge der Einlagerung von Lithium-Ionen in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in der 3 V-Region destabilisiert sich die Elektrode aufgrund des Jahn-Teller-(JT)-Effektes [12]. Der mittlere Manganoxidationszustand fällt unter  $\text{Mn}^{3,5+}$  und es bildet sich der tetragonale Spinell  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $I_{41}/\text{amd}$ , Nr. 141) [8]. Die JT-Verzerrung erfolgt aufgrund der Existenz von *high spin*  $\text{Mn}^{3+}(3\text{d}^4)$ -Ionen, wodurch sich die Symmetrie des  $\text{MnO}_6$ -Oktaeders von kubischer zu tetragonaler ändert (Abbildung 3-4) [8]. Die Umwandlung von der kubischen in die tetragonale Struktur hat die Vergrößerung des Volumens der Einheitszelle von 6,5 % zur Folge,

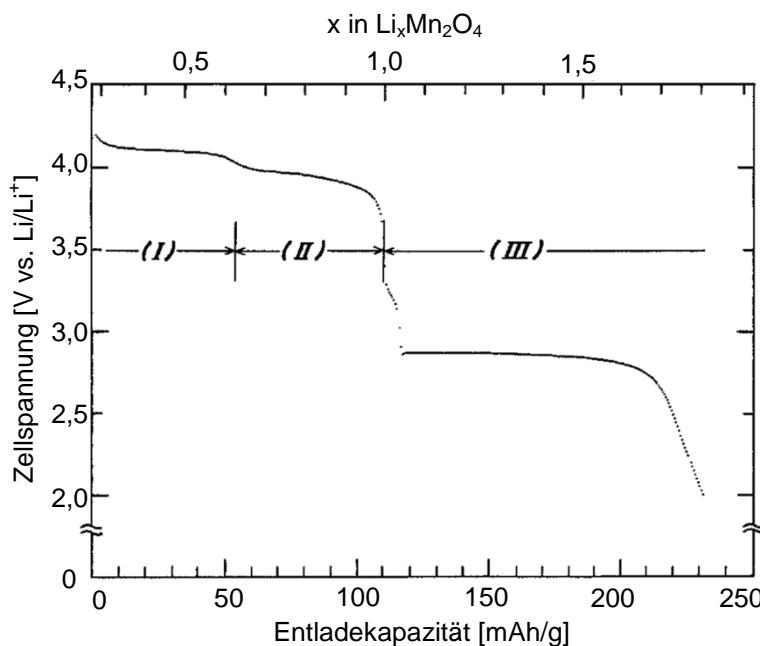
weshalb die strukturelle Integrität nicht aufrecht erhalten werden kann und ein Kapazitätsrückgang bei Zyklisierung in der 3 V-Region erwartet wird [5].  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kann folglich nur für die Lithium-Ionen-Auslagerung und -Einlagerung in der 4 V-Region eingesetzt werden, woraus sich eine praktische Kapazität von ca. 120 mAh/g ergibt [5]. Dies entspricht in etwa der Auslagerung und Einlagerung von 0,8 Lithium-Ionen pro Formeleinheit  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [5]. Im Spannungsfenster von z.B. 3,0 V - 4,2 V können ca. 75 % - 80 % der Lithium-Ionen ausgelagert werden [13].



**Abbildung 3-4:** Schematische Darstellung der Symmetrie von  $\text{MnO}_6$ -Oktaedern vor ( $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ ) und nach ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ) Jahn-Teller-Verzerrung [8].

Infolge der elektrochemischen Einlagerung von Lithium-Ionen in  $\text{Li}_{0,28}\text{Mn}_2\text{O}_4$  treten drei ausgeprägte Bereiche (I) - (III) in der Spannungskurve auf (Abbildung 3-5) [14]. Diese Reduktionsreaktionen haben die Zunahme der Entladekapazität zur Folge. Die drei Bereiche können wie folgt beschrieben werden [14]:

- (I): Die Entladespannung beträgt 4,08 V - 4,10 V, wobei die Entladekurve in diesem Bereich flacher verläuft als im Bereich (II)
- (II): Im Spannungsbereich 3,8 V - 4,0 V sinkt die Entladespannung kontinuierlich und fällt anschließend auf 2,9 V
- (III): In diesem Bereich stellt sich eine konstante Entladespannung von 2,86 V ein

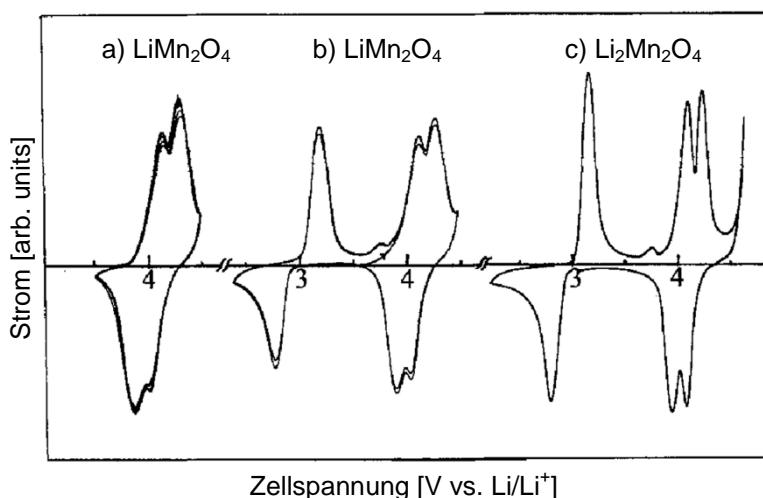


**Abbildung 3-5:** Kontinuierliche Entladekurve von  $\text{Li}_{0,28}\text{Mn}_2\text{O}_4$ : Zellspannung in Abhängigkeit des Lithiumgehalts  $x$  in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  und der Entladekapazität [14].

Anhand von röntgenographischen Untersuchungen wurde für den Bereich (I) eine Zweiphasenreaktion vermutet, wobei beide Phasen eine kubische Struktur aber mit unterschiedlichen Gitterparametern von  $a = 8,045 \text{ \AA}$  bzw.  $a = 8,142 \text{ \AA}$  aufwiesen [14]. Für den Bereich (II) wurde eine Einphasenreaktion vermutet und für das Reduktionsprodukt konnte eine kubische Struktur mit einem Gitterparameter von  $a = 8,239 \text{ \AA}$  und einer identischen Struktur zu der von  $\text{Li}_{1,0}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ermittelt werden [14]. Nach weiterer Reduktion wurde eine tetragonale Struktur mit  $a = 5,649 \text{ \AA}$  und  $c = 9,253 \text{ \AA}$  identifiziert und unter der Annahme der Raumgruppe  $I4_1/\text{amd}$  analysiert. Daher wurde auch für den Bereich (III) eine Zweiphasenreaktion vermutet [14]. Die röntgenographisch nachgewiesenen strukturellen Änderungen in den Bereichen (I) - (III) konnten durch Messung der Leerlaufspannung (*Open-Circuit Voltage*, OCV) bestätigt werden [14]. Die elektrochemische Reduktion verläuft also in drei Stufen ab, verbunden mit einer kubisch-zu-kubischen Zweiphasenreaktion, einer kubischen Einphasenreaktion sowie einer kubisch-zu-tetragonalen Zweiphasenreaktion [14].

Letztere tritt infolge der Lithium-Ionen-Einlagerung in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bei Spannungen um 3 V auf, wobei sich eine  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Reaktionsfront von der Oberfläche des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Partikels in das Partikelinnere hinein bewegt [15]. Die Aktivierungsenergie für die Lithium-Ionen-Diffusion in  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  ist geringer als in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , weshalb  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  bei Spannungen kleiner 3 V gebildet wird [15]. In der 4 V-Region bleibt die kubische Symmetrie erhalten. Die kubische Einheitszelle von  $\lambda\text{-MnO}_2$  weist z.B. nach Hunter [16] einen Gitterparameter von  $a = 8,03 \text{ \AA}$  auf. Im Vergleich zum Gitterparameter von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  von  $a = 8,24 \text{ \AA}$  [16] ergibt sich demnach eine geringfügig kleinere Einheitszelle.

Cyclovoltammetrische Messungen an  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden im Spannungsfenster von 3,5 V - 4,5 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) haben gezeigt, dass infolge Zyklisierung jeweils zwei Oxidations- und Reduktionsreaktionen auftreten (Abbildung 3-6, a), wobei die zweistufige Auslagerung von Lithium-Ionen aus  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bei den Spannungslagen 4,01 V und 4,15 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) erfolgt [17]. Infolge Verringerung der Zellspannung auf 2,4 V tritt eine Reduktionsreaktion bei 2,97 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) auf (Abbildung 3-6, b), die auf die Phasentransformation von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  zurückzuführen ist [17].



**Abbildung 3-6:** Cyclovoltammogramme von (a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  im Spannungsbereich 3,5 V - 4,5 V, (b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  im Spannungsbereich 2,4 V - 4,5 V und (c)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  im Spannungsbereich 2,4 V - 4,5 V [17].

Infolge fortlaufender Zykлизierung der anfänglich elektrochemisch gebildeten  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Phase im Spannungsbereich 2,4 V - 4,5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) tritt ein zusätzlicher Oxidationspeak bei 3,77 V auf [17] (Abbildung 3-6, b). Tang et al. [18] haben in ihren Untersuchungen festgestellt, dass dieser Oxidationspeak nur dann auftritt, wenn die Kathode auf bis zu 2 V entladen wird. Grund dafür ist die strukturelle Verzerrung in der 3 V-Region, wobei Lithium-Ionen infolge der Oxidationsreaktion bei 3,07 V teilweise auf Oktaederplätzen verbleiben und erst bei erhöhten Spannungen ausgelagert werden können [18]. Das Cyclovoltammogramm einer chemisch synthetisierten  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Kathode im Spannungsbereich 2,4 V - 4,5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) ist ähnlich zu dem einer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode im selben Spannungsbereich [17].

### Analysen mit Raman-Spektroskopie

Das Schwingungsspektrum von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) kann als Superposition der Spektren lokaler Strukturen betrachtet werden kann [9]. Die Raman-aktiven Schwingungsmodi sind [9,13]:

- $A_{1g}$ : Symmetrische Streckschwingung ( $\nu_s(\text{Mn-O})$ )
- $E_g$ : Symmetrische Verformungsschwingung ( $\nu_s(\text{Mn-O}) + \nu_s(\text{Li-O})$ )
- $3F_{2g}$ : Symmetrische Biegeschwingung ( $F_{2g}^{(1)}$ :  $\nu_s(\text{Mn-O})$ ,  $F_{2g}^{(2)}$ :  $\nu(\text{Mn-O})$ ,  $F_{2g}^{(3)}$ :  $\delta(\text{Li-O})$ )

$A_{1g}$ - und  $E_g$ -Schwingungen kennzeichnen die Auslenkung von Sauerstoff-Anionen [9]. Charakteristisch für  $F_{2g}^{(1)}$ - und  $F_{2g}^{(2)}$ -Phononen sind die starken Auslenkungen von Sauerstoff-Anionen und die geringen Auslenkungen von Lithium-Ionen [9]. Die  $F_{2g}^{(3)}$ -Phononen mit geringster Energie resultieren aus der Schwingung des Lithium-Untergitters [9]. Das Raman-Spektrum von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  weist eine dominante Raman-Bande bei  $625 \text{ cm}^{-1}$  und eine „Schulter“ bei  $580 \text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen auf (Abbildung 3-7).

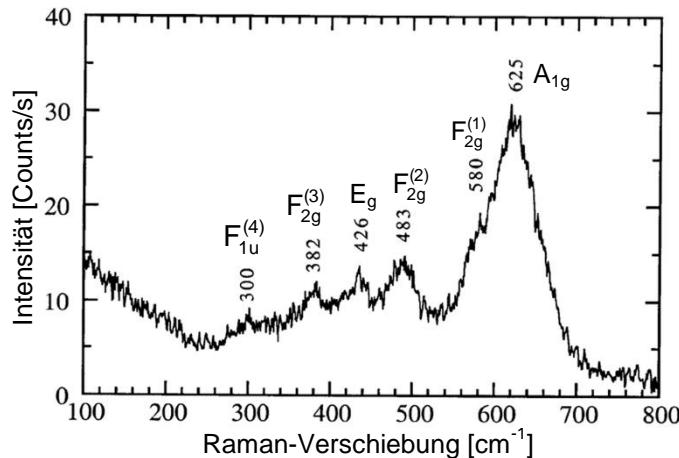


Abbildung 3-7: Raman-Spektrum von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) [9].

Die Breite der intensitätsstärksten  $A_{1g}$ -Bande bei  $625 \text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen kann mit den Kationen-Anionen-Bindungslängen und der polyedrischen Verzerrung in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  erklärt werden [8,9,13]. Die Raman-Bande bei  $580 \text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}^{(1)}$ ) ist sensitiv gegenüber dem mittleren Manganoxidationszustand und resultiert vermutlich aus  $\text{Mn}^{4+}$ -O-Biegeschwingungen [9]. Weitere

Raman-Banden sind [9]:  $483\text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}^{(2)}$ ),  $426\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $382\text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}^{(3)}$ ),  $300\text{ cm}^{-1}$  ( $F_{1u}^{(4)}$ ), wobei die Raman-Bande um  $300\text{ cm}^{-1}$  einen unerwarteten Mode darstellt und aufgrund der Kationen-Unordnung Raman-aktiv sein könnte.

Eine größere Anzahl an Schwingungsmodi für experimentell ermittelte Spektren, im Vergleich zu den Vorhersagen aus der Faktorgruppenanalyse [19], kann auch aus einer weiten Partikelgrößenverteilung des Pulvers stammen [13]. Weiterhin ändert sich das Raman-Spektrum für  $\text{Li}_{\text{tet}}[\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x]_{\text{oct}}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,33$ ) leicht. Für  $\text{Li}_{1,18}\text{Mn}_{1,82}\text{O}_4$  verschieben sich z.B. der  $A_{1g}$ - und  $F_{2g}^{(1)}$ -Mode zu höheren Wellenzahlen und zwar zu  $628\text{ cm}^{-1}$  und  $592\text{ cm}^{-1}$  [9].

Des Weiteren tritt eine neue Bande bei  $669\text{ cm}^{-1}$  auf [9]. Für  $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$  bspw. wurde eine dominante Bande, bestehend aus zwei Komponenten bei  $653\text{ cm}^{-1}$  und  $634\text{ cm}^{-1}$ , erkannt [8,9]. Das Raman-Spektrum ändert sich auch infolge Temperaturänderung oder Delithierung [9], wobei sich die  $A_{1g}$ -Bande bspw. mit zunehmender Auslagerung von Lithium-Ionen hin zu geringeren Wellenzahlen verschiebt [13]. Durch die Einlagerung von Lithium-Ionen in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bildet sich  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  und folglich ändert sich auch die lokale Umgebung von Sauerstoff-Anionen um Lithium-Ionen und damit auch das Raman-Spektrum [13].

Für die Raman-Banden bei Wellenzahlen zwischen  $626\text{ cm}^{-1}$  -  $667\text{ cm}^{-1}$  finden sich bspw. Zuordnungen zum  $A_{1g}$ -Mode oder zu Mn-O-Phasen [9,20-25]. Dies ist exemplarisch in Tabelle 3-1 aufgelistet.

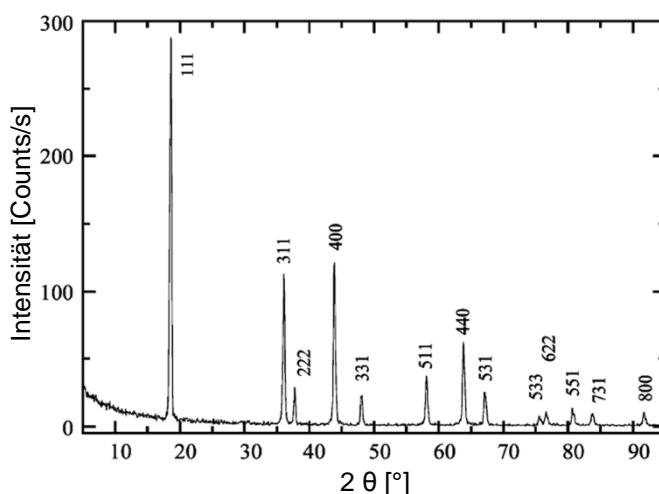
**Tabelle 3-1:** Raman-Banden im Wellenzahlbereich  $626\text{ cm}^{-1}$  -  $667\text{ cm}^{-1}$ .

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Mode	Beschreibung	Literatur
626	$A_{1g}$	Symmetrische Mn-O-Streckschwingungen von $\text{MnO}_6$ -Gruppen in $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	[23]
635, 657	$A_{1g}$	Symmetrische Mn-O-Streckschwingungen von $\text{MnO}_6$ -Gruppen in $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	[20,21]
630, 658	$A_{1g}$	Veränderte lokale Umgebung von Mn-Kationen und O-Anionen in $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	
630	$A_{1g}$	Symmetrische Mn-O-Streckschwingungen von $\text{MnO}_6$ -Gruppen in $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	
650	-	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ an Filmoberfläche vermutet, generell auch $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Hausmannit oder $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Bixbyit möglich	[22,25]
656	$A_{2u}$	Asymmetrische Mn-O-Streckschwingung von $\text{MnO}_6$ -Oktaedern in $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Symmetrieherabsetzung kann diese Bande aktivieren	[23]
643	$A_{1g}$	Kristallines $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	
654, 667	$A_{1g}$	Symmetrische Streckschwingungen von $\text{MnO}_6$ -Oktaedern in $\text{Mn}_3\text{O}_4$	[9,24]

### Analysen mit Röntgenographie

In Abbildung 3-8 ist das Röntgendiffraktogramm für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) dargestellt [9]. Mit Rietveld-Verfeinerung wurden die Bragg-Reflexe der kubischen Spinellphase identifiziert, wobei sich für die Einheitszelle ein Gitterparameter von  $a = 8,2486 \text{ \AA}$  ergab. Im Winkelbereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  wurden 13 Bragg-Reflexe identifiziert, wobei der (111)-Bragg-Reflex am intensitätsstärksten war (Abbildung 3-8).

Gummow et al. [26] haben bspw. verschiedene Spinelle  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  mit  $x = 0..0,33$  röntgenographisch untersucht. Die Bragg-Reflexe der Diffraktogramme konnten der Raumgruppe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  zugeordnet werden, wobei sich für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ein Gitterparameter von  $a = 8,232 \text{ \AA}$  ergab [26]. Es wurde festgestellt, dass der Gitterparameter für den Fall, dass alle Mangan-Kationen tetravalent sind ( $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ ), auf  $a = 8,137 \text{ \AA}$  sinkt [26].



**Abbildung 3-8:** Röntgendiffraktogramm von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) [9].

Gao und Dahn [27] haben verschiedene Probenkompositionen aus elektrolytischen Mangan-dioxiden und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in Luft hergestellt und unterschiedlich wärmebehandelt. Auch sie konnten zeigen, dass der Gitterparameter für  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ -Proben mit steigendem  $x$  sinkt [27]. Über TGA-Analysen und röntgenographische Studien konnten sie zudem kritische Temperaturen identifizieren, oberhalb derer eine Disproportionierungsreaktion stattfindet, wobei sich die Spinellphase in  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , Sauerstoff und eine Spinellphase mit geringerem Lithiumgehalt zersetzt. Es konnten folglich Designkriterien und Herstellungs Routen aufgezeigt werden, bei denen  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ -Proben mit hoher Reinheit hergestellt werden können und sich z.B. hervorragend für die Zykлизierung bei erhöhten Temperaturen eignen [27].

### Hochtemperaturverhalten

Der Spinell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) sowie der kationengemischte Spinell  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 0,33$ ;  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) gehören zu den thermodynamisch stabilen Phasen [28]. Das Phasendiagramm für das System Li-Mn-O ist sehr komplex [9,28] (Abbildung 3-9). Nachfolgend werden daher wichtige Erkenntnisse aus der Literatur zum Hochtemperaturverhalten von Li-Mn-O-Verbindungen beschrieben.

Mit *in-situ* röntgenographischen Untersuchungen an  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  konnte gezeigt werden, dass verschiedene Phasen mit unterschiedlichen kristallographischen Strukturen entstehen, wenn

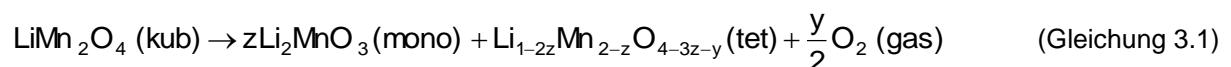
die kubische  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinellphase auf 1200 °C an Luft erhitzt wird [29]. Bei 840 °C konnte eine Spinellphase mit tetragonaler Symmetrie infolge Aufspaltung des (311)-Bragg-Reflexes der kubischen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinellphase in den (311)- und den (113)-Bragg-Reflex der tetragonalen Phase erkannt werden. Aus den Gitterparametern der tetragonalen Phase bei 880 °C ergab sich ein  $c/a$ -Verhältnis von 1,02 [29]. Tarascon et al. [30] gaben dieses Verhältnis mit  $c/a = 1,06$  an, Yamada et al. [31] mit  $c/a = 1,07$ . Für letztere wurden die  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Proben jedoch von hohen Temperaturen aus abgeschreckt. Des Weiteren konnten Thackeray et al. [29] eine monokline  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase bis 1000 °C und eine orthorhombische  $\text{LiMnO}_2$ -Phase bis 1120 °C nachweisen. Letztendlich wurde noch eine Spinellphase ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), in der die Mangan-Kationen größtenteils Tetraederplätze der Spinellstruktur besetzen, nachgewiesen. Die Besetzung von Tetraederplätzen durch Mangan-Kationen wurde anhand des (220)-Bragg-Reflexes erkannt. Bei 1000 °C wies diese  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Spinellphase tetragonale und bei 1200 °C kubische Symmetrie auf [29].  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  und  $\text{LiMnO}_2$  traten zudem in geringen Anteilen auf und wurden immer zusammen mit einer dominierenden Spinellphase detektiert, die sich aus dem ursprünglichen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ableitet [29].  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$ -Pulver verhält sich bei *in-situ* röntgenographischen Analysen ähnlich dem  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Pulver, weist jedoch zwei Unterschiede auf [29]: Die  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase bildet sich für  $T > 720$  °C (840 °C für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) [29]. Die Bildung dieser Phase geht aber nicht mit der Ausbildung einer tetragonalen Spinellphase einher, zumindest für  $T < 840$  °C.

Mit *in-situ* röntgenographischen Analysen von stöchiometrischem  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  an Luft (bis 980 °C) und  $\text{O}_2$  (bis 980 °C) konnte ausschließlich die  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinellphase detektiert werden [32]. Etwaige tetragonale Spinellphasen wurden für  $780$  °C  $< T < 915$  °C nicht identifiziert [32]. Unter Stickstoffatmosphäre (bis 1050 °C) wurde die Umwandlung von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und orthorhombisches  $\text{LiMnO}_2$  zwischen 600 °C - 800 °C nachgewiesen [32]. Oberhalb von 900 °C konnte zudem die Zersetzung von orthorhombischem  $\text{LiMnO}_2$  in kubisches  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  ( $x \leq 0,5$ ) beobachtet werden. Diese kubische Phase war stabil bei hohen Temperaturen, wandelte sich beim Abkühlen wieder um, so dass schließlich orthorhombisches  $\text{LiMnO}_2$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bei Raumtemperatur vorlagen [32].

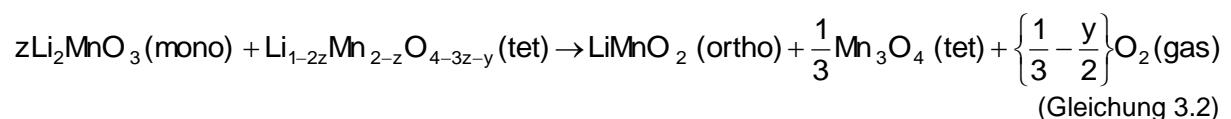
Mit TG-/DTA-Messungen an  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  an Luft wurden drei Umwandlungstemperaturen bei  $T_1 = 960$  K,  $T_2 = 1210$  K und  $T_3 = 1350$  K bestimmt [33]. Oberhalb von  $T_1$  konnten eine tetragonale Spinellphase ( $\text{Li}_{1-2z}\text{Mn}_{2-z}\text{O}_{4-3z-y}$ ) und eine monokline  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase mit röntgenographischen Analysen nachgewiesen werden [33]. Oberhalb von  $T_2$  wurden orthorhombisches  $\text{LiMnO}_2$  und tetragonales  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  detektiert [33].  $\text{Li}_{1-2z}\text{Mn}_{2-z}\text{O}_{4-3z-y}$  und  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  waren erst ab 1233 K nicht mehr zu erkennen. Für 1350 K konnte schließlich der tetragonale  $\text{LiMn}_3\text{O}_4$ -Spinell identifiziert werden.

Die Umwandlungsreaktionen für  $T_1$  -  $T_3$  wurden wie folgt angegeben [33]:

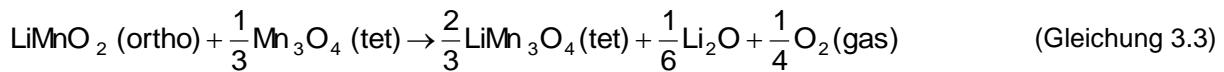
#### **$T_1 = 960$ K**



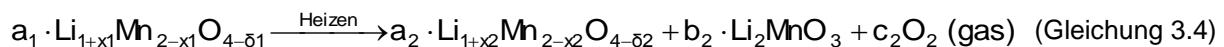
#### **$T_2 = 1210$ K**



$T_3 = 1350 \text{ K}$



Luo und Martin [34] haben *in-situ* röntgenographische Analysen an lithiumreichen ( $n_{\text{Li}} / n_{\text{Mn}} = 0,564$ ) und lithiumarmen ( $n_{\text{Li}} / n_{\text{Mn}} = 0,455$ ) Spinell-Proben während des Abkühlens von 1000 °C auf Raumtemperatur durchgeführt. Die Aufspaltung des (311)-Bragg-Reflexes der kubischen Spinell-Phase in den (311)- und den (113)-Bragg-Reflex der tetragonalen Spinellphase konnte nicht nachgewiesen werden. Luo und Martin [34] vermuteten daher, dass sich die tetragonale Phase nur infolge Abschrecken von hohen Temperaturen ergibt. Eine Probe mit definierter Zusammensetzung, die innerhalb des Homogenitätsbereiches erst ins Gleichgewicht gebracht und anschließend auf ein Temperaturniveau oberhalb der lithiumreichen Phasengrenze erhitzt wird, würde demnach folgende Reaktion durchlaufen [34]:



Röntgendiffraktogramme von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichten, bspw. hergestellt über PLD-Verfahren [20,21,35], weisen im Gegensatz zum  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Pulverdiffraktogramm eine geringere Anzahl an Bragg-Reflexen auf und zeigen unter Umständen bevorzugte Texturen oder epitaktisches Filmwachstum. Kubisches  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kann sich z.B. auch unter hohem Druck in eine tetragonale Struktur umwandeln [36]. Weiterhin wurde festgestellt, dass  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - und  $\text{MnO}$ -Phasen unter hohem Druck bei geringeren Temperaturen auftreten können [36].

Paulsen und Dahn [28] haben ein Phasendiagramm für das System Li-Mn-O in Luft vorgestellt (Abbildung 3-9).

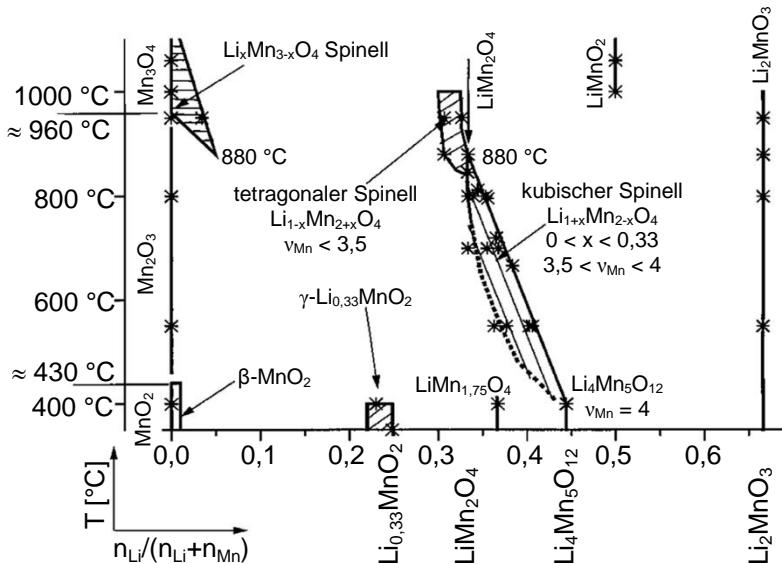
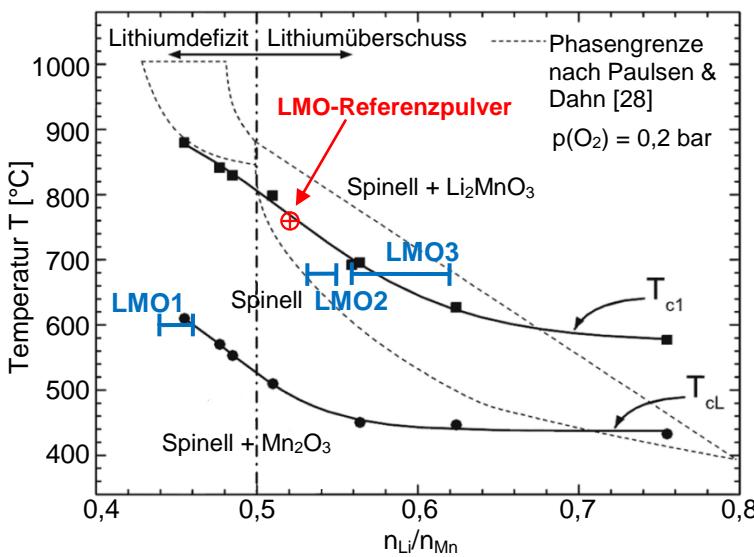


Abbildung 3-9: Phasendiagramm für das System Li-Mn-O ( $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ ) [28].

Stabile Phasen wurden dabei mit thermogravimetrischen und coulometrischen sowie über röntgenographische Analysen ermittelt, wobei die Proben z.B. bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft hergestellt und anschließend abgeschreckt wurden. Sie konnten zeigen, dass die obere Stabilitätsgrenze (= abhängig vom Lithiumgehalt  $x$  und  $p(\text{O}_2)$ ) für zunehmendes  $x$  in  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  sinkt [28]. Ähnliches Verhalten wurde für die Änderung des Gitter-

parameters mit zunehmendem  $x$  festgestellt. Bei 800 °C und einem Li:Mn-Verhältnis von  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,5$  konnte die Spinellphase mit  $a = 8,249 \text{ \AA}$  nachgewiesen werden, bei 880 °C waren es  $a = 8,255 \text{ \AA}$  [28]. Bei 1000 °C und 1060 °C konnten weiterhin drei Phasen nachgewiesen werden und zwar orthorhombrisches  $\text{LiMnO}_2$ , lithierter Hausmannit und die Spinellphase, wobei sich letztere vermutlich aufgrund der Kinetik beim Abschreckvorgang bildet [28]. Die Rückreaktion in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kann demnach bei zu geringen Abschreckraten nicht unterdrückt werden. Paulsen und Dahn [28] konnten außerdem die tetragonale Verzerrung von  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$  infolge Abschrecken von 920 °C nachweisen.

Der Homogenitätsbereich von  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  nach Paulsen und Dahn [28] wurde im Jahre 2007 von Luo und Martin [34] über *in-situ* röntgenographische Analysen und TG-Messungen korrigiert (Abbildung 3-10).

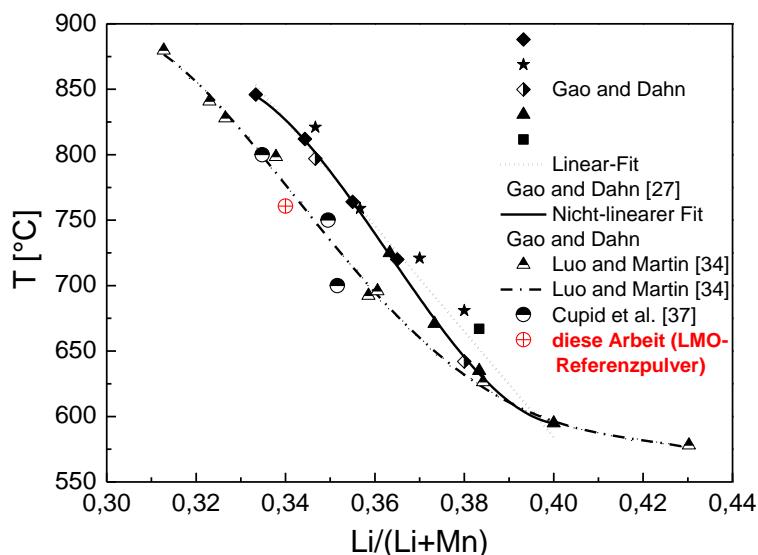


**Abbildung 3-10:** Abhängigkeit der oberen  $T_{c1}$  und unteren  $T_{cL}$  kritischen Temperatur vom Kationen-Verhältnis  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$  nach Luo und Martin [34]. Gestrichelt gekennzeichnet sind die Phasengrenzen nach Paulsen und Dahn [28]. Weiterhin sind die  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$ -Verhältnisse für LMO1-, LMO2- und LMO3-Dünnschichten eingezeichnet (Tabelle 4-1, Tabelle 6-8) sowie die Umwandlungstemperatur für LMO-Referenzpulver aus DTA-Analysen (Abbildung 6-71).

Dieser Bereich wird begrenzt über die obere kritische Temperatur  $T_{c1}$ , oberhalb derer die Spinellphase mit  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  koexistiert sowie über die untere kritische Temperatur  $T_{cL}$ . Hier coexistieren die Spinellphase und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .  $T_{c1}$  und  $T_{cL}$  wurden dabei vor allem über TG-Messungen bestimmt [34]. Ein tetragonal verzerrter Spinell konnte aus den *in-situ* röntgenographischen Analysen nicht erkannt werden.

Neuere Arbeiten von Cupid et al. [37] haben sich mit der Untersuchung der lithiumreichen Phasengrenze der kubischen Spinellphase bei 700 °C, 750 °C und 800 °C an Luft ( $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ ) beschäftigt (Abbildung 3-11), wobei verschiedene  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ -Proben ( $x = 0..0,1$ ) mit der Sol-Gel-Methode hergestellt wurden. Die Wärmebehandlungstemperaturen wurden von Cupid et al. [37] so gewählt, um im Rahmen der Untersuchungen den Homogenitätsbereich der kubischen  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ -Phase, wie dieser von Paulsen und Dahn [28] sowie von Luo und Martin [34] beschrieben wurde, bestmöglich abzudecken.

Die Proben wurden bei den entsprechenden Temperaturen wärmebehandelt, in Flüssigstickstoff abgeschreckt und anschließend röntgenographisch untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass die kubische Spinellphase für alle untersuchten Temperaturen stabil ist, sich mit steigendem Lithiumgehalt jedoch  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  bilden und mit der Spinellphase im Gleichgewicht stehen kann. Die Autoren konnten eine Abhängigkeit nach der Vegard'schen Regel für Zusammensetzungen innerhalb des Homogenitätsbereiches von  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  feststellen und nutzten diese zur Festlegung der lithiumreichen Phasengrenze bei 700 °C und 750 °C. Mit dieser Methode konnte eine gute Übereinstimmung zu den Erkenntnissen aus den Untersuchungen von Luo und Martin [34] erzielt werden. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass stöchiometrisches  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bei 800 °C stabil ist und bei geringfügig höheren Temperaturen zerfällt [37]. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem von Luo und Martin [34] und Gao und Dahn [27], jedoch abweichend von dem der Autoren Tsuji et al. [33] und Thackeray et al. [29].

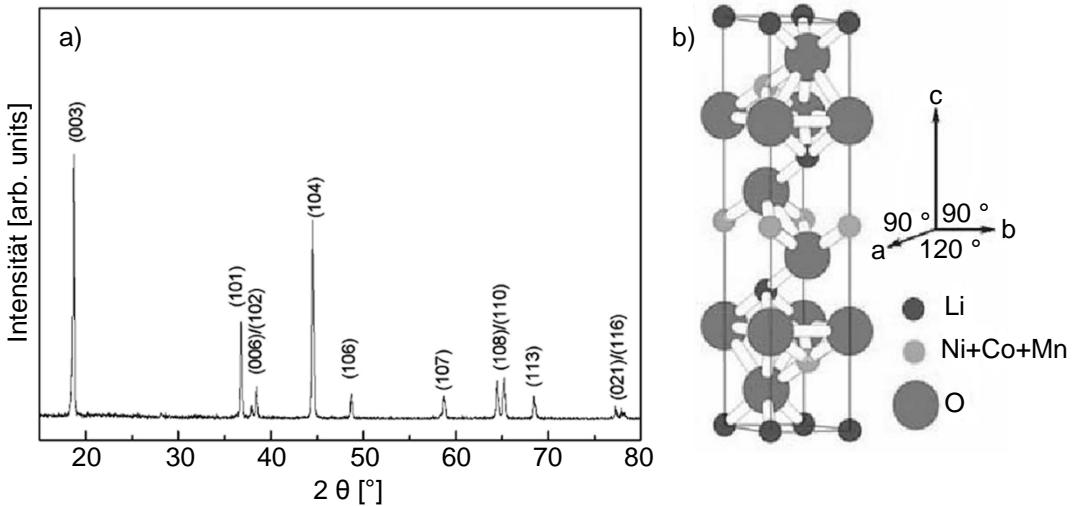


**Abbildung 3-11:** Lithiumreiche Phasengrenze unter Berücksichtigung der Daten nach Luo und Martin [34], Gao und Dahn [27] und Cupid et al. [37]. Die Umwandlungstemperatur für LMO-Referenzpulver aus DTA-Analysen (Abbildung 6-71) ist gekennzeichnet.

### Lithiumnickelmangankobaltoxid ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ) als Kathodenmaterial

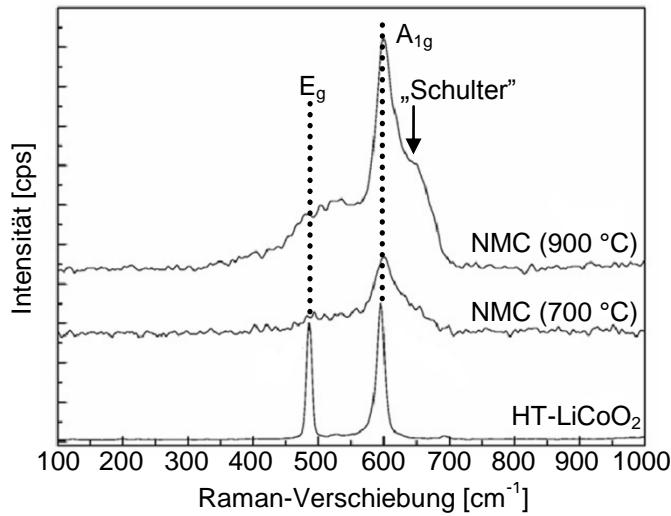
$\text{Li}[\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$  ist ein Mischkristall aus  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  und  $\text{LiMnO}_2$ . Ein bekannter Vertreter dieser Serie ist  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC). NMC weist eine hexagonale  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur ( $\text{R}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 166) auf (Abbildung 3-12, b) [38-40]. Die Oxidationszustände von Ni, Mn und Co sind dabei zwei-, vier- und dreiwertig. Mischoxide haben gegenüber  $\text{LiCoO}_2$  oder  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  den Vorteil, dass sie sowohl ein hohes Potential (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) als auch eine hohe Kapazität von ca. 200 mAh/g aufweisen [41]. Außerdem weisen sie ausgezeichnete elektrochemische Eigenschaften auf und sind preislich günstiger als z.B.  $\text{LiCoO}_2$  [42]. NMC kann daher im Hochleistungsbereich (Hybridfahrzeuge) sowie für Anwendungen im Hochenergiebereich (vollelektrische Fahrzeuge) eingesetzt werden [38,43]. Die Schichtstruktur von NMC kann röntgenographisch anhand der Aufspaltung der (006)/(102) und (108)/(110) Bragg-Reflexe erkannt werden (Abbildung 3-12, a). Strukturelle Unordnung kann auftreten, da  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Li}^+$

ähnliche Ionenradien besitzen. Platzwechselvorgänge können die elektrochemische Zyklierfähigkeit verringern [38].



**Abbildung 3-12:** Röntgendiffraktogramm von  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (a) [38] und Kristallstruktur (b) [39].

Die NMC-Gitterparameter wurden von Deng et al. [38] mit  $a = 2,8609 \text{ \AA}$  und  $c = 14,2231 \text{ \AA}$  angegeben und das  $c/a$ -Verhältnis mit 4,972. Li et al. [44] gaben das  $c/a$ -Verhältnis mit 4,98 an. Die Raman-aktiven Modi von NMC und  $\text{LiCoO}_2$  sind der  $A_{1g}$ - und der  $E_g$ -Mode [44]. Diese treten bei Wellenzahlen von  $600 \text{ cm}^{-1}$  und  $500 \text{ cm}^{-1}$  auf (Abbildung 3-13).

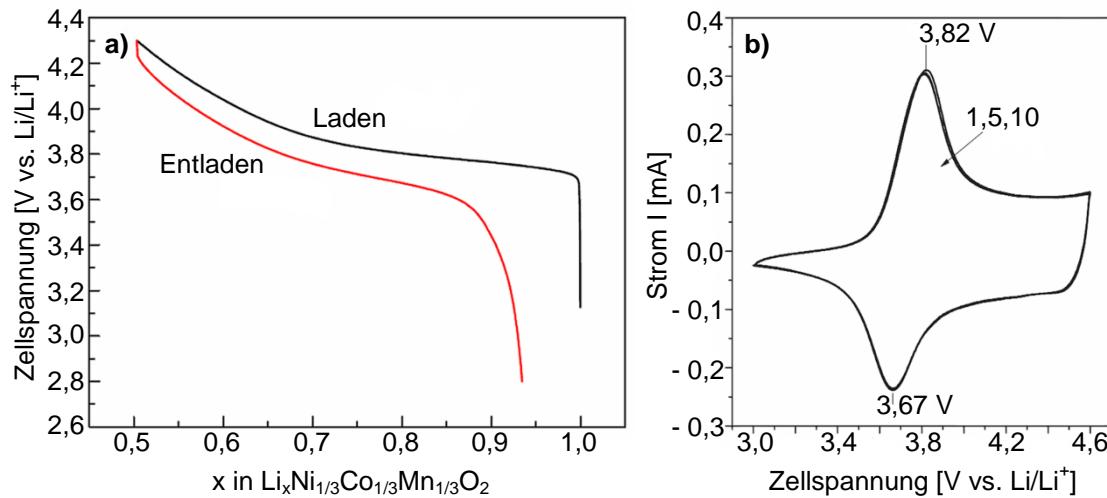


**Abbildung 3-13:** Raman-Spektren von NMC und von Hochtemperatur-(HT)- $\text{LiCoO}_2$  [44].

Im Gegensatz zu  $\text{LiCoO}_2$  sind diese Banden für NMC breiter [44]. Bei 640  $\text{cm}^{-1}$  Wellenzahlen ist eine „Schulter“ zu erkennen, die grundsätzlich nicht mit den Schwingungsmodi für eine Schichtstruktur in Verbindung gebracht wird. Eine Erklärung für diese „Schulter“ könnte die lokale Unordnung in  $M\text{O}_6$ -Einheiten (wobei  $M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) sein, die wiederum die symmetrische Umgebung stören [44]. Dies würde bedeuten, dass  $M\text{O}_6$ -Einheiten in NMC einen geringeren Symmetriegrad als  $\text{CoO}_6$ -Einheiten in  $\text{LiCoO}_2$  aufweisen [44].

Infolge Laden und Entladen von NMC im Spannungsbereich von 2,8 V - 4,3 V mit einer C/10-Rate kann bspw. eine Entladekapazität von 139 mAh/g erzielt werden [40]. Im Spannungsbereich von 3,0 V - 4,2 V können rund 45 % der Lithium-Ionen ausgelagert werden, im Bereich von 3,0 V - 4,3 V rund 50 % (Abbildung 3-14, a). Oxidationsreaktionen infolge cyclo-

voltammetrischen Messungen treten bei 3,82 V auf, Reduktionsreaktionen bei 3,67 V, jeweils verknüpft mit der Änderung der Oxidationsstufen Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>4+</sup> [42] (Abbildung 3-14, b).



**Abbildung 3-14:** Zellspannung in Abhängigkeit von x in  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (a) [40] und Cyclovoltammogramme für den ersten, fünften und zehnten Zyklus (b) [42].

### Graphit und Lithiummetall als Anodenmaterial

Lithium-basierte Batterien zeichnen sich durch eine hohe Energiedichte aus, da Lithium das elektropositivste und leichteste Metall ist [2]. Die theoretische spezifische Kapazität von Lithiummetall beträgt 3860 mAh/g [5]. Primär-Lithiummetallzellen wurden bspw. als Hochenergiezellen von 1973 an von Panasonic gefertigt [5]. Probleme treten jedoch beim Einsatz von Lithiummetall als Anode in wiederaufladbaren Systemen auf, da vor allem beim Laden Dendritenwachstum auftreten kann, wobei Kurzschlüsse die mögliche Folge sind [2]. Lithium kann während des Ladevorgangs auf der Anode abgeschieden werden und mit dem organischen Elektrolyten reagieren. Lithium wird aufgebraucht und bildet z.B. eine Schutzschicht [5]. Lithium kann sich aber auch faserförmig abscheiden und während des Entladevorgangs von der Anode trennen. Dieses Lithium ist elektrochemisch inaktiv, chemisch jedoch aktiv [5]. Gefahren von Lithiumabscheidung und Dendritenwachstum konnten durch den Einsatz lithierter Kohlenstoffe reduziert werden, wodurch Zellsysteme mit einer Arbeitsspannung von 3,6 V und Energiedichten von 120 Wh/kg - 150 Wh/kg realisiert werden konnten [2]. Viele Lithiumlegierungen zeigen zudem ein Redoxpotential von 0,3 V - 1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), für lithiierten Graphit beträgt das Redoxpotential jedoch lediglich ca. 0,1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) [5].

Die Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen in die Graphitstruktur verläuft i.A. wie folgt [5]:



Während des Ladevorgangs der Zelle werden Lithium-Ionen aus dem Elektrolyten in die Struktur eingelagert und bilden einen lithiierten Graphit  $\text{Li}_x\text{C}_n$ . Die Lithium-Graphit-Interkalationsverbindung  $\text{LiC}_6$  weist bspw. eine spezifische Kapazität von 372 mAh/g auf [2]. Graphit erfährt nur eine geringe Ausdehnung während der Lithium-Ionen-Einlagerung, wobei sich der Abstand zweier Graphitebenen von  $\approx 3,35 \text{ \AA}$  auf  $\approx 3,5 \text{ \AA} - 3,7 \text{ \AA}$  vergrößert [5,45]. Die Kapazität kann daher über viele Zyklen stabilisiert werden [45]. Graphit agiert zudem

während der Einlagerungs- und Auslagerungsprozesse als Leitpfad für Elektronen hin zu den Lithium-Ionen oder zum Stromsammler [45].

#### Polyolefine und Glasfaservliese als Separatormaterialien

Separatoren in Batterien werden eingesetzt, um einen elektrischen Kontakt zwischen den Elektroden zu vermeiden, wobei der Ionentransport gewährleistet sein muss [2,5]. Mit der Entwicklung zäher, dünner sowie mikroporöser Separatoren konnten organische Elektrolyte in Hochstromzellen eingesetzt und die volumetrische Energiedichte von Batterien maximiert werden [5]. Separatoren sind so ausgelegt, dass die Gefahr eines „thermischen Durchgehens“ reduziert werden kann, da die Impedanz des Separators ansteigt, wenn sich die Zelltemperatur zu stark erhöht [5]. Im Falle einer Überladung oder eines Kurzschlusses kann folglich der Strom verringert oder der Temperaturanstieg sogar gestoppt werden, weshalb die Separatoren hochtemperaturbeständig sein müssen [5].

Weitere Anforderungen an den Separator sind z.B. [2,5]:

- Minimaldicken und Porengrößen < 1 µm
- Gute Benetzung mit Flüssigelektrolyt
- Chemische Stabilität sowie mechanische Flexibilität

Separatoren für Lithium-Ionen-Zellen bestehen üblicherweise aus Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder einer Kombination aus diesen Materialien (Mehrlagensysteme), da die Polyolefine eine hervorragende mechanische und chemische Stabilität bei akzeptablen Kosten bieten [5]. Faservliese hingegen eignen sich nur bedingt für den Einsatz in einer Zelle, da die Herstellung von Faservliesseparatoren mit Dicken kleiner 25 µm problematisch ist, weshalb diese z.B. in Knopfzellen mit geringen Entladeraten zum Einsatz kommen [5]. Separatoren können generell über die Kennzahl  $N_{mac} \cdot t_{Sep.}$  charakterisiert werden, wobei  $N_{mac}$  die MacMullin-Zahl und  $t_{Sep.}$  die Dicke des Separators darstellen [46]. Eine systematische Herleitung von MacMullin und Muccini [47] ist in „*Characteristics of Porous Beds and Structures*“ zu finden. Die MacMullin-Zahl beschreibt den relativen Beitrag eines Separators zum Zellwiderstand und ist nahezu unabhängig vom eingesetzten Elektrolyten, wobei davon ausgegangen wird, dass der Elektrolyt den Separator während den Messungen vollständig benetzt [48]. Die Porosität des Separators ist wichtig für eine hohe Permeabilität und agiert zudem als Elektrolytreservoir in der Zelle [48]. Erwünscht ist eine hohe und homogene Porosität, da ungleichmäßig verteilte Poren eine inhomogene Stromdichte zur Folge haben. Dies vermindert die Aktivität der Elektroden und kann zum Zellversagen führen [48].

#### Nicht-wässrige Elektrolyte

Ein Elektrolyt bezeichnet eine ionenleitende Lösung, bestehend aus einem Lösemittel und einem Salz vom Typ LiX, wobei z.B. X = PF<sub>6</sub> [5]. Im Vergleich zu wässrigen Elektrolyten können nicht-wässrige Elektrolyte in einem größeren Spannungsfenster betrieben werden und sind chemisch stabiler sowie kompatibler mit den Elektrodenmaterialien [5]. Der Elektrolyt muss in die poröse Strukturen der Elektrodenmaterialien und des Separators einsickern und den Lithium-Ionen-Transfer zwischen den Elektroden sowie an der Grenzschicht

zwischen flüssiger und fester Phase gewährleisten [2]. Für einen optimalen Zellbetrieb sollte die Ionen-leitfähigkeit innerhalb des Anoden gefüges über die Poren des Separators bis in das Kathoden gefüge gewährleistet sein.

Häufig eingesetzte Elektrolyte für kommerzielle Lithium-Ionen-Zellen sind nicht-wässrige Lösungen, in denen  $1 \text{ mol/dm}^3$  (= 1M) Lithiumhexafluorophosphat-(LiPF<sub>6</sub>-)Leitsalz gelöst ist. Meist werden dabei Lösemittelgemische aus Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Diethylcarbonat (DEC) verwendet [2]. Anforderungen an den Elektrolyten sind [2]:

- Begünstigung der Ausbildung einer Passivschicht (SEI) auf den Elektroden
- Schutz vor Überladung und schwer entflammbar
- Gute Benetzungseigenschaften

Der Elektrolyt sollte also so beschaffen sein, dass er die Oberfläche des Separators gut benetzt. DMC und DEC zeigen bspw. eine gute Benetzung auf einem Celgard 2400 Separator, EC weist im Gegensatz dazu nur eine schlechte Benetzung auf [2]. Eine entscheidende Kenngröße dafür, wie sich der Kontaktwinkel zwischen Elektrolytoberfläche und Oberfläche des Separators einstellt, ist die Oberflächenspannung (Tabelle 3-2) [2].

**Tabelle 3-2:** Oberflächenspannung für verschiedene Lösemittel(-gemische) [2].

Lösemittel(-gemisch)	Oberflächenspannung [ $\text{mN/m}$ ] (25 °C)
DEC	25,9
EMC	26,6
DMC	28,5
EC/DMC (30 : 70 vol%)	33,1
PC	42,3
EC	51,8 (40 °C)

Die Leistungsfähigkeit der Zelle kann durch Elektrolytadditive gesteigert werden [49]. Additive tragen dazu bei, die SEI-Bildung zu erleichtern, irreversible Kapazitätsverluste und die Gasbildung zu reduzieren, die thermische Stabilität von LiPF<sub>6</sub> zu erhöhen, das Kathodenmaterial vor Auflösung und Überladung zu schützen sowie die Benetzung zu verbessern [49]. Die Leistungsfähigkeit der Zelle muss auch bei tiefen Temperaturen gegeben sein. EC:DEC:DMC 1:1:1, 1M LiPF<sub>6</sub> weist z.B. eine gute Leistungsfähigkeit bei – 20 °C sowie eine gute Stabilität bei Raumtemperatur auf [50]. Lösungen von LiPF<sub>6</sub> in organischen Carbonat-lösemittelgemischen zeichnen sich auch durch eine hohe Ionenleitfähigkeit, eine gute elektrochemische Stabilität und eine gute Leistungsfähigkeit bei tiefen Temperaturen aus [51].

### 3.1.2. Elektrochemie von Interkalations-Kathoden

#### Zell- und Batteriekenngrößen

Für eine gegebene elektrochemische Reduktionsreaktion



mit der oxidierten Spezies (O), der Anzahl ausgetauschter Elektronen z und der reduzierten Spezies (R), kann die Abhängigkeit der Konzentrationen der oxidierten Spezies [O] und der reduzierten Spezies [R] von der Änderung der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  [J/mol] über

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (\text{Gleichung 3.7})$$

angegeben werden [52], mit

$\Delta G^0$  [J/mol]: Freie Standardreaktionsenthalpie

R [J/(mol·K)]: Gaskonstante

T [K]: Temperatur

Das Verhältnis von reduzierter zu oxidiertener Spezies kann mit der Änderung der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  [J/mol]

$$\Delta G = -zFE \quad (\text{Gleichung 3.8})$$

in Verbindung gebracht werden [52], wobei  $F = 96485 \text{ C/mol}$  ( $= 26,8 \text{ Ah/mol}$ ) die Faraday-Konstante und E [V] das maximale Potential zwischen zwei Elektroden (auch: *Open-Circuit Voltage*, OCV) bezeichnet. Wenn das Edukt und das Produkt dieselbe Aktivität aufweisen und E für die Reaktion in Richtung der Reduktion steht, dann gilt [52]:

$$\Delta G^0 = -zFE^0, \quad (\text{Gleichung 3.9})$$

mit  $E^0$  [V] als Standardelektrodenpotential. Durch Koppelung von Gleichung 3.7 - 3.9 kann die Nernst-Gleichung angegeben und das Elektrodenpotential E berechnet werden. Dabei wird angenommen, dass es sich um ein reversibles System mit schneller Kinetik handelt, wobei die Beziehung nur im Gleichgewicht und an den Elektrodenoberflächen gültig ist [52]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}, \quad (\text{Gleichung 3.10})$$

wobei  $a_{\text{ox/red}}$  [mol/l] die Aktivität der Oxidations- (O) und Reduktionsspezies (R) bezeichnet. Anstatt die Gleichgewichtsspannung direkt zu messen, kann diese auch über die Änderungen der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  berechnet werden [5]. Es gilt die Gibbs-Helmholtz-Beziehung:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Gleichung 3.11})$$

mit der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  als theoretisch verfügbare Energie, die wiederum um das Produkt aus der Temperatur  $T$  und der Entropie  $\Delta S$  erhöht oder verringert werden kann.  $T \cdot \Delta S$  beschreibt dabei den Anteil an Wärme, der während der Reaktion verbraucht oder freigegeben werden kann [5]. Während des Entladevorgangs werden Elektronen aus dem elektrochemisch aktiven Anodenmaterial entfernt, welches dadurch oxidiert. Das Kathodenmaterial wird folglich reduziert [5]. Die elektrische Ladung  $Q$  [Ah] berechnet sich dabei über

$$Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F = \frac{m_{\text{aktiv}}}{M} \cdot z \cdot F, \quad (\text{Gleichung 3.12})$$

wobei  $I$  [A] den elektrischen Strom,  $t$  [s] die Elektrolysezeit,  $n$  [mol] die Stoffmenge,  $z$  [-] die Anzahl ausgetauschter Elektronen,  $F$  [Ah/mol] die Faraday-Konstante,  $m_{\text{aktiv}}$  [g] die Aktivmasse und  $M$  [g/mol] die molare Masse darstellt. Für stöchiometrisches  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  beträgt die molare Masse  $M = 180,8$  g/mol. Folglich kann die spezifische Kapazität  $Q/m_{\text{aktiv}}$  für eine  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode zu

$$\frac{Q}{m_{\text{aktiv}}} = \frac{F}{M} = \frac{26800 \text{ mAh /mol}}{180,8 \text{ g /mol}} \approx 148 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \quad (\text{Gleichung 3.13})$$

bestimmt werden. Im Spannungsbereich von 3,0 V - 4,2 V können ca. 75 % - 80 % der Lithium-Ionen aus der Kathode ausgelagert werden [13], was auf eine praktische Kapazität von  $\approx 110$  mAh/g - 120 mAh/g führt. Als Kenngröße für die Belastung einer Elektrode kann die C-Rate eingeführt werden [5]:

$$\text{C-Rate} = \frac{\text{Lade- /Entladestrom}}{\text{nominelle Kapazität}} \quad (\text{Gleichung 3.14})$$

Um bspw. eine Ladung von 110 mAh - 120 mAh (aus 1 g  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) in einer Stunde in einem Spannungsfenster von 3,0 V - 4,2 V umzusetzen, wird ein Strom von 110 mA - 120 mA benötigt. Mit steigender Entladerate sinkt die Entladekapazität aufgrund von Verlusten (innere Widerstände) und Polarisationseffekten [5]. Daher bietet es sich an, die Formation zu Beginn der elektrochemischen Zykлизierung mit geringen Lade- und Entladeraten von typischerweise C/20 oder C/10 durchzuführen, um einerseits die SEI-Bildung kontrolliert zu vollziehen und um andererseits die maximale Zellkapazität zu erhalten. Anhand der Formationsdaten kann die Zellqualität gut beurteilt werden. Im Folgenden werden wichtige Kenngrößen aufgelistet, die für die Ergebnisdarstellung und Interpretation notwendig sind:

- (Mittlere) Beladung  $L_{(m)}$  [ $10^{-3} \text{ g/cm}^2$ ]: Schichtmasse, bestehend aus Aktiv-, Binder- und Leitrußmasse pro Stromableiterfläche
- Intrinsische Oberfläche  $A_i$  [ $\text{m}^2$ ]: Oberfläche aller LMO-Aktivpartikel in Dickschicht, die am elektrochemischen Prozess teilnehmen
- Aktivoberfläche [ $\text{m}^2$ ]: Begrenzungsfläche einer unstrukturierten bzw. laserstrukturierten Elektrode mit Flüssigelektrolyt
- Mantelfläche  $A_M$  [ $\mu\text{m}^2$ ]: Äußere Begrenzungsfläche von Dickschichtstrukturen

Zyklenzahl [-]:	Anzahl der an einer Zelle durchgeföhrten Vollzyklen (Laden und Entladen)
Formationszyklus [-]:	Anzahl der an einer Zelle durchgeföhrten Vollzyklen (Laden und Entladen), wobei die Abschaltspannung variieren kann
Zellspannung U [V vs. Li/Li <sup>+</sup> ]:	Zellspannung für eine Zelle mit LMO- oder NMC-Kathode und Lithiummetallanode
Zellspannung U [V vs. LiC <sub>6</sub> /C <sub>6</sub> ]:	Zellspannung für eine Zelle mit LMO- oder NMC-Kathode und Graphitanode
Gravim. Kapazität [mAh/g]:	Lade- oder Entladekapazität von LMO- oder NMC-Dick-schichtkathoden, bezogen auf die Aktivmasse
Volum. Kapazität [ $\mu$ Ah/(cm <sup>2</sup> · $\mu$ m)]:	Lade- oder Entladekapazität von LMO-Dünnenschichten, bezogen auf die Stromableiterfläche und die mittlere Schichtdicke
Peakstrom i <sub>P</sub> [A]:	Größter Stromwert von Redoxreaktionen bei einer bestimmten Spannungslage aus CV-Messungen
Scanrate v [V/s]:	Änderung der Zellspannung pro Zeiteinheit
Diffusionskoeffizient D <sub>Li,intrin.</sub> [cm <sup>2</sup> /s]:	Chemischer Diffusionskoeffizient des Gesamtsystems Zelle, wobei für die Berechnung die intrinsische Oberfläche A <sub>i</sub> eingesetzt wird
Diffusionskoeffizient D <sub>Li,Abl.</sub> [cm <sup>2</sup> /s]:	Chemischer Diffusionskoeffizient des Gesamtsystems Zelle, wobei für die Berechnung die Stromableiterfläche eingesetzt wird

### Oxidations- und Reduktionsprozesse an Elektroden

Die Reaktionsraten r<sub>ox</sub> und r<sub>red</sub> [mol/(cm<sup>3</sup>·s)] der Oxidations- und der Reduktionsreaktion sind [53]:

$$\begin{aligned} r_{\text{ox}} &= k_{\text{ox}}(E) \cdot c_{\text{red}}, \\ r_{\text{red}} &= k_{\text{red}}(E) \cdot c_{\text{ox}}, \end{aligned} \quad (\text{Gleichung 3.15})$$

mit

k<sub>ox/red</sub>(E) [1/s]: Geschwindigkeitskonstante

c<sub>red/ox</sub> [mol/cm<sup>3</sup>]: Konzentration

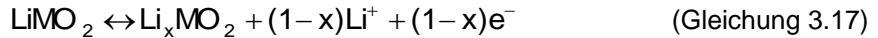
Die Reaktionsraten können auch über die anodische Stromdichte i<sub>a</sub> [A/cm<sup>2</sup>] für die Oxidationsreaktion und die kathodische Stromdichte i<sub>c</sub> [A/cm<sup>2</sup>] für die Reduktionsreaktion beschrieben werden, wobei sich die Gesamtstromdichte i [A/cm<sup>2</sup>] aus der Summe der einzelnen Stromdichten ergibt [53]:

$$i = i_a + i_c \quad (\text{Gleichung 3.16})$$

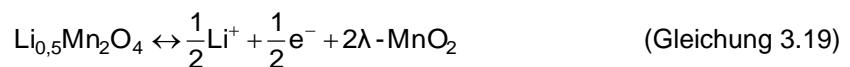
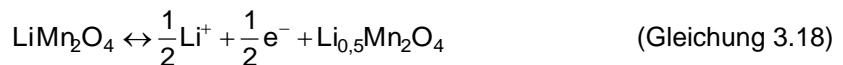
Befindet sich die Zelle im elektrochemischen Gleichgewicht, dann kann zwar von außen kein Nettostrom gemessen werden, da i<sub>a</sub> und i<sub>c</sub> vom Betrag her gleich sind, jedoch findet ein

Ladungsträgeraustausch in beide Richtungen statt [54]. An der Elektrodengrenzfläche bildet sich eine sogenannte Doppelgrenzschicht aus, aufgebaut aus der inneren und der äußeren Helmholtz-Ebene [55].

Die elektrochemische Reaktion an der Kathodenoberfläche einer Lithium-Ionen-Zelle findet vereinfacht in Form einer Interkalationsreaktion von Lithium-Ionen ( $\text{Li}^+$ ) in ein Metall-(M)-Oxid statt [56]:



Die Oxidations- und Reduktionsreaktionen an einer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode laufen bspw. in zwei Stufen ab und die Teilreaktionen können wie folgt angegeben werden [57]:



Während des Ladevorganges der Zelle solvatisieren Lithium-Ionen im Elektrolyten und diffundieren zur Anode, wobei zur Erhaltung der Ladungsneutralität die gleiche Anzahl an Elektronen über den äußeren Stromkreis von der Kathode zur Anode abfließen. Die reversible Reaktion an einer Graphit-Anode kann angegeben werden [58]:



### **Massetransport an die Elektrodeneroberfläche**

Das 1. Fick'sche Gesetz beschreibt den Fluss  $J_j(x,t)$  [mol/(cm<sup>2</sup>·s)] einer Spezies j in Abhängigkeit der Änderung der Konzentration  $C_j$  [mol/cm<sup>3</sup>] mit dem Abstand x [cm] von der Elektrode zum Zeitpunkt t [s] [52]:

$$J_j(x,t) = -D_j \frac{\partial C_j(x,t)}{\partial x} \quad (\text{Gleichung 3.21})$$

Das 2. Fick'sche Gesetz hingegen verbindet die zeitliche Konzentrationsänderung mit der räumlichen Flussänderung [52]:

$$\frac{\partial C_j(x,t)}{\partial t} = D_j \left( \frac{\partial^2 C_j(x,t)}{\partial x^2} \right) \quad (\text{Gleichung 3.22})$$

Der Massetransport kann auf unterschiedliche Weise erfolgen und zwar über die Bewegung geladener Partikel in einem elektrischen Feld (Migration), über die Bewegung von Spezies infolge Durchmischung (*stirring*) oder eines Konzentrationsgefälles (Diffusion) sowie über die Bewegung von Spezies aufgrund eines Dichtegradienten (Konvektion) [52]. Eine Kombination dieser Prozesse ist auch möglich. Die Nernst-Planck-Gleichung beschreibt den uni-

direkionalen Fluss  $J_j(x)$  einer Spezies  $j$  über die Kopplung von Diffusion, Migration und Konvektion [52,59]:

$$J_j(x) = - \underbrace{D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x}}_{\text{1. Fick'sche Gesetz (Diffusion)}} - \underbrace{\frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}}_{\text{Migration}} + \underbrace{C_j v_E(x)}_{\text{Konvektion}}, \quad (\text{Gleichung 3.23})$$

wobei

$J_j(x)$  [mol/(cm<sup>2</sup>·s)]: Fluss der Spezies  $j$  im Abstand  $x$  [cm] von der Elektrode

$D_j$  [cm<sup>2</sup>/s]: Diffusionskoeffizient

$C_j$  [mol/cm<sup>3</sup>]: Konzentration der Spezies  $j$

$z_j$  [-]: Ladungszahl

$\partial \phi(x)/\partial x$  [V/cm]: Potentialgradient

$\partial C_j(x)/\partial x$  [mol/cm<sup>4</sup>]: Konzentrationsgradient

$v_E(x)$  [cm/s]: Geschwindigkeit eines Volumenelements in einer Lösung

Der Konvektionsbeitrag kann reduziert werden, wenn eine bewegungslose Flüssigkeit vorliegt, der Migrationsbeitrag hingegen kann z.B. durch Reduzierung des Potentialgradienten vermindert werden [52]. Die Reaktionsrate und der Strom an der Elektrode werden vom Massetransfer an die Elektrodenoberfläche, der Kinetik des Elektronentransfers, von Begleitreaktionen und von Oberflächenreaktionen wie der Adsorption bestimmt. Der langsamste dieser Prozesse ist dabei der limitierende Faktor [52]. An der Reaktion aus Gleichung 3.6 ist die Migration des Reaktanten zur Elektrode (Massetransfer), die Reaktion an der Elektrode selbst (z.B. Elektronentransfer, chemische Reaktionen, Adsorption und Kristallisation) und die Migration des Produktes von der Elektrodenoberfläche in die Bulk-Lösung hinein, beteiligt (Abbildung 3-15).

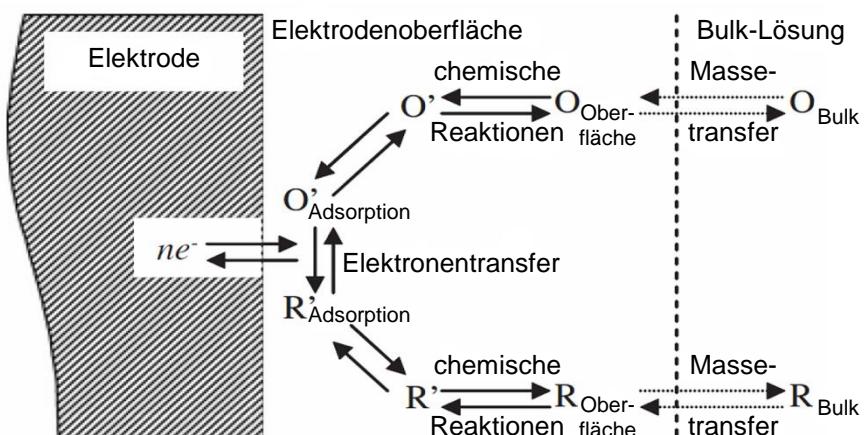


Abbildung 3-15: Schematische Darstellung der an der Elektrodenreaktion beteiligten Prozesse [52].

Damit diese Reaktion ablaufen kann, muss nun die oxidierte Spezies  $O$  von der Bulk-Lösung an die Elektrodenoberfläche wandern. Dieser Vorgang ist gleichbedeutend mit einem Massetransfer und kann durch die Fick'schen Gesetze und die Nernst-Planck-Gleichung beschrieben werden, wobei die Reaktionsrate durch den Massetransfer aus der Bulk-Lösung an die Elektrodenoberfläche begrenzt wird [52]. Sind alle Prozesse, die zur dieser Reaktion führen, schnell, dann ist der Elektronentransfer der limitierende Faktor [52].

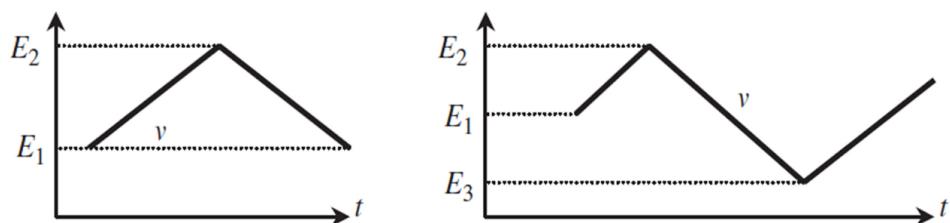
Nimmt man an, dass die oxidierte Spezies O (oder allgemein: j) lediglich über Diffusion an die Elektrodenoberfläche transportiert wird, dann kann der Strom i über

$$-J_j(0,t) = \frac{i}{zFA} = D_j \left[ \frac{\partial C_j(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (\text{Gleichung 3.24})$$

mit dem Fluss J der Spezies j an der Elektrodenoberfläche A ( $x = 0$ ) verknüpft werden, da die Anzahl der transferierten Elektronen pro Zeit zur Menge an Spezies j, welche die Elektrodenoberfläche in dieser Zeit erreicht, proportional sein muss. Die Beziehung aus Gleichung 3.24 verknüpft folglich das sich ausbildende Konzentrationsprofil nahe der Elektrode mit dem Stromfluss bei einem elektrochemischen Experiment [59].

### Galvanostatische Coulometrie und Cyclovoltammetrie

Die galvanostatische Coulometrie gehört zu den stationären Methoden, während die Cyclovoltammetrie den Potential-Sweep-Methoden zugeordnet wird. Bei der galvanostatischen Coulometrie wird der Elektrolysestrom konstant gehalten und die umgesetzte Ladung berechnet sich aus dem Produkt des Elektrolysestroms I und der Elektrolysezeit t. Der Strom kann dabei mit Hilfe eines Galvanostats, dessen Haupteigenschaft sein nahezu unendlicher innerer Widerstand ist, vorgegeben werden. Zugleich wird die Zellspannung gemessen. Nach Erreichen einer definierten Abschaltspannung kann die Stromrichtung umgekehrt werden. Bei der Cyclovoltammetrie wird der Strom detektiert, während das Elektrodenpotential linear mit der Zeit geändert wird [52] (Abbildung 3-16). Dabei wird für das anfängliche Potential  $E_1$  keine elektrochemische Reaktion erwartet, während die Reaktion für das Potential  $E_2$  massetransportgesteuert abläuft [52]. Bei der Cyclovoltammetrie wird die Sweep-Richtung umgekehrt, sobald das Potential  $E_2$  erreicht ist. Bei Erreichen von  $E_1$  oder  $E_3$  spricht man von einem Zyklus.



**Abbildung 3-16:** Schematische Darstellung des Potentialverlaufs über der Zeit t bei einem cyclovoltammetrischen Experiment mit  $E_1$  als Startpotential sowie  $E_2$  und  $E_3$  als Umkehrpotentiale und der Scanrate v [52].

Die Wahl der Parameter ist dabei von entscheidender Bedeutung. Die Anfangs- und Umkehrpotentiale bestimmen die Triebkraft für den Elektronentransfer und den Oxidationszustand des zu oxidierenden Elements [52]. Die Scanrate hingegen legt die Zeitspanne für das Experiment fest. Scanraten befinden sich typischerweise in der Größenordnung von mV/s bis hin zu einigen V/s [52]. Der Wert der Scanrate bestimmt zudem, ob Zwischen- oder Nebenreaktionen ablaufen können und in welchem Ausmaß [52]. Das Ergebnis aus einem CV-Experiment ist eine Strom-Spannungskurve. Diese beinhaltet Informationen bezüglich der Reaktionsmechanismen und der Kinetik und ist daher meist das erste Experiment, das an-

gewendet wird, um ein neues System zu untersuchen [52]. Wird das Elektrodenpotential verändert, dann stellen sich an den Oberflächen der oxidierten (O) und der reduzierten (R) Spezies neue Konzentrationen ein, die eine Diffusion zwischen Bulk-Lösung und der Elektrode bewirken [52]. Findet der Massetransport an die Elektrodenoberfläche über Diffusion statt, dann ist der Strom proportional dem Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche (Gleichung 3.24) [52]. Für eine planare Elektrode und einen diffusionskontrollierten Prozess ist der Peakstrom  $i_p$  [A] mit dem Diffusionskoeffizienten über die Randles-Sevcik-Gleichung verknüpft [52]:

$$i_p = 0,4463 \cdot \frac{z_j^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot C_0 \cdot v^{1/2}, \quad (\text{Gleichung 3.25})$$

mit

- $z_j$  [-]: Ladungszahl
- $F$  [Ah/mol]: Faraday-Konstante
- $A$  [cm<sup>2</sup>]: Elektrodenoberfläche
- $D_0$  [cm<sup>2</sup>/s]: Chemischer Diffusionskoeffizient
- $C_0$  [mol/cm<sup>3</sup>]: Konzentration im Festkörper
- $v$  [V/s]: Scanrate

Ein reversibles Systems kann bspw. daran erkannt werden, dass sich der Peakstrom  $i_p$  proportional zur Wurzel der Scanrate  $v^{1/2}$  verhält [52]. Die Form des Cyclovoltammogramms ändert sich, wenn die Massetransportrate die Elektronentransferrate übersteigt [52]. Für große Scanraten ist dies der Fall und die Peaks der Oxidations- und Reduktionsreaktion driften auseinander, da nun eine größere Überspannung benötigt wird, um dieselbe Elektronentransferrate zu erreichen [52]. Gleichung 3.25 vereinfacht sich zudem für Bedingungen bei Raumtemperatur ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) zu [59]:

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) \cdot z_j^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot C_0 \cdot v^{1/2} \quad (\text{Gleichung 3.26})$$

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie können zudem die Spannungslagen der Oxidations- und Reduktionsprozesse und damit auch die der Lithium-Ionen-Auslagerung und -Einlagerung an einer LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Kathode ermittelt werden. Bei definierten Spannungslagen werden Lithium-Ionen aus dem Wirtsgitter der Kathode über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ausgelagert (Oxidation) oder eingelagert (Reduktion). Ein Strommaximum entsteht dann, wenn die reaktiven Spezies (hier: Li<sup>+</sup>) an der Elektrodenoberfläche verarmen, also in die LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Kathode eingelagert werden. Dies geschieht nach Erreichen des jeweiligen Reaktionspotentials. Die Lithium-Ionen-Auslagerung und -Einlagerung verursacht demnach einen elektrischen Strom, der über den äußeren Kreis detektiert werden kann. Mit der Cyclovoltammetrie können elektrochemische Vorgänge wie Lithium-Ionen-Einlagerung und -Auslagerung sowie Nebenreaktionen wie SEI-Bildung erfasst werden. Für einen diffusionsgesteuerten Vorgang mit ungehemmtem Ladungsdurchtritt können die Strommaxima über die Randles-Sevcik-Gleichung berechnet werden.

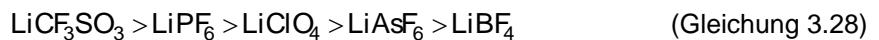
### 3.1.3. Chemische Reaktionen an der Elektrodenoberfläche

Während der elektrochemischen Zyklisierung sowie infolge kalendarischer Alterung einer Lithium-Ionen-Zelle reagieren die Elektrodenoberflächen mit dem Flüssigelektrolyten. Diese Reaktionen können unerwünscht sein, da sie die irreversible Zersetzung von Elektrolytbestandteilen und der Elektrodenoberfläche zur Folge haben. Dabei entsteht eine Fest-Flüssig-Grenzphase (*Solid Electrolyte Interphase*, SEI). Die chemische Reaktion an den Aktivoberflächen und damit die SEI-Bildung kann durch geeignete Formationszyklen beeinflusst werden. Die SEI bildet sich auf der Oberfläche der Anode (Lithiummetall und Graphit [60]) sowie auf der Oberfläche einer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode [61]. Lithiierte Graphite sind bspw. an Luft nicht stabil, weshalb eine Lithium-Ionen-Zelle immer im entladenen Zustand assembled wird [3]. Des Weiteren ist die Elektrolytlösung bei sehr geringen und sehr großen Potentialen (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) thermodynamisch instabil und die Elektrolytlösung wird während des ersten Ladezyklus an der Graphit-Anode reduziert und bildet eine SEI aus [3]. Dabei zersetzen sich Lösemittelbestandteile und Leitsalze und schlagen sich in Form von organischen und anorganischen Zersetzungprodukten auf der Graphitoberfläche nieder [3]. Die SEI-Schicht verhindert mit fortlaufender Zyklisierung jedoch die weitere Reduktion des Elektrolyten [3] und ermöglicht somit erst die reversible Zyklisierung der Zelle. Die SEI schützt die Anode vor dem Aufblättern (*exfoliation*) der Struktur und der Co-Interkalation von Lösemittelbestandteilen [62].

Bei  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden ist der Kapazitätsverlust infolge Zyklisierung ein bekanntes Problem, auch bei Raumtemperatur [61]. Zum Kapazitätsverlust tragen hauptsächlich chemische Reaktionen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt bei, wobei Mangan aus der Elektrode in den Elektrolyten übergeht [61]. Dieser Vorgang (Disproportionierung) kann mit der Hunter-Reaktion [16] beschrieben werden:



Die Menge an aufgelöstem Spinellmaterial ist dabei vom eingesetzten Leitsalz abhängig [63]:



Der Einsatz von  $\text{LiPF}_6$  als Leitsalz fördert demzufolge die chemische Degradation. Die Degradation kann auch gezielt durch ein Leitsalz gefördert werden, um bspw. anhand von Modellelektronen die SEI-Bildung zu erforschen. Edström et al. [61] konnten über *post-mortem* Analysen mit XPS-Oberflächenspektren an zyklisierten  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden Zersetzungprodukte wie  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_x\text{PF}_y$ , organische und anorganische Materialien wie z.B. Polyoxyethylene und Phosphorverbindungen, ebenso wie  $\text{PO}_x$ -Verbindungen nachweisen. Über XPS-Tiefenprofile konnten Edström et al. [61] zudem den Reaktionsschichten qualitative Eigenschaften zuordnen. Dabei fanden sie, dass über die elektrochemische Zyklisierung sowie über die chemische Lagerung identische Oberflächenfilme ausgebildet werden. Nahe der Oberfläche nimmt die Atomkonzentration von Lithium und Fluor leicht zu, während die für Kohlenstoff unterhalb der Oberfläche abfällt, was auf die Existenz einer geschichteten Struktur im Oberflächenfilm hindeutet. In tieferen Lagen der Elektrode sinken die Atomkonzen-

trationen von Fluor, Sauerstoff, Phosphor und Lithium während die für Mangan und Kohlenstoff ansteigen.

Die Menge an Oberflächenfilm nimmt auch mit der Zyklenzahl und der Auslagerungszeit zu, wobei die Elektrodenoberfläche nur partiell von einem Film überzogen ist. Frischer Elektrolyt kann kontinuierlich an die Elektrodenoberfläche transportiert werden und die Elektrolytoxidation fördern. Zudem fanden sie heraus, dass der Oberflächenfilm die Kathode nicht passiviert, wie es z.B. für eine Graphit-Anode der Fall ist. Während ein SEI-Film auf der Anode bei erhöhten Temperaturen zerfällt und neu gebildet werden muss, nimmt die Dicke des Oberflächenfilms auf der Kathode mit steigender Temperatur, Zyklenzahl und Auslagerungszeit zu, weshalb Edström et al. [61] den Begriff *Solid Permeable Interface* (SPI) für den Oberflächenfilm auf der Kathode einführten. Ein Modell des SPI-Films auf einer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode mit möglichen Reaktionen und Reaktionsschichten wurde von Edström et al. [61] und Eriksson et al. [64] aufgestellt.

Die Auflösung von Mangan in den Flüssigelektrolyten führt zu einem Verlust an Aktivmaterial und somit ebenfalls zu einem Abfall der Kapazität und diverse Mangan-Spezies können zu einer erhöhten Elektrodenimpedanz führen [56]. Des Weiteren können Mangan-Kationen an die Graphit-Anode migrieren und dort in die SEI der Anode eingelagert werden, was zur Selbstentladung der Anode führt [56]. Die Auflösung von Mangan-Kationen wird gefördert, wenn viele  $\text{Mn}^{3+}$ -Kationen vorliegen. Dies ist bevorzugt dann der Fall, wenn die  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode nahe bzw. unterhalb der 3 V-Region zyklisiert wird. An der Elektrodenoberfläche bildet sich infolge Lithium-Ionen-Einlagerung der lithiierte Spinell  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  wodurch der Manganoxidationszustand auf +3 sinkt und die Hunter-Reaktion bevorzugt einsetzen kann. Demnach kann durch Bildung von  $\text{Mn}^{3+}$  die Disproportionierung in  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$  gemäß Gleichung 3.29 stattfinden:



Diese Reaktion ist mit einem Aktivmasseverlust in den Elektrolyten und der Bildung einer elektrochemisch inaktiven  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase an der Oberfläche der Partikel verbunden. Folglich kann die Interkalation von Lithium-Ionen in die Wirtsstruktur blockiert werden.

## 3.2. Dünnschichtkathoden im System Lithium-Mangan-Sauerstoff

Die Herstellung von Dünnschichtkathoden im System Li-Mn-O kann über verschiedene Synthesierungsmethoden erfolgen. Es eignen sich Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung wie das Hochfrequenz-Magnetronzerstäuben [24,65-73] oder das Laserstrahlverdampfen (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) [21,35,74-82] zur Dünnschichtherstellung. Weitere Methoden zur Synthesierung von Kathodendünnschichten sind z.B.: Sol-Gel-Beschichtung [22,83-85], Rotationsbeschichtung (*spin-coating*) [57], Tauchlackieren (*dip-coating*) [85], Sprühpyrolyse (*spray pyrolysis*) [86], Polymersprühpyrolyse (*polymer spray pyrolysis*) [87], Flamm-Sprühbeschichtung (*flame spray deposition*) [88].

Hwang et al. [65] konnten zeigen, dass  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichtkathoden eine sehr gute Zyklenstabilität über 1000 Zyklen aufweisen, weshalb sie auch den Einsatz dieser Dünnschichtkathoden für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien empfohlen werden.

schichtkathoden in Mikrobatterien für möglich hielten [66]. Park et al. [83] konnten die Vorteile von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichtkathoden hinsichtlich Spannungsrelaxation während der Zyklierung aufzeigen. Komaba et al. [67] konnten die Dünnschichtkathode in einem weiten Spannungsfenster zyklisieren und hielten die Integration der Schichten in Feststoffmikrobatterien ebenfalls für möglich.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in Dünnschichtform wurde ebenso von Moon et al. [68] und Chiu et al. [69] als aussichtsreicher Kandidat für den Einsatz in Mikrobatterien für die Halbleitertechnologie und Mikro-Elektromechanische Systeme (*Micro-Electro-Mechanical Systems, MEMS*) vorgeschlagen. Nach Karthick et al. [87] können mit Dünnschichtzellen gute elektrochemische Eigenschaften erreicht werden.

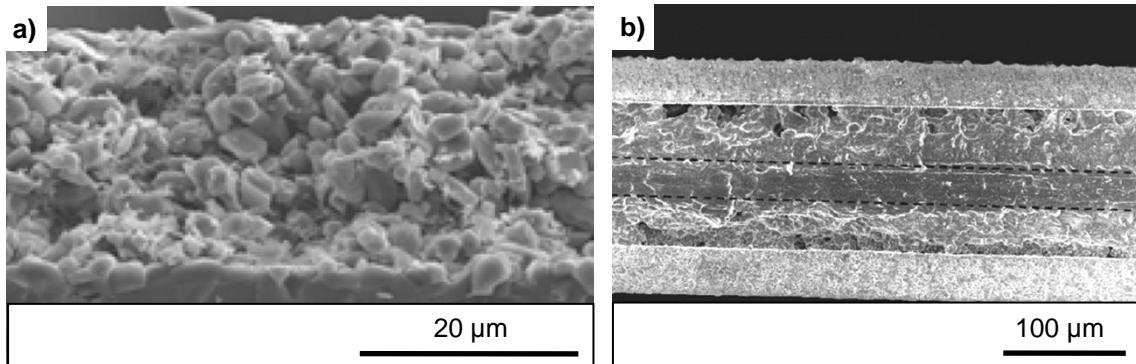
Die Untersuchungen von Tang et al. [21] haben gezeigt, dass  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichten Kapazitätsverluste während der Zyklierung in Flüssigelektrolyt mit  $\text{LiPF}_6$  als Leitsalz aufweisen. Als Gründe nannten sie vor allem die Auflösung von Mangan in den Elektrolyten. Dokko et al. [84] konnten über das Sol-Gel-Verfahren eine Mikrobatterie mit  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode, Polymergelelektrolyt und  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ -Anode aufbauen und diese reversibel zyklisieren.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichten eignen sich also besonders gut als Modellelektronen [88]. Die Diffusionseigenschaften sowie chemische und strukturelle Degradationsmechanismen können untersucht werden, da die Schichten keine Binder- und Leitrußzusätze enthalten. Der Einfluss unterschiedlicher Substrate kann zudem die Schichthaftung und die Zyklierfähigkeit beeinflussen und wurde bspw. von Simmen et al. [79] untersucht. PLD-Schichten wurden auch für SEI-Untersuchungen eingesetzt, wobei sich herausstellte, dass die SEI-Bildung mit der Anzahl an Lade- und Entladezyklen und der Scanrate korreliert [80]. Die Kombination  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$ /Au/Pt/GC erschien dabei vielversprechend für SEI-Untersuchungen [81]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Hochfrequenz-Magnetronzerstäubung zur Herstellung von Dünnschichtkathoden eingesetzt.

### 3.3. Dickschichtkathoden im System Lithium-Mangan-Sauerstoff

Dickschichtelektroden bezeichnen in der Regel pulverbasierte und poröse Elektroden, die in Form eines gießbaren Schlickers, der sich u.a. aus Aktivmaterial, Binder, Additiven zur Verbesserung der Leitfähigkeit und Lösemittel zusammensetzt, auf einen Stromsammler aufgebracht werden [5]. Die Anteile der einzelnen Komponenten in Masse% variieren dabei je nach Anwendung und Material. Typische Aktivmasseanteile sind 75 Masse% - 90 Masse% [5]. Die restlichen 10 Masse% - 25 Masse% der Kompositsschicht bestehen aus Leitruß- und Binderanteilen [5]. Zur Herstellung der Kathode wird meist eine 15 µm - 20 µm starke Aluminiumfolie als Stromsammler eingesetzt.

Beschichtungsverfahren für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dickschichtkathoden sind z.B. das Walzbeschichten (*roller coating*) einer Substratfolie mit einem gießbaren Schlicker [89], das Beschichten einer Aluminiumfolie mit einem Schlicker [90-93], das Auftragen (*painting*) eines Schlickers auf ein Substrat [94], das Foliengießen (*tape casting*) und die Schlitzdüsenbeschichtung (*slot-die coating*) [95] sowie das Rakeln (*doctor blading*) [96,97]. Das Aktivpulver kann auch zusammen mit Leitruß und Binder (ohne Lösemittel) auf ein Substratnetz aufgepresst [98] oder einfach aufgetragen [99-102] werden. Die Siebdrucktechnik (*screen-printing*) kann ebenfalls

zur Herstellung von  $\text{LiCoO}_2$ -Dickschichten angewendet werden [103,104] (Abbildung 3-17, a). Ein innovatives Verfahren zum Beschichten definierter Stromableiterflächen ist das Laserdrucken (*Laser Direct-Write*, LDW) [105-107]. Damit können  $\text{LiCoO}_2$ - und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dickschichtkathoden, Graphit-Dickschichtanoden und sogar Elektrolyte gedruckt werden, was den Aufbau von kompletten Feststoffmikrobatterien ermöglicht (Abbildung 3-17, b).



**Abbildung 3-17:** REM-Aufnahmen von Querschnitten einer (a)  $\text{LiCoO}_2$ -Dickschicht [103] sowie (b) einer lasergedruckten Feststoffmikrobatterie [105].

### 3.4. Dreidimensionale Elektrodenarchitekturen

Zwischen zwei Elektroden kann die Lithium-Ionen-Diffusion als 1-dimensional angesehen werden [108]. Generell werden Leistungsverluste, die durch eine langsame Lithium-Ionen-Diffusion auftreten darüber kompensiert, dass die Dicke der Elektroden und des Separators so gering wie möglich gehalten werden, was wiederum mit einer geringen Kapazität und Betriebszeit der Zelle verbunden ist [108]. Mit 3-dimensionalen (3D) Elektrodenarchitekturen kann ein Zellaufbau entwickelt werden, mit dem die Energie- und Leistungsdichte erhöht und kurze Transportwege für Lithium-Ionen bereitgestellt werden können [108]. Dazu kann eine komplexe makroskopische Elektrodenmatrix aufgebaut werden, wobei auf mikroskopischer Ebene die 1-dimensionale Diffusion nahezu erhalten bleibt [108]. Dreidimensionale Architekturen sind z.B. [108]: Ineinandergreifende zylindrische oder flächige Anoden und Kathoden, stabförmige, mit Elektrolyt beschichtete Anoden, die von einer Kathodenmatrix umgeben sind oder ein mit Elektrolyt beschichteter Kathodenschwamm. Eine 3D Feststoffzelle kann z.B. darüber realisiert werden, dass Einkerbungen mit hohem Aspektverhältnis in Silizium erzeugt und anschließend eine Siliziumanode, ein Feststoffelektrolyt und eine  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode abgeschieden werden [109]. Solche Mikrobatterien können auch mit einer Silizium-Solarzelle gekoppelt werden [110]. Neben der Erhöhung der volumetrischen Energiedichte ermöglichen 3D Zellen auch eine Vergrößerung der Aktivoberfläche [111]. Mit der Kombination aus Sol-Gel-Verfahren und Tauchbeschichtung kann bspw. ein 3D  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathodennetzwerk aufgebaut werden [85]. Möglich ist auch die Herstellung von 3D Netzwerken aus Kohlenstoffnanoröhrchen [112] oder der Aufbau 3-dimensionaler, netzartiger Strukturen für  $\text{SnO}_2$  als Anodenmaterial mit starker Volumenänderung [113] sowie nanostrukturierte Aluminiumstromsammler mit  $\text{TiO}_2$  als Kathode [114]. Verschiedene Konzepte für Mikrobatterien und 3D Elektroden können [115] und [116] entnommen werden.

## 3.5. Laserstrahlwechselwirkung mit Materie

Die Grundlagen zur Bearbeitung von Materialien mit Excimer-Laserstrahlung und Laserstrahlung mit Gauß'schem Intensitätsprofil werden dargelegt. Unterschieden werden die Laserstrahlverfahren hinsichtlich ihrer Wellenlänge, Pulsdauer und dem Intensitätsprofil. Beschrieben wird das Modell der Ein-Photonen-Absorption für Excimer-Laserstrahlung und das des thermischen Abtragens für die Materialbearbeitung mit fokussierter Gaußstrahlung.

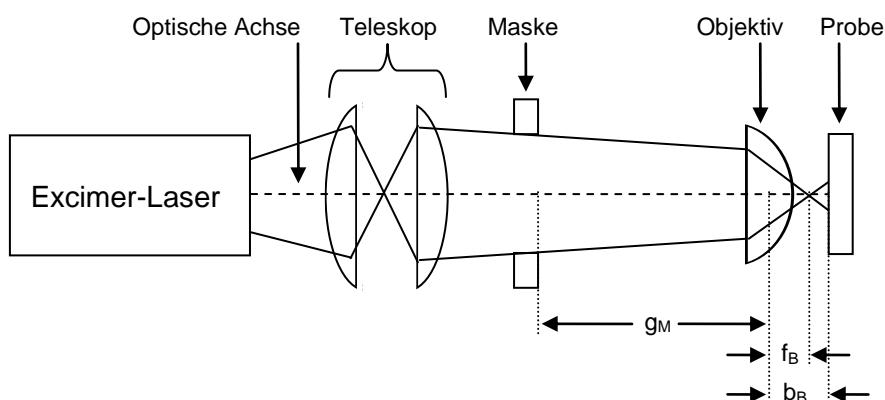
### 3.5.1. Theoretische Grundlagen

#### Abbildendes Verfahren mit Excimer-Laserstrahlung

Die optische Auflösung beim Strukturieren unter Verwendung abbildender Systeme ist begrenzt durch die Wellenlänge des Lichtes  $\lambda$  [nm] und die numerische Apertur NA der Optik, woraus sich die minimale Strukturabmessung  $\Delta x$  [nm] nach [117,118] zu

$$\Delta x = k_1 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (\text{Gleichung 3.30})$$

berechnet. Der Parameter  $k_1$  hängt von den Prozessbedingungen ab und kann typischerweise mit einem Wert von 0,5 angegeben werden [118]. Für  $NA = 0,105$  und  $\lambda = 248 \text{ nm}$  ergibt sich eine theoretische minimale Auflösung von  $\Delta x = 1,18 \mu\text{m}$  für die Bearbeitung von LMO-Dünnenschichtkathoden mit Excimer-Laserstrahlung und Chrom/Quarz-Maskentechnik. Zur Abbildung einer Maskenstruktur auf die Probenoberfläche mit einem Objektiv wird die Excimer-Laserstrahlung über ein Teleskop kollimiert und durch eine Maske geführt (Abbildung 3-18).



**Abbildung 3-18:** Schema der Maskenabbildung mit Excimer-Laserstrahlung nach [119].

Mit einem Objektiv kann dann die Maskengeometrie auf die Probenoberfläche abgebildet werden, wobei  $g_M$  der Abstand der Maske vor dem Objektiv,  $b_B$  die Bildweite und  $f_B$  die Brennweite des Objektivs ist (Abbildung 3-18). Diese sind über folgende Beziehung miteinander verknüpft [120]:

$$\frac{1}{f_B} = \frac{1}{g_M} + \frac{1}{b_B} \quad (\text{Gleichung 3.31})$$

### Modell der Ein-Photonen-Absorption

Bei der Materialbearbeitung mit gepulster UV-Laserstrahlung kann das Abtragsverhalten von bspw. Polymeren mit der Ein-Photonen-Absorption (Photonenenergie nahe an der Bandlückenenergie des Materials) beschrieben werden. Ist die bestrahlte Fläche groß gegenüber der Abtragstiefe pro Puls, dann kann ein 1-dimensionales Modell für die Beschreibung der Laserpulsausbreitung im Material herangezogen werden, woraus sich ein Ausdruck für die Abtragsrate  $R_{\text{Puls}}$  [ $\mu\text{m}/\text{Puls}$ ] für die Ein-Photonen-Absorption ableiten lässt [121]:

$$R_{\text{Puls}} = \frac{2}{\rho_0} (S_0 - S_{\text{th}}) + \frac{1}{\rho_0 \cdot \sigma_1} \ln \left( \frac{1 - e^{-2\sigma_1 S_0}}{1 - e^{-2\sigma_1 S_{\text{th}}}} \right), \quad (\text{Gleichung 3.32})$$

mit

$\rho_0$  [ $1/\text{cm}^3$ ]: Chromophorendichte

$S_0$  [ $1/\text{cm}^2$ ]: Gesamtfluenz des Laserpulses

$S_{\text{th}}$  [ $1/\text{cm}^2$ ]: Schwellfluenz

$\sigma_1$  [ $\text{cm}^2$ ]: Querschnittsfläche für die Ein-Photonen-Absorption

Der Ausdruck  $\alpha_{\text{eff}} = \rho_0 \cdot \sigma_1$  [ $1/\text{cm}$ ] bezeichnet den effektiven Absorptionskoeffizienten. Die Laserstrahlung wird in oberflächennahen Schichten absorbiert und zwar in einer Tiefe, die dem effektiven Absorptionskoeffizienten  $(\alpha_{\text{eff}})^{-1}$  (Eindringtiefe) entspricht. Dieser kann aus dem Zusammenhang zwischen der Abtragsrate  $R_{\text{Puls}}$  und der Energiedichte  $\varepsilon$  [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ] bzw. der Abtragsschwelle  $\varepsilon_{\text{th}}$  [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ] bestimmt werden, wobei  $R_{\text{Puls}}$  typischerweise für  $\varepsilon \leq 1 \text{ J}/\text{cm}^2$  logarithmisch mit  $\varepsilon$  steigt (Bereich 1):

$$R_{\text{Puls}} = \frac{1}{\alpha_{\text{eff}}} \ln \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\text{th}}} \right) \quad (\text{Gleichung 3.33})$$

Für Energiedichten zwischen  $1 \text{ J}/\text{cm}^2$  -  $2 \text{ J}/\text{cm}^2$  (Bereich 2) gilt:

$$R_{\text{Puls}} \propto \frac{1}{\alpha_{\text{eff}}} (\varepsilon - \varepsilon_0), \quad (\text{Gleichung 3.34})$$

wobei  $\varepsilon_0$  [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ] einer Energiedichte entspricht. Für  $\varepsilon >> 2 \text{ J}/\text{cm}^2$  (Bereich 3) steigt die Abtragsrate nicht weiter an, da der Laserstrahl durch verstärkte Plasmabildung abgeschirmt wird. Folglich ergeben sich drei Bereiche (1 - 3) einer Abtragskurve, wobei Theorie und Experiment bspw. für Polycarbonat unter Verwendung eines KrF Excimer-Lasers gut übereinstimmen (Abbildung 3-19).

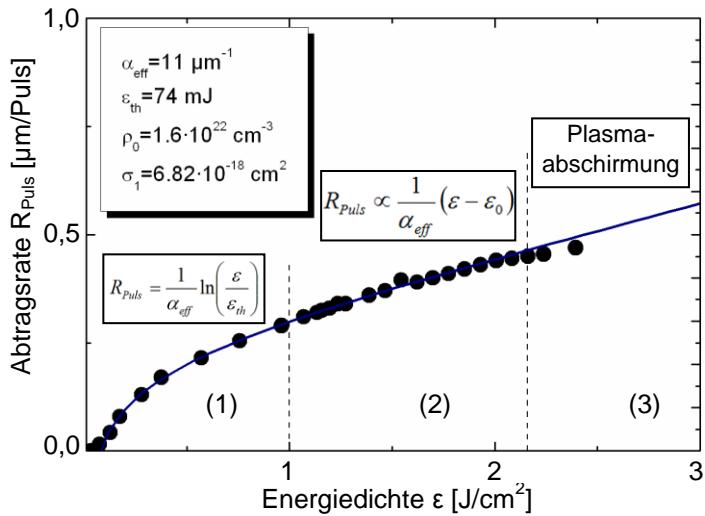


Abbildung 3-19: Abtragsrate  $R_{\text{Puls}}$  als Funktion der Energiedichte  $\varepsilon$  für Polycarbonat [122].

### Fokussieren mit Gauß-Strahlprofil

Die Mikromaterialbearbeitung mit Gauß'scher Laserstrahlung ist ein schreibendes Verfahren und die Strahlung kann beugungsbegrenzt fokussiert werden, wobei der Strahltailenradius  $w_0$  [ $\mu\text{m}$ ] mit der Wellenlänge  $\lambda$  [nm], der Brennweite  $f_B$  [mm] des Objektivs und dem Strahl durchmesser  $d_s$  [mm] vor dem Objektiv zu

$$w_0 \approx \frac{\lambda \cdot f_B}{d_s} \quad (\text{Gleichung 3.35})$$

berechnet werden kann [119]. Bei der linearen Absorption, z.B. durch freie Elektronen in Metallen oder Graphiten, kann die Intensitätsverteilung  $I_l(x)$  im Werkstück mit dem Lambert-Beerschen Gesetz beschrieben werden

$$I_l(x) = (1 - R_r) \cdot I_0 \cdot e^{-\alpha x}, \quad (\text{Gleichung 3.36})$$

wobei  $R_r$  [-] der Reflexionsgrad,  $I_0$  [ $\text{W}/\text{cm}^2$ ] die Schwellintensität,  $\alpha$  [ $1/\text{cm}$ ] der Absorptionskoeffizient und  $x$  [cm] die Ortskoordinate ist. Die Abtragstiefe  $h$  [ $\mu\text{m}$ ] in Abhängigkeit der Intensität berechnet sich über

$$h = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I_l}\right). \quad (\text{Gleichung 3.37})$$

Das Bearbeitungsergebnis hängt u.a. davon ab, wie viel Leistung  $P_a$  für den Prozess zur Verfügung steht. Ein Maß hierfür ist die Absorption  $A_a$  [-], die die eingekoppelte Leistung  $P$  [W] mit der absorbierten Leistung  $P_a$  [W] ins Verhältnis setzt. Die absorbierte Leistung berechnet sich durch Subtraktion der reflektierten  $P_r$  [W] und der transmittierten Leistung  $P_t$  [W] von der eingekoppelten Leistung  $P$  [W], wonach sich der Absorptionsgrad zu  $A_a = 1 - R_r - T_t$  ergibt.  $T_t$  bezeichnet die Transmission.

### Einfluss der Pulsdauer und Zwei-Temperatur-Modell

Die im Werkstoff eingebrachte Energie wirkt sich für verschiedene Pulsdauern unterschiedlich aus und es können vier Teilprozesse unterschieden werden [119]:

- Absorption der Energie durch freie Elektronen
- Thermalisierung der Elektronen zum Elektronensystem
- Wechselwirkung des Elektronensystems mit dem Phononensystem
- Thermalisierung des Phononensystems

Nimmt man an, dass die Thermalisierung des Elektronensystems sehr schnell ist und das Elektronen- sowie das Phononensystem durch charakteristische Temperaturen gekennzeichnet werden können, so kann der Energieeintrag in das Material mit dem 1-dimensionalen Zwei-Temperatur-Modell beschrieben werden [119,123-125]:

$$\begin{aligned} C_{\text{elek.}} \frac{dT_{\text{elek.}}}{dt} &= \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa_{\text{elek.}} \frac{\partial T_{\text{elek.}}}{\partial z} \right) + S_q - \mu_{\text{elek./phon.}} (T_{\text{elek.}} - T_{\text{phon.}}) \\ C_{\text{phon.}} \frac{dT_{\text{phon.}}}{dt} &= \mu_{\text{elek./phon.}} (T_{\text{elek.}} - T_{\text{phon.}}) \end{aligned} \quad (\text{Gleichung 3.38})$$

$C_{\text{elek.}}, C_{\text{phon.}}$  [ $\text{J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ ]: Wärmekapazität Elektronen- (elek.) und Phononensystem (phon.)

$\kappa_{\text{elek.}}$  [ $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ]: Wärmeleitfähigkeit des Elektronensystems

$S_q$  [ $\text{W}/\text{m}^3$ ]: Eingebrachte Energie oder Wärmequellterm

$\mu_{\text{elek./phon.}}$  [ $\text{W}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ ]: Elektron-Phonon-Kopplungskonstante

$T_{\text{elek.}}, T_{\text{phon.}}$  [ $\text{K}$ ]: Temperatur des Elektronen- (elek.) und Phononensystems (phon.)

$z$  [ $\text{m}$ ]: Richtung senkrecht zur Materialoberfläche

Ist die Pulsdauer  $\tau$  [ $\text{s}$ ] größer als die Thermalisierung des Phononensystems, dann laufen die ersten drei Prozesse gleichzeitig ab und die Temperaturen des Elektronen- sowie des Phononensystems gleichen sich an, weshalb sich Gleichung 3.38 wie folgt vereinfacht [126]:

$$C_{\text{phon.}} \frac{dT}{dt} = \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + I_0 \cdot (1 - R) \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha z} \quad (\text{Gleichung 3.39})$$

$z$  [ $\text{m}$ ]: Richtung senkrecht zur Materialoberfläche

$k$  [ $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ]: Wärmeleitfähigkeit des Materials

Die Probenoberfläche wird für Nanosekundenpulse erst bis auf die Schmelz- und dann bis auf die Verdampfungstemperatur erhitzt [126] und die Wärmeeindringtiefe  $\delta$  [ $\text{m}$ ] kann wie folgt berechnet werden [125]:

$$\delta = \sqrt{\frac{4 \cdot k \cdot \tau}{C_p \cdot \rho}}, \quad (\text{Gleichung 3.40})$$

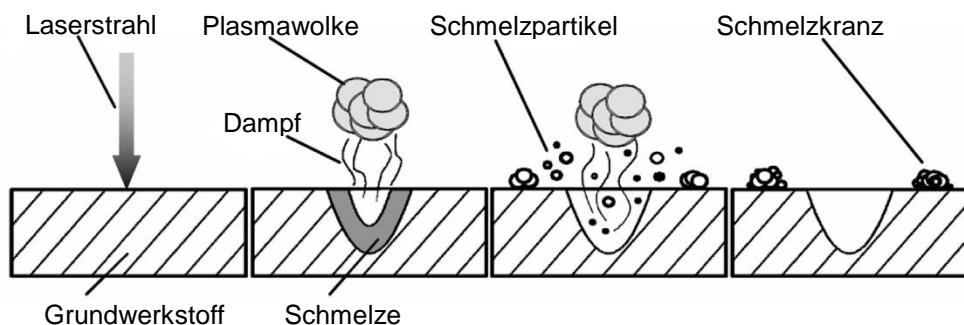
wobei  $k$  [ $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ] die Wärmeleitfähigkeit,  $\tau$  [ $\text{s}$ ] die Pulsdauer,  $C_p$  [ $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ] die spezifische Wärmekapazität und  $\rho$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] die Dichte des Materials bezeichnet.

### Wärmeleitung und Materialabtrag bei der Bearbeitung mit Laserstrahlung

Bei der Lasermaterialbearbeitung muss die Wärmeleitung berücksichtigt werden, da die Absorption der Energie meist nicht homogen ist, wodurch Temperaturgradienten und Wärmeleitung im Werkstück auftreten. Die Wärmeleitung kann dabei über Gitterschwingungen (Phonenen) oder freie Elektronen erfolgen, wobei in Nichtleitern nur Phononenwärmeleitung auftritt. Tritt zudem noch Schmelzphase auf, dann findet auch Wärmeleitung durch Konvektion statt. Bei der Lasermaterialbearbeitung kann das Material soweit erhitzt werden, dass es schmilzt, wodurch eine Schmelzbadströmung entsteht. Des Weiteren kann beim Laserabtragen neben Schmelzbildung auch Verdampfung einsetzen.

Wird zudem eine kritische Intensität überschritten, dann sinkt die Reflexion und die Energieeinkopplung steigt, was auf die Bildung eines Plasmas nahe der Materialoberfläche zurückzuführen ist. Das Materialdampfplasma bewirkt außerdem einen Druck auf die gebildete Schmelze, wodurch diese bspw. an den Abtragsrand ausgetrieben werden kann [119].

Der Abtragsprozess ist in Abbildung 3-20 schematisch dargestellt. Der fokussierte Laserstrahl wird im Grundwerkstoff absorbiert und heizt dieses auf. Ist die Strahlintensität hoch genug, dann geht das Grundmaterial direkt vom festen in den gasförmigen Zustand über. Das Material wird dabei über den Gasdruck des sublimierten Materials aus der Bearbeitungszone entfernt. Im Falle geringerer Strahlintensitäten entstehen Schmelzrückstände am Strukturrand. Für geringe Pulsdauern kann die Schmelzbildung weitgehend unterdrückt werden, weshalb ps- und fs-Laserstrahlquellen zunehmend an Bedeutung gewinnen [127].



**Abbildung 3-20:** Prinzip und Prozesse beim Laserstrahlsublimationsabtragen [127].

Chang und Warner [128] konnten z.B. zeigen, dass bei der Kurzpulsbearbeitung ( $\tau = 40 \text{ ns}$ ) von Aluminium und Stahl Dampfdrücke von mehreren tausend Atmosphären auftreten können, wobei die Temperatur auf bis zu  $T = 10000 \text{ K}$  ansteigen kann. Die Autoren konnten für diese Materialien Temperaturen von bis zu  $T = 9400 \text{ K}$  abschätzen.

Infolge der Dampfausbreitung entstehen Schockwellen mit Expansionsgeschwindigkeiten von mehreren Kilometern pro Sekunde, weshalb Rückstoßkräfte mit Drücken in der Größenordnung mehrerer Kilobar erreicht werden können, die die Schmelze an den Strukturrand austreiben. Der Materialdampf kühlst infolge starker Expansion ab und Teilchen können auf der Materialoberfläche rekondensieren [129].

### 3.5.2. Strukturierung von Dünnschichten

Die Laserstrukturierung von Dünnschichten findet Anwendung in der Photovoltaikindustrie oder in der Herstellung organischer LEDs (*Light-Emitting Diode*). Die Strukturierung wird

auch für die Kantenisolierung kristalliner Siliziumsolarzellen auf Graphitsubstrat eingesetzt, wobei im Vergleich zum Plasmaätzen höhere Ableitwiderstände erzielt werden können [130]. Xiao et al. [131] haben das Inkubationsverhalten von Indiumzinnoxid-(ITO-)Schichten mit ps-Laserstrahlung untersucht.

Zur Bestimmung von Parametern für Oberflächenschädigung kann der Abtragsdurchmesser bspw. in Abhängigkeit der Pulsenegie aufgetragen werden [131,132]:

$$D_N^2 = 2 \cdot w_0^2 \cdot \ln \left[ \frac{E_{\text{Puls}}}{E_{\text{th}}(N)} \right] \quad (\text{Gleichung 3.41})$$

mit

$D_N$  [ $\mu\text{m}$ ]: Abtragsdurchmesser

$w_0$  [ $\mu\text{m}$ ]: Strahlradius in der Fokusebene

$E_{\text{Puls}}$  [ $\mu\text{J}$ ]: Pulsenegie

$E_{\text{th}}(N)$  [ $\mu\text{J}$ ]: Schwellenpulsenegie bei N Pulsen

Durch Extrapolation kann die Schwellenenergiedichte  $F_{\text{th}}$  [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ] berechnet werden [131]:

$$F_{\text{th}} = \frac{2 \cdot E_{\text{th}}}{\pi \cdot w_0^2} \quad (\text{Gleichung 3.42})$$

Es wurde festgestellt, dass die Schädigungsschwelle für Einzelpulse für dünnere Schichten ansteigt, was gegensätzlich zum Verhalten bei Metallen ist. Für den Abtrag mit mehreren Pulsen hingegen konnte ein Inkubationseffekt festgestellt werden.

Heise et al. [133] konnten dünne Molybdänschichten für CIS-(Copper, Indium, Sulfur-)Solarzellen auf Glassubstrat mit ps-Laserstrahlung mit Energiedichten bearbeiten, die geringer waren als die Energiedichten, die generell zum Aufheizen, Schmelzen und Verdampfen des Films benötigt werden. Es konnten Abtragsprofile erzeugt werden, deren Ränder frei von thermischer Beeinflussung waren. Die Laserstrukturierung und das Laserabtragen für die Weiterentwicklung effizienter Bauteile und Solarzellen für die Photovoltaikindustrie wurden zudem in den vergangenen Jahren intensiv untersucht, wobei ps- und ns-Laserstrahlquellen zum Einsatz kamen, meist mit dem Ziel der Erhöhung der photoelektrischen Effizienz und der Verringerung von Produktionskosten durch schnelle, präzise und flexible Laserprozesse sowie für eine gute Kantenqualität mit thermisch geringfügig beeinflussten Randzonen [134-139].

Eine Materialstrukturierung kann auch mit Excimer-Laserstrahlung erfolgen. Dabei werden nach Rumsby et al. [140] zwei Mechanismen unterschieden und zwar der Dünnschicht- und der Dickschichtabtrag, wie im Folgenden beschrieben. Beim Abtragen dicker Polymer- oder Metallschichten wird mit jedem Laserpuls ein Teil der Schicht entfernt, weshalb mehrere Pulse notwendig sind, um die Schicht bis auf das Substrat abzutragen. Mit kurzen Pulsdauern und hohen Absorptionskoeffizienten wird das an die bestrahlte Fläche angrenzende Material nicht beschädigt, so dass Strukturen mit hoher Auflösung möglich sind. Die Abtragsrate hängt dabei von der Wellenlänge der Laserstrahlung und vom optischen Absorptionskoeffizienten des Materials ab. Für den qualitativ hochwertigen Abtrag von bspw. Metallschichten mit 2  $\mu\text{m}$  Dicke werden Energiedichten von 2  $\text{J}/\text{cm}^2$  - 3  $\text{J}/\text{cm}^2$  benötigt. Für den

Abtrag von transparenten und leitfähigen Oxiden wie z.B. ITO oder Zinndioxid ( $\text{SnO}_2$ ) auf Glassubstrat werden ebenfalls mehrere Pulse bei einer Energiedichte von ca.  $1 \text{ J/cm}^2$  benötigt. Metallschichten mit einer Dicke von < 100 nm können hingegen mit einem einzelnen Puls entfernt werden.

Generell gilt: Je dünner die Schicht, desto geringer ist die Schwellenenergiedichte, bei der ein Abtrag erfolgt. So werden für eine 100 nm dicke Al-Schicht auf Polymersubstrat Energiedichten von bis zu  $1 \text{ J/cm}^2$  benötigt, für eine 10 nm dicke NiCr-Schicht auf Glas jedoch nur  $50 \text{ mJ/cm}^2$ . Die Bearbeitungsqualität hängt beim Einzelpulsabtrag entscheidend von der Qualität der abgeschiedenen Schicht ab, wobei gilt, dass die Abtragsqualität für feinere Kornstrukturen steigt. Metallschichten können auch in geschmolzener Form entfernt werden. Untersuchungen von Pfleging et al. [141] zur UV-Strukturierung von verschiedenen Multilagenschichten für Hochfrequenzanwendungen und Schichten für Solarzellen mit Schichtdicken im Bereich von 100 nm bis 2  $\mu\text{m}$  haben auch gezeigt, dass die Qualität des Abtragsprozesses entscheidend vom Material, der Schichtdicke, der Energiedichte der Laserstrahlung sowie der Pulsanzahl abhängt.

In den letzten Jahren hat die Entwicklung hochleistungsfähiger Materialien für Lithium-Ionen-Zellen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Ketterer et al. [142] sowie Kohler et al. [143-145] konnten bspw. Excimer-Laserstrahlung für die Strukturierung von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtkathoden mit Schichtdicken von ca. 3  $\mu\text{m}$  einsetzen und zeigen, dass die mit dem Elektrolyt in Kontakt stehende Aktivoberfläche vergrößert werden kann. Grund hierfür sind die sich während des Laserabtragsprozesses bildenden konischen Oberflächenstrukturen, die eine Stabilisierung der Lade- und Entladecharakteristik der Zelle bewirken.

Pfleging et al. [146] konnten durch Lasermodifizierung von amorphen Kohlenstoffdünnschichten unterhalb bzw. nahe der Abtragsschwelle die chemischen Eigenschaften an der Oberfläche und die Oberflächentopographie ändern. Dadurch entstehen funktionalisierte Oberflächen, die entsprechend ihren Anwendungen in biologischen oder tribologischen Systemen mit hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften versehen werden können, um die Benetzungseigenschaften zu ändern. Für die Mikro- und Nanostrukturierung von ITO-, Ag- oder Metalldünnschichten werden zunehmend auch fs-Laserstrahlquellen eingesetzt, vor allem um Strukturdimensionen auf nm-Skala zu erreichen [147-149], ebenso wie für die Bearbeitung von ITO-Dünnschichten für OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*) [150]. Nach Ihlemann [151] eignet sich auch Strahlung im tiefen UV-Bereich (193 nm, 248 nm) zur Submikrometerstrukturierung von dünnen oxidischen Filmen, z.B. unter Verwendung von diffraktiven Phasenelementen und Schwarzschildobjektiven.

#### 3.5.3. Strukturierung von Kompositmaterialien

Die Strukturierung von Kompositmaterialien ist komplex, da die Laserstrahlung mit mehreren Komponenten wechselwirkt, die wiederum verschiedene thermophysikalische Eigenschaften aufweisen. Außerdem kann die Bearbeitungsqualität aufgrund von wiederabgelagertem Material, speziell bei pulverförmigen Materialien, herabgesetzt werden. Es werden hohe Laserleistungen benötigt, um z.B. keramische Materialien zu bearbeiten. Slocombe et al. [152] haben zur Reduzierung wiederabgelagerten Materials und der Laserprozessleistung sowie zur Verbesserung der Oberflächenqualität Stahlpulver mit einem Polymer vermischt

und zu blockförmigen Proben verpresst. Dabei konnten sie zeigen, dass über den Einsatz von sphärischen Pulverpartikeln die Bearbeitungsqualität gesteigert werden kann, während für Proben mit unregelmäßigen Partikeln die Bildung von Schmelze an den Strukturrändern auftrat. Die Polymermatrix verdampft bei geringeren Temperaturen und fördert somit den Materialabtrag [152].

Der Laserabtrag von Hochtemperaturmaterialien kann demnach in Kompositform (Pulver vermischt mit Polymer) realisiert werden, wobei der Abtragsmechanismus folgendermaßen beschrieben werden kann [153]: Die Energie der Laserstrahlung wird über Absorption auf das Pulvermaterial übertragen und über Wärmeleitung auf die Polymermatrix. Diese heizt sich auf und verdampft, wobei bspw. Metallpartikel ausgeworfen werden. Zurück bleibt ein Abtragskrater. Slocombe et al. [154] konnten auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Polymer-Komposite mit Diodenlaserstrahlung bearbeiten. Für ein besseres Verständnis des Abtragsprozesses von keramischen Kompositen haben Oliveira et al. [155] das bei Wechselwirkung von KrF Laserstrahlung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC Targets entstehende Plasma mit zeitaufgelöster optischer Emissionspektroskopie untersucht und diese Daten mit der Änderung der Oberflächentopographie korreliert. Dabei gingen sie für größere Pulsanzahlen von einem bevorzugten Abtrag von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus, wobei die Oberfläche für geringe Pulsanzahlen mit TiC angereichert war. Dies konnten sie mit der Ausbildung kugel- oder kegelförmiger Strukturen in Verbindung bringen. Young et al. [156] haben den gepulsten Laserabtrag (*Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation Direct-Write, MAPLE-DW*) von hochviskosen Kompositsschichten mit einem Hochgeschwindigkeitsmikroskop beobachtet. Der Abtrag begann dabei erst nach Ende der Pulsdauer ( $t > 200$  ns) und dauerte bis 1  $\mu\text{s}$  nach der Bestrahlung an. Der sich ausbreitende Materialdampf wies dabei eine Geschwindigkeit von  $\approx 0,2$  km/s auf.

#### 3.5.4. Lasertemperung dünner Schichten

Das Temperiern dünner Schichten kann mit Halogenlampen (*Rapid Thermal Annealing, RTA*) oder dem Lasertemperiern (*Laser-annealing*) erfolgen. Beide Verfahren zeichnen sich gegenüber der konventionellen Ofentemperung durch schnelle Aufheiz- und Abkühlraten sowie durch kurze Prozesszeiten aus. Das RTA-Verfahren wurde von Okubo et al. [157] angewendet, um in Kombination mit der Sol-Gel-Methode nanokristallines  $\text{LiCoO}_2$  zu erhalten. Park et al. [158] setzten das RTA-Verfahren für die Kristallisation von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnenschichten ein, um die Nachteile der konventionellen Ofentemperung wie Erweichung, Oxidation und Zwischendiffusion in den Schichten zu vermeiden. Wu et al. [57] haben in ihren Arbeiten zudem das RTA- und das konventionelle Temperiern von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnenschichten verglichen. In beiden Fällen konnte sie Schichten ohne Rissbildung und mit guten elektrochemischen Eigenschaften herstellen. RTA-Schichten wiesen eine erhöhte Entladekapazität auf, wobei konventionell getemperte Schichten einen höheren Diffusionskoeffizienten ergaben. Das RTA-Verfahren wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen zur Kristallisation von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnenschichten angewendet, meist mit dem Ziel reduzierter Prozesszeiten, der Verminderung von Reaktionen und Reaktionszeiten zwischen Schicht und Substrat, zur Realisierung einer einfachen Prozessführung und zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften [66,69,159-161]. Der Aufbau einer RTA-Anlage zur Temperung von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  wurde in [65] beschrieben.

Das Lasertempern findet Anwendung in der Herstellung von Materialien für piezoelektrische, mikroelektromechanische Systeme. Bharadwaja et al. [162] setzten hierfür KrF-Excimer-Laserstrahlung ein und verwendeten eine Substratvorheizung zur Filmkristallisation. Chang et al. [163] verwendeten XeCl-Excimer-Laserstrahlung sowie andere Wärmebehandlungsmethoden für Studien zum Erholungseffekt von Dünnschichttransistoren (*Thin-Film Transistor, TFT*). Weiterhin ist bekannt, dass TFTs mit XeCl-Excimer-Laserstrahlung und Pulslängen von 30 ns getempert werden können, wie dies von Kohno et al. [164] demonstriert wurde. Brotherton et al. [165] setzten hierfür KrF-Excimer-Laserstrahlung mit Pulsdauern von 20 ns ein.

Der Einsatz von Lasertemperverfahren zur Kristallisation von Batteriedünnsschichten wurde von Kohler et al. [143,144] demonstriert. Dabei wird ein Hochleistungsdiodenlaser eingesetzt und die Temperaturkontrolle erfolgt *on-line* und mit schneller Regelzeit. Die Vorteile dieser Methode sind eine einfache Prozessführung und Prozesszeiten im Sekundenbereich bis hin zu wenigen Minuten. Dies ermöglicht bspw. die Einstellung der Hochtemperaturphase HT-LiCoO<sub>2</sub>, wobei der Kristallinitätsgrad, die Textur und die Korngröße variiert werden können. Gekoppelt mit einem Laserstrukturierungsverfahren können hierarchische Strukturen auf Mikrometer- (konische Oberflächenstrukturen) und Submikrometerskala (Kornstrukturen im Nanometerbereich) eingestellt werden, woraus erhöhte Entladekapazitäten der Kathodenschichten im Vergleich zu unstrukturiertem Material bei einer 1 C Entladerate resultieren.

## **3.6. Elektrolytbenetzung und Kapillarität in Batteriematerialien**

### **3.6.1. Oberflächenenergie**

Die Oberflächenenergie und die Oberflächenspannung sind über den Kontaktwinkel verknüpft [166]. Nach Young [167] ist der Kontaktwinkel einer Flüssigkeit definiert als das mechanische Gleichgewicht eines Flüssigkeitstropfens, der auf einer ebenen Festkörperoberfläche an der Dreiphasengrenze (Festkörper/Gas/Flüssigkeit) verbleibt. Die Beziehung zwischen Oberflächenenergien und Oberflächenspannungen lautet [166]:

$$\sigma_l \cdot \cos\theta_K = \sigma_s - \sigma_{sl}, \quad (\text{Gleichung 3.43})$$

mit

$\sigma_l$  [N/m]: Oberflächenspannung der Flüssigkeit

$\theta_K$  [ $^\circ$ ]: Kontaktwinkel

$\sigma_s$  [N/m]: Oberflächenenergie des Festkörpers

$\sigma_{sl}$  [N/m]: Grenzflächenspannung zwischen Festkörper/Flüssigkeit

Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ist definiert über die reversible Arbeit, die unter isothermen und isobaren Bedingungen benötigt wird, um die Grenzfläche um 1 m<sup>2</sup> zu vergrößern. Die Oberflächenspannung eines Festkörpers beschreibt hingegen die zwischenmolekularen Kräfte an der Oberfläche. Für H<sub>2</sub>O-Kontaktwinkel  $\theta_K < 90^\circ$  liegt hydrophiles Verhalten vor, für  $\theta_K > 90^\circ$  hydrophobes Verhalten. Für den Grenzfall  $\theta_K \approx 0^\circ$  liegt eine

vollständige Benetzung vor, für  $\theta_K \approx 180^\circ$  erfolgt keine Benetzung. Die Bestimmung des Kontaktwinkels erfolgt meist über optische Methoden. Unterschieden wird dabei zwischen dem statischen und dem dynamischen Kontaktwinkel. Bei der Bestimmung des statischen Kontaktwinkels ist ein liegender Tropfen (*sessile drop*) mit definiertem Volumen Voraussetzung, wobei angenommen wird, dass sich das Tropfenvolumen während der Messung nicht verändert. Bei der dynamischen Methode hingegen kann die Be- sowie die Entnetzung dargestellt werden und das Tropfenvolumen ist nicht zeitabhängig. Außerdem können mit der Hysterese [166] (Vorrück- und Rückzugswinkel) Aussagen über die Rauigkeit der Festkörperoberfläche getroffen werden. Bei der Kontaktwinkelmessung werden die reale Tropfenkontur und die Basislinie (flüssig/fest) eines Pixelbildes mit dem Grauskalensystem ermittelt. Die reale Tropfenkontur wird mit einem mathematischen Modell (Tangenten-, Kreissegment-, Ellipsen- und Laplace-Young-Verfahren) angepasst. Die Oberflächenenergie des Festkörpers kann jedoch nicht direkt bestimmt werden. Daher werden Kontaktwinkelmessungen mit mindestens zwei verschiedenen Medien bekannter Oberflächenenergie sowie bekannter polarer und dispersiver Anteile durchgeführt. Häufig angewendet wird dabei das Verfahren nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) [168-170], basierend auf dem Ansatz von Fowkes [171].

#### **3.6.2. Benetzung von porösen Materialien für Lithium-Ionen-Zellen**

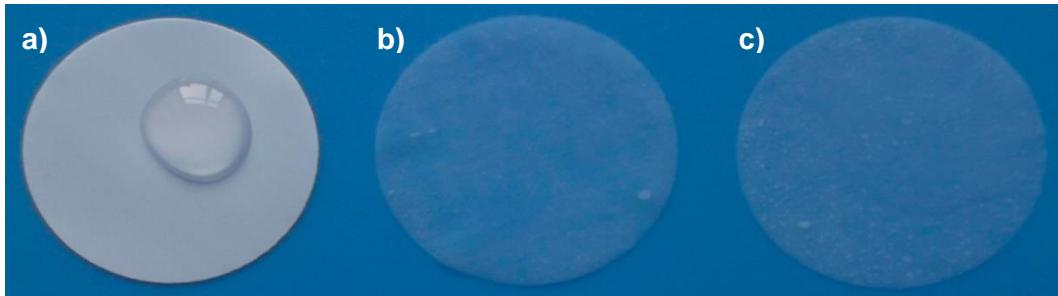
Die Benetzung poröser Elektrodenmaterialien und Separatoren mit Flüssigelektrolyt stellt einen entscheidenden Prozessschritt bei der Herstellung von Lithium-Ionen-Zellen dar. Da der viskose Elektrolyt in die  $\mu\text{-}$  und  $\text{nm}$ -Porenstrukturen der Elektroden und der Separatoren eindringen muss, wird die assemblede Zelle meist für mehrere Stunden oder sogar Tage warmausgelagert (z.B.  $\approx 40^\circ\text{C}$ ), bevor die Formation gestartet wird. Dies ist notwendig, da die Kapazität der Zelle durch das Maß der Benetzung der Elektrode mit Elektrolyt begrenzt wird [172]. Bei der Entwicklung neuer und zyklenbeständiger Batterien wird zudem viel Aufwand betrieben, um die Benetzbarkeit des Separators zu verbessern, da der hydrophobe Charakter und die geringe Porosität vieler Polyolefinseparatoren Grund für eine unzureichende Benetzung sind [173].

Zhang et al. [174] haben bspw. einen (Komposit-)Faservliesseparator entwickelt, der eine gute Benetzbarkeit mit Elektrolyt aufweist und zudem auch thermisch stabil ist. Die Faservliesseparatoren haben den Elektrolyten bereits nach fünf Sekunden vollständig aufgesogen, was für den konventionellen PP-Separator nicht der Fall war (Abbildung 3-21).

Zudem ergaben sich für die modifizierten Separatoren geringere Kontaktwinkel, was ebenfalls auf verbesserte Benetzungseigenschaften hindeutet. Zhou et al. [175] konnten zeigen, dass neue Elektrolyte mit einem hohen Fluorgehalt die Oberflächenspannung des Elektrolyten herabsetzen können, was in einer verbesserten Benetzung einer PP/PE/PP-Membran (Celgard 2325) resultierte. Die coulometrische Effizienz der Zellen konnte infolge elektrochemischer Zyklisierung bei  $60^\circ\text{C}$  deutlich verbessert werden.

Jeong et al. [173] entwickelten einen mit  $\text{SiO}_2/\text{PVDF-HFP}$ -beschichteten Faservlieskomposit-separator, der im Vergleich zu einem PE-Separator eine deutlich verbesserte Benetzung mit EC/DEC 1:1, 1M  $\text{LiPF}_6$  aufwies. Die Autoren erwähnten außerdem, dass eine schnelle und

gleichmäßige Benetzung für große Batterien für Hybrid- oder Elektroautos notwendig ist. Die Herausforderung liegt dabei in der gleichmäßigen Benetzung großer Separatorenflächen. Ähnliches Verhalten einer verbesserten Benetzung von modifizierten PET-Faservliesen wurde von Lee et al. [176] berichtet. Jung et al. [177] wiesen ebenso darauf hin, dass der Einsatz von Polymerseparatoren für großformatige Zellen aufgrund des hydrophoben Charakters und der geringen Oberflächenenergie Probleme bei der Zellbefüllung verursacht, vor allem dann, wenn die Elektrolyttransportwege durch die Porenstrukturen aufgrund großer Zellformate länger werden.



**Abbildung 3-21:** Photographische Aufnahmen der Elektrolyttropfenverteilung auf verschiedenen Separatoren. (a) konventioneller PP-Separator, (b) Zellulosefaservlies und (c) Zellulose/PVDF-HFP-Kompositfaservlies [174].

Wang et al. [178] konnten bspw. die Leistungsfähigkeit von Lithium-Luft-Batterien steigern, indem sie einen modifizierten Separator einsetzen sowie dem Elektrolyten 1,2-Dimethoxyethan (DME) für eine bessere Benetzung beimischten. Des Weiteren haben Kim et al. [179] einen porösen Multilagengelfilm für die LG 383562 Li-Ion Polymerbatterie (LG Chemical Ltd.) entwickelt, der eine gute Elektrolytbenetzung aufweist und für die Assemblierung gestapelter Zellen verwendet wird.

### 3.6.3. Kapillare Strukturen

Kapillare Strukturen sind in Elektroden- und Separatorenmaterialien vorhanden und für eine homogene Elektrolytbenetzung notwendig. Wu et al. [180] haben die Benetzung poröser Elektroden für Lithium-Ionen-Zellen bewertet und berichtet, dass sich bisher nur wenige Studien mit der Auswirkung der Elektrodenporosität oder der Partikelgröße auf die Benetzung befasst haben. Die Flüssigkeitsbewegung in einer Kapillare kann mit Hilfe der Washburn-Gleichung beschrieben werden [181,182]:

$$\frac{dh_F}{dt_F} = \frac{r^2}{8\mu h_F} \left( \frac{2\sigma_l \cos\theta_K}{r} - \Delta\rho gh_F \right), \quad (\text{Gleichung 3.44})$$

mit

- |  |                                     |
|--|-------------------------------------|
| $h_F$ [m]:                               | Flüssigkeitssteighöhe               |
| $t_F$ [s]:                               | Steigzeit                           |
| $r$ [m]:                                 | Radius der Kapillare                |
| $\mu$ [(N·s)/m <sup>2</sup> = kg/(m·s)]: | Dynamische Viskosität               |
| $\sigma_l$ [N/m]:                        | Oberflächenspannung der Flüssigkeit |

$\theta_K [^\circ]$ :	Kontaktwinkel
$\Delta\rho [\text{kg}/\text{m}^3]$ :	Dichteunterschied zwischen Flüssig- und Gasphase
$g [\text{m}/\text{s}^2]$ :	Erdbeschleunigung

Nach Lundblad und Bergman [182] kann Gleichung 3.44 mit einem effektiven Radius  $r_{\text{eff}}$  sowie unter Annahme kleiner h- und r-Werte wie folgt vereinfacht werden:

$$\frac{dh_F}{dt_F} = \frac{r_{\text{eff}} \sigma_l \cos\theta_K}{4\mu h_F} \quad (\text{Gleichung 3.45})$$

Durch Integration sowie mit der Annahme, dass  $h_F = 0$  wenn  $t_F = 0$  ergibt sich

$$h_F = \sqrt{\frac{r_{\text{eff}} \sigma_l \cos\theta_K}{2\mu} \cdot t_F}, \quad (\text{Gleichung 3.46})$$

wobei die Steighöhe proportional zur Wurzel der Steigzeit ist. Fisher und Lark [183] haben die Washburn-Gleichung getestet und festgestellt, dass sie für Kapillarradien von 3  $\mu\text{m}$  - 400  $\mu\text{m}$  geeignet ist. Abweichungen zwischen experimentell ermittelten Steighöhen mikrostrukturierter Elektroden und den Berechnungen können folgende Gründe haben:

- Der Querschnitt der Kapillare ist nicht ideal kreisförmig
- Die Kapillare ist zur Elektrodenoberfläche hin offen
- Die Kapillarseitenwände sind porös
- Das Lösemittelgemisch verdampft während des Füllvorgangs
- Der Elektrolyt entmischt sich während des Füllvorgangs

Vorobyev und Guo [184] konnten die Benetzung von Titanschichten über die Einbringung von Kanalstrukturen mit fs-Laserstrahlung verbessern, wobei die Kanaltiefe 40  $\mu\text{m}$  betrug. Eine Angabe über die Schichtdicke wurde nicht erkannt. Zudem wurde dieses Verfahren für Anwendungen für Mikrofluidik-, optisch fluidische und Lab-on-Chip-Bauteile, für Mikroreaktoren, chemische und biologische Sensoren, für die Biomedizin und Wärmeübertragungsbauteile, vorgeschlagen.

Die Strukturierung oder Profilierung von Elektrodenmaterialien und Separatoren wird in der Literatur aus verschiedenen Gründen vorgeschlagen und im Folgenden zusammengefasst: Hayashida und Yajima [185] schlugen profilierte Kathoden vor, die 1 - 10 Kanäle pro mm aufweisen (Kanalquerschnittsfläche 1 % - 20 % der Kathodenquerschnittsfläche), wobei diese auch in einem Winkel angeordnet werden können. Die Strukturierung kann über Prägewalzen erfolgen. Rieck und Theuerkauf [186] schlugen modifizierte Elektroden vor, die eine strukturierte Oberfläche aufweisen. Die Strukturierung erfolgt dabei zeitgleich bei der Herstellung in einem Laminator. Die Kapillaren können den Elektrolyten beim Befüllen von Wickelzellen in die Mitte der aufgewickelten Kathode und somit in die Mitte der Zelle transportieren. Die Befüllung wird somit in einem Schritt möglich. Die Profiltiefen betragen dabei nur 1  $\mu\text{m}$  - 2  $\mu\text{m}$  und die Strukturierung erfolgt bei 70 °C - 75 °C. Gampe et al. [187] beanspruchten in ihrer Patentanmeldung einen Separator mit profiliert Oberfläche. Die Dicke des Separators kann im Bereich von 10  $\mu\text{m}$  - 40  $\mu\text{m}$  und die Profiltiefe von 3  $\mu\text{m}$  - 5  $\mu\text{m}$  variieren. Die Profileindrücke können einen Durchmesser an der Separatoroberfläche von

100 µm - 3000 µm aufweisen und die Anzahl der Eindrücke muss 9/cm<sup>2</sup> - 100/cm<sup>2</sup> betragen. Arima et al. [188] zeigten Möglichkeiten zur Profilierung von Elektroden auf mit dem Ziel, die Produktivität von Zellen zu erhöhen, indem eingebrachte Kanalstrukturen die Trocknung der Elektrode beschleunigen. Kumakiri und Katou [189] schlugen eine Elektrodenstrukturierung mit Walzen vor, um Wickelzellen einfacher befüllen zu können und um die mechanischen Spannungen, die beim Wickeln der Komponenten auf die inneren Bereiche einer Elektrode wirken, zu vermindern. Miyahisa et al. [190] gaben die Kanaltiefe mit 4 µm - 20 µm an und die Strukturen sollten in einem Abstand von 100 µm - 200 µm angeordnet werden. Erfindungen von Yukihiro [191] und Hironori [192] schlugen die Einbringung von Strukturen in die Elektroden vor mit dem Ziel, Wickelzellen herzustellen oder die Elektroden biegsamer und weniger bruchanfällig zu gestalten. Hinweise darauf, dass die Strukturierung oder Profilierung von Elektroden bis auf den Stromsammel erfolgen sollte, wurde anhand der vorliegenden Literatur nicht erkannt.

## 4. Versuchsmaterial und experimentelle Methoden

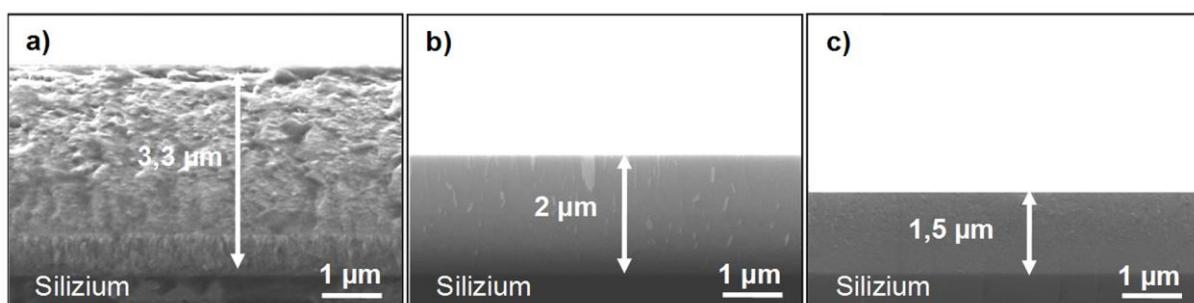
In diesem Kapitel werden die Versuchsmaterialien, Methoden zur Materialbearbeitung und Modifizierung sowie die Methoden zur Materialanalyse vorgestellt. Die Versuchsmaterialien werden unterschieden in Dünnschichten, Pulvermaterialien und Dickschichten. Dünnschichten bezeichnen hierbei kompakte Lithiummanganoxidfilme mit Schichtdicken im Bereich von 1,5 µm - 3,3 µm. Dickschichten repräsentieren poröse Compositelektroden mit Schichtdicken im Bereich von 50 µm - 100 µm. Pulverproben werden sowohl als Referenzmaterial als auch für Phasenanalysen eingesetzt. Es werden Methoden zur Laserstrahlmodifizierung von Kathodenmaterialien und Analysetechniken zur Detektion der Topographie, Chemie, Phase und Struktur der Materialien vorgestellt.

### 4.1. Versuchsmaterial und Methoden zur Modifizierung

#### 4.1.1. Lithiummanganoxid- und Indiumzinnoxid-Dünnschichtsynthesierung

##### Lithiummanganoxid-(LMO-)Dünnschichtkathoden

Die dünnen LMO-Schichten wurden mit der physikalischen Gasphasenabscheidung (*Physical Vapor Deposition*, PVD) hergestellt. Für die Magnetron-Kathodenzerstäubung im Hochfrequenz-Modus wurde eine Laborbeschichtungsanlage vom Typ Leybold Z550 eingesetzt. Die LMO-Schichten wurden auf Edelstahl- (X5CrNi18-10, Durchmesser 12 mm, Dicke 0,5 mm) oder (100)-orientierten Siliziumsubstraten (Fläche 10 mm · 10 mm, Dicke 0,375 mm oder 0,5 mm) unter Argonatmosphäre (0,25 Pa, 10 Pa oder 16 Pa Arbeitsgasdruck) aufgedampft (Abbildung 4-1, a-c).



**Abbildung 4-1:** REM-Aufnahmen von Bruchflächen der LMO-Dünnschichtkathoden.

- a) 10 Pa Ar und 200 W (LMO1),
- b) 0,25 Pa Ar und 200 W (LMO3),
- c) 16 Pa Ar und 100 W (LMO2).

Das LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Target (MaTeck GmbH) wies einen Durchmesser von 7,6 cm, eine Dicke von 6 mm und eine Reinheit von 99,9 % auf und wurde mit einem Zweikomponenten-Epoxidharzkleber auf den Targethalter aufgeklebt. Der Abstand zwischen Target und Substrateller

betrug 6 cm. Der Abscheidprozess wurde mit Targetleistungen von 200 W (0,25 Pa Ar (LMO3), 10 Pa Ar (LMO1)) oder 100 W (16 Pa Ar (LMO2)) durchgeführt. Die Dicken der abgeschiedenen (*as-deposited*) Dünnschichten wurden über REM-Aufnahmen von Querschnittsbrüchen ermittelt (Abbildung 4-1, a-c) und betrugen 2 µm - 3,3 µm für Schichten, die bei 0,25 Pa und 10 Pa Argonprozessgasdruck sowie 1,5 µm - 1,7 µm für die Schichten, die bei 16 Pa Argonprozessgasdruck hergestellt wurden. Die Schichtdicken innerhalb einer Charge variierten aufgrund unterschiedlicher Substratpositionen auf dem Substrateller. Mit optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES) konnten die Masseverhältnisse der Elemente Lithium und Mangan für die drei Materialchargen bestimmt und daraus die Li/Mn- ( $n_{Li}/n_{Mn}$ -)Verhältnisse berechnet werden (Tabelle 4-1).

**Tabelle 4-1:** Ergebnisse der chemischen Analyse mit ICP-OES.

Abscheidparameter	Abscheidrate [nm/min]	Li [Ma.-%]	Mn [Ma.-%]	$n_{Li}/n_{Mn}$ [-]	Bezeichnung
0,25 Pa Ar, 200 W	13,3	$3,92 \pm 0,11$	$52,92 \pm 1,12$	0,59	LMO3
10 Pa Ar, 200 W	17,5	$3,01 \pm 0,06$	$53,24 \pm 0,03$	0,45	LMO1
16 Pa Ar, 100 W	7,1	$4,15 \pm 0,03$	$60,29 \pm 0,38$	0,54	LMO2

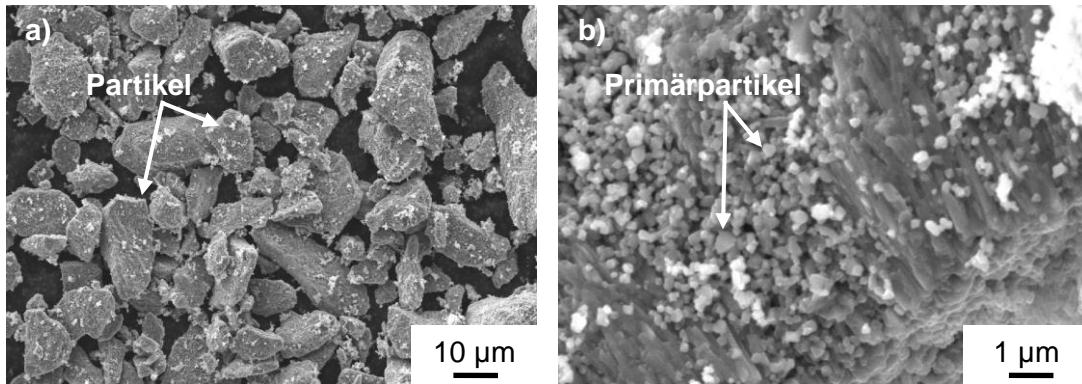
### Indiumzinnoxid-(ITO)-Passivierungsdünnschichten

ITO-Dünnschichten wurden auf unstrukturierte und laserstrukturierte LMO-Dünnschichten aufgebracht. Untersucht wurde der Einfluss von ITO-Schichtdicken von 10 nm, 20 nm, 30 nm, 40 nm und 50 nm auf die elektrochemische Zylkisierfähigkeit. Durchgeführt wurde der Abscheidprozess unter Verwendung eines Indiumoxid-( $In_2O_3$ )-Zinnoxid-( $SnO_2$ )-Targets (90 % - 10 %, Reinheit 99,99 %, Kurt J. Lesker Company Ltd.), einem Ar / O<sub>2</sub> (80 % / 20 %) Prozessgasgemisch während der Abscheidung, einer Leistung von 66,5 W sowie einem Druck von 0,25 Pa. Die abgeschiedenen ITO-Schichten (Siliziumsubstrat) wurden mit XPS-Messungen analysiert: 41 Atom% In, 4 Atom% Sn und 55 Atom% O.

#### 4.1.2. Lithiummanganoxid-Pulver als Referenzmaterial

Als Referenzmaterial wurde Lithiummanganoxid-(LMO-)Pulver ( $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  mit  $0,0 \leq x \leq 0,2$ , MTI Corporation, USA) eingesetzt.

Aus ICP-OES-Messungen konnte das Li/Mn-Verhältnis zu  $n_{Li}/n_{Mn} = 0,52$  bestimmt werden (Li:  $4,00 \text{ Masse\%} \pm 0,01 \text{ Masse\%}$ ; Mn:  $60,38 \text{ Masse\%} \pm 0,05 \text{ Masse\%}$ ). Das LMO-Referenzpulver wies mittlere Partikelgrößen von  $18 \mu\text{m} \pm 8 \mu\text{m}$  auf (Abbildung 4-2, a), gemessen mit der Methode der Laserbeugung (Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950, HORIBA,  $\lambda = 650 \text{ nm}$  (Laserdiode) und  $\lambda = 405 \text{ nm}$  (LED)). Diese Partikel bestehen aus Primärpartikeln, deren Größe wenige hundert Nanometer betragen kann (Abbildung 4-2, b).



**Abbildung 4-2:** REM-Aufnahmen von LMO-Pulver.

- a) Übersichtsaufnahme von Partikeln,
- b) Detailaufnahme eines Partikels mit Primärpartikeln.

Die Reindichte des Pulvers wurde mit Pyknometrie (PYCNOMATIC, ThermoScientific) zu  $\approx 4,04 \text{ g/cm}^3$  bestimmt und die Werte aus drei Messungen sind in Tabelle 4-2 dargestellt. Die Pulveroberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) [193] wurde über Stickstoff-adsorptionsmessungen (Gemini VII 2390, Micromeritics Instrument Corporation) zu  $1,124 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,007 \text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt. Die gemessenen Materialkennwerte sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

**Tabelle 4-2:** Experimentell ermittelte Kennwerte für das LMO-Referenzpulver.

Mittlere Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]	$18 \pm 8$
Li/Mn-Verhältnis $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$	0,52
Dichte $\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Messung 1: $4,045 \pm 0,002$ Messung 2: $4,040 \pm 0,002$ Messung 3: $4,037 \pm 0,003$
BET-Oberfläche $A_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$1,124 \pm 0,007$

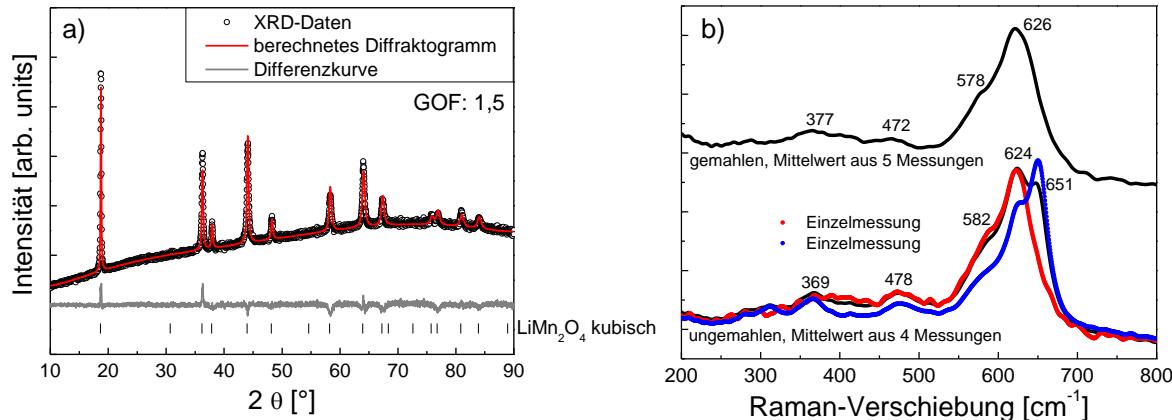
Das LMO-Referenzpulver wurde mit der Röntgenbeugung untersucht (Abbildung 4-3, a). Alle Bragg-Reflexe konnten der kubischen Spinelphase ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) zugeordnet werden [194]. Kristalline Fremdphasen wurden nicht detektiert.

Mit der Raman-Spektroskopie wurden die Schwingungsmodi der Grundbausteine der Spinelphase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) identifiziert (Abbildung 4-3, b) und die Wellenzahlen der charakteristischen Raman-Banden sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

**Tabelle 4-3:** Ermittelte Raman-Banden für LMO-Referenzpulver und deren Zuordnung nach [9].

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Schwingungsmodus	Zuordnung
624 - 626	$A_{1g}$	$\nu_s(\text{Mn-O})$
578 - 582	$F_{2g}^{(1)}$	$\nu_s(\text{Mn-O})$
472 - 478	$F_{2g}^{(2)}$	$\nu(\text{Mn-O})$
369 - 377	$F_{2g}^{(3)}$	$\delta(\text{Li-O})$

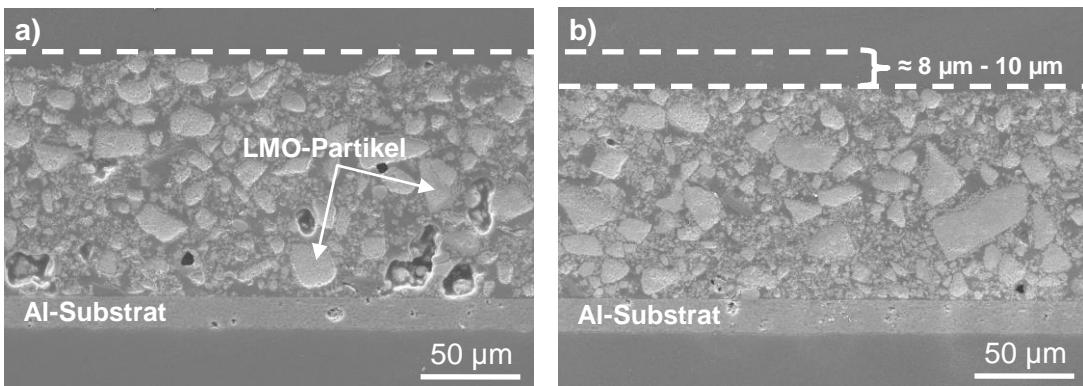
Für das Pulver im ungemahlenen Zustand kann eine zusätzliche Raman-Bande bei  $651\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen auftreten (Abbildung 4-3, b). Der Unterschied zwischen zwei Einzelmessungen ist in Abbildung 4-3, b dargestellt. Die Partikelgröße des Pulvers kann das Raman-Spektrum beeinflussen durch Streuung der Anregungslaserstrahlung ( $\lambda = 532\text{ nm}$ ) an LMO-Partikeln. Daher wurde das Pulver mit einer Kugelschwingmühle (Retsch MM200, Mahlbecher und Kugeln Wolframcarbid, Volumen 10 ml, Mahlzeit 10 min bei 25 Hz) nachträglich gemahlen und untersucht (Abbildung 4-3, b).



**Abbildung 4-3:** Röntgenographische Daten und berechnetes Diffraktogramm von LMO-Pulver (Strukturdaten in [194]) (a) und Raman-Spektren von LMO-Pulver vor und nach Mahlen sowie mit Einzelmessungen (b).

#### 4.1.3. Lithiummanganoxid-Dickschichten als Kathodenmaterial

Die Laserstrukturierungsversuche und die elektrochemischen Untersuchungen wurden an LMO-Dickschichtkathoden durchgeführt. Es standen zwei Materialchargen (A, B) zur Verfügung. Der LMO-Aktivanteil in der Kathode betrug 94,5 Masse%, wobei sich die restlichen 5,5 Masse% aus PVDF-Binder, Leitruß und Graphit zusammensetzten (Angaben der MTI Corporation, USA). Die Beladung unstrukturierter Kathoden konnte zu  $21,9\text{ mg/cm}^2$  bestimmt werden und stimmt folglich gut mit den Herstellerangaben von  $21,5\text{ mg/cm}^2 - 22,0\text{ mg/cm}^2$  überein. Für die Materialcharge A konnte ein Li/Mn-Verhältnis von  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,55$  (Li: 3,22 Masse%  $\pm 0,02$  Masse%; Mn: 46,70 Masse%  $\pm 0,03$  Masse%) festgestellt werden, für die Materialcharge B ebenso (Li: 3,230 Masse%  $\pm 0,006$  Masse%; Mn: 46,70 Masse%  $\pm 0,07$  Masse%). Die angelieferten LMO-Dickschichtkathoden wiesen eine unzureichende Schichthaftung auf, weshalb eine nachträgliche Schichtverpressung mit einer Kalanderwalze notwendig war (Abbildung 4-4).



**Abbildung 4-4:** REM-Aufnahmen von LMO-Dickschichten in Querschnittsansicht.

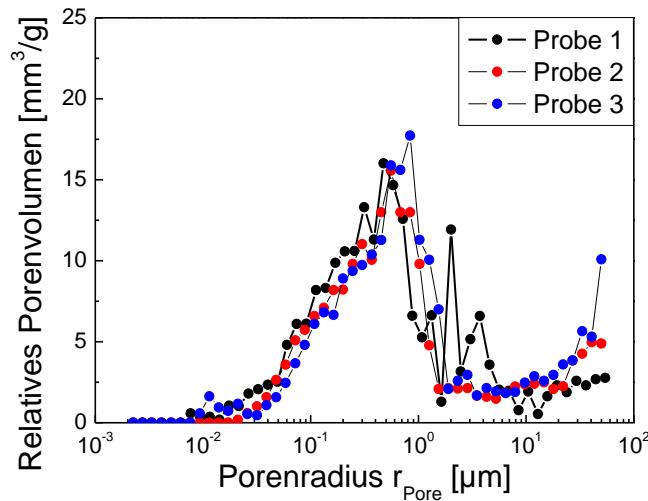
- a) unkalandrierte LMO-Dickschicht,
- b) kalandrierte LMO-Dickschicht.

Für die Verpressung des Materials wurde eine Kalanderwalze (Saueressig GmbH u. Co KG, Vreden) mit einer maximalen Durchsatzgeschwindigkeit von 0,1 m/min und einem maximalen Pressdruck von 50 MPa auf 6 cm Breite eingesetzt. Die Walzen wurden auf  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt, um die Fließfähigkeit der Kompositschicht während des Verdichtungsvorganges zu erhöhen. Der Kalandriervorgang wurde in einem Durchgang vorgenommen, wobei die Walzenpresskraft so eingestellt wurde, um für alle Materialchargen eine Schichtdicke von  $\approx 100\text{ }\mu\text{m}$  realisieren zu können. Mit dem Kalandriervorgang konnte die Schichtdicke auf  $103\text{ }\mu\text{m} \pm 1\text{ }\mu\text{m}$  eingestellt werden. Die Aluminiumsubstratdicke wurde zu  $15\text{ }\mu\text{m} \pm 1\text{ }\mu\text{m}$  bestimmt.

Der Porositätsgrad für kalandrierte LMO-Kompositkathoden wurde mit Quecksilber-(Hg-)Porosimetrie ermittelt (Abbildung 4-5). Eingesetzt wurde ein Porosimeter vom Typ PASCAL 140 (Porotec) für die Messung von Makroporen ( $> 50\text{ nm}$ ) sowie ein Porosimeter vom Typ PASCAL 440 (Porotec) für die Messung von Mesoporen (2 nm - 50 nm). Für die Messung von Makroporen wurde ein Druck von 350 kPa - 400 kPa aufgebaut. Die Mesoporen wurden unter einem Druck von 400 MPa bestimmt. Mit der Annahme zylindrischer Poren kann die Abhängigkeit des Porenradius  $r_{\text{Pore}}$  [m] vom Druck  $p$  [N/m<sup>2</sup>] und der Oberflächenspannung  $\gamma_{\text{Hg}}$  [N/m] des Quecksilbers nach Washburn [181] wie folgt angegeben werden:

$$p \cdot r_{\text{Pore}} = -2\gamma_{\text{Hg}} \cos\theta_K , \quad (\text{Gleichung 4.1})$$

wobei sich der Druck umgekehrt proportional zum Porenradius verhält und  $\theta_K$  [ $^{\circ}$ ] den Kontaktwinkel bezeichnet. Neben der Annahme, dass zylindrische Porengeometrien vorliegen, wird für die Messung ebenso vorausgesetzt, dass die Oberflächenspannung des Quecksilbers und dessen Benetzungswinkel gegenüber dem Probenmaterial während der Analyse konstant bleiben und dass sich das System nach Druckaufbau im Gleichgewicht befindet. Zudem wird angenommen, dass keine Deformation des Probenmaterials durch den Druck stattfindet.



**Abbildung 4-5:** Relatives Porenvolumen kalandrierter LMO-Dickschichtproben.

Für die Messungen wurden LMO-Dickschichten mit einer Geometrie von  $40 \text{ mm} \cdot 15 \text{ mm}$  verwendet. Die Probenmasse ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , PVDF, Graphit/Leitruß und Al) betrug  $150,7 \text{ mg} \pm 2,1 \text{ mg}$ , wobei die Masse eines Al-Substrates gleicher Geometrie zu  $24,6 \text{ mg} \pm 0,2 \text{ mg}$  bestimmt wurde. Daraus ergab sich eine mittlere Schichtmasse pro Probe ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , PVDF, Graphit/Leitruß) von ca.  $126 \text{ mg}$ . Die Porosität des Al-Substrates ist vernachlässigbar. Die Messungen zeigen, dass LMO-Dickschichten vorwiegend sehr kleine Poren im Bereich weniger hundert Nanometer bis hin zu einem Mikrometer aufweisen (Abbildung 4-5). Der Großteil der Poren weist einen Radius von  $\leq 1 \mu\text{m}$  auf. Kleine Poren nehmen zudem den größten Anteil an relativem Porenvolume ein. Unterschiede zwischen den Messungen hinsichtlich dem durchschnittlichen Porenradius sowie der gesamten Porenoberfläche resultieren aus der zufälligen Wahl der Proben aus einer größeren Fläche eines Elektrodenblattes. Aufgrund der Partikelgrößenverteilung im Pulver können sich bei der Beschichtung Bereiche ausbilden, die größere oder kleinere Partikel enthalten und folglich lokal zu unterschiedlichen Porenvolume führen. Diese Partikel beeinflussen den lokalen Porenradius und damit die gesamte Porenoberfläche. Es konnte eine Porosität von  $43 \% \pm 3 \%$ , ein Porenvolume von  $215 \text{ mm}^3/\text{g} \pm 16 \text{ mm}^3/\text{g}$  sowie eine Porenoberfläche von  $2,0 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,4 \text{ m}^2/\text{g}$  für LMO-Kompositkathoden bestimmt werden (Tabelle 4-4).

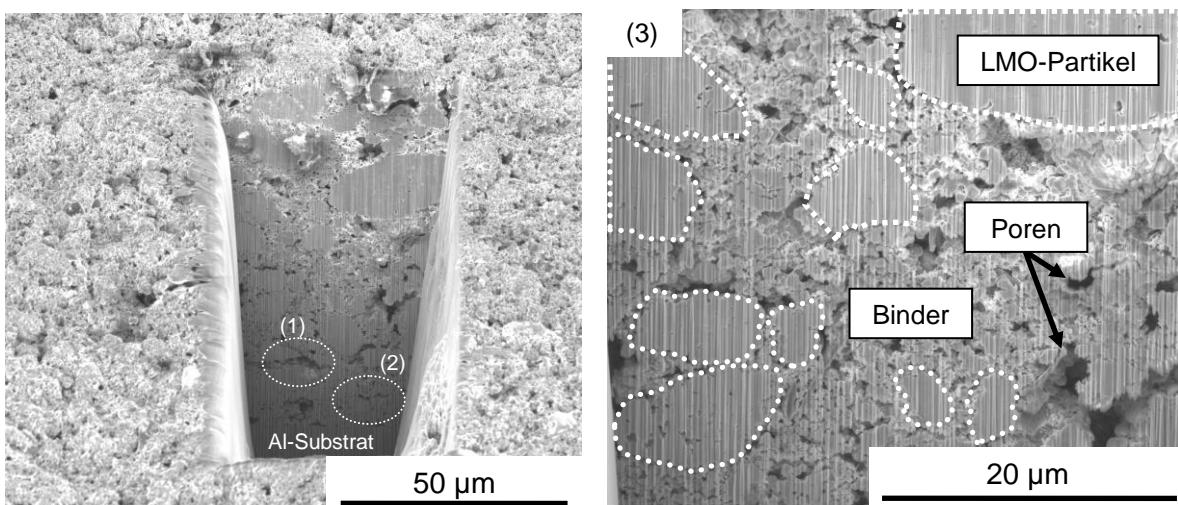
**Tabelle 4-4:** Experimentell ermittelte und berechnete Porositätswerte von LMO-Dickschichten.

	Porosität [%]	Porenvolume [ $\text{mm}^3/\text{g}$ ]	Porenoberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Durchschnittlicher Porenradius [nm]
Probe 1	46	218	2,4	180
Probe 2	43	198	1,6	250
Probe 3	41	230	2,1	219
Mittelwert	43	215	2,0	216
Standardabweichung	3	16	0,4	35

Der Porositätsgrad einer LMO-Dickschicht wurde zudem über ein Modell abgeschätzt und mit den Messergebnissen verglichen. Hierzu wurde mit einer Substratgeometrie von  $40 \text{ mm} \cdot 15 \text{ mm}$  und einer Schichtdicke von  $100 \mu\text{m}$  ein theoretisches Gesamtvolume von

60 mm<sup>3</sup> berechnet. Mit dem theoretischen Gesamtvolumen von 60 mm<sup>3</sup>, der Dichte für LMO-Referenzpulver von 4,04 g/cm<sup>3</sup> sowie der Schichtmasse einer hergestellten Probe für Porositätsmessungen von 126 mg konnte das theoretische Porenvolumen zu 29 mm<sup>3</sup> (48 % Porosität) berechnet werden. Das experimentell bestimmte Porenvolumen für eine Probe (40 mm · 15 mm · 0,1 mm) beträgt 27 mm<sup>3</sup>, woraus sich ein Porositätsgrad von 45 % in Bezug auf ein theoretisches Gesamtvolumen von 60 mm<sup>3</sup> ergibt.

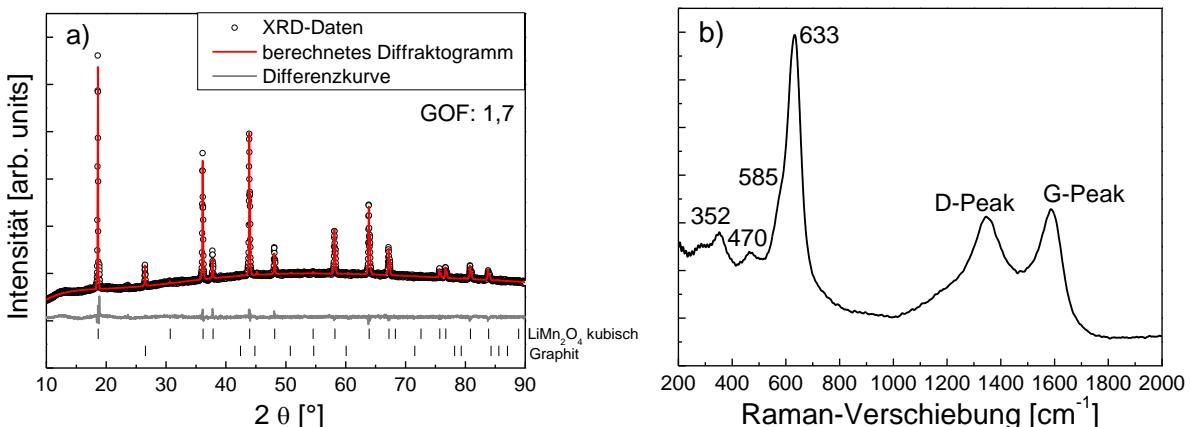
Anhand von FIB-Schnitten (Abbildung 4-6) wurde das Gefüge der LMO-Dickschicht visualisiert. Die LMO-Partikel unterschiedlicher Größe sind in einer Bindermatrix aus PVDF fixiert. Die Bindermatrix gibt dem Schichtkomposit mechanische Stabilität und zugleich Flexibilität und ermöglicht zudem die mechanische Anbindung der LMO-Partikel an den Al-Stromableiter. Porenstrukturen unterschiedlicher Größe sind ebenfalls zu erkennen.



**Abbildung 4-6:** REM-Aufnahme eines FIB-Schnittes durch eine LMO-Dickschichtkathode.

- (1) und (2) Makro- und Mesoporen,
- (3) Detailaufnahme mit LMO-Partikeln, PVDF-Binder und Poren.

LMO-Dickschichten wurden mit Röntgendiffraktometrie untersucht. Die im Diffraktogramm auftretenden Bragg-Reflexe konnten der kubischen Spinellphase ( $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227) zugeordnet werden (Abbildung 4-7, a). Der Bragg-Reflex bei  $2\theta = 26,46^\circ$  kann dem Graphit in der Dickschicht zugeordnet werden.



**Abbildung 4-7:** Röntgenographische Daten und berechnetes Diffraktogramm einer unstrukturierten LMO-Dickschicht (Strukturdaten in [194]) (a) und Raman-Spektrum mit Raman-Banden von LMO und Kohlenstoff (D- und G-Peak) (b).

Mit Raman-Analysen konnten die typischen Raman-Banden der Spinelphase ( $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227) nachgewiesen werden (Abbildung 4-7, b). Die Stretschwingsungen von Mangan-Sauerstoff-Oktaedern befinden sich bei  $633\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen ( $A_{1g}$ -Bande), die Schulter bei einer Wellenzahl von  $585\text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}$ -Spezies) und Banden mit niedriger Intensität bei  $470\text{ cm}^{-1}$  und  $352\text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}$ -Spezies) (Vgl. u.a. Tabelle 4-3). Im Bereich von  $200\text{ cm}^{-1}$  -  $2000\text{ cm}^{-1}$  wurden zusätzlich der Disordered-(D-) und der Graphit-(G)-Peak nachgewiesen. Dieses Spektrum zeigt keine deutliche Trennung der beiden Banden und ist daher vermutlich amorphen Leitrußanteilen zuzuordnen. Für die Raman-Spektroskopie an Kohlenstoffmodifikationen wird u.a. auf Dresselhaus et al. [195] verwiesen.

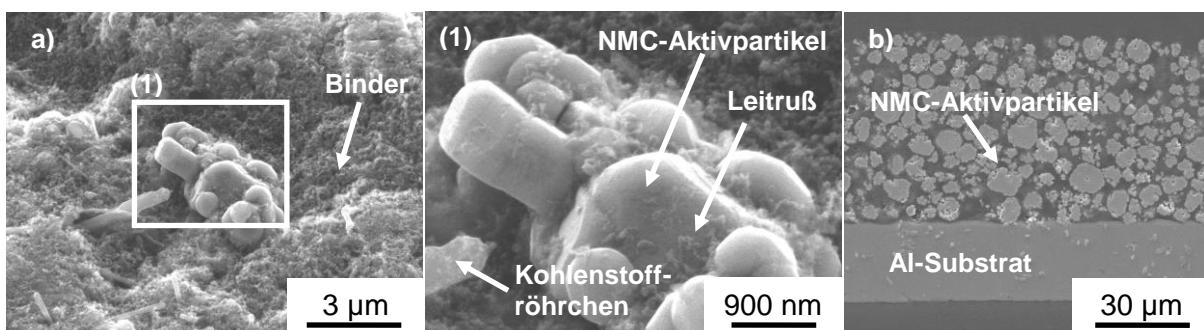
#### 4.1.4. Lithiumnickelmangankobaltoxid-Dickschichten als Kathodenmaterial

Kapillare Strukturen wurden in Lithiumnickelmangankobaltoxid-(NMC-)Dickschichtkathoden mit Laserabtragen eingebracht und anschließend in Pouchzellen getestet. Die Resultate der chemischen Analyse mit ICP-OES sind in Tabelle 4-5 aufgeführt.

**Tabelle 4-5:** Resultate aus ICP-OES-Messungen an NMC-Dickschichten.

Element	Masse%
Li	$5,50 \pm 0,01$
Mn	$14,39 \pm 0,08$
Ni	$15,14 \pm 0,02$
Co	$15,44 \pm 0,23$
Li/M-Verhältnis ( $M = Ni + Co + Mn$ ) $n_{Li}/n_M$	1,01

Die NMC-Dickschichtkathode ist aus NMC-Aktivmaterial, Graphit, Leitruß und Binder aufgebaut. Aus den REM-Aufnahmen aus Abbildung 4-8 ist die Mikrostruktur der NMC-Dickschicht zu erkennen.

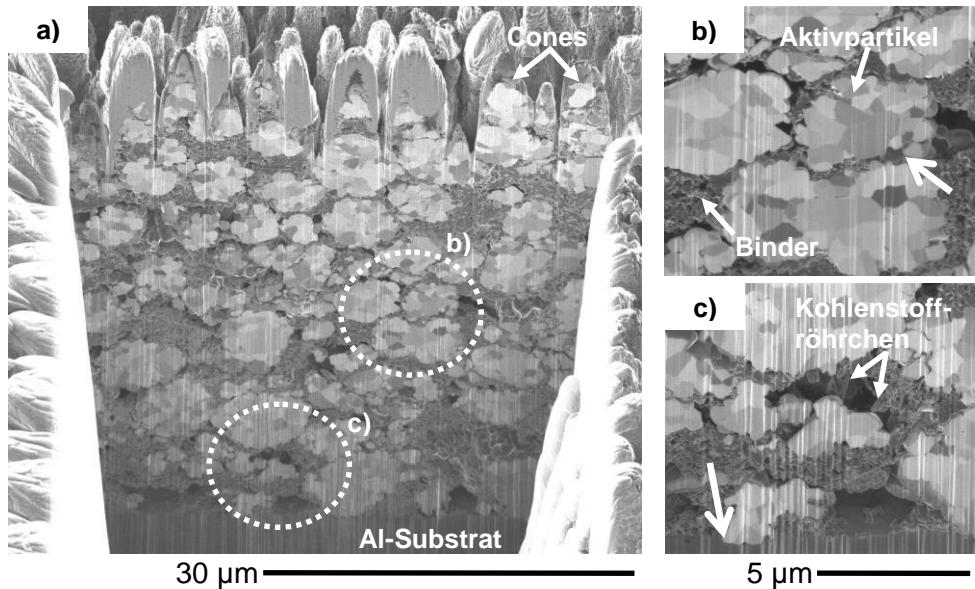


**Abbildung 4-8:** REM-Aufnahmen von NMC-Dickschichten.

- a) Oberfläche mit NMC-Aktivpartikeln, Kohlenstoffröhren, Binder und Leitruß,
- b) Querschnittsansicht einer NMC-Kathode auf dem Al-Substrat.

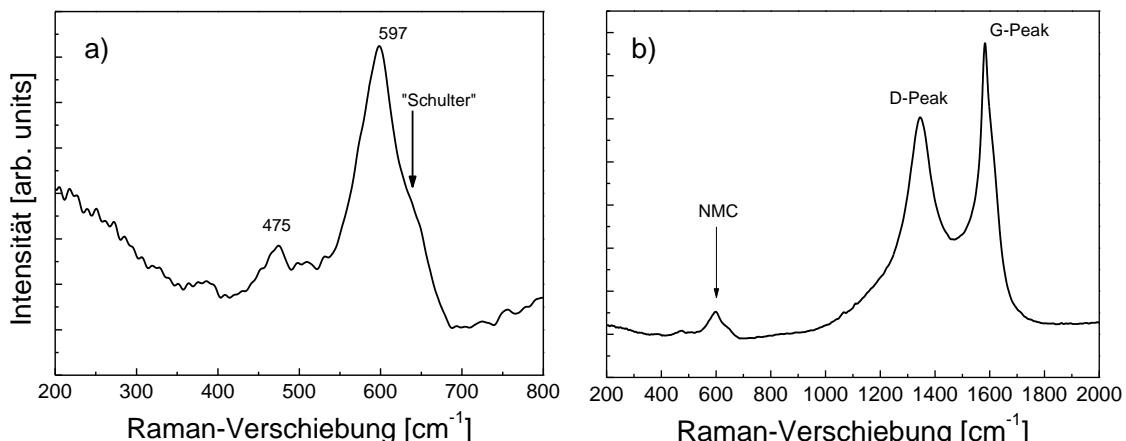
Die Dickschichtkathode ist aus NMC-Partikeln mit Abmessungen von einigen hundert Nanometern bis hin zu wenigen Mikrometern und Leitrußpartikeln von wenigen Nanometern Durchmesser aufgebaut (Abbildung 4-8, a). Kohlenstoffröhren weisen Durchmesser von einigen hundert Nanometern und Längen von bis zu mehreren Mikrometern auf (Abbildung

4-8, a). Aus der Querschnittaufnahme aus Abbildung 4-8, b kann die Schichtdicke der Kathode zu ca. 55 µm bestimmt werden. Mit einem FIB-Schnitt durch eine NMC-Dickschicht konnte das Gefüge der Kathode visualisiert werden (Abbildung 4-9, a). Aktivkörner bilden die Aktivpartikel (Abbildung 4-9, b). Des Weiteren sind in allen Bereichen der Kathode Poren vorhanden (Abbildung 4-9, a). NMC-Aktivpartikel haben direkten Kontakt (Abbildung 4-9, b) und sind von der Bindermatrix umgeben (Abbildung 4-9, b), oder haben Kontakt mit dem Al-Stromableiter (Abbildung 4-9, c).



**Abbildung 4-9:** REM-Aufnahme eines FIB-Schnitts durch eine NMC-Dickschicht.  
 a) Konische Mikrostrukturen im oberflächennahen Schichtbereich,  
 b) Ausschnitt aus mittlerem Schichtbereich mit Aktivpartikel und Bindermatrix,  
 c) Ausschnitt aus einem Schichtbereich in Substratnähe,  
 Laserprozessparameter:  $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 300 \text{ Hz}$ ,  $N = 500$ , Luft.

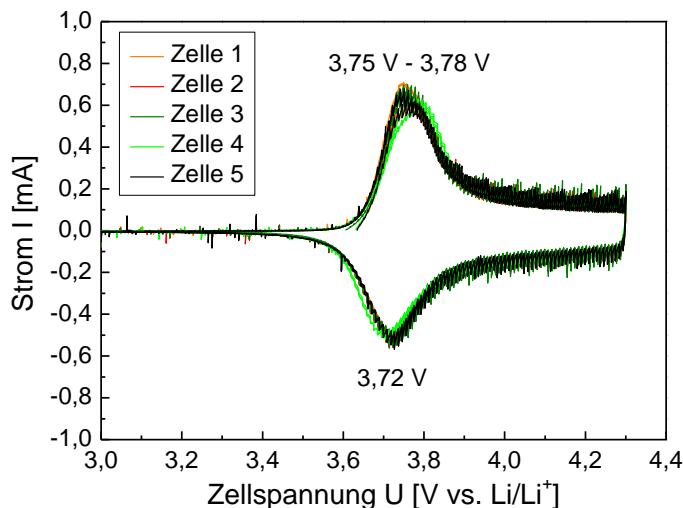
Mit der Raman-Spektroskopie konnte bei Wellenzahlen um  $597 \text{ cm}^{-1}$  die  $A_{1g}$ -Bande von NMC detektiert werden (Abbildung 4-10, a). Diese Raman-Bande entspricht symmetrischen Stretschwingungen von M-O-Verbindungen ( $M = \text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}$ ). Die  $E_g$ -Bande tritt bei einer Wellenzahl von  $475 \text{ cm}^{-1}$  auf und beschreibt M-O-Biegeschwingungen.



**Abbildung 4-10:** Raman-Spektrum von NMC-Dickschichtkathoden.  
 a) Raman-Banden von NMC,  
 b) Übersichtsspektrum mit Raman-Banden von NMC und Kohlenstoff.

Die breiten Raman-Banden können mit der strukturellen Unordnung korreliert werden, verursacht durch verschiedene Kationen-Anionen Bindungslängen der einzelnen Metalle. Bei  $640\text{ cm}^{-1}$  Wellezahlen ist eine Schulter zu erkennen. Für Wellenzahlen größer  $1300\text{ cm}^{-1}$  können die G- und D-Banden detektiert werden (Vgl. z.B. Dresselhaus et al. [195]). Die Raman-Banden für Kohlenstoff sind im Gegensatz zu den NMC-Banden intensitätsstärker, was auf die Anreicherung von Leitruß an der Schichtoberfläche hindeuten könnte, da die Raman-Methode meist oberflächensensitiv ist (in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge und der Schichtdicke).

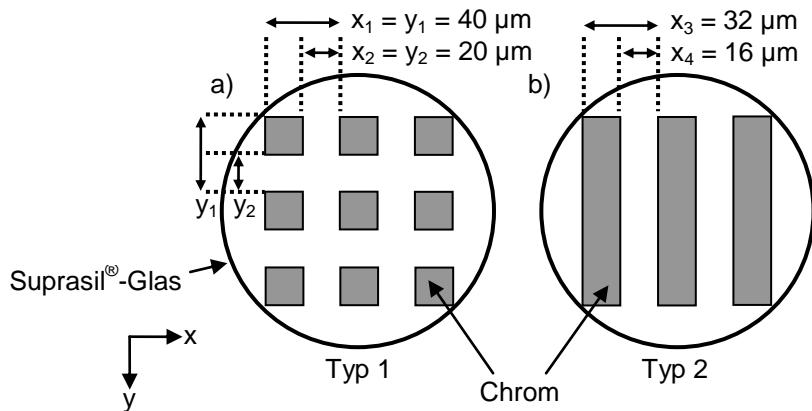
Die NMC-Dickschichten wurden elektrochemisch mit Cyclovoltammetrie charakterisiert. Dazu wurden an NMC-Kathoden im Swagelok®-Zellformat Cyclovoltammogramme aufgenommen, um Aussagen über die Redoxreaktionen vs. ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) treffen zu können (Abbildung 4-11). Die Spannungslagen der Oxidationspeaks befinden sich bei  $3,75\text{ V} - 3,78\text{ V}$ , die der Reduktionspeaks bei  $3,72\text{ V}$ .



**Abbildung 4-11:** Cyclovoltammogramme von NMC-Dickschichtkathoden im Swagelok®-Format. Spannungsbereich  $3,0\text{ V} - 4,3\text{ V}$ , Scanrate  $0,02\text{ mV/s}$ , drei Zyklen.

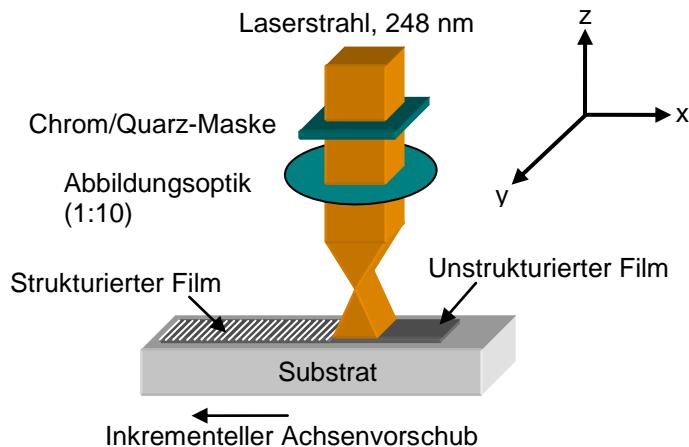
#### 4.1.5. Mikrostrukturierungsanlage mit KrF-Excimer-Laserstrahlung

Die Laserstrukturierung von LMO-Dünnsschichten wurde mit einem Kurzpuls KrF-Excimer-Laser (ATLEX-500-SI, ATL Lasertechnik GmbH) durchgeführt, der bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 248\text{ nm}$  emittiert und Repetitionsraten im Bereich von  $1\text{ Hz} - 500\text{ Hz}$  ermöglicht. Die Laserpulslänge betrug  $4\text{ ns} - 6\text{ ns}$  bei Halbwertsbreite. Der Prozess wurde an Luft betrieben. Die Energiedichte wurde über einen motorisierten Abschwächer eingestellt und zu Beginn des jeweiligen Strukturierungsprozesses mit einem Energiesensor gemessen. Zur Einbringung 3-dimensionaler Oberflächenstrukturen in das Kathodenmaterial über eine Fläche von  $1,13\text{ cm}^2$  wurde ein abbildendes Verfahren eingesetzt. Dazu wurden Chrom/Quarz-Masken verwendet, die unterschiedliche Strukturen aufwiesen (Abbildung 4-12).



**Abbildung 4-12:** Schematische Darstellung der Designs für Chrom/Quarz-Masken und den Maskenabmessungen zur Erzeugung von 3D Mikrostrukturen in LMO-Dünnschichten.  
 a) Typ 1 für konische Mikrostrukturen,  
 b) Typ 2 für Linienstrukturen.

Diese Masken wurden in den UV-Strahlengang eingebracht und mit einer Abbildungsoptik auf die Probenoberfläche abgebildet (Abbildung 4-13). Mit dieser Technik konnten Oberflächentopographien entsprechend Typ 1 und 2 erzielt werden. Die Probe wurde zudem mit einem x-y-Achsensystem inkrementell um die Maskengröße auf der Probenoberfläche verfahren.

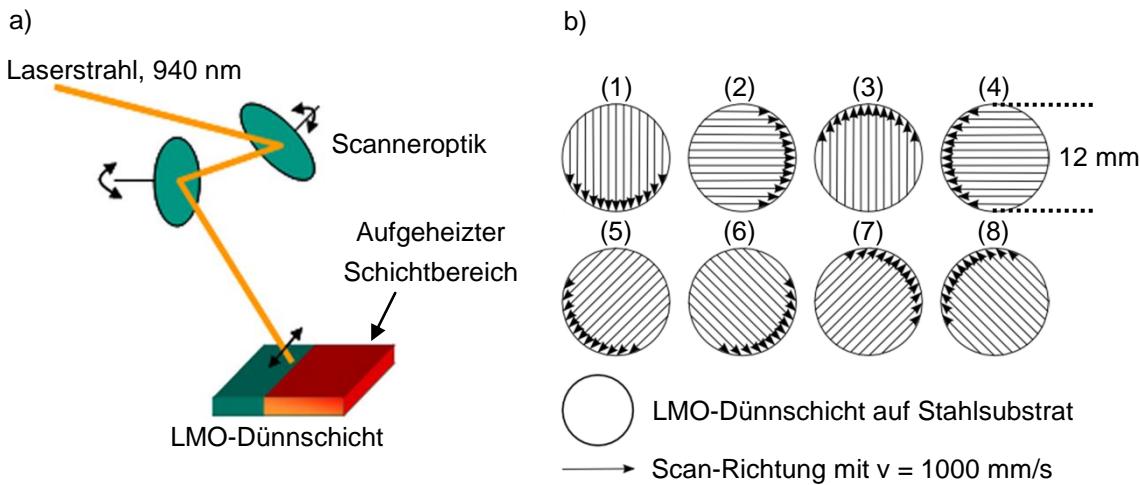


**Abbildung 4-13:** Schematische Darstellung des Strukturierungsprozesses für LMO-Dünnschichten mit Excimer-Laserstrahlung. Dargestellt sind die LMO-Schicht, der strukturierte und der unstrukturierte Schichtbereich sowie der inkrementelle x-y-Vorschub.

#### 4.1.6. Lasertemperung mit Diodenlaserstrahlung

Die Lasertemperung von LMO-Dünnschichten wurde mit einem Diodenlaser (FLS IronScan, Fisba Optik AG) durchgeführt, der bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 940 \text{ nm}$  emittiert. Der Laserstrahldurchmesser im Fokus betrug 1 mm. Die Temperatur auf der Probenoberfläche wurde mit einem Pyrometer (FLS PyroS, Fisba Optik AG) *on-line* gemessen (Regelzeit 1 ms). Es konnten Temperaturen im Bereich von  $120^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$  gemessen werden. Der Laserstrahl wurde für alle Versuche mit einer konstanten Scangeschwindigkeit von  $v = 1000 \text{ mm/s}$  mit einer Scannereinheit über die Probenoberfläche geführt (Abbildung 4-14, a). Die Wärmebehandlungen wurden an Luft durchgeführt. In Abbildung 4-14, b ist die Verfahrstrategie für

den Lasertemperprozess dargestellt. Der Laserstrahl wurde nacheinander in acht verschiedenen Richtungen über die Probenoberfläche geführt, um die Probe gleichmäßig zu erwärmen und um eine Deformation des Stahlsubstrates zu vermeiden. Die Dauer eines Durchlaufs (Positionen 1 - 8) betrug 2,7 s.



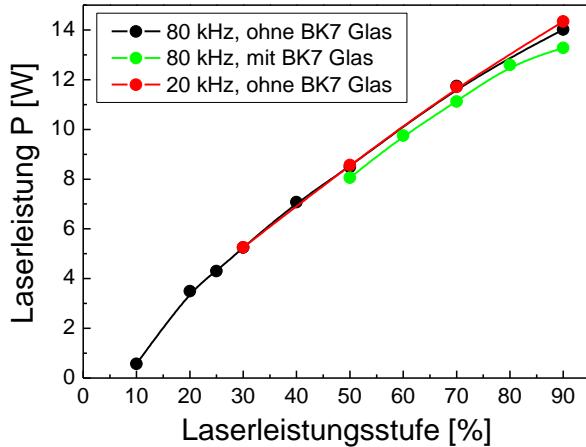
**Abbildung 4-14:** Schematische Darstellung des Wärmebehandlungsprozesses mit Diodenlaserstrahlung, Scannereinheit, LMO-Dünnenschicht und aufgeheiztem Schichtbereich (a) sowie schematische Darstellung der Verfahrstrategie beim Lasertempern (b).

Es wurden für *ex-situ* röntgenographische Untersuchungen und Raman-Untersuchungen an LMO-Dünnenschichten Temperprozesse in einem Rohrofen (Gero Hot Solutions) durchgeführt. Die Heiz- und Abkühlraten waren 300 K/h. Die Temperaturen wurden jeweils für drei Stunden gehalten. Die Versuche wurden an Luft durchgeführt.

#### 4.1.7. Mikrostrukturierungsanlage mit Ytterbium-Faserlaserstrahlung

Für die Untersuchung der Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Dickschichtkathoden wurde ein Ytterbium-Faserlaser vom TYP YLP-1/100/20 (IPG Photonics Corporation, USA) eingesetzt, der im nahen Infrarotbereich mit einer mittleren Wellenlänge von  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  und mit einer Pulslänge von ca.  $\tau = 200 \text{ ns}$  emittiert. Die Pulslänge wurde mit einer Photodiode bei einer Pulsfrequenz von  $f = 80 \text{ kHz}$  und einer mittleren Laserleistung von  $P = 8,5 \text{ W} \pm 0,1 \text{ W}$  vermessen, da diese Laserparameter für die großformatige Elektrodenstrukturierung eingesetzt wurden. Die Pulsfrequenzen konnten im Bereich  $f = 20 \text{ kHz} - 80 \text{ kHz}$  variiert werden. Die Laserleistungen wurden bei Pulsfrequenzen von  $f = 20 \text{ kHz}$  und  $f = 80 \text{ kHz}$  vermessen (Abbildung 4-15). Der Leistungsbereich des Systems wurde zudem in regelmäßigen Abständen vermessen und überprüft. Weiterhin wurden Strukturierungsversuche in einer Prozesskammer unter Argonatmosphäre durchgeführt. Der Laserstrahl wurde dabei über ein Barium-Borosilikatglas (BK7, Heraeus, Dicke 5 mm) in die Prozesskammer eingekoppelt, dessen Transmissionsbereich 350 nm - 2000 nm war. Die Leistungsmessung erfolgte unter Verwendung des Prozessglases, wobei geringe Leistungsverluste festgestellt wurden (Abbildung 4-15). Die Laserstrahlquelle war zudem in eine Bearbeitungsanlage vom Typ PIRANHA (Acsys Lasertechnik GmbH) integriert. Mit einer Scanneroptik konnte der Laserstrahl mit Geschwindigkeiten im Bereich von 100 mm/s bis 1800 mm/s über die Pro-

benoberfläche geführt werden. Zur Positionierung der Scanneroptik über der Probenoberfläche diente ein x-y-z-Achsenystem. Gearbeitet wurde mit einer Fokussieroptik mit einer Brennweite von  $f_B = 100 \text{ mm}$ .



**Abbildung 4-15:** Laserleistung in Abhängigkeit der Laserleistungsstufen bei einer Pulsfrequenz von  $f = 20 \text{ kHz}$  und  $f = 80 \text{ kHz}$  (Schwankungsbreiten innerhalb der Punktsymbole) sowie nach Abschwächung des Laserstrahls durch ein BK7-Glas.

Der Laserstrahlfokus wurde für alle Versuche auf die Probenoberfläche eingestellt. Mit Hilfe einer Absaugvorrichtung konnte der Materialabtrag während der Bearbeitung von der Probenoberfläche entfernt werden. Der Laserstrahldurchmesser  $2 w_0 [\mu\text{m}]$  im Fokuspunkt wurde mit der Wellenlänge der Strahlquelle  $\lambda [\text{nm}]$ , dem Fokusradius an der Strahltaillle  $w_0 [\mu\text{m}]$  und der Beugungsmaßzahl  $M^2$  (hier:  $M^2 = 1,5$ ) über

$$\Theta = \frac{\lambda}{\pi \cdot w_0} \cdot M^2, \quad (\text{Gleichung 4.2})$$

berechnet. Unter der Annahme hinreichend kleiner Winkel ( $\tan \Theta \approx \Theta$ ) sowie mit dem Laserstrahldurchmesser auf der Fokussierlinse ( $d_s = 9 \text{ mm}$ ) und der Brennweite der Fokussieroptik kann die Fernfelddivergenz  $\Theta$  über

$$\Theta = 0,5 \cdot \frac{d_s}{f_B} \quad (\text{Gleichung 4.3})$$

bestimmt werden.

## 4.2. Methoden zur Analyse der Oberflächentopographie

### 4.2.1. Rasterelektronenmikroskopie

Die Topographie von lasermodifizierten Schichten wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) (Philips XL 30S) untersucht. Es wurden auch Querschnittsansichten von Mikrostrukturen von Probenbrüchen und Querschliffen dargestellt. Gearbeitet wurde mit Beschleunigungsspannungen von überwiegend 15 kV - 20 kV sowie mit max. 50000-fachen Vergrößerungen. Auf die Probenbeschichtung mit Gold oder Kohlenstoff wurde weitestgehend verzichtet, um nachfolgende chemische, strukturelle und elektrochemische Untersuchungen

durchführen zu können. Lediglich die in Harz eingebetteten Dickschichtproben wurden für REM-Analysen nach dem Schleif- und Poliervorgang mit Gold beschichtet. Weiterhin wurde für REM-Aufnahmen von Pulverproben und gepressten Pelletproben ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ Joel 840 SCANNING MICROSCOPE eingesetzt, wobei mit bis zu max. 10000-fachen Vergrößerungen gearbeitet wurde. Zur qualitativen Analyse laserabgetragener LMO-Dickschichtmaterialien wurde die Methode der Energiedispersiven Röntgenanalyse (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX*) eingesetzt. Für alle Messungen betrug der Arbeitsabstand zwischen Primärelektronenstrahl und Probenoberfläche 39 mm. Als EDX-Detektor kam ein Si(Li)-Halbleiterdetektor zum Einsatz.

#### **4.2.2. Fokussierte Ionenstrahlmikroskopie**

Die Fokussierte Ionenstrahlmikroskopie wurde mit einem FIB/REM vom Typ Strata 400 STEM (FEI Company) durchgeführt. Dieses war mit einem *in-situ* Nanomanipulator vom Typ Autoprobe 200.1 (Omniprobe) für die Extraktion von TEM-Lamellen sowie einer Gaseindüstung für die Pt/C-Abscheidung ausgestattet. Die Probenoberfläche wurde mit einer Pt/C-Schicht im Mikrometerbereich über einen Elektronen- und Ionenstrahl beschichtet, um die Probe für nachfolgende Analysen zu schützen. Der Schnitt wurde zuerst über einen schnellen Fräsvorgang mit einem maximalen Strahlstrom von 21 nA bei 30 kV durchgeführt (*rough cut*), gefolgt von einem Polierschritt mit 0,28 nA (*cleaning cross-section*). Die Einstellungen für die REM-Aufnahmen waren zudem: Beschleunigungsspannung 5kV, Strahlstrom 1,6 nA und Szintillator SE Detektor.

#### **4.2.3. Weißlichtprofilometrie**

Zur Bestimmung der Abtragstiefe und Kanalbreite lasermodifizierter LMO- und NMC-Dickschichtproben wurde ein Weißlichtprofilometer vom Typ MicroProf® (Fries Research & Technology GmbH) eingesetzt. Zur Bestimmung der Abtragstiefe und Kanalbreite in Abhängigkeit der Laserparameter Scangeschwindigkeit, Pulswiederholfrequenz und Laserleistung wurden 2-dimensionale Linienprofile an fünf verschiedenen Positionen eines jeweiligen Abtrags aufgenommen. Gemessen wurde mit der maximalen Auflösung von 0,5 µm Pixelabstand und mit einer Sensorfrequenz von überwiegend 300 Hz.

### **4.3. Methoden zur chemischen, strukturellen und thermischen Analyse**

#### **4.3.1. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma**

Die Lithium- (Li) und Übergangsmetallkonzentrationen (Ni, Mn, Co) wurden mit der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES*) bestimmt. Hierzu wurde ein Spektrometer vom Typ OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer) mit Standard Ar-Plasma eingesetzt. Die Lösungen wurden über eine Scot-Sprühkammer in ein Ar-Plasma transportiert. Die dort entstehenden Emissionslinien werden von zwei Photomultiplier-Detektoren (UV und VIS) gemessen. Es

wurde von fast jeder Probe/Probenmenge eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Für die Auswertung der Ergebnisse wurden zwei verschiedene Wellenlängen für jedes Element genutzt (Li: 610,362 und 670,784; Ni: 221,648 und 231,604; Mn: 257,610 und 259,372; Co: 228,616 und 238,892). Die Kalibration mit vier Punkten erfolgte durch zertifizierte Standard-Einzelement-Lösungen. Der Kalibrationsbereich war nicht größer als eine Dekade und umfasste den Bereich der Proben. Die Kalibration wurde durch Standardlösungen anderer Hersteller und Chargen überprüft. Die Vorgehensweise zur Analyse der Probenmaterialien war wie folgt:

LMO1- und LMO3-Dünnschichten: Für die Bestimmung des Li/Mn-Verhältnisses ( $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$ ) wurden beschichtete Wafer geviertelt, Stücke eingewogen und mit ca. 30 % HCl bei 80 °C gelöst. Si-Wafer wurden mit einer Kunststoffpinzette entnommen, gründlich abgespült und Spülwasser wurde zur Probenlösung hinzugefügt. Nach dem Trocknen wurden die Si-Wafer zurückgewogen. Säurelösung und Spülwasser wurden mit H<sub>2</sub>O zu einem definierten Volumen verdünnt und mit ICP-OES gemessen. Es wurden Matrix angepasste Kalibrierlösungen verwendet. Das Li/Mn-Verhältnis von Schichten auf Stahl wurde im Prinzip ähnlich analysiert, jedoch wurden Säuremischungen gewählt, die auch Stahl quantitativ auflösen. Dies war erforderlich, um das Fe/Mn-Verhältnis im Stahl zu erfassen. Von unbeschichteten Stahlträgern wurde das Verhältnis des Trägermaterials ermittelt. Beschichtete Wafer wurden geviertelt, Stücke eingewogen und mit ca. 30 % HCl, 65 % HNO<sub>3</sub> und 40 % HF bei 80 °C gelöst und auf ein bestimmtes Volumen mit H<sub>2</sub>O aufgefüllt und im Vergleich mit ICP-OES gemessen.

LMO2-Dünnschichten, LMO-Referenzpulver und abgetragenes LMO-Dickschichtmaterial:

Die Proben wurden mit 3 ml HCl (*sub boiled*) und 1 ml HNO<sub>3</sub> (*sub boiled*) über Nacht im Trockenschrank aufgeschlossen. Die Einwaage der Proben erfolgte mit einer Mikrowaage und betrug 20 mg - 40 mg. Die Proben wurden nach dem Aufschluss auf 50 ml aufgefüllt, dann je nach Konzentration verdünnt und anschließend mit der ICP-OES gemessen.

LMO- und NMC-Dickschichten: Die Proben wurden mit 2,5 ml HNO<sub>3</sub> (*sub boiled*), 2,5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*suprapur*), 1,5 ml HF (*suprapur*) und 2,5 ml HClO<sub>4</sub> (*suprapur*) in der Mikrowelle aufgeschlossen. Die Einwaage der Proben war 30 mg - 40 mg (Mikrowaage). Die Proben wurden nach dem Aufschluss ebenso auf 50 ml aufgefüllt, je nach Konzentration verdünnt und anschließend mit der ICP-OES gemessen.

### 4.3.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Oberflächenchemie von LMO-Kathoden wurde mit der Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) untersucht. Hierzu wurde ein K-Alpha XPS-Spektrometer (ThermoFisher Scientific, East Grinstead, UK) eingesetzt. Zur Anregung wurde mikrofokussierte, monochromatisierte AlK<sub>α</sub>-Röntgenstrahlung benutzt (30 µm - 400 µm Anregungsfleckdurchmesser). Zur Neutralisation von Oberflächenaufladungen wurde das K-Alpha Ladungskompensationssystem unter Verwendung niedrigenergetischer Argon-Ionen und Elektronen eingesetzt. Die Datenerfassung und Auswertung wurde mit der Thermo Avantage Software durchgeführt [196], die Peakpassung erfolgte dabei mit einer oder mehreren Voigt-Funktionen. Zur Quantifizierung werden die Trans-

missionsfunktion des Analysators, die mittleren freien Weglängen [197] der Photoelektronen sowie die Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation nach Scofield berücksichtigt [198]. Alle Spektren wurden auf die Au 4f<sub>7/2</sub> = 84,0 eV Gold-Photoelektronenlinie bzw. auf die C 1s = 285,0 eV Photoelektronenlinie von Kontaminationskohlenstoff referenziert. Die experimentelle Unsicherheit betrug  $\pm 0,2$  eV. XPS-Tiefenprofile wurden mit einem rasterförmig gescannten Ar<sup>+</sup>-Ionen-Strahl bei 1 keV und 3 keV und 30° Einfallsinkel gemessen. Als Referenz für die Sputtertiefe diente Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, wobei sich für verschiedene Untersuchungsreihen unterschiedliche Sputterraten ergaben: Für LMO-Dünnsschichten (*as-deposited*, laserstrukturiert, getempert und zyklisiert) 0,071 nm/s, 0,1 nm/s und 0,12 nm/s, für LMO-Dickschichten 0,57 nm/s (Rasterfleck 1 mm · 2 mm).

#### 4.3.3. Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie

Für die Untersuchung von Reaktionsschichten auf elektrochemisch zyklisierten LMO-Dünnsschichten wurde Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (*Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry*, ToF-SIMS<sup>5</sup>-100, ION-TOF GmbH, Münster) eingesetzt, ausgestattet mit einer Bi-Cluster Flüssigmetall-Primärionenquelle und einem nicht-linearen Flugzeitanalysator. Die Bi-Quelle wurde im „burst alignment“ Mode mit 100 ns Bi<sub>1</sub><sup>+</sup> Ionenpulsen bei einer Energie von 25 keV und einer lateralen Auflösung von ca. 4 µm betrieben. Das Gesichtsfeld des Analysestrahls betrug dabei 100 µm · 100 µm. Für die Sputter-Tiefenprofile wurden ein 1 keV Cs-Ionenstrahl zum Materialabtrag benutzt, der Rasterfleck betrug dabei 400 µm · 400 µm. Der Bi-Messfleck befand sich jeweils im Zentrum des Sputterkraters. Es wurden Spektren jeweils in negativer und positiver Polarität aufgenommen, da von der Oberfläche sowohl negative als auch positive Fragmente emittiert werden. Die Massenkalibrierung erfolgte für Spektren in negativer Polarität anhand der C<sup>-</sup>, C<sub>2</sub><sup>-</sup> und C<sub>3</sub><sup>-</sup> Fragmente. Für die chemische und molekulare Information in Oberflächenspektren wurde die Primärionendosis unter 10<sup>11</sup> Ionen/cm<sup>2</sup> gehalten (statistisches SIMS-Limit).

#### 4.3.4. Laserabtrag mit induktiv gekoppelter Massenspektrometrie

Zur Untersuchung des Abtragsprozesses von LMO-Referenzpulver und LMO-Dickschichten wurden Laserabtragsversuche mit induktiv gekoppelter Massenspektrometrie (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Laser Ablation ICP-MS) durchgeführt. Dazu wurde ein UP193FX System (New Wave Research, ESI, Inc.) eingesetzt. Als Strahlquelle kam ein ArF-Excimer-Laser ATLEX-300-SI (ATL Lasertechnik GmbH) mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 193$  nm und einer Pulslänge  $v_n \tau < 4$  ns zum Einsatz. Die UP193FX-Einheit wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Agilent 7500) mit induktiv gekoppelter Plasma-Ionenquelle verbunden. Das Plasma wurde vor Beginn der Untersuchungen 15 h - 18 h vorgeheizt. Gearbeitet wurde mit einem Laserstrahldurchmesser von 100 µm, Argon als Trägergas (1,24 L/min), einer Plasmafackelleistung von 700 W sowie einer Integrationszeit von 0,1 s. Detektiert wurden die Massen Li<sup>6</sup>, Li<sup>7</sup>, Mn, Co, F, C, Al und C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>H<sup>+</sup> (Fragment aus PVDF). Die Laserausgangsenergie wurde zu  $E_0 = 6$  mJ gewählt und die Pulswiederholfrequenz zu  $v_{rep} = 20$  Hz. Die Laserparameter Energiedichte  $\varepsilon$  und Pulsanzahl N wurden sukzessive variiert. Für 20 Hz und 6 mJ wurde eine Energiedichtenkalibrierung für verschiedene Abschwächerkennwerte durchgeführt.

### 4.3.5. Ramanspektroskopie

Die Raman-Spektroskopie wurde zur Phasenanalyse von Elektrodenschichten eingesetzt. Verwendet wurde ein Renishaw-1000 System für *ex-situ* Messungen, das mit einem Argon-Ionenlaser ausgestattet war ( $\lambda = 514,5\text{ nm}$ , Ausgangsmessleistung  $P = 2,3\text{ mW}$  für alle Messungen, spektrale Auflösung  $1/\text{cm}$ ,  $\times 50$  Objektiv, laterale Auflösung  $1\text{ }\mu\text{m} - 2\text{ }\mu\text{m}$ , Messdauer  $120\text{ s}$ ).

Weiterhin wurde für *in-situ* und *ex-situ* Raman-Messungen ein Senterra Raman Spektrometer (Bruker Optics GmbH, Frequenzverdoppelter DPSS Nd:YAG Laser mit  $\lambda = 532\text{ nm}$ , Ausgangsmessleistung  $P = 2\text{ mW} - 10\text{ mW}$ ,  $10\text{ s} - 90\text{ s}$  Integrationszeit, 2 coadditions,  $50\text{ }\mu\text{m} \cdot 1000\text{ }\mu\text{m}$  Apertur,  $\times 50$  und  $\times 20$  MPLAN Olympus Objektive, Olympus, Tokio, Japan) eingesetzt. *In-situ* Raman-Messungen wurden mit einem Linkam Hochtemperatursystem realisiert, das wiederum aus der Heizeinheit (Typ TS1500, maximale Temperatur  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und einem T95-LinkPad Controller (Linkham Scientific Instruments, Guildford, UK) besteht. Die Probe konnte innerhalb des keramischen Probenbehälters so platziert werden, dass sie sowohl von der Unterseite als auch von allen Seiten her geheizt werden konnte. Oberhalb wurde ein keramischer Hitzeschild angebracht, um einen Wärmeverlust aus der Probenkammer zu verhindern. Die Proben konnten, je nach Untersuchung, auf bis zu  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  an Luft oder unter Argonatmosphäre mit einer konstanten Heizrate von  $600\text{ K/h}$  aufgeheizt werden. Für höhere Temperaturen war der thermische Untergrund zu stark. Definierte Temperaturen wurden über den Controller für  $300\text{ s}$  stabilisiert, um die Raman-Messungen entsprechend durchzuführen. Die Raman-Banden wurden mit Lorentz-Funktionen gefittet.

### 4.3.6. Röntgenbeugung

Informationen über die Phasen von Kathoden wurden mit der Röntgendiffraktometrie (X-ray Diffraction, XRD) erhalten. Hierzu wurde zum einen ein Röntgendiffraktometer vom Typ Seifert PAD II (Bragg-Brentano Anordnung, Cu  $K_{\alpha}$  Strahlung,  $\lambda = 0,154\text{ nm}$ ) und zum anderen ein Röntgendiffraktometer vom Typ Bruker D8 Advance (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, Cu  $K_{\alpha 1,2}$  Strahlung, Theta-Theta Anordnung, PSD Lynxeye Detektor mit 89 aktiven Streifen, variable Divergenzblende V6) eingesetzt. Die  $2\theta$ -Winkelbereiche wurden zu  $10^{\circ} - 90^{\circ}$  bzw. zu  $10^{\circ} - 70^{\circ}$  gewählt. Die  $2\theta$ -Schrittweiten wurden an die jeweiligen Messungen angepasst, um entsprechend lange Zählzeiten zwischen  $74\text{ s}$  und  $340\text{ s}$  pro Schritt zu gewährleisten.

*In-situ* röntgenographische Messungen wurden mit Hilfe einer Hochtemperaturkammer HTK1200 (Anton Paar, Graz, Austria) durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Heizrate von  $240\text{ K/h}$  an Luft aufgeheizt.

Zur Berechnung von Diffraktogrammen wurden die Strukturdaten aus der American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD) und der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) erhalten. Rietveld Strukturverfeinerung [199] wurde mit dem Programm TOPAS 4-2 [200] (Bruker AXS GmbH) durchgeführt. Zur Berechnung der Profilfunktion wurde auf den Ansatz der „Fundamentalen Parameter“ [201] zurückgegriffen. In dieser Arbeit wurde aber keine Strukturverfeinerung angestrebt, sondern die Identifizierung der jeweiligen Phasen. Hierzu wurde der *whole powder pattern decomposition* Ansatz nach Pawley [202] verwen-

det, wobei lediglich die Raumgruppe und die Gitterparameter benötigt wurden. Dieser Ansatz liefert sehr genaue Gitterparameter und erlaubt eine umfängliche Identifizierung der vorhandenen Phasen. Die Minimierung erfolgt durch einen Least Square Ansatz.

#### 4.3.7. Simultane Differenz-Thermoanalyse/Thermogravimetrie

Zur Bestimmung von reversiblen und irreversiblen Reaktionen, Phasenumwandlungen und Masseänderungen während des Aufheiz- und Abkühlvorganges von LMO-Referenzpulverproben wurde das Verfahren der Simultanen Differenz-Thermoanalyse/Thermogravimetrie (*Differential Thermal Analysis/Thermogravimetric Analysis*, DTA/TGA) eingesetzt. Das Probenmaterial wurde in einem Aluminiumoxid-Tiegel mit einem Innendurchmesser von 3 mm platziert und einem oder mehreren Temperaturzyklen mit definierten Aufheiz- und Abkühlraten unterworfen. Für die Untersuchungen an LMO-Referenzpulver wurde ein symmetrisches TGA-System vom Typ TAG (Setaram Instrumentation) eingesetzt. Die Messungen wurden mit Argonträgergas und Argon-/Sauerstoffträgergas (Ar / 20 % O<sub>2</sub>, p(O<sub>2</sub>) = 0,2 bar) durchgeführt. Verwendet wurde Argon 6.0. Als Heizrate wurde für diese Versuche 600 K/h eingestellt. Der Prozessgasstrom wurde jeweils konstant zu 20 ml/min eingestellt. Die Pulverproben wurden zu Presslingen mit einem Durchmesser von 3 mm in einer Axialpresse verdichtet, wobei eine Masse von ca. 30 mg für alle Proben angestrebt wurde. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von T = 20 °C - 1200 °C für ein bis drei Zyklen durchgeführt. Zur Visualisierung und zum Exportieren der Datensätze stand die *Calisto* Software zur Verfügung. Für die Temperaturkalibrierung der TAG-Anlage wurden Ni-, Au-, Al- und Ag-Standards und Aluminiumoxid-Tiegel eingesetzt. Hierzu wurde die erste Ableitung der detektierten Wärmeflusssignale einzelner Messungen und Temperaturzyklen gebildet. Damit konnten die Schmelztemperaturen der Standards bestimmt werden. Die Temperaturdifferenz  $\Delta T_{corr}$  [°C], die zur Korrektur der Umwandlungstemperaturen aus DTA/TGA-Messungen notwendig war, wurde wie folgt bestimmt [203]:

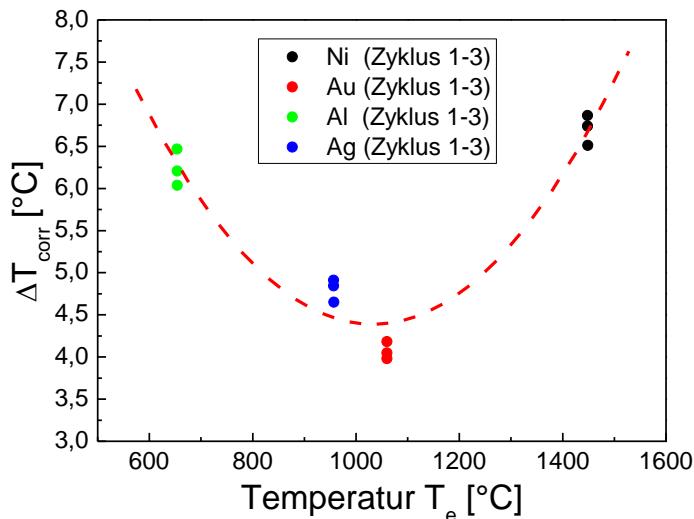
$$\Delta T_{corr} = T_{trs} - T_e , \quad (\text{Gleichung 4.4})$$

mit

T<sub>trs</sub> [°C]: Empfohlene Schmelztemperaturen der jeweiligen Elemente nach [203]

T<sub>e</sub> [°C]: Experimentell bestimmte Starttemperaturen der Umwandlung

Die Temperaturkorrektur  $\Delta T_{corr}$  [°C] in Abhängigkeit der experimentell bestimmten Starttemperaturen der Umwandlungen sind in Abbildung 4-16 dargestellt. Die Datenpunkte wurden mit einem Polynom 2. Grades gefüttet. Anhand dessen konnte die Temperaturkorrektur für experimentell bestimmte Umwandlungstemperaturen erfolgen.



**Abbildung 4-16:** Temperaturkorrekturen  $\Delta T_{\text{corr}}$  in Abhängigkeit der experimentell bestimmten Starttemperaturen  $T_e$  für die Elemente Ni (8,56 mg), Au (33,23 mg), Al (14,77 mg) und Ag (31,48 mg).

Tiegel: Aluminiumoxid, Heizrate: 600 K/h, Prozessgas: Argonatmosphäre.

## 4.4. Elektrochemische Analysen

### 4.4.1. Zellbau

Für die elektrochemische Charakterisierung von Kathodenschichten wurden zwei unterschiedliche Zellformate eingesetzt. Zum einen wurden Lithium-Ionen-Zellen im Swagelok®-Format und zum anderen Lithium-Ionen-Zellen im Pouch-Format aufgebaut.

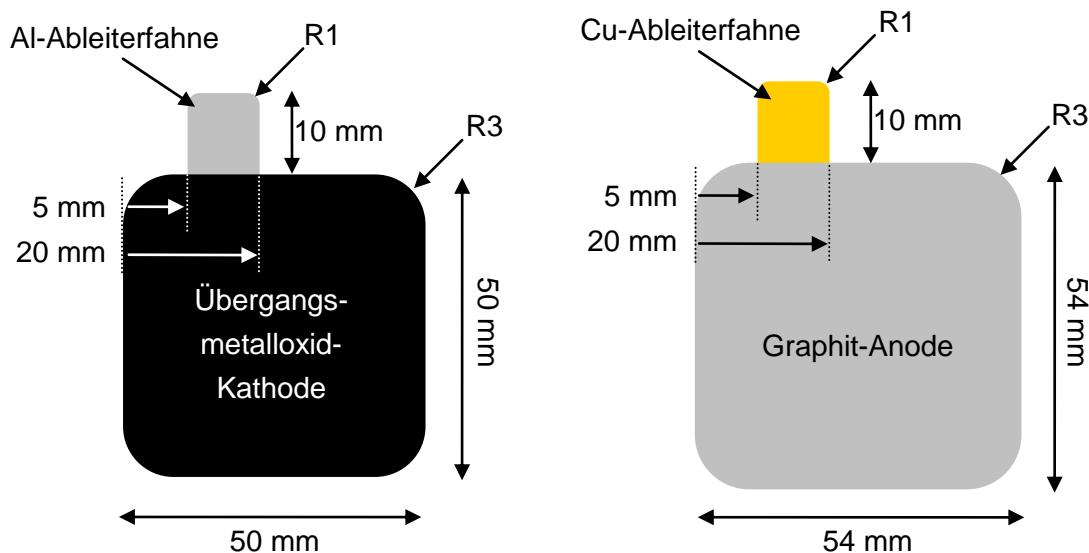
#### Dünnsschichten und Dickschichten im Swagelok®-Format

Unstrukturierte sowie laserstrukturierte Kathoden wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox (LABmaster sp, MBraun Inertgas-Systeme GmbH,  $H_2O < 0,1 \text{ ppm}$ ,  $O_2 < 0,1 \text{ ppm}$ ) unter Verwendung von Swagelok®-Zellgehäusen (X5CrNi18-10, Innendurchmesser 12,2 mm) zu Zellen verbaut. Als Gegenelektrode wurde Lithiummetall (Dicke  $\approx 350 \mu\text{m}$ , SigmaAldrich) eingesetzt. Das Lösemittelgemisch Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (EC/DMC) war im Verhältnis 1:1 gemischt und bildete zusammen mit 1M LiPF<sub>6</sub> als Leitsalz den Flüssigelektrolyten (LP30, Merck AG, Wassergehalt  $\leq 20 \text{ ppm}$ , HF als freie Säure  $\leq 50 \text{ ppm}$ , Dichte  $1,28 \text{ g/cm}^3$  bei  $20^\circ\text{C}$ ). Als Separator wurde ein Glasfaservlies verwendet (GF/A Filter, Dicke 260  $\mu\text{m}$ , Whatman Company). Der Zellstapel, bestehend aus Kathode, Separator und Anode wurde mit einer Polyamidfolie gegen das elektrisch leitfähige Zellgehäuse aus X5CrNi18-10 isoliert.

#### Dickschichten im Pouch-Format

Für die Assemblierung von Lithium-Ionen-Zellen im Pouch-Format waren definierte Elektrodengeometrien erforderlich. Diese wurden über einen Laserschneidprozess realisiert, wobei die Elektroden jeweils aus einem größeren Elektrodenblatt herausgetrennt wurden. Das Schneiden von Kathodenschichten auf Aluminiumsubstrat und der Aluminiumableiterfahne selbst wurde mit Ytterbium-Faserlaserstrahlung ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ), einer Schnittgeschwindigkeit

von 100 mm/s, einer Pulswiederholfrequenz von 80 kHz und einer Laserschneidleistung von 14,0 W realisiert. Der Schneidprozess für die Graphit-Anode auf Kupfersubstrat wurde mit denselben Parametern durchgeführt. Für die Durchtrennung der unbeschichteten Kupferfolie, also dem Schneiden der Kupferableiterfahne, mussten die Schneidparameter angepasst werden. Dazu wurde die Schnittgeschwindigkeit auf 500 mm/s erhöht und die Pulswiederholfrequenz auf 30 kHz gesenkt. Die Laserschneidleistung betrug 13,1 W. Die Kathoden wiesen eine Fläche von 5 cm · 5 cm auf und die Anoden wurden auf eine Fläche von 5,4 cm · 5,4 cm zugeschnitten. Die Kathoden und Anoden wurden zudem mit einem Kantenradius von 3 mm versehen, die Ableiterfahnen mit einem Radius von 1 mm (Abbildung 4-17).



**Abbildung 4-17:** Schematische Darstellung und Geometrieangaben von lasergeschnittenen Kathoden und Anoden für den Einsatz in Pouchzellen.

Als Gegenelektroden für LMO-Kathoden wurden Kompositanoden vom Typ CMS Graphit (MTI Corporation, USA) mit einer Dicke von 90 µm eingesetzt, wobei ca. 80 µm der Graphit-Aktivschicht selbst und ca. 10 µm der Kupferfolie (Stromsammler) entsprachen. Die spezifische Kapazität betrug 330 mAh/g und die Beladung ca. 11 mg/cm<sup>2</sup> - 12 mg/cm<sup>2</sup> (nach Herstellerangaben).

Für NMC-Pouchzellen wurden Graphit-Anoden mit einer Dicke von ca. 55 µm auf 10 µm Kupferfolie als Gegenelektrode eingesetzt.

Mit einem Bandstahlschnitt wurden Separatorblätter (MTI Corporation, USA) mit einer Fläche von 5,8 cm · 5,8 cm aus einer Separatorrolle herausgetrennt. Der Separator bestand aus einem Polyethylen-(PE-)Film mit einer Dicke von 16 µm - 25 µm. Die Porosität wurde vom Hersteller mit 36 % - 44 % angegeben. Die Porengröße war im Bereich 0,01 µm - 0,1 µm (MTI Corporation, USA). Dieser kommerziell verfügbare Separator wurde deswegen für die Untersuchungen eingesetzt, weil in Lithium-Ionen-Zellen oft Polyolefinseparatoren mit schlechter Benetzbarkeit verbaut werden.

Als Verpackungsfolien wurden u.a. beidseitig beschichtete Aluminiumlaminatfolien (MIT Corporation, USA) eingesetzt. Die Folie (MIT Corporation, USA) bestand – nachfolgend von außen nach innen – aus einer Polyamidschicht (25 µm ± 3 µm, JIS Z1714), einem Haftvermittler (Polyester-Polyurethan, 4 g/m<sup>2</sup> - 5 g/m<sup>2</sup>), der Aluminiumfolie selbst

( $40 \mu\text{m} \pm 4 \mu\text{m}$ , JIS A8079, A8021), einer weiteren Haftvermittlerschicht (urethanfrei,  $2 \text{ g/m}^2 - 3 \text{ g/m}^2$ ) auf der Innenseite des Laminats sowie einer Polypropylenschicht ( $40 \mu\text{m} \pm 4 \mu\text{m}$ ), welche als teilkristalliner Thermoplast während des Siegelsorganges schmilzt und somit die Zelle hermetisch dichtet.

LMO-Pouchzellen wurden mit Flüssigelektrolyt vom Typ EC/DMC/DEC 1:1:1, 1M LiPF<sub>6</sub> (MTI Corporation, USA, Wassergehalt  $\leq 20 \text{ ppm}$ , Dichte  $1,22 \text{ g/ml} \pm 0,03 \text{ g/ml}$  bei  $25^\circ\text{C}$ , Leitfähigkeit  $8,5 \text{ mS/cm} \pm 0,5 \text{ mS/cm}$ ) mit Vinylchlorid (VC) als Additiv zur SEI-Stabilisierung befüllt. Die maximal ertragbare Abschaltspannung wurde mit 4,5 V angegeben. Für die Befüllung von NMC-Zellen wurde EC/DMC 1:1, 1M LiPF<sub>6</sub> (ohne VC) (LP30, Merck AG, Wassergehalt  $\leq 20 \text{ ppm}$ , HF als freie Säure  $\leq 50 \text{ ppm}$ , Dichte  $1,28 \text{ g/cm}^3$  bei  $20^\circ\text{C}$ ) eingesetzt.

Für die Befüllung der Lithium-Ionen-Zellen mit Flüssigelektrolyt wurde die erforderliche Elektrolytmengen über Experimente und Berechnungen ermittelt. Dazu wurde die Kathode, die Anode und der Separator in der Glovebox gewogen (Trockenwägung) und anschließend für 15 min in ein Flüssigelektrolytbad (EC/DMC/DEC 1:1:1, 1M LiPF<sub>6</sub>) eingeglegt. Aus der Differenz der Wägungen vor und nach Elektrolytimprägnation konnte das erforderliche Elektrolytvolumen bestimmt und der Zelle über eine Dosiereinheit zugefügt werden. Die Resultate aus den Wägungen trockener und benetzter Komponenten sind in Tabelle 4-6 dargestellt.

**Tabelle 4-6:** Werte der Wägungen der Zellkomponenten vor und nach der Elektrolytbenetzung.

	Kathode	Anode	Separator
$m_{\text{ohne Elektrolyt}} [\text{g}]$	0,658	0,587	0,047
$m_{\text{mit Elektrolyt}} [\text{g}]$	0,796	0,692	0,116
$\Delta m [\text{g}]$	0,138	0,105	0,069

Die Elektrolytmasse wurde gemäß Gleichung 4.5 in ein Elektrolytvolumen umgerechnet:

$$V_{\text{Elektrolyt}} = \frac{\Delta m}{\rho_{\text{Elektrolyt}}} = \frac{\Delta m_{\text{Kathode}} + \Delta m_{\text{Anode}} + \Delta m_{\text{Separator}}}{\rho_{\text{Elektrolyt}}} = \frac{0,312 \text{ g}}{1,22 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} \approx 0,26 \text{ ml}, \quad (\text{Gleichung 4.5})$$

wobei  $\rho_{\text{Elektrolyt}}$  [g/ml] die Dichte des Elektrolyten (EC/DMC/DEC 1:1:1, 1M LiPF<sub>6</sub>) bei  $25^\circ\text{C}$  darstellt. Nach Gleichung 4.5 ergibt sich eine erforderliche Elektrolytmengen von 260 µl für die Befüllung einer Pouchzelle. Die Abschätzung der erforderlichen Elektrolytmengen erfolgte zudem über eine einfache Berechnung. Das mit Elektrolyt zu befüllende Porenvolumen  $V_{\text{Pore,K/A}}$  von Kathode (K) und Anode (A) wurde wie folgt berechnet:

$$V_{\text{Pore,K/A}} = V_{\text{theo.,K/A}} - V_{\text{SchichtK/A}} = \underbrace{(L_1 \cdot L_2 \cdot L_3)}_{\text{Geometrisches Volumen der Elektrode}} - \underbrace{\left( \frac{m_{\text{aktiv}}}{\rho_{\text{aktiv}}} \right)}_{\text{Volumen der Aktivschicht}}, \quad (\text{Gleichung 4.6})$$

wobei sich das theoretische geometrische Volumen  $V_{\text{theo.,K/A}}$  [cm<sup>3</sup>] der Elektrode über die Elektrodenlänge  $L_1$  [cm], die Elektrodenbreite  $L_2$  [cm] sowie die Elektrodenhöhe  $L_3$  [cm] berechnet. Das Volumen der Aktivschicht  $V_{\text{Schicht,K/A}}$  [cm<sup>3</sup>] lässt sich vereinfacht über die Masse des Aktivmaterials  $m_{\text{aktiv}}$  [g] und die Dichte des Aktivmaterials  $\rho_{\text{aktiv}}$  [g/cm<sup>3</sup>] bestimmen.

Hierbei werden Binder-, Leitruß- und Graphitanteile vernachlässigt. Mit einem geometrischen Kathodenvolumen für LMO-Dickschichten von

$$V_{\text{theo.,K}} = L_1 \cdot L_2 \cdot L_3 = 5\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,01\text{cm} = 0,25\text{cm}^3 \quad (\text{Gleichung 4.7})$$

sowie einem experimentell bestimmten Volumen der Kathodenaktivschicht von

$$V_{\text{SchichtK}} = \frac{m_{\text{aktiv}}}{\rho_{\text{aktiv}}} = \frac{0,546\text{ g}}{4,04 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \approx 0,14\text{ cm}^3, \quad (\text{Gleichung 4.8})$$

wobei  $\rho_{\text{aktiv}} = 4,04 \text{ g/cm}^3$  die Dichte von LMO-Referenzpulver, ergibt sich ein Porenvolumen für die Kathode von

$$V_{\text{Pore,K}} \approx 0,11\text{cm}^3, \quad (\text{Gleichung 4.9})$$

welches mit einer Elektrolytmenge von 110 µl aufgefüllt werden muss. Dieser Wert stimmt gut mit der experimentell ermittelten Elektrolytmenge für die Kathode von 113 µl überein. Die Vorgehensweise zur Berechnung des Porenvolumens einer Graphit-Anode kann analog zur Berechnung des Porenvolumens der Kathode durchgeführt werden. Mit den geometrischen Daten der Anode ( $L_1 = 5,4 \text{ cm}$ ,  $L_2 = 5,4 \text{ cm}$ ,  $L_3 = 0,008 \text{ cm}$ ), einer Aktivmasse von  $m_{\text{aktiv}} = 0,337 \text{ g}$  (Vernachlässigung von Binder- und Leitrußanteilen) sowie einer Graphit-Pulverdichte von  $\rho_{\text{aktiv}} = 2,25 \text{ g/cm}^3$  kann das Porenvolumen zu  $V_{\text{Pore,A}} \approx 0,08 \text{ cm}^3$  bestimmt werden. Auch für die Anode befindet sich die abgeschätzte Elektrolytmenge von  $\approx 80 \mu\text{l}$  in der Größenordnung der experimentell ermittelten Daten ( $\approx 86 \mu\text{l}$ ).

Das Porenvolumen des Separators wurde über Porositäts- und Dickenangaben vom Hersteller berechnet. Mit einem Porositätsgrad von 40 %, einer Separatordicke von 20 µm sowie einer Separatorfläche von  $5,8 \text{ cm} \cdot 5,8 \text{ cm}$  ergibt sich ein Porenvolumen von  $0,03 \text{ cm}^3$ , welches eine Elektrolytmenge von 30 µl aufnehmen kann. Die berechnete Gesamtelektrolytmenge ergibt sich demnach zu 220 µl. Die experimentell ermittelte Gesamtelektrolytmenge betrug ca. 260 µl. Es muss zudem berücksichtigt werden, dass die Porosität und die Dicke des Separators variieren kann. Für LMO-Zellen wurde daher eine Elektrolytmenge von ca. 250 µl eingefüllt, da während der Zellassembly und des Vakuumiervorganges Elektrolytverluste durch Verdampfen auftreten können. So wurde bspw. über ein weiteres Experiment bestimmt, dass sich das Volumen des Elektrolyten in einer Petrischale in der Glovebox um ca. 10 µl/min verringern kann.

Die spezifische Kapazität der Kompositanode vom Typ CMS Graphit (MTI Corporation, USA) betrug 330 mAh/g. Die Schichtmasse einer  $5,4 \text{ cm} \cdot 5,4 \text{ cm}$  CMS-Anode konnte zu 0,337 g bestimmt werden, die Aktivmasse einer unstrukturierten LMO-Kathode zu 0,519 g. Mit einer praktischen Kapazität von 110 mAh/g für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kann während des ersten Ladevorgangs eine Ladung von  $Q_{\text{Kathode}} = 57 \text{ mAh}$  transferiert werden. Von der Anode kann eine Ladung von  $Q_{\text{Anode}} = 111 \text{ mAh}$  aufgenommen werden, wonach die Anode für den Betrieb in den Testzellen ausreichend überdimensioniert war ( $Q_{\text{Anode}} \approx 1,95 \cdot Q_{\text{Kathode}}$ ).

Der Zellbau wurde in einer Glovebox (LABmaster sp, MBraun Inertgas-Systeme GmbH,  $\text{H}_2\text{O} < 0,1 \text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$ ) durchgeführt. Für den Zellbau wurde der Trockenstapel (einseitig beschichtete LMO-Kathode, Separator, einseitig beschichtete Anode) in die Laminatfolie ( $17 \text{ cm} \cdot 18 \text{ cm}$ ) eingesetzt und mit einer Wärmesiegelzange vom Typ hpl WSZ 300 TB (hawo GmbH) auf drei Seiten bei  $180^\circ\text{C}$  für jeweils drei Sekunden versiegelt. Mit einer Pipette wurde die Elektrolytmenge dosiert, wobei über die letzte offene Verpackungsseite der Elektrolyt eingefüllt wurde und zwar jeweils  $125 \mu\text{l}$  zwischen Kathode und Separator sowie jeweils  $125 \mu\text{l}$  zwischen Anode und Separator. Als zweite Elektrolytbefüllungsmethode wurden die Zellkomponenten (Kathode, Separator, Anode) für 15 min im Elektrolyten eingelegt, bevor sie zu einem Zellstapel innerhalb der Laminatfolie verbaut wurden. Über dieses Verfahren erhält man Zellkomponenten, welche ausreichend mit Flüssigelektrolyt benetzt sind. Zellen mit NMC-Kathoden wurden entweder direkt nach der Assemblierung den Formationszyklen unterzogen oder für 24 h bei Raumtemperatur ausgelagert, um eine gute Elektrolytverteilung zu erreichen und ebenfalls den Innenwiderstand der Zelle abzusenken. Für die Evakuierung der Zelle wurde ein Vakuumiergerät vom Typ V300 (Lava Vakuumverpackungen) eingesetzt. Die NMC-Kathoden wurden für 24 h bei  $60^\circ\text{C}$  ausgeheizt. Der PE-Separator wurde für alle Versuche (LMO- und NMC-Zellen) jeweils für 24 h bei  $60^\circ\text{C}$  ausgeheizt.

Lithium-Ionen-Zellen mit NMC-Kathoden und Graphit-Anoden wurden auch in einem Trockenraum (KIT, Trockenraum-Inkubator, Taupunkt ca.  $-58^\circ\text{C}$ ) assembliert. Die NMC-Kathoden und Graphit-Anoden wurden für 12 h bei  $130^\circ\text{C}$  in einem Vakumschleusenofen ausgeheizt und anschließend in den Trockenraum transferiert. Die Zellassemblierung erfolgte folgendermaßen:

- 1.) Transfer von Kathoden und Anoden in den Vakumschleusenofen und Ausheizen für 12 h bei  $T = 130^\circ\text{C}$
- 2.) Vakuumofen belüften und herunterkühlen auf  $\approx 100^\circ\text{C}$ , Anoden in den Trockenraum transferieren und Schleusenofen wieder evakuieren
- 3.) Ultraschallschweißen (Telsonic, Typ: TSP 750) von Nickelableitern an Kupferableiterfahnen der Anoden
- 4.) Belüften des Vakumschleusenofens bei  $\approx 95^\circ\text{C}$  und Transfer der Kathoden in den Trockenraum
- 5.) Ultraschallschweißen (Telsonic, Typ: TSP 750) von Aluminiumableitern an Aluminiumableiterfahnen der Kathoden
- 6.) Zellassemblierung: Heißsiegeln (Kopp, Typ: SGPE 3000) der Laminattaschen, wobei 0,5 s bei  $190^\circ\text{C}$  für Seitensiegelung und 2,5 s bei  $190^\circ\text{C}$  für Kopfsiegelung<sup>2</sup>; Befüllung der Zellen mit  $2 \cdot 125 \mu\text{l}$  Flüssigelektrolyt; Vakuumieren der Zellen (AUDION, Typ: Audionvac VMS 163)

---

<sup>2</sup> Die Kopfsiegelung wird an der Seite durchgeführt, an der die Nickel- und Aluminiumableiter aus der Laminattasche geführt werden. Die Ableiter sind mit einem Heißsiegelband, bestehend aus einem Thermoplast, versehen, das beim Heißsiegeln schmilzt und die Zelle hermetisch dichtet. Dies ist notwendig, da sich die Ableiterdicke von den Elektrodendicken unterscheidet.

#### 4.4.2. Galvanostatische Coulometrie

Die galvanostatische Zyklisierung der Lithium-Ionen-Zellen wurde an Batterietestern vom Typ BT2000 (32-Kanal Batterietester, Arbin Instruments, USA) sowie LICCY (24-Kanal Batterietester, KIT, IPE) durchgeführt. Zur Zyklisierung der Zellen waren, je nach Aktivmasse, verschiedene Stromwerte notwendig. Für eine hinreichende Genauigkeit konnten verschiedene Strombereiche vorgegeben werden. Für die zwei eingesetzten Batterietester vom Typ BT2000 (im Folgenden BT2000-1 und BT2000-2 genannt) konnten jeweils drei Strombereiche eingestellt werden und zwar:

BT2000-1	BT2000-2
Strombereich 1: $500 \text{ mA} \pm 200 \mu\text{A}$	Strombereich 1: $500 \text{ mA} \pm 200 \mu\text{A}$
Strombereich 2: $1 \text{ mA} \pm 0,4 \mu\text{A}$	Strombereich 2: $1 \text{ mA} \pm 0,4 \mu\text{A}$
Strombereich 3: $10 \mu\text{A} \pm 10 \text{ nA}$	Strombereich 3: $20 \mu\text{A} \pm 20 \text{ nA}$

#### C-Ratenberechnung für Dünnschichten und Dickschichten im Swagelok®-Format

Für LMO-Zellen wurde eine praktische Kapazität von  $110 \text{ mAh/g}$  ( $3,0 \text{ V} - 4,2 \text{ V}$ ) bzw.  $133 \text{ mAh/g} - 148 \text{ mAh/g}$  ( $3,0 \text{ V} - 4,3 \text{ V}$ ) angenommen, um einerseits die Lade- und Entladeströme berechnen und andererseits eine spezifische C-Rate vorgeben zu können. Die C-Rate wurde für Messungen im Spannungsbereich  $2,3 \text{ V} - 4,2 \text{ V}$  analog zu der C-Rate der Experimente im Spannungsbereich von  $3,0 \text{ V} - 4,2 \text{ V}$  bestimmt.

#### C-Ratenberechnung für Dickschichten im Pouch-Format

Für die Berechnung der C-Raten zur Zyklisierung von Zellen mit LMO-Dickschichtkathoden wurde eine spezifische Kapazität von  $110 \text{ mAh/g}$  angenommen. Die Zellen wurden im Spannungsbereich  $3,0 \text{ V} - 4,2 \text{ V}$  zyklisiert.

Zellen mit NMC-Dickschichtkathoden wurden ebenfalls im Spannungsbereich  $3,0 \text{ V} - 4,2 \text{ V}$  zyklisiert. Für die Berechnung der C-Rate wurde eine spezifische Kapazität von  $148 \text{ mAh/g}$  bzw. die Kapazität aus dem zweiten Formationszyklus verwendet. Zur Berechnung der spezifischen Lade- und Entladekapazitäten wurden Aktivanteile von  $85 \text{ Masse\%} - 90 \text{ Masse\%}$  vorausgesetzt.

#### Zyklisierungsvorschriften für Pouchzellen

LMO-Kathoden und Graphit-Anoden (Zellbau in der Glovebox) im Pouch-Format wurden mit einer C-Rate von C/10 für jeweils fünf Zyklen formiert. Anschließend wurde die C-Rate sukzessive erhöht, um die Hochstrombelastbarkeit der Kathode zu testen. Nach der Formation wurden CV-Scans durchgeführt, wobei die Scanrate nach drei Zyklen sukzessive von  $0,02 \text{ mV/s}$  auf bis zu maximal  $0,22 \text{ mV/s}$  erhöht wurde (13 Zyklen). Dies war notwendig, um die auftretenden Spannungslagen der Redoxpaare für Zellen im „frischen“ Zustand für verschiedene C-Raten zu untersuchen. Anschließend wurden die Zellen mit C-Raten von C/5 und C/2 für jeweils zehn Zyklen geladen und entladen. Im Anschluss daran erfolgte die

Untersuchung der Kathodenperformance bei Lade- und Entladeraten von 1 C und 2 C. Nach der Hochstrombelastung wurde die Zelle wiederum mit C/5 zyklisiert, um den irreversiblen Kapazitätsverlust zu detektieren. Die Spannungslagen der Redoxpaare wurden nochmals über CV-Scans ermittelt, wobei die Scanrate wiederum sukzessive erhöht wurde. Mit anschließender Zyklisierung mit C/5 wurde die Kapazität erneut überprüft, bevor Zellen optional für weitere 1000 Zyklen mit einer Lade- und Entladerate von 1 C belastet wurden. Die galvanostatische Zyklisierung der Pouchzellen erfolgte im CCCV-Modus (*Constant Current Constant Voltage*, CCCV). Nach Erreichen der oberen Abschaltspannung von 4,2 V wurde die Spannung solange stabilisiert, bis der Strom auf 20 % des Ladestromes abgefallen war. Somit konnte erreicht werden, dass auch im Falle hoher Laderaten die Ladung von der Graphit-Anode aufgenommen werden konnte. Die spezifischen Ladekapazitäten wurden für alle Tests unter Berücksichtigung der Ladung, welche zusätzlich über das Halteplateau bei 4,2 V zwischen den Elektroden transferiert wird, berechnet.

NMC-Kathoden und Graphit-Anoden (Zellbau im Trockenraum) wurden nach einer definierten Vorschrift elektrochemisch formiert:

- 1.) Erster Ladehub mit C/10 bis 4,2 V und CCCV bis Ladestrom auf C/20 abgefallen
- 2.) Erster Entladehub mit C/2 bis 3,0 V
- 3.) Zweiter Ladehub mit C/2 bis 4,2 V und CCCV bis Ladestrom auf C/20 abgefallen
- 4.) Zweiter Entladehub mit C/2 bis 3,0 V
- 5.) Dritter Ladehub mit C/2 bis 4,2 V und CCCV bis Ladestrom auf C/20 abgefallen
- 6.) Entladen mit C/2 auf 3,7 V ( $\approx$  50 % *State of Charge*, SOC)

Anschließend wurden die Zellen mit einer C-Rate von 1 C für  $\geq$  1000 Zyklen zyklisiert. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 1 C geladen und nach Erreichen der oberen Abschaltspannung von 4,2 V sofort wieder mit 1 C entladen.

Weiterhin wurden vier Zellen assembled, welche nach der Formation mit einer Laderate von 2 C und einer Entladerate von 3 C für bis zu 5000 Zyklen belastet wurden. Hierbei wurde die Spannung während des Ladevorganges bei Erreichen von 4,2 V solange stabilisiert, bis der Strom auf C/10 abgesunken war (CCCV).

Außerdem erfolgte die Assemblierung von Pouchzellen mit NMC-Kathoden und Graphit-Anoden für unterschiedliche Elektrolytbefüllungsversuche in der Glovebox. Diese Zellen wurden für drei Zyklen mit einer konstanten Lade- und Entladerate von C/10 formiert sowie ohne CCCV. Nach der Formation wurden Langzeittests (bis zu > 10000 Zyklen) bei konstanten Lade- und Entladeraten von 1 C ohne CCCV durchgeführt.

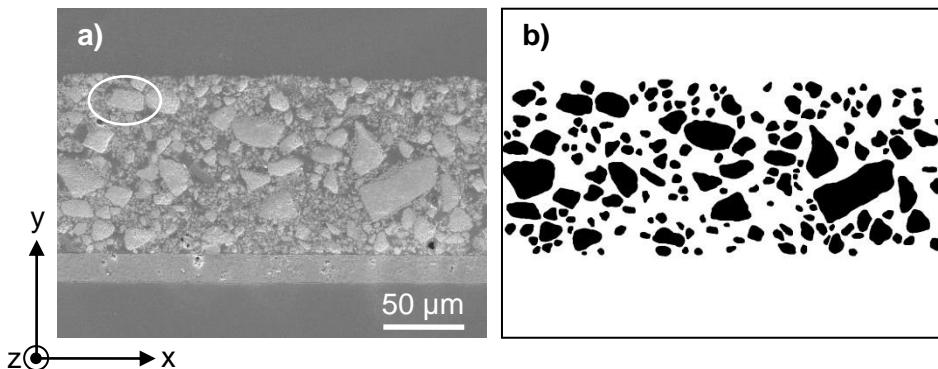
### 4.4.3. Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammogramme (CV-Scans) wurden für Zellen mit LMO-Dünnschicht- und LMO-Dickschichtkathoden im Spannungsbereich von 3,0 V - 4,3 V oder 2,3 V - 4,3 V mit einer Scanrate von 0,02 mV/s durchgeführt. Optional wurde die Scanrate pro Zyklus um jeweils 0,02 mV/s auf bis zu maximal 0,22 mV/s erhöht. Es wurden maximal 13 Zyklen durchgeführt. Für Lithium-Ionen-Zellen mit NMC-Dickschichtkathoden wurde der Spannungsbereich für alle Versuche zu 3,0 V - 4,3 V gewählt. Die Scanrate wurde konstant auf 0,02 mV/s eingestellt und es wurden drei Zyklen durchgeführt.

## 5. Numerische Methoden

Die Strukturierung von LMO-Kompositsschichten erfolgte mit gepulster Ytterbium-Faserlaserstrahlung. Infolge der Laserstrahlcharakteristik und Pulsbreiten von 200 ns muss von einem thermischen Laserabtragsprozess ausgegangen werden. Daher wird ein thermischer Eintrag in die Kompositsschicht erwartet, wobei vor allem Aktivpartikel lokal beeinflusst werden können. Zur Abschätzung von Temperaturverteilungen im Material wurde eine Temperaturfeldsimulation (Comsol4.3, Comsol Multiphysics) durchgeführt. Für die Berechnung wurde das Modul *Heat Transfer in Solids* eingesetzt. Anhand der Ergebnisse der Temperaturfeldsimulation konnte die Temperaturverteilung und die Tiefe eines beeinflussten Bereichs in einem LMO-Partikel abgeschätzt werden.

Die Implementierung eines 2-dimensionalen Elektrodenmodells in das Software-Paket Comsol4.3 erforderte die diskrete Abbildung einer Elektrode. Hierzu wurde ein Schliffbild einer unstrukturierten LMO-Dickschicht nach Kalandrieren angefertigt. Somit konnte ein Ausschnitt einer Kathode von 260 µm in x-Richtung dargestellt werden (Abbildung 5-1, a). Die Kathodengeometrie wurde mit einem Bildbearbeitungsprogramm soweit vereinfacht, so dass LMO-Partikel  $\geq 3 \mu\text{m}$  abgebildet und anschließend kontrastiert werden konnten. Es konnten 172 LMO-Partikel in das Modell übernommen werden (Abbildung 5-1, b). Die Berücksichtigung aller im Schliffbild auftretenden Partikel war nicht möglich, da sonst die Anzahl der einzelnen Vektoren, die wiederum die Kontur eines Partikels definieren, unverhältnismäßig hoch wären. LMO- und Leitrußpartikel  $< 3 \mu\text{m}$  wurden vernachlässigt.



**Abbildung 5-1:** Querschnittsansichten einer LMO-Dickschicht.

- a) REM-Aufnahme einer LMO-Dickschicht,
- b) LMO-Dickschicht nach Bildbearbeitung und Kontrastierung.

Von entscheidender Bedeutung bei der Durchführung von numerischen Berechnungen ist die Definition der Anfangs- und Randbedingungen. Zu den Anfangsbedingungen zählen bspw. Kennwerte wie die spezifische Wärmekapazität oder die Wärmeleitfähigkeit, die zu Beginn der Simulation festgelegt werden. Weiterhin können Werte oder Bedingungen für Geometrieränder definiert werden, wie z.B. die Anfangstemperatur  $T = T_0$  zum Zeitpunkt  $t = t_0$ . Zu den Randbedingungen zählen auch Annahmen und Vereinfachungen:

- (1) Die spezifische Wärmekapazität  $C_p(T)$ , die Wärmeleitfähigkeit  $k(T)$ , sowie die Dichte  $\rho(T)$  von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  wurden temperaturunabhängig angenommen, wodurch die Wärmeleitungsgleichung linear wird. Daraus folgt  $C_p(T) = C_p = \text{const.}$ ,  $k(T) = k = \text{const.}$  und  $\rho(T) = \rho = \text{const.}$

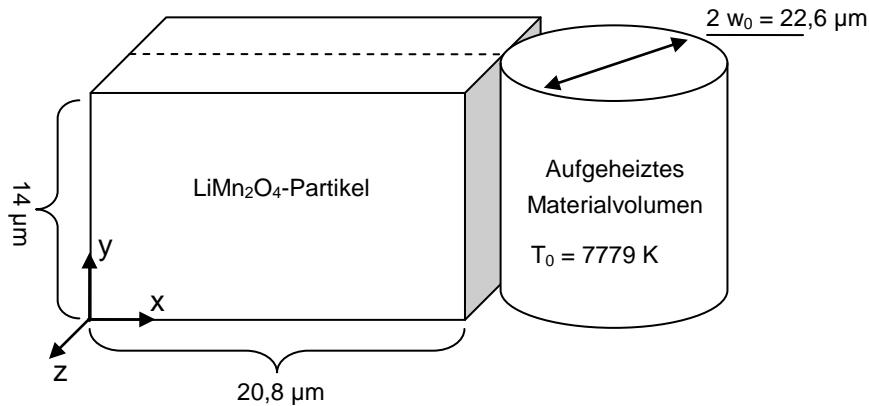
- (2) Die Laserpulsenergie wird vollständig im Materialvolumen absorbiert. Reflexions- und Transmissionsanteile werden vernachlässigt.
- (3) Energieverlust des eingekoppelten Laserpulses infolge Fragmentauswurf, Stoßwellenexpansion, Plasmabildung und -abschirmung sowie durch Materialverdampfung wird vernachlässigt, ebenso wie Wärmeleitung durch Konvektion in der Schmelze und benötigte Enthalpien für Phasentransformationen.
- (4) Betrachtet wird eine LMO-Partikelrandzone, wobei für die Simulationsdauer Temperaturen größer als die Schmelz- oder Verdampfungstemperatur zugelassen werden. Das Material verbleibt im festen Zustand. Phasenänderungen oder Beiträge der Wärmeleitung durch Konvektion in der Schmelze werden nicht berechnet.
- (5) Die Energieverteilung im Materialvolumen infolge des Gauß'schen Strahlprofils ( $1/e^2$ ) wird vernachlässigt.
- (6) Es wird die Wärmeleitungsgleichung für Festkörper auf Basis des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik mit dem Modul *Heat Transfer in Solids* (Comsol4.3) zeitabhängig gelöst.
- (7) Zum Zeitpunkt  $t = t_0 = 0$  s wird einer LMO-Partikelrandzone eine aus experimentellen Daten abgeschätzte Maximaltemperatur zugeordnet

Die Kennwerte, die einem LMO-Partikel zum Zeitpunkt  $t = t_0 = 0$  s zugeordnet wurden, sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

**Tabelle 5-1:** Kenndaten eines LMO-Partikels für die Temperaturfeldsimulation.

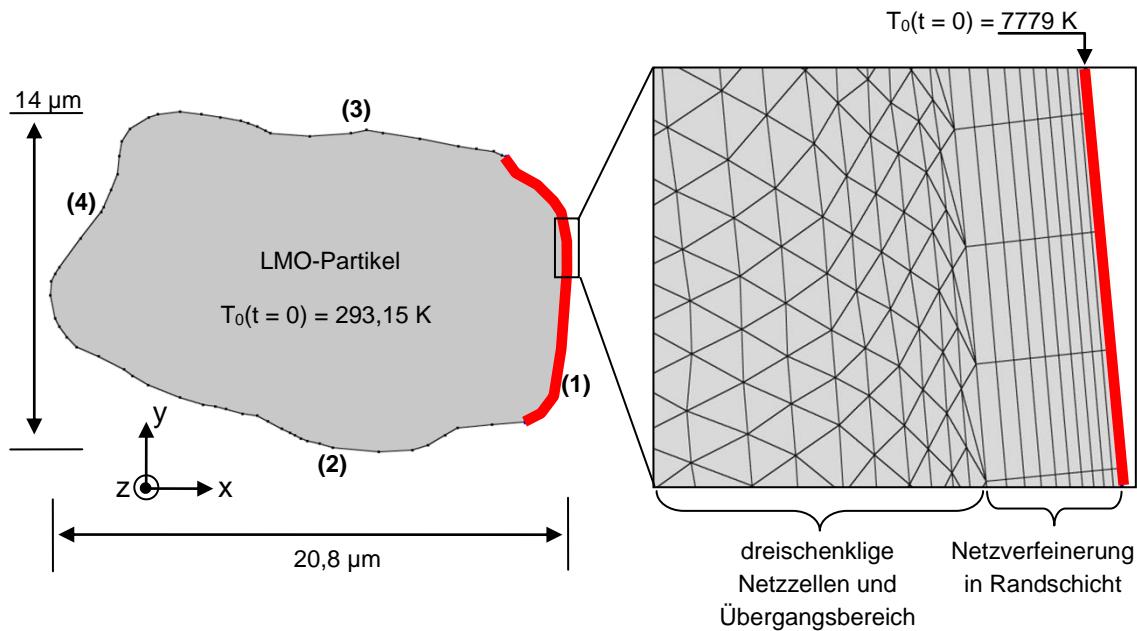
$C_p(T) = C_p = \text{const.}$ [J/(kg·K)]	$\rho(T) = \rho = \text{const.}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$k(T) = k = \text{const.}$ [W/(m·K)]	Volumenmaterial $T = T_0$ [K]	Randzone $T = T_0$ [K]
786,7 [293,15 K, [204]]	4040 [293,15 K]	2 [400 K, [205]]	293,15	7779

Unter der Annahme, dass die Laserpulsenergie vollständig in einem definierten Materialvolumen absorbiert wird und dieses stark aufheizt, können sich LMO-Partikelrandzonen erhitzen (Abbildung 5-2). Dabei wurde angenommen, dass der Durchmesser des erhitzen Materialvolumens dem Laserstrahlfokusdurchmesser entspricht. Zur Durchführung der Simulation wurde daher ein einzelnes Partikel aus dem Schliffbild extrahiert (Abbildung 5-1, Position gekennzeichnet). Es wurde vorausgesetzt, dass die Partikelrandzone, die direkt dem aufgeheizten Materialvolumen ausgesetzt ist, eine Temperatur von  $T = 7779$  K für  $t = 200$  ns annehmen kann (Abbildung 5-3, Bereich (1)). Gerechnet wurde für eine Dauer von  $t = 200$  ns. Der Temperaturverlauf für  $t > 200$  ns wurde auch berücksichtigt, wobei die Lösung des Temperaturfeldes für  $t = 200$  ns als Anfangsbedingung für eine erweiterte Berechnung definiert wurde. Anhand des Temperaturfeldes konnte die Dicke einer beeinflussten Partikelrandschicht abgeschätzt werden, für die wiederum Temperaturen auftreten, die zu Phasenänderungen und Schmelze führen können. Abweichungen zwischen Erkenntnissen aus Modell und Experiment sind hauptsächlich auf den laserinduzierten Aufheiz- und Abkühlprozess außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts zurückzuführen. Die Randbedingungen und Modellvereinfachungen können ebenfalls zu einer Abweichung von Simulation und Erkenntnissen aus experimentellen Daten führen.



**Abbildung 5-2:** Modellvorstellung eines LMO-Partikels (links) mit aufgeheiztem Materialvolumen (rechts). Gestrichelte Linie: Schnitt durch das Partikel.

Das Partikelmodell (Abbildung 5-3) wurde mit dem in Comsol4.3 integrierten *Meshing-Tool Free Triangular 1* vernetzt, wobei vorwiegend dreischenklige Geometrien eingesetzt wurden. Die maximale Elementgröße wurde zu  $0,1 \mu\text{m}$  begrenzt, wobei die maximale Wachstumsrate zwischen einzelnen Elementen mit dem Faktor 1,3 angegeben wurde.



**Abbildung 5-3:** LMO-Partikelmodell und Nahaufnahme des numerischen Rechennetzes; Maximale Elementgröße  $0,1 \mu\text{m}$ , Maximale Wachstumsrate 1,3 , globales Netz bestehend aus 260320 Elementen, geringste Elementqualität 0,0069 , mittlere Elementqualität 0,9753 , maximale Wachstumsrate 12,7 , mittlere Wachstumsrate 1,1.

Das numerische Rechennetz bestand somit aus 259371 dreischenkligen Elementen, wobei insgesamt 260320 Elemente (inklusive Rand- und Kantenelemente) gezählt wurden. Die Höhe des extrahierten Partikels in y-Richtung betrug  $14 \mu\text{m}$ , die Breite in x-Richtung  $20,8 \mu\text{m}$ . Die Geometrie dieses Partikels schien aufgrund der ermittelten Partikelgrößenverteilung des Reinpulvers von  $18 \mu\text{m} \pm 8 \mu\text{m}$  als repräsentativ. Die Modellgrenzen (2) - (4) aus Abbildung 5-3 wurden mit einer thermischen Isolierung als Randbedingung versehen. Das Partikel selbst hatte zum Zeitpunkt  $t = t_0 = 0 \text{ s}$  eine Temperatur von  $T = T_0 = 293,15 \text{ K}$ . Die beeinflusste Randzone (1) wurde mit einer Temperatur von  $T = T_0 = 7779 \text{ K}$  beaufschlagt. Gerech-

net wurde für  $t = 200$  ns, wobei diese Zeitdauer in 200 einzelne Zeitintervalle (Rechenschritte) zu je 1 ns unterteilt wurde. Das Temperaturfeld nach  $t = 200$  ns wurde als Anfangsbedingung für eine weitere Berechnung verwendet, die für  $t = 12,3$   $\mu$ s durchgeführt wurde. Dies entspricht gerade dem Zeitintervall zwischen zwei einzelnen Laserpulsen. Die konstante Randtemperatur von  $T = 7779$  K wurde für die weiterführende Simulation entsprechend entfernt.

## 6. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden Ergebnisse zur Laserstrahlmodifizierung von Kathodenmaterialien vorgestellt. Es wird die Modifizierung von LMO-Dünnschichten dargelegt, wobei das Ziel darin besteht, zunächst die aktive Oberfläche mit Excimer-Laserstrukturierungsprozessen zu vergrößern und anschließend die kubische Spinellphase mit einem Laserwärmebehandlungsprozess einzustellen. Weiterhin wird die Wirkung von Mikrostrukturen auf die elektrochemische Zyklisierfähigkeit analysiert. Die Passivierung von LMO-Dünnschichtkathoden mit ITO-Schichten und deren Zyklisierfähigkeit wird vorgestellt. Es werden die Ergebnisse zur Laserstrahlmodifizierung von LMO- und NMC-Dickschichtkathoden dargelegt und Methoden aufgezeigt, wie laserinduzierte Materialmodifikationen analysiert werden können. Des Weiteren wird der Einfluss von lasergefertigten Mikrostrukturen in Dickschichtkathoden auf die elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Die Verbesserung der Benetzungseigenschaften über die Einbringung kapillarer Strukturen in Dickschichtkathoden sowie die Verbesserung der Hochstrombelastbarkeit stellen zentrale Themen dar. Das Kapitel schließt mit einer Fehlerbetrachtung.

### 6.1. Lithiummanganoxid-Dünnschichten

Die Laserstrukturierung und die Laserwärmebehandlung wurden an LMO-Dünnschichtkathoden durchgeführt. Hierzu wurden LMO1-, LMO2- und LMO3-Dünnschichten eingesetzt (Kapitel 4.1.1). Die Möglichkeiten zur Einbringung von Mikrostrukturen in Dünnschichtkathoden werden am Beispiel von LMO1- und LMO2-Dünnschichtkathoden aufgezeigt. Die Phasenanalyse lasergetemperter Dünnschichten wird am Beispiel von LMO3-Dünnschichtkathoden durchgeführt. Zudem wird die Beschichtung von LMO2-Dünnschichten mit ITO vorgestellt. Anschließend werden die Ergebnisse aus Analysen mit der galvanostatischen und der cyclovoltammetrischen Methode dargestellt, ebenso wie *post-mortem* Analysen.

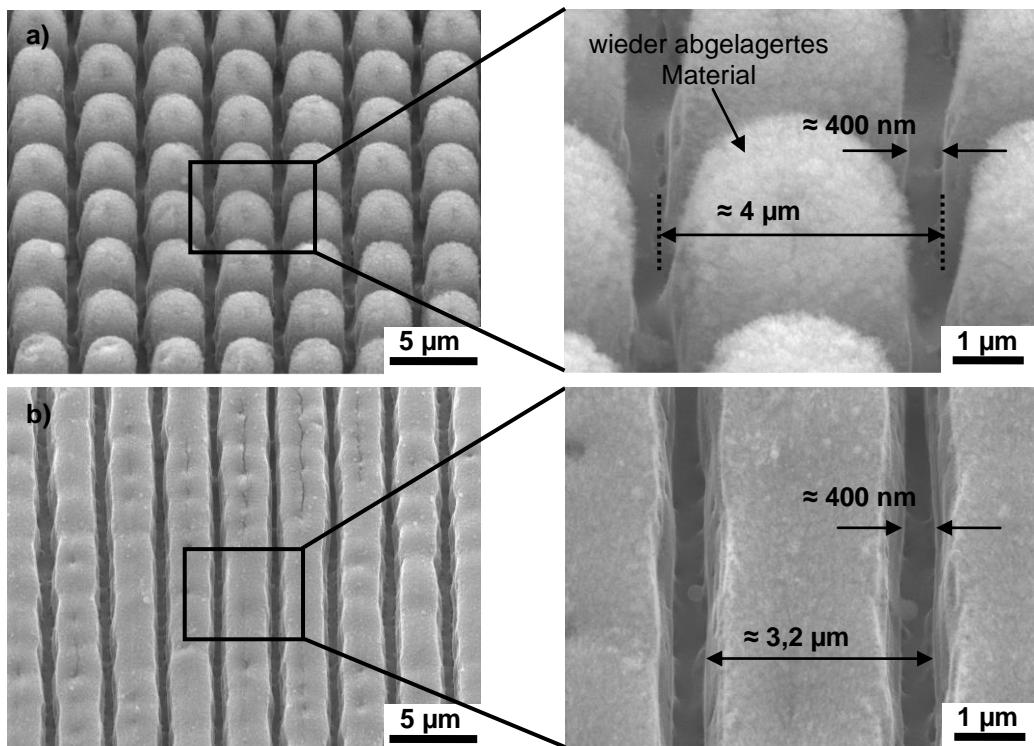
#### 6.1.1. Laserstrukturierung von Dünnschichten

Mit der UV-Laserstrukturierung von LMO1-Dünnschichten konnten konische Mikrostrukturen sowie Linienstrukturen gemäß den Maskendesigns vom Typ 1 und Typ 2 (Abbildung 4-12) in das Material eingebracht werden (Abbildung 6-1). Die Ausbildung konischer Strukturen mit Strukturzwischenräumen im Bereich von 400 nm wurde mit einer Energiedichte von  $\varepsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ , einer Pulsfrequenz von  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$  und  $N = 30$  Laserpulsen pro bestrahlter Fläche von  $200 \mu\text{m} \cdot 200 \mu\text{m}$  realisiert (Abbildung 6-1, a).

Linienstrukturen wurden unter Verwendung einer Energiedichte von  $\varepsilon = 3,0 \text{ J/cm}^2$ , einer Pulsfrequenz von  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$  und einer Pulsanzahl von  $N = 30$  pro strukturierter Flächeneinheit von  $200 \mu\text{m} \cdot 200 \mu\text{m}$  eingebracht (Abbildung 6-1, b). Dabei konnten ebenfalls Strukturabstände von 400 nm eingestellt werden.

Aus Abbildung 6-1 ist wieder abgelagertes Material auf den Mikrostrukturen zu erkennen. Das theoretische Auflösungsvermögen von Strukturen berechnet sich mit der verwendeten Wellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  und der numerischen Apertur der Abbildungsoptik von  $\text{NA} = 0,105$  zu  $\Delta x = 1,18 \mu\text{m}$  (Gleichung 3.30). Mit den Dimensionen der Maskenstrukturen

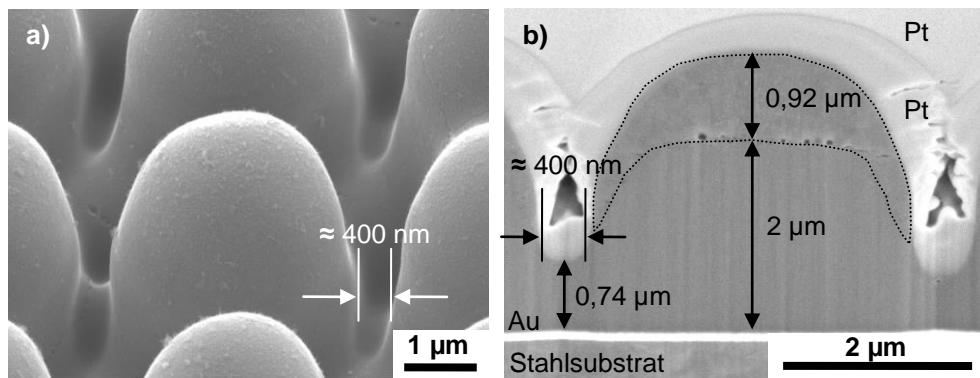
(Typ 1 und Typ 2) sowie dem Abbildungsmaßstab der Optik von 1:10, kann der Abstand von lasergenerierten konischen Strukturen zu 2,0  $\mu\text{m}$  (Abbildung 4-12, a) bzw. von Liniensstrukturen zu 1,6  $\mu\text{m}$  (Abbildung 4-12, b) bestimmt werden.



**Abbildung 6-1:** REM-Aufnahmen laserstrukturierter LMO1-Dünnschichten.

- a) konische Mikrostrukturen (Typ 1) mit  $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ ,
- b) Liniensstrukturen (Typ 2) mit  $\epsilon = 3,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ .

In Abbildung 6-2, a ist eine durch Laserablation und Maskentechnik erzeugte konische Mikrostruktur mit Strukturabständen von 400 nm dargestellt. Anhand eines angefertigten FIB-Schnitts ist zu erkennen, dass die Strukturabstände mit Abmessungen von 400 nm bestätigt werden können (Abbildung 6-2, b). Mit der FIB-Analyse kann zudem gezeigt werden, dass die konische Mikrostruktur eine Höhe von 2,92  $\mu\text{m}$  aufweist, wobei 2  $\mu\text{m}$  der Ausgangsschichtdicke und 0,92  $\mu\text{m}$  dem durch Materialwiederablagerung entstandenen erhöhten Strukturbereich zugeordnet werden können.



**Abbildung 6-2:** REM-Aufnahmen einer strukturierten LMO1-Dünnschichtkathode.

- a) konische Mikrostruktur,
- b) FIB-Querschnittsaufnahme einer konischen Mikrostruktur,  
Laserparameter: Typ 1-Maske,  $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ .

Bemerkenswert ist weiterhin, dass aus dem FIB-Querschnitt sowohl für den ursprünglichen Schichtbereich als auch für den erhöhten Schichtbereich keine Korngrenzen und Poren erkannt werden können. Diese Schichtmorphologie kann folglich sowohl über den PVD-Prozess als auch über den Laserablationsprozess entstehen. Poren haben sich vereinzelt an der Grenzfläche zwischen ursprünglichem und erhöhtem Schichtbereich ausgebildet, deren Größe anhand von Abbildung 6-2, b zu ca. 100 nm abgeschätzt werden kann. Zwischen zwei Mikrostrukturen verbleibt nach dem Strukturierungsprozess eine Restschichtdicke von ca. 0,74 µm.

Zur chemischen Analyse erhöhter Strukturbereiche wurden ToF-SIMS-Analysen an *as-deposited* und laserstrukturierten LMO1-Dünnschichten durchgeführt. Zu erkennen ist, dass für *as-deposited* Dünnschichten das Li<sup>-</sup>-Signal innerhalb der ersten fünf Nanometer ansteigt, für Sputtertiefen von 5 nm - 20 nm sinkt und für Sputtertiefen > 20 nm konstant ist (Abbildung 6-3, a). Die MnO<sup>-</sup>- und MnO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signale hingegen steigen innerhalb der ersten 20 nm an und verlaufen für zunehmende Sputtertiefen konstant. Für eine konische Mikrostruktur steigt das Li<sup>-</sup>-Signal innerhalb der ersten 20 nm an und weist keine Änderungen über die gesamte Sputtertiefe auf, ebenso wie die MnO<sup>-</sup>- und MnO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signale (Abbildung 6-3, b). Dies zeigt, dass der erhöhte Strukturbereich aus Abbildung 6-2, b innerhalb der ersten 350 nm eine in sich homogene Verteilung der Li<sup>-</sup>, MnO<sup>-</sup> und MnO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signale aufweist. Der Verlauf des Li<sup>-</sup>-Signals für *as-deposited* Dünnschichtkathoden konnte für laserstrukturierte Dünnschichten nicht detektiert werden.

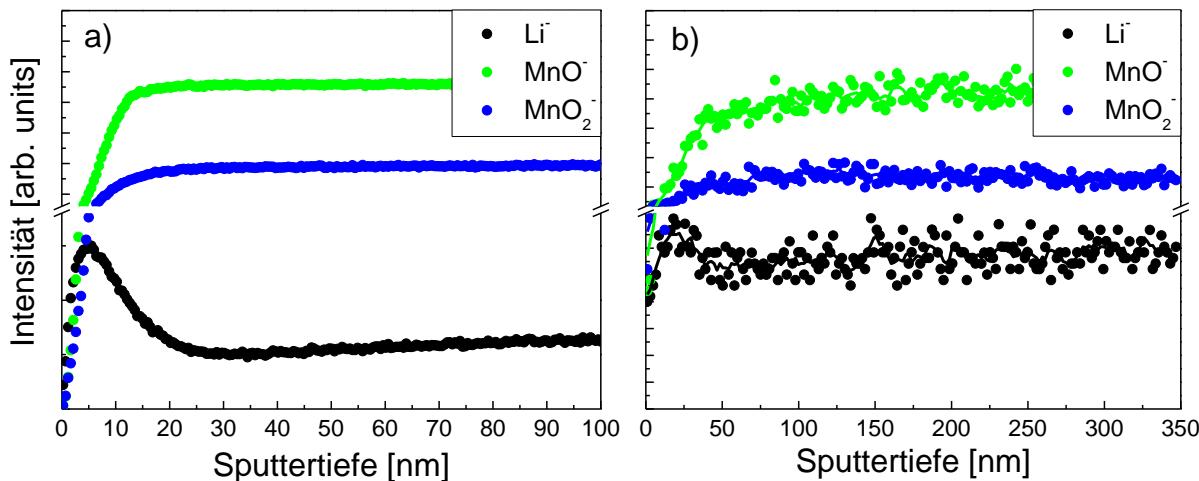
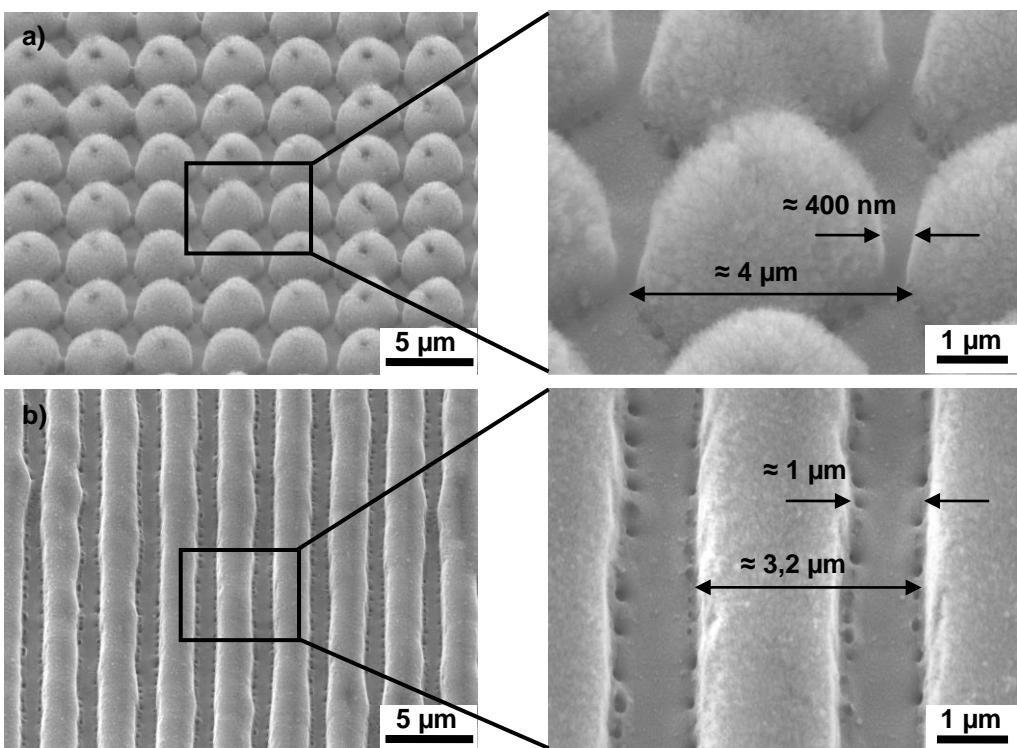


Abbildung 6-3: ToF-SIMS-Tiefenprofile an LMO1-Dünnschichten.

- a) *as-deposited*,
- b) auf konischer Mikrostruktur: Typ 1-Maske,  $\varepsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ .

Für LMO2-Dünnschichtkathoden mit einer Schichtdicke von 1,5 µm (Abbildung 4-1, c) können Kanalbreiten von ≈ 1 µm erzielt werden (Abbildung 6-4, b). Dies entspricht einem Aspektverhältnis von 1,5 bei einer Schichtdicke von 1,5 µm. Somit sind die Strukturabstände breiter (Abbildung 6-4, b) als die erzielbaren Strukturabstände von 400 nm für entsprechend dicke LMO1-Schichten (Abbildung 6-1, b). Die Kanalverbreiterungen und die daraus resultierende Verkleinerung des Aspektverhältnisses sind also auf eine geringere Ausgangsschichtdicke des synthetisierten Materials zurückzuführen. Konische Mikrostrukturen können für beide Schichttypen (LMO1 und LMO2) mit Strukturabständen von 400 nm erzeugt werden (Abbildung 6-1, a und Abbildung 6-4, a). Der Abstand zwischen einzelnen Struktur-

flanken beträgt jeweils  $\approx 4 \mu\text{m}$  und konnte somit im Maßstab 1:10 von der Maske auf die Probenoberfläche abgebildet werden (Abbildung 4-12, a).

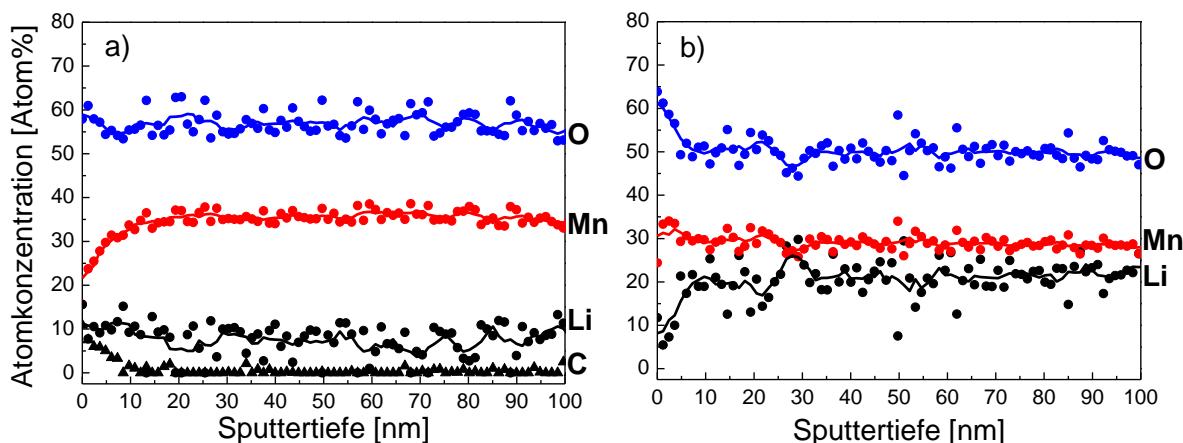


**Abbildung 6-4:** REM-Aufnahmen laserstrukturierter LMO<sub>2</sub>-Dünnschichtkathoden.

a) konische Mikrostrukturen (Typ 1) mit  $\epsilon = 2,8 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 20$ ,  
b) Liniensstrukturen (Typ 2) mit  $\epsilon = 2,9 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 50$ .

### 6.1.2. Lasertempern von Dünnschichten und Phasenanalysen

Die chemische Zusammensetzung der Oberflächen von LMO<sub>1</sub>-Dünnschichten wurde vor und nach Laserwärmbehandlung mit *ex-situ* XPS-Tiefenprofilen untersucht (Abbildung 6-5). Der Kohlenstoff resultiert aus einer Oberflächenkontamination und beträgt an der Oberfläche 11 Atom% für eine *as-deposited* Dünnschicht. Der Kohlenstoffanteil sinkt bis auf 0 Atom% mit zunehmender Sputtertiefe (Abbildung 6-5, a).

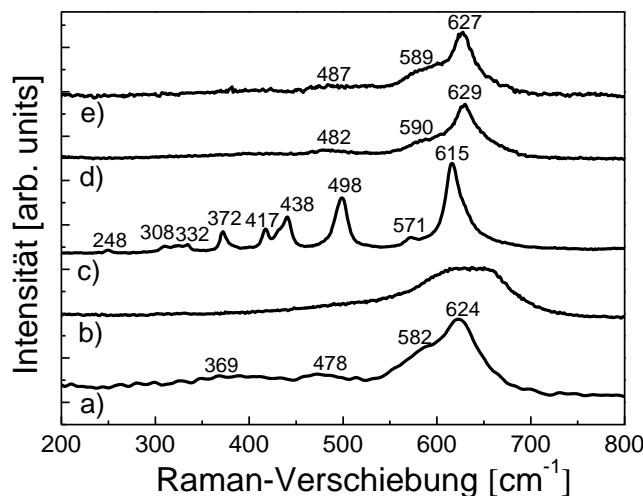


**Abbildung 6-5:** XPS-Tiefenprofile an LMO<sub>1</sub>-Dünnschichten.

a) *as-deposited*,  
b) lasergetempert für 2000 s bei 600 °C.

Diese Oberflächenkontamination wurde infolge des Laserwärmebehandlungsprozesses entfernt (Abbildung 6-5, b). Die Analyse über die XPS-Tiefenprofilometrie zeigt, dass die Atomkonzentrationen von Mangan (29 Atom%) und Sauerstoff (49 Atom%) nach der Laserwärmebehandlung für 2000 s bei 600 °C im Vergleich zu einer *as-deposited* Dünnschicht ( $O = 57$  Atom%,  $Mn = 35$  Atom%) reduziert wurden. Jedoch stellt sich ein konstanter Verlauf über eine Analysentiefe von 100 nm ein. Die Li-Konzentration beträgt 22 Atom% und liegt damit höher als für die *as-deposited* Schicht (8 Atom%). Dieses Ergebnis zeigt, dass die Diffusionskinetik in der LMO1-Dünnschicht bereits bei 600 °C aktiviert wird, wobei Lithium-Ionen in oberflächennahe Schichtbereiche diffundieren können.

Dem Raman-Spektrum für eine *as-deposited* LMO1-Dünnschicht konnten keine Raman-Banden einer kristallinen Phase aus dem Li-Mn-O-System zugeordnet werden (Abbildung 6-6, b). Nach Durchführung eines Wärmebehandlungsschrittes für 100 s bei 600 °C können die charakteristischen Raman-Banden für  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  detektiert werden (Abbildung 6-6, c).  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ist elektrochemisch inaktiv. Zur Vermeidung der Ausbildung dieser Phase in oberflächennahen Schichtbereichen wurden daher die Wärmebehandlungstemperatur und -zeit erhöht. Nach Temvern einer LMO1-Dünnschicht bei einer Temperatur von 680 °C für 100 s (Abbildung 6-6, d) weist das Raman-Spektrum die charakteristischen Banden für die kubische Spinelphase auf und zwar bei  $629 \text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen ( $A_{1g}$ -Mode), bei  $590 \text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen ( $F_{2g}$ -Mode) sowie bei  $482 \text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen ( $F_{2g}$ -Mode) (Vgl. u.a. Tabelle 4-3).



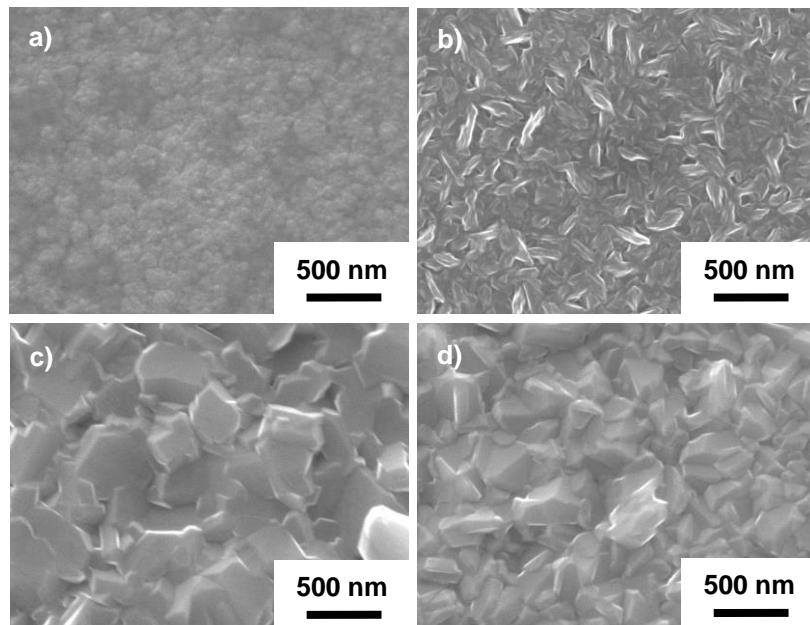
**Abbildung 6-6:** Raman-Spektren von *as-deposited* und lasergetemperten LMO1-Dünnschichten.

- a) LMO-Referenzpulver,
- b) *as-deposited*,
- c) lasergetempert für 100 s bei 600 °C,
- d) lasergetempert für 100 s bei 680 °C,
- e) lasergetempert für 2000 s bei 600 °C.

Ein ähnliches Raman-Spektrum wird für eine bei 600 °C und 2000 s lasergetemperten LMO1-Dünnschicht erhalten (Abbildung 6-6, e).

Infolge der Wärmebehandlung für 100 s bei 600 °C hat sich die Oberflächentopographie im Vergleich zu einer *as-deposited* LMO1-Dünnschicht deutlich verändert (Abbildung 6-7, a und b). An der Schichtoberfläche sind Körner mit einer lateralen Ausdehnung von bis zu 200 nm sichtbar (Abbildung 6-7, b). Wird die Wärmebehandlungszeit zu 100 s gewählt und die Temperatur zu 680 °C eingestellt, dann betragen die lateralen Kornabmaße bis zu 600 nm

(Abbildung 6-7, c). Für 2000 s und 600 °C können die lateralen Abmessungen einzelner Körner auf der Schichtoberfläche 100 nm - 500 nm erreichen (Abbildung 6-7, d).

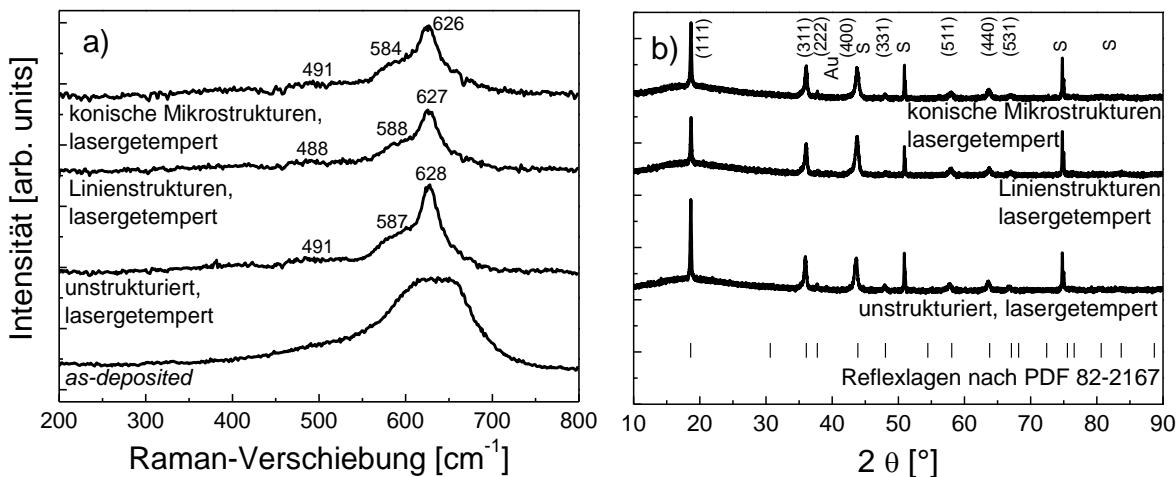


**Abbildung 6-7:** REM-Aufnahmen von Oberflächen von *as-deposited* und lasergetemperten LMO1-Dünnschichten.

- a) *as-deposited*,
- b) lasergetempert für 100 s bei 600 °C,
- c) lasergetempert für 100 s bei 680 °C,
- d) lasergetempert für 2000 s bei 600 °C.

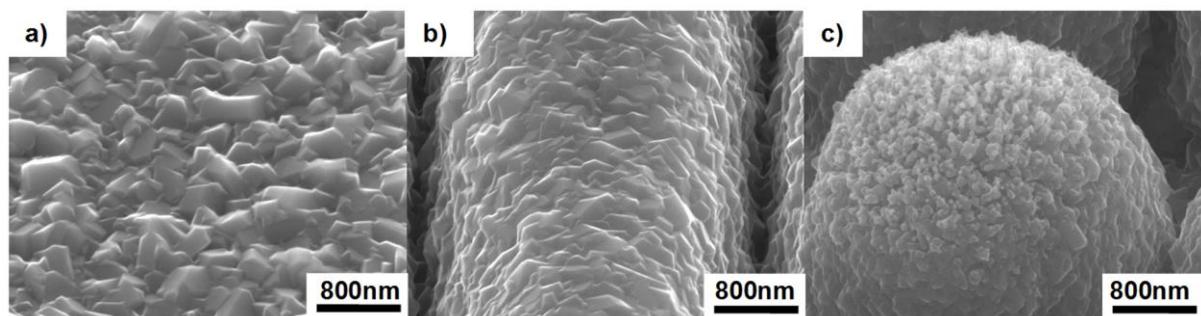
In einem weiteren Versuch wurden zuerst die Laserstrukturierung und dann die Laser-temperung für LMO1-Dünnschichten angewendet. Die Raman-Banden der Spektren unstrukturierter und lasergetemperter sowie lasersstrukturierter und lasergetemperter Schichten können denen der kubischen Spinellphase zugeordnet werden (Abbildung 6-8, a). Diese entsprechen symmetrischen Stretcheschwingungen von Mn-O-Verbindungen bei  $626 \text{ cm}^{-1}$  -  $628 \text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen ( $A_{1g}$ -Mode), einer Schulter bei  $584 \text{ cm}^{-1}$  -  $588 \text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen ( $F_{2g}$ -Mode) sowie einer intensitätsschwachen Raman-Bande bei Wellenzahlen von  $488 \text{ cm}^{-1}$  -  $491 \text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}$ -Mode) (Vgl. u.a. Tabelle 4-3).

Die Bragg-Reflexe der Röntgendiffraktogramme für unstrukturierte und laserstrukturierte LMO1-Dünnschichten nach Lasertempern wurden den Reflexpositionen für  $\text{Li}_{0.88}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) nach PDF 82-2167 (ICDD, 2002) zugeordnet (Abbildung 6-8, b). Für laserstrukturierte und anschließend lasergetemperte Schichten konnten anhand der Raman-Analysen und der röntgenographischen Daten keine Änderungen im Vergleich zu unstrukturierten aber lasergetemperten Schichten festgestellt werden.



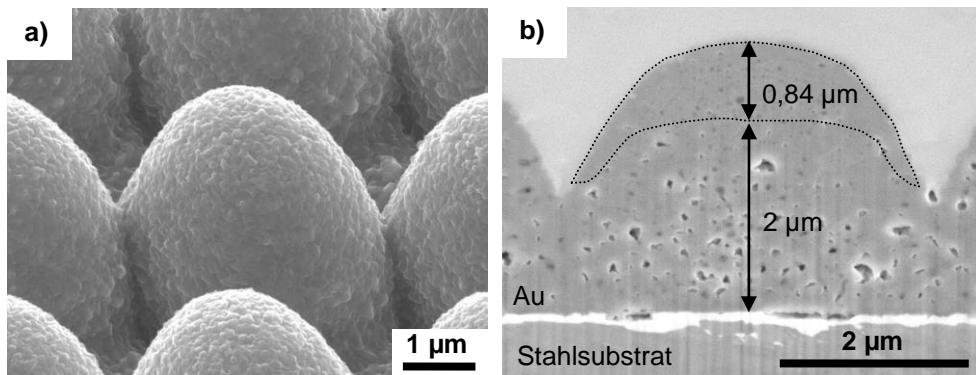
**Abbildung 6-8:** Raman-Spektren (a) und Röntgendiffraktogramme (b) von LMO1-Dünnschichten.  
 Konische Mikrostrukturen (Typ 1) mit  $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ ,  
 Linienstrukturen (Typ 2) mit  $\epsilon = 3,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ ,  
 Lasertemperung für 2000 s bei 600 °C,  
 S: Substrat; Au: Goldschicht; Reflexlagen nach PDF 82-2167 (ICDD, 2002).

Für eine unstrukturierte und lasergetemperte LMO1-Dünnschicht weisen die Körner auf der Schichtoberfläche eine polyedrische Form auf, wobei die lateralen Abmessungen 200 nm - 600 nm betragen (Abbildung 6-9, a). Nach Lasertempern strukturierter Dünnschichten befinden sich die Kornabmessungen auf der Strukturoberfläche in einem ähnlichen Größenbereich. Die Strukturzwischenräume wurden von 400 nm auf 200 nm - 300 nm durch Kornwachstum an den Strukturflanken reduziert (Abbildung 6-9, b und c).



**Abbildung 6-9:** REM-Aufnahmen von unstrukturierten und lasergetemperten sowie laserstrukturierten und lasergetemperten LMO1-Dünnschichten.  
 a) unstrukturiert,  
 b) Linienstrukturen (Typ 2) mit  $\epsilon = 3,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ ,  
 c) konische Mikrostrukturen (Typ 1) mit  $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ ,  
 Lasertemperung für 2000 s bei 600 °C.

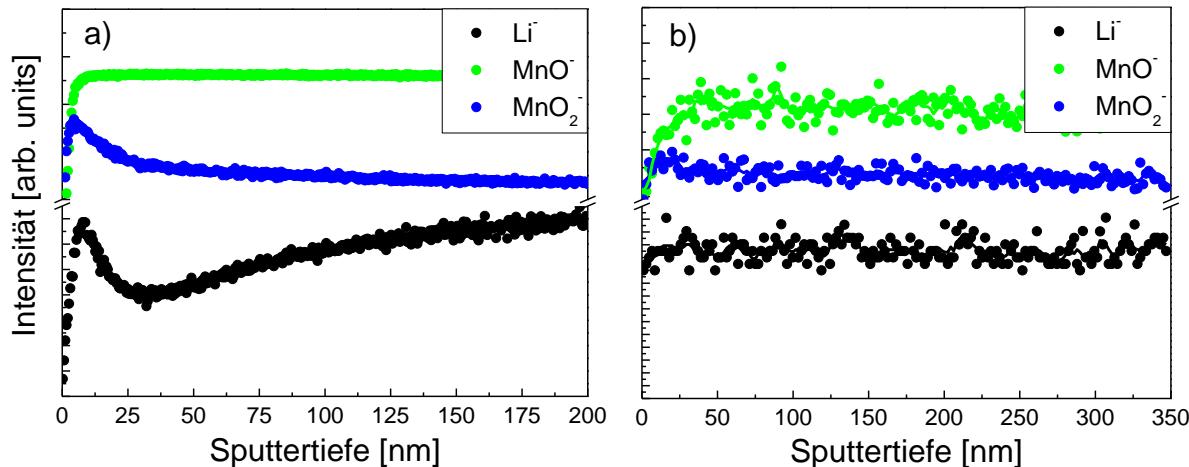
Nach dem Wärmebehandlungsprozess weist das Gefüge einer laserstrukturierten und lasergetemperten LMO1-Dünnschicht Poren mit Abmessungen bis zu 200 nm auf (Abbildung 6-10, b). Poren oder Körner konnten vor dem Lasertemperprozess anhand von FIB-Querschnittsaufnahmen nicht erkannt werden (Abbildung 6-2, b).



**Abbildung 6-10:** REM-Aufnahmen einer strukturierten und lasergetemperten LMO1-Dünnschicht.

- a) konische Mikrostruktur,
- b) FIB-Querschnittaufnahme einer konischen Mikrostruktur,  
Laserparameter: Typ 1-Maske,  $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ ,  
Lasertemperung für 2000 s bei 600 °C.

Die Spezies in oberflächennahen Schichtbereichen für eine unstrukturierte und laserge-temperte sowie eine laserstrukturierte und lasergetemperte LMO1-Dünnschicht wurden über ToF-SIMS-Tiefenprofile analysiert (Abbildung 6-11). Die unstrukturierte Dünnschicht nach Lasertempern weist einen Anstieg des Li<sup>-</sup>-Signals in den ersten 10 nm auf, gefolgt von einem Abfall des Signals mit einem Minimum bei ca. 30 nm Sputtertiefe. Für größere Sputtertiefen steigt das Li<sup>-</sup>-Signal wieder auf das Niveau des Maximums bei 10 nm an (Abbildung 6-11, a). Ähnlich zu dem Verhalten bei einer *as-deposited LMO1-Dünnschichtkathode* (Abbildung 6-3, a) konnte für unstrukturierte und lasergetemperte Schichten ebenso ein solcher Anstieg des Li<sup>-</sup>-Signals innerhalb der ersten 10 nm erkannt werden, wobei das Li<sup>-</sup>-Signal für größere Sputtertiefen aber wieder ansteigt (Abbildung 6-11, a).



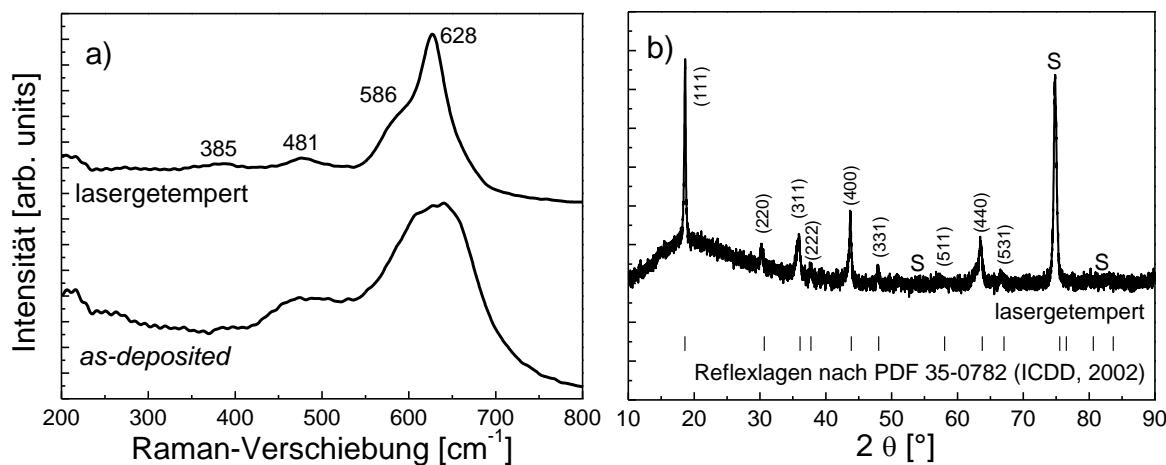
**Abbildung 6-11:** ToF-SIMS-Tiefenprofile an unstrukturierten und lasergetemperten sowie laserstrukturierten und lasergetemperten LMO1-Dünnschichten.

- a) unstrukturiert und lasergetempert für  $t = 2000 \text{ s}$  bei  $T = 600 \text{ °C}$ ,
- b) auf konischer Mikrostruktur: Typ 1-Maske,  $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$  und lasergetempert für 2000 s bei 600 °C.

ToF-SIMS-Tiefenprofile an einer lasergetemperten konischen Mikrostruktur weisen keine An- oder Abreicherungen an Spezies für Sputtertiefen bis 350 nm auf. Die Li<sup>-</sup>-, MnO<sup>-</sup> und MnO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signale verlaufen konstant über die gesamte Sputtertiefe (Abbildung 6-11, b), was auf eine

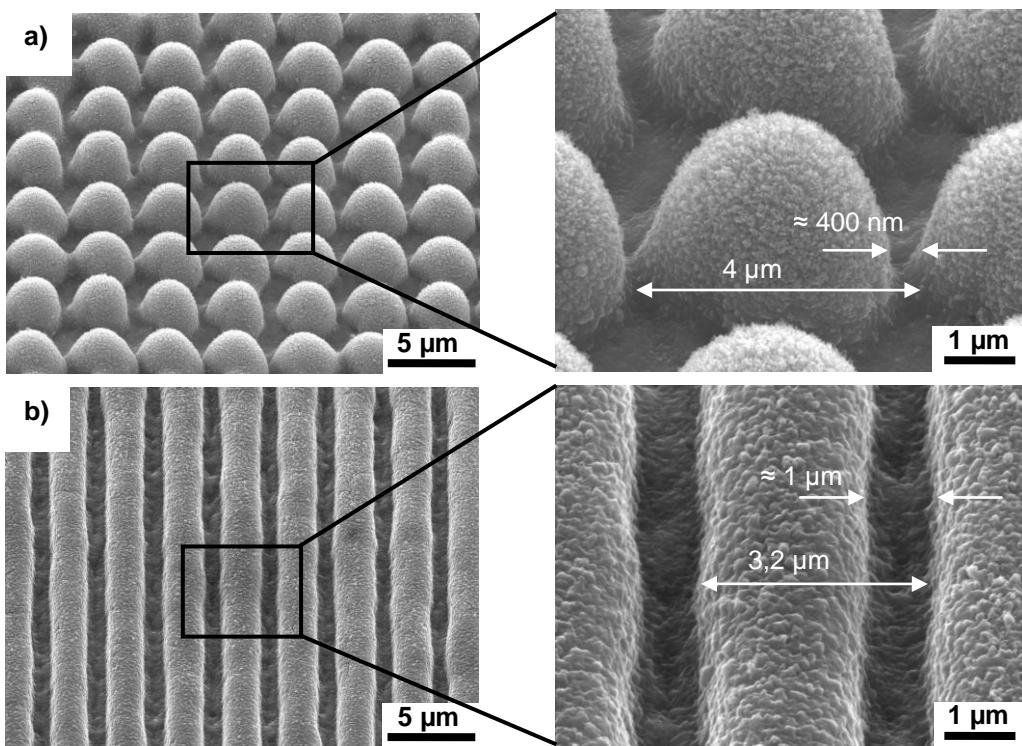
homogene Zusammensetzung nach Strukturierung und Wärmebehandlung innerhalb der ersten 350 nm hindeutet.

*As-deposited LMO<sub>2</sub>-Dünnsschichten* wurden für  $t = 100$  s bei  $T = 680$  °C an Luft laserge-tempert und es konnte die typische Raman-Bande für Stretschwangen von Mn-O-Verbindungen im MnO<sub>6</sub>-Oktaeder bei  $628\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen ( $A_{1g}$ -Mode), die Schulter um  $586\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen ( $F_{2g}$ -Mode) sowie zwei Raman-Banden bei  $481\text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}$ -Mode) und  $385\text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}$ -Mode) Wellenzahlen detektiert werden (Abbildung 6-12, a) (Vgl. u.a. Tabelle 4-3). Die Bragg-Reflexe von lasergetemperten LMO<sub>2</sub>-Dünnschichtkathoden aus röntgenographischen Messungen wurden den Reflexpositionen der kubischen Spinellphase ( $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227) nach PDF 35-0782 (ICDD, 2002) zugeordnet, wobei vereinzelt auch Substratreflexe (S) zu erkennen sind (Abbildung 6-12, b).



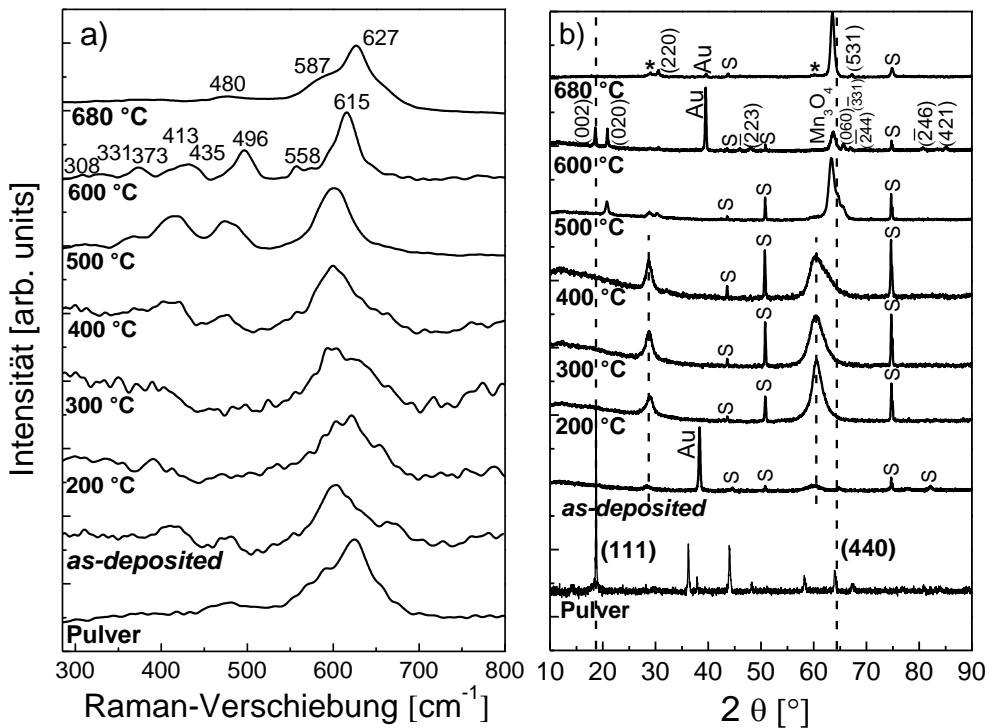
**Abbildung 6-12:** Raman-Spektren (a) und Röntgendiffraktogramme (b) von *as-deposited* und lasergetemperten (100 s bei 680 °C) LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten.  
S: Substrat; Reflexlagen nach PDF 35-0782 (ICDD, 2002).

Die Strukturabstände in LMO2-Dünnschichtkathoden betragen nach Lasertempern 400 nm für konische Mikrostrukturen und 1 µm für Linienstrukturen (Abbildung 6-13) und entsprechen folglich den Abständen für konische Mikrostrukturen vor Lasertempern (Abbildung 6-4).



**Abbildung 6-13:** REM-Aufnahmen von strukturierten und lasergetemperten LMO2-Dünnschichten.  
 a) konische Mikrostrukturen (Typ 1) mit  $\epsilon = 2,8 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 20$ ,  
 b) Linienstrukturen (Typ 2) mit  $\epsilon = 2,9 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 50$ ,  
 Lasertemperung jeweils für 100 s bei  $680^\circ \text{C}$ .

Mit LMO3-Dünnschichtkathoden wurden *in-situ* und *ex-situ* Raman-Analysen und röntgenographische Analysen durchgeführt. Anhand der REM-Aufnahme eines Bruches an einer *as-deposited* LMO3-Dünnschicht konnte keine definierte Textur, Kristallitgröße oder Orientierung festgestellt werden (Abbildung 4-1, b). Das Raman-Spektrum einer *as-deposited* LMO3-Dünnschicht konnte zudem keiner Phase aus dem System Li-Mn-O zugeordnet werden (Abbildung 6-14, a). Ein Raman-Spektrum von LMO-Referenzpulver ist zum Vergleich dargestellt (Abbildung 6-14, a). Die Röntgendiffraktogramme für *as-deposited* LMO3-Dünnschichten und bei  $200^\circ \text{C}$  -  $400^\circ \text{C}$  lasergetemperten LMO3-Dünnschichten weisen Bragg-Reflexe bei  $2\theta = 28,4^\circ$  -  $28,9^\circ$  und  $2\theta = 59,7^\circ$  -  $60,8^\circ$  auf (Abbildung 6-14, b). Die LMO3-Dünnschichten sind nach dem Abscheidprozess elektrochemisch inaktiv, weshalb es einer nachträglichen Wärmebehandlung bedarf, selbst wenn die Stöchiometrie nach dem Abscheidprozess der kubischen Spinellphase ähnlich ist. Daher wurde die Wärmebehandlungstemperatur auf bis zu  $680^\circ \text{C}$  erhöht, wobei die Wärmebehandlungszeit jeweils 100 s betrug (Abbildung 6-14).



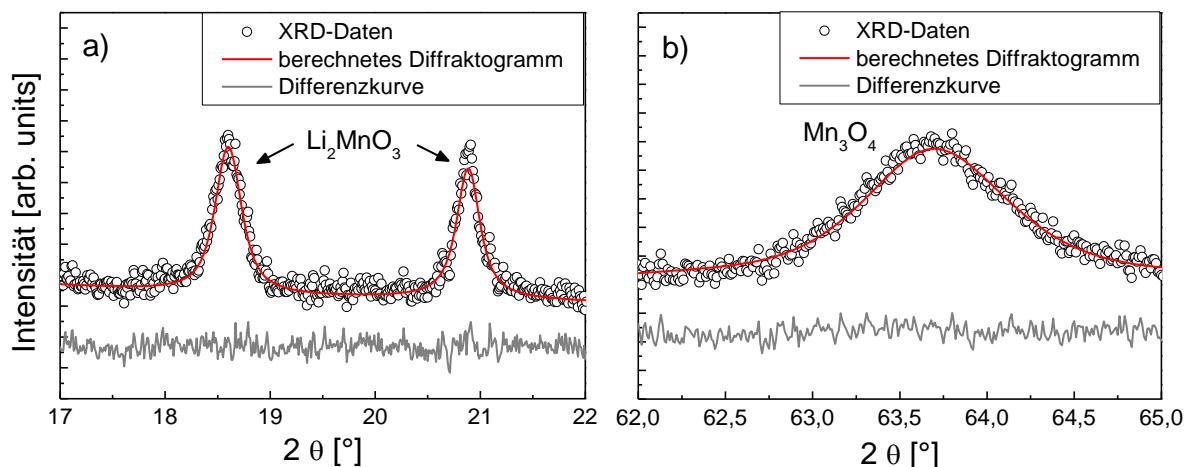
**Abbildung 6-14:** Raman-Spektren (a) und Röntgendiffraktogramme (b) von LMO-Referenzpulver und LMO<sub>3</sub>-Dünnschichten *as-deposited* sowie nach Lasertemperung für 100 s. Die (111)- und (440)-Bragg-Reflexe für LMO-Referenzpulver sind gekennzeichnet, S: Substrat; Au: Goldschicht; (\*) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fremdphase.

Bei 500 °C ist ein Bragg-Reflex um  $2\theta = 20,8^\circ$  erkennbar, der dem (020)-Reflex der Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase zugeordnet wurde (PDF 73-0152 oder 81-1953 (ICDD, 2002), C2/c, Nr. 15). Der Bragg-Reflex bei  $2\theta = 63,4^\circ$ , der für 500 °C detektiert wird, weist eine Schulter bei größeren  $2\theta$ -Winkel auf.

Für 600 °C können der (060)- bzw. (331)-Reflex sowie der (244)-Reflex (PDF 73-0152 (ICDD, 2002), C2/c, Nr. 15) erkannt werden. Die Bragg-Reflexe bezeichnet mit (246) und (421) wurden ebenfalls der Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase zugeordnet (PDF 73-0152 (ICDD, 2002), C2/c, Nr. 15) und der Bragg-Reflex bei  $2\theta = 48^\circ$  dem (223)-Reflex nach PDF 81-1953 (ICDD, 2002) (C2/c, Nr. 15). Dies deutet auf den Beginn der Umwandlung des *as-deposited* Zustandes bei 500 °C in Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> hin (Abbildung 6-14, b). Für diese Schicht kann auch der (002)-Reflex nachgewiesen werden (PDF 73-0152 oder 81-1953 (ICDD, 2002), C2/c, Nr. 15).

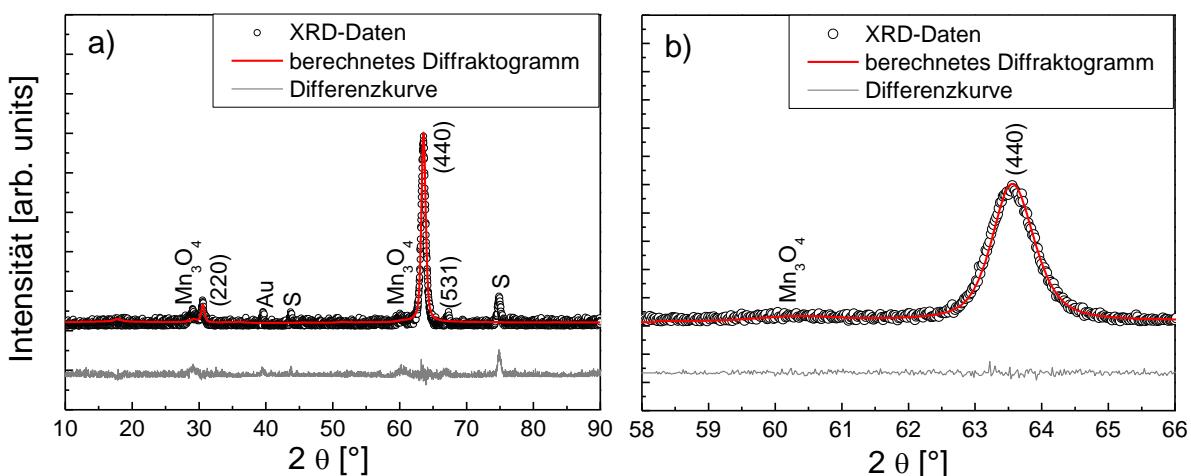
Das Raman-Spektrum einer *as-deposited LMO<sub>3</sub>-Dünnschicht* ähnelt dem der Spektren bis zu einer Temperatur von 400 °C. Ab einer Temperatur von 500 °C nimmt die Halbwertsbreite des intensitätsstärksten Raman-Peaks ab. Das Raman-Spektrum für 600 °C weist die charakteristischen Raman-Banden für die Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase auf (Abbildung 6-14, a). Die Beobachtungen korrelieren gut mit den Erkenntnissen aus Daten der röntgenographischen Analysen (Abbildung 6-14, b).

Zudem wurden Diffraktogramme berechnet und mit den Messdaten verglichen (Abbildung 6-15). Mit Hilfe der Berechnungen konnten die Bragg-Reflexe für Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> bei  $2\theta = 18,6^\circ$  und  $2\theta = 20,8^\circ$  ((002) und (020)) bestätigt werden (Abbildung 6-15, a). Der Bragg-Reflex bei  $2\theta = 63,7^\circ$  konnte der Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Phase (Hausmannit) zugeordnet werden (Abbildung 6-15, b).



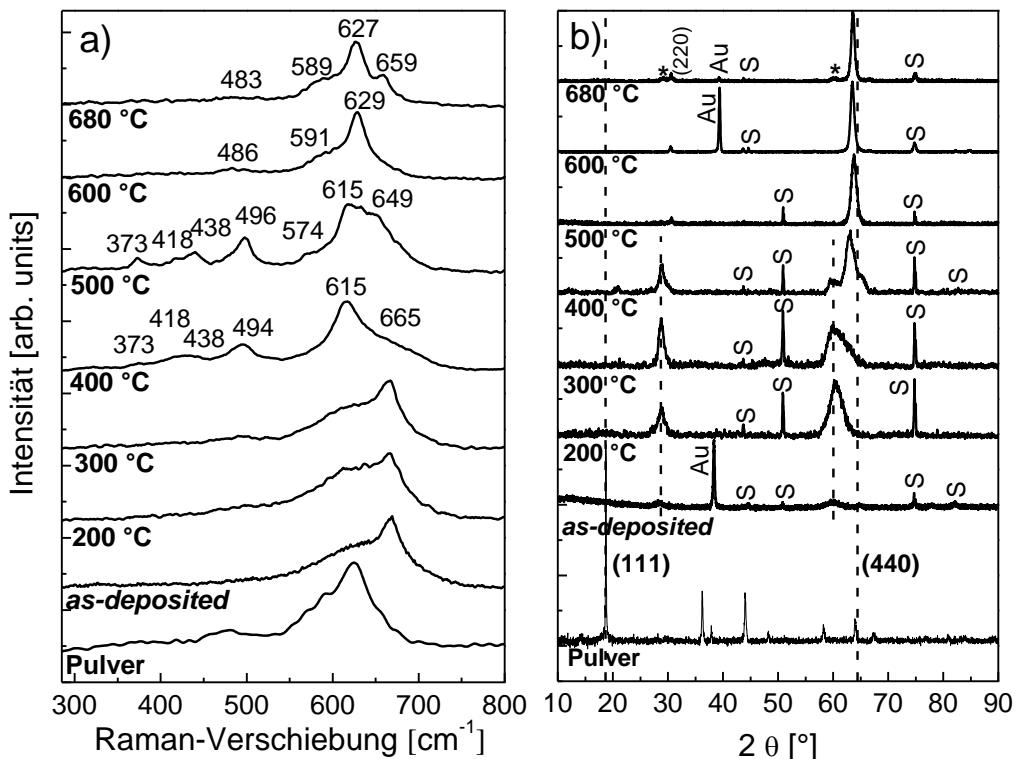
**Abbildung 6-15:** Ausschnitte aus dem Röntgendiffraktogramm von LMO3-Dünnschichten nach Lasertempern für 100 s bei 600 °C für (a) den Winkelbereich  $2\theta = 17^\circ - 22^\circ$  und (b)  $2\theta = 62^\circ - 65^\circ$ .

Für 100 s und 680 °C lässt sich sowohl mit Raman-Analysen als auch mit röntgenographischen Analysen die kubische Spinellphase ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) identifizieren (Abbildung 6-14), wobei die dominante Raman-Bande bei  $627 \text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen ( $\text{A}_{1g}$ -Mode), die typische Schulter bei  $587 \text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen ( $\text{F}_{2g}$ -Mode) sowie eine intensitätsschwache Raman-Bande bei  $480 \text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen ( $\text{F}_{2g}$ -Mode) auftreten (Vgl. u.a. Tabelle 4-3). Aus dem Röntgendiffraktogramm wurde die  $2\theta$ -Position des intensitätsstärksten Bragg-Reflexes zu  $2\theta = 63,56^\circ$  bestimmt und dem (440)-Reflex der kubischen Spinellphase ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) zugeordnet (PDF 35-0782 (ICDD, 2002)). Nach Lasertempern wurde der (440)- und der (220)-Bragg-Reflex detektiert. Dies wurde ebenfalls über die Berechnung von Diffraktogrammen überprüft (Abbildung 6-16). Weiterhin konnte ein nicht quantifizierbarer Phasenanteil an  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Hausmannit für eine Wärmebehandlungstemperatur von 680 °C festgestellt werden. Die ICP-OES-Analyse nach Lasertempern für 100 s bei 680 °C ergab ein Li/Mn-Verhältnis von  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,54$  (vor Lasertempern:  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,59$ ).



**Abbildung 6-16:** Röntgnographische Daten und berechnetes Diffraktogramm einer für 100 s bei 680 °C lasergetemperten LMO3-Dünnschicht (a) und Detailansicht mit (440)-Bragg-Reflex der Spinellphase ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Fremdphase (b).

Durch Erhöhen der Wärmebehandlungszeit von 100 s auf 2000 s konnten für diese LMO3-Dünnschichten keine Änderungen in den Raman-Spektren und Röntgendiffraktogrammen für < 400 °C erkannt werden (Abbildung 6-17). Der Bragg-Reflex um  $2\theta \approx 60^\circ$  der *as-deposited* LMO3-Schicht ist für 2000 s und 400 °C noch zu erkennen, wobei zusätzlich mindestens zwei Bragg-Reflexe bei  $2\theta \approx 63^\circ$  auftreten (Abbildung 6-17). Die Bildung neuer Phasen hängt auch von der Wärmebehandlungszeit ab. Bragg-Reflexe aus dem *as-deposited* Zustand wurden auch für 400 °C detektiert. Für 2000 s und 680 °C kann eine Raman-Bande bei  $659\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen identifiziert werden (Abbildung 6-17, a).



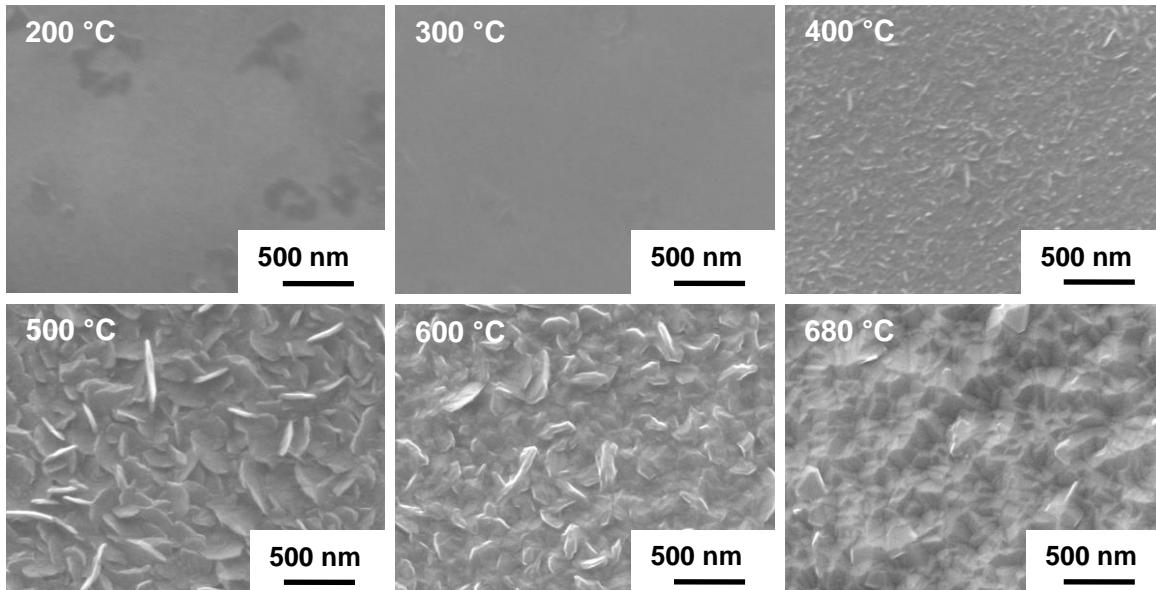
**Abbildung 6-17:** Raman-Spektren (a) und Röntgendiffraktogramme (b) von LMO-Referenzpulver und LMO3-Dünnschichten *as-deposited* sowie nach Lasertemperung für 2000 s. Die (111)- und (440)-Bragg-Reflexe für LMO-Referenzpulver sind gekennzeichnet. S: Substrat; Au: Goldschicht; (\*) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fremdphase.

Für eine Wärmebehandlungszeit von 2000 s konnte die Spinellphase auch bei 500 °C eingestellt werden. Die Bragg-Reflexe einer *as-deposited* LMO3-Schicht wurden für < 500 °C und alle Temperzeiten detektiert. Für Temperzeiten > 100 s bei 600 °C wurde der (440)-Bragg-Reflex der Spinellphase ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) erkannt. Dies war ebenso der Fall für 500 °C und erhöhte Wärmebehandlungszeiten.

Auch Raman-Banden der Spinellphase wurden für 600 °C und > 100 s identifiziert. Sowohl aus Raman-Analysen als auch aus röntgenographischen Analysen wurde eine Wärmebehandlungstemperatur von 400 °C für Temperzeiten von 100 s - 2000 s als charakteristisch für Änderungen in den Spektren und Diffraktogrammen erkannt.

Informationen über die Änderungen der Oberflächentopographien lasergetempelter LMO3-Dünnschichten wurden über REM-Aufnahmen erhalten (Abbildung 6-18). Für eine Wärmebehandlungstemperatur von 400 °C können Korngrößen auf der Oberfläche lasergetempelter Schichten im Bereich von 10 nm - 20 nm erkannt werden. Oberflächen von LMO3-Schich-

ten, die bei 200 °C und 300 °C wärmebehandelt wurden, lassen keine Rückschlüsse auf Kornwachstum anhand der dargestellten REM-Aufnahmen zu und zeigen keine Topographieänderungen im Vergleich zu einer *as-deposited* Schicht. Diese Beobachtungen stimmen gut mit den Ergebnissen aus den Raman-Analysen überein (Abbildung 6-14). Dabei konnten Änderungen im Raman-Spektrum erst für  $\geq 400$  °C erkannt werden. Infolge erhöhter Wärmebehandlungstemperaturen wächst die Korngröße an der Schichtoberfläche an und beträgt bei 600 °C ca. 200 nm. Zudem stellt sich für 680 °C eine für diese Temperatur charakteristische Kornform an der Oberfläche ein (Abbildung 6-18).

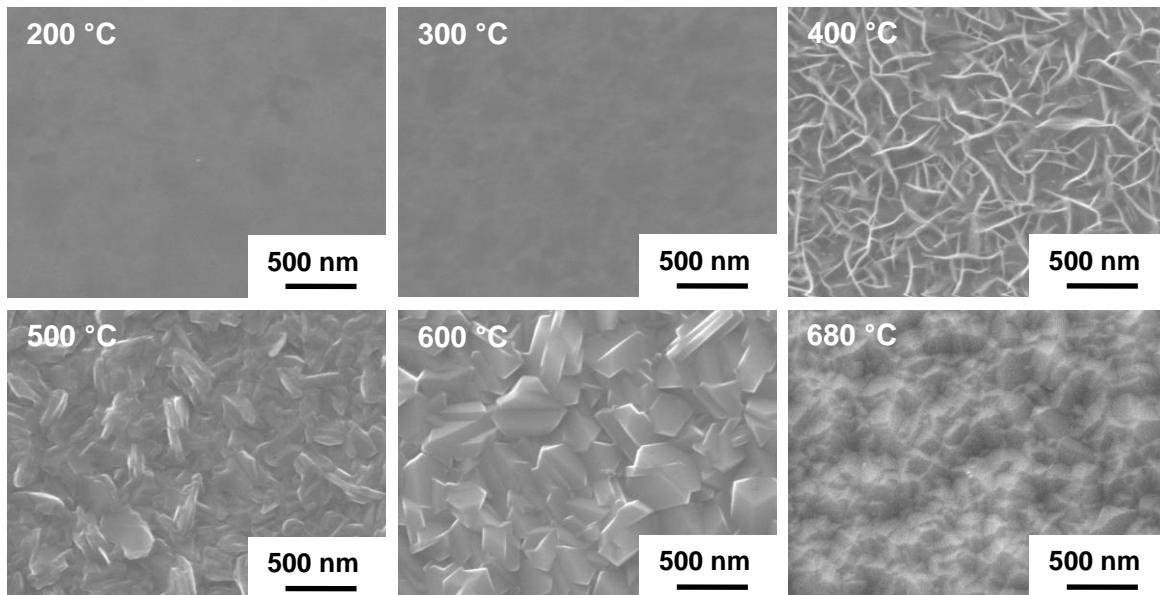


**Abbildung 6-18:** REM-Aufnahmen von LMO<sub>3</sub>-Schichtoberflächen für eine Temperzeit von 100 s.

Hinsichtlich der Korrelation der Ergebnisse darf folgendes festgestellt werden:

- (1) Das Kornwachstum bei 400 °C korreliert mit ersten Änderungen im Raman-Spektrum und der Verbreiterung des Bragg-Reflexes bei  $2\theta = 60^\circ$ .
- (2) Die Änderung der Korngröße an der Oberfläche lasergetemperter LMO<sub>3</sub>-Dünnschichten von wenigen Nanometern bis hin zu 400 nm - 500 nm bei 500 °C korreliert mit der Ausbildung eines neuen Reflexes (bzw. mehrerer) bei  $2\theta = 63^\circ$  -  $66^\circ$  (100 s - 500 s) sowie der Ausbildung eines Bragg-Reflexes bei  $2\theta = 20^\circ$  (100 s - 500 s).
- (3) Die Änderungen in der Kornform für 100 s bei 600 °C gehen mit der Ausbildung der Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase einher.
- (4) Die charakteristische Kornform an der Schichtoberfläche, die für 680 °C bei allen Wärmebehandlungszeiten beobachtet werden kann, korreliert mit der Ausbildung der kubischen Spinellphase (Fd $\bar{3}$ m, Nr. 227).
- (5) Anhand der REM-Aufnahmen von Oberflächen lasergetemperter LMO<sub>3</sub>-Dünnschichten aus Abbildung 6-19 (wobei 2000 s und 400 °C - 600 °C) lässt sich feststellen, dass sich die laterale Abmessung der Körner an der Schichtoberfläche in der Größenordnung von 200 nm - 500 nm befindet. Diese wiederum sind deutlich größer als für Wärmebehandlungszeiten von 100 s im gleichen Temperaturbereich (Abbildung 6-18). Kornwachstum für Temperaturen < 400 °C konnte auch für 2000 s nicht beobachtet werden (Abbildung 6-19).

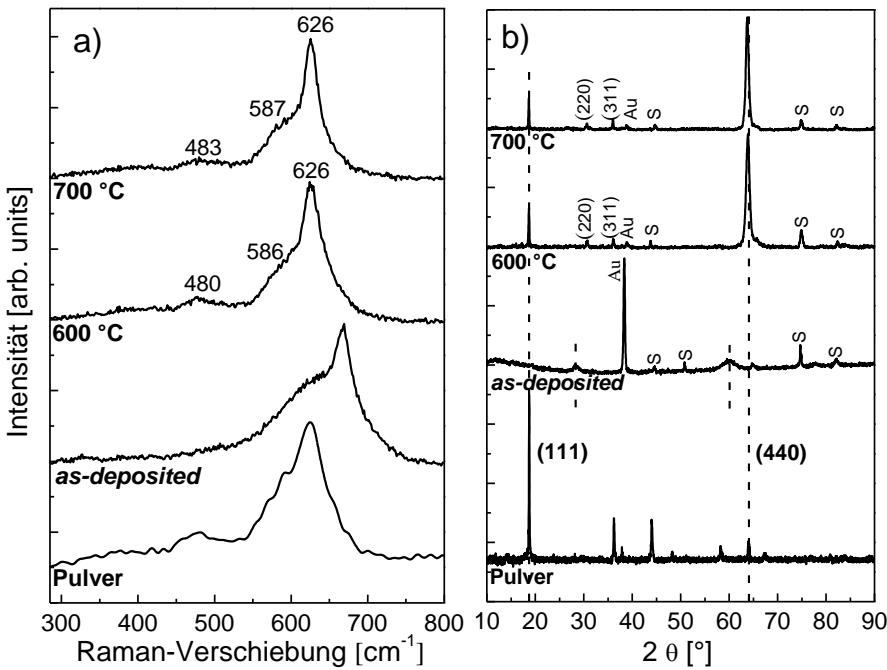
(6) Mit Hilfe der Röntgenographie wurde festgestellt, dass neben den Bragg-Reflexen aus *as-deposited* LMO<sub>3</sub>-Schichten ein zusätzlicher Bragg-Reflex (bzw. mehrere) bei größeren  $2\theta$ -Winkeln für 400 °C und > 500 s auftritt (Abbildung 6-17), was auf erhöhte Wärmebehandlungszeiten zurückgeführt werden könnte. Während sich für 100 s und 2000 s bei jeweils 680 °C eine charakteristische Kornform einstellt (Abbildung 6-18 und Abbildung 6-19), ändert sich die Form und Größe der Körner für 500 °C und 600 °C infolge unterschiedlicher Wärmebehandlungszeiten.



**Abbildung 6-19:** REM-Aufnahmen von LMO<sub>3</sub>-Schichtoberflächen für eine Temperzeit von 2000 s.

Wärmebehandlungen von LMO<sub>3</sub>-Schichten wurden ebenso im Rohrofen bei 600 °C und 700 °C für jeweils drei Stunden durchgeführt. Die Raman-Banden der Spinellphase konnten für beide Wärmebehandlungstemperaturen festgestellt werden (Abbildung 6-20). Die Positionen der Raman-Banden stimmen sehr gut mit den Ergebnissen lasergetempelter LMO<sub>3</sub>-Dünnschichten überein. Dies lässt vermuten, dass die Ausbildung der Spinellphase entscheidend von der Wärmebehandlungsdauer bei einer Temperatur von 600 °C abhängt (Abbildung 6-14 und Abbildung 6-20). Bei 600 °C und 700 °C konnte jeweils die Spinellphase ( $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227) eingestellt werden, wobei die (111)- und (440)-Bragg-Reflexe am intensitätsstärksten sind (Abbildung 6-20, b). Neben der Ausbildung des (440)-Bragg-Reflexes konnte, im Gegensatz zu lasergetemperten LMO<sub>3</sub>-Schichten, der (111)-Bragg-Reflex der Spinellphase ( $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227) bei  $2\theta = 18,6^\circ$  detektiert werden und ist in guter Übereinstimmung mit den Daten aus PDF 35-0782 (ICDD, 2002).

Anhand lasergetempelter und ofengeheiter LMO<sub>3</sub>-Dünnschichten konnte die Phasenanalyse jeweils nur *ex-situ*, also nach dem Wärmebehandlungsprozess, erfolgen. Daher wurden zur Onlinedetektion von Phasenänderungen *in-situ* Raman-Analysen und *in-situ* röntgenographische Analysen eingesetzt.

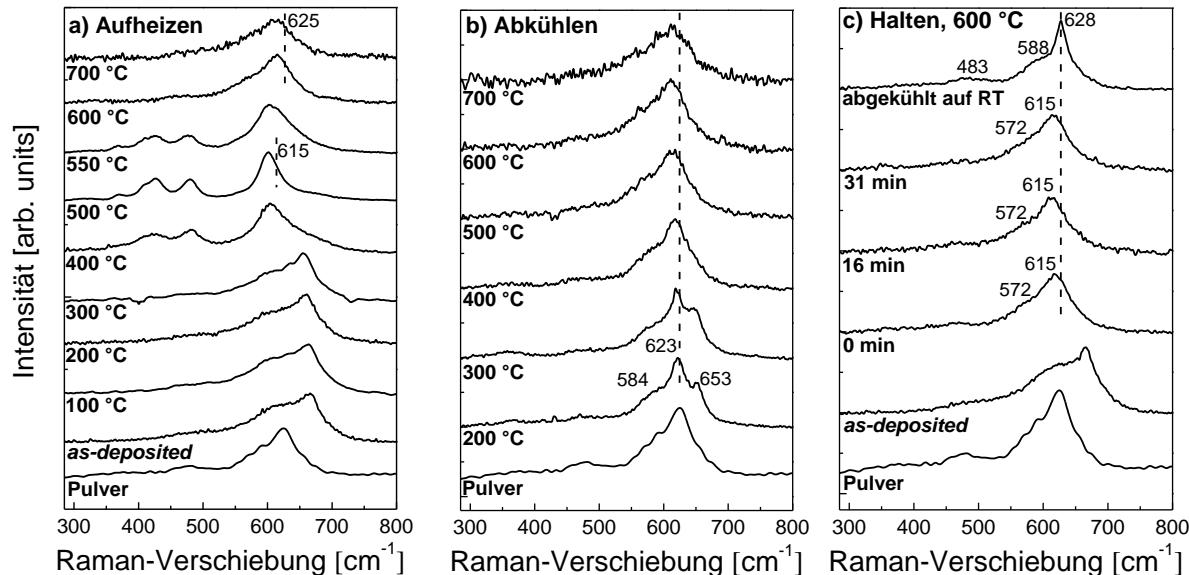


**Abbildung 6-20:** Raman-Spektren (a) und Röntgendiffraktogramme (b) von LMO-Referenzpulver, *as-deposited* und ofengetemperten LMO<sub>3</sub>-Dünnschichten. Die (111)- und (440)-Bragg-Reflexe für das LMO-Referenzpulver sind gekennzeichnet, S: Substrat; Au: Goldschicht.

Mit *in-situ* Raman-Analysen kann ab 400 °C eine Änderung im Raman-Spektrum, im Vergleich zu einer *as-deposited* LMO<sub>3</sub>-Dünnschicht, erkannt werden (Abbildung 6-21, a). Unterhalb von 400 °C wird das Raman-Spektrum einer *as-deposited* Dünnschicht aufgezeichnet. Das Raman-Spektrum von Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> kann bei 500 °C und 550 °C identifiziert werden, wobei die Hauptbande, die normalerweise bei 615  $\text{cm}^{-1}$  Wellenzahlen auftritt, hin zu niederen Wellenzahlen (602  $\text{cm}^{-1}$ ) verschoben ist. Diese Verschiebung ist auf das Messen bei erhöhten Temperaturen zurückzuführen. Die Raman-Banden verschieben sich infolge des Abkühlvorganges zurück zu höheren Wellenzahlen (Abbildung 6-21, b). Die temperaturbedingte Verschiebung der Raman-Banden ist ebenso für die Probe zu erkennen, die für 31 min bei 600 °C wärmebehandelt wurde (Abbildung 6-21, c). Bei 600 °C können die A<sub>1g</sub>- (615  $\text{cm}^{-1}$ ) und F<sub>2g</sub>-Modi (572  $\text{cm}^{-1}$ ) der Spinellphase detektiert werden (Abbildung 6-21, c). Diese Schwingungsmodi können für den *in-situ* Abkühlprozess (200 °C) bei 623  $\text{cm}^{-1}$  und 584  $\text{cm}^{-1}$  Wellenzahlen erkannt werden (Abbildung 6-21, b). Für Temperaturen  $\leq$  300 °C kann eine weitere Raman-Bande bei 653  $\text{cm}^{-1}$  Wellenzahlen festgestellt werden (Abbildung 6-21, b). Des Weiteren wurden LMO<sub>3</sub>-Dünnschichten bei 600 °C wärmebehandelt, wobei die Temperatur für 2040 s gehalten wurde. Innerhalb dieser Zeit wurden drei Raman-Spektren aufgenommen. Das Erste, nachdem die Wärmebehandlungstemperatur von 600 °C erreicht wurde, ein Zweites nach 16 min, sowie ein drittes Spektrum nach 31 min (Abbildung 6-21, c). Die Spinellphase hat sich bereits während des Aufheizprozesses (Heizrate: 600 K/h) auf 600 °C (0 min) gebildet. Die Hauptbande liegt bei 615  $\text{cm}^{-1}$  Wellenzahlen. Nach Haltezeiten von 16 min und 31 min können keine Veränderungen im Spektrum festgestellt werden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur können Raman-Banden der Spinellphase bei 628  $\text{cm}^{-1}$ ,

588 cm<sup>-1</sup> und 483 cm<sup>-1</sup> Wellenzahlen beobachtet werden (Abbildung 6-21, c) (Vgl. u.a. Tabelle 4-3).

Dies zeigt, dass bevorzugt die Spinellphase ausgebildet wird, wenn die Schicht bei 600 °C für  $\approx 30$  min mit Laserstrahlung oder im Ofen wärmebehandelt wird. Die *in-situ* Raman-Messungen bestätigen zudem, dass Phasenänderungen ab 400 °C einsetzen.



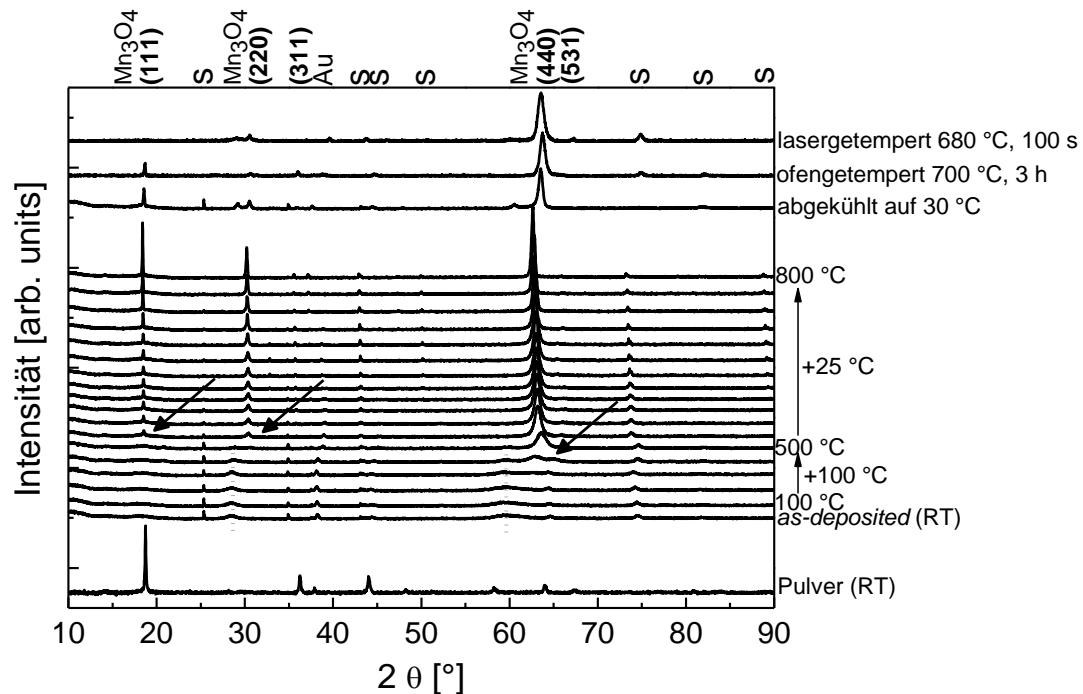
**Abbildung 6-21:** *In-situ* Raman-Spektren von LMO3-Dünnschichten für (a) den Aufheizprozess, (b) den Abkühlprozess sowie (c) bei 600 °C für drei Zeiten während des gesamten Haltevorgangs (34 min) und nach Abkühlen auf Raumtemperatur.

Mit *in-situ* Röntgenographie können Phasenänderungen im Materialvolumen und die Ausbildung der (111)-, (220)- und (440)-Bragg-Reflexe der Spinellphase ( $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227) detektiert werden (Abbildung 6-22). Änderungen in den Diffraktogrammen treten bei  $T = 400$  °C auf, wobei der Bragg-Reflex aus dem *as-deposited* Zustand bei  $2\theta \approx 28^\circ$  nicht mehr erkennbar ist. Dafür kann ein Bragg-Reflex bei  $2\theta = 30,4^\circ$  detektiert werden, der auf die Ausbildung des (220)-Bragg-Reflexes hindeutet (PDF 35-0782, (ICDD, 2002)).

Zusätzlich zum Bragg-Reflex bei  $2\theta = 60^\circ$  einer *as-deposited* LMO3-Schicht kann eine neue Linie bei  $2\theta = 63^\circ$  und  $T = 400$  °C detektiert werden, die mit steigender Temperatur zunehmend intensitätsstärker wird. Die Ausbildung dieses Bragg-Reflexes deutet auf die Ausbildung der kristallographischen (440)-Netzebene in der Spinellstruktur hin. Infolge der Temperaturerhöhung auf bis zu  $T = 800$  °C erhöht sich die Intensität dieses Bragg-Reflexes und verschiebt sich zu geringeren  $2\theta$ -Positionen.

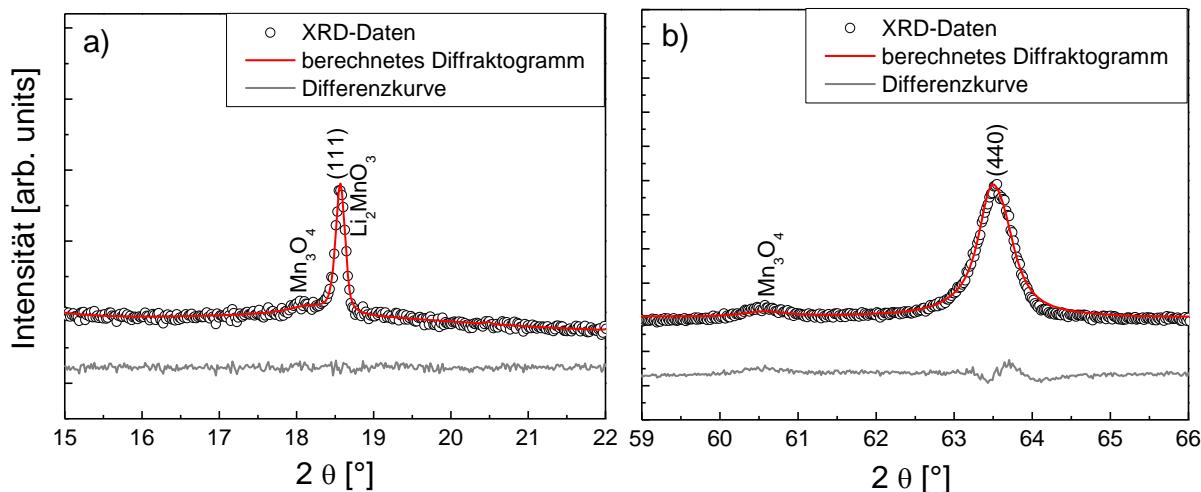
Die Ausbildung des (440)-Bragg-Reflexes beginnt bei  $T = 400$  °C während die Ausbildung des (111)-Bragg-Reflexes erst ab Temperaturen von  $T = 525$  °C detektiert werden kann. Die Intensität des (111)-Bragg-Reflexes steigt zudem mit höheren Temperaturen an. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur können die (111)-, (220)- und (440)-Bragg-Reflexe detektiert werden (Abbildung 6-22).

Die (111)-, (220)- und (440)-Reflexe verschieben sich infolge des Abkühlvorgangs zu größeren Beugungswinkel und die Reflexlagen stimmen gut mit denen lasergetemperter und ofengekochter LMO3-Dünnschichten überein (Abbildung 6-22).



**Abbildung 6-22:** *In-situ* Röntgendiffraktogramme von LMO<sub>3</sub>-Dünnschichten. Die (111)-, (220)- und (440)-Bragg-Reflexe (Pfeile markieren die Starttemperaturen) der Spinellphase ( $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227) für den Aufheizprozess und nach Abkühlen auf 30 °C sind gekennzeichnet. Das Diffraktogramm für LMO-Referenzpulver bei Raumtemperatur (RT) sowie die Ergebnisse aus *ex-situ* röntgenographischen Messungen laser- und ofengetemperter Schichten sind ebenfalls dargestellt. S: Substrat; Au: Goldschicht.

Anhand von berechneten Diffraktogrammen konnten zudem  $Mn_3O_4$ - und  $Li_2MnO_3$ -Fremdphasen nach Abkühlen auf Raumtemperatur identifiziert werden (Abbildung 6-23). Diese können sich demnach auch infolge langsamer Aufheiz- und Abkühlraten bilden.



**Abbildung 6-23:** Detailansichten des *in-situ* Röntgendiffraktogramms einer LMO<sub>3</sub>-Dünnschicht nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Analyse des (a) (111)-Bragg-Reflexes und des (b) (440)-Bragg-Reflexes der kubischen Spinellphase ( $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227) sowie von  $Mn_3O_4$ - und  $Li_2MnO_3$ -Fremdphasen (a) und (b).

Zusammenfassend wird für LMO<sub>3</sub>-Dünnsschichten folgendes festgestellt:

Infolge der Lasertemperung wurde die Ausbildung des (111)-Bragg-Reflexes im Vergleich zur konventionellen Ofentemperung nicht beobachtet. Im Vergleich zu einer ofengetemperten Schicht stimmt die 2  $\theta$ -Position des (440)-Bragg-Reflexes einer lasertemperierten Schicht besser mit den Literaturwerten und der Reflexlage aus dem *in-situ* Diffraktogramm nach Abkühlen überein. Für die unterschiedlichen Wärmebehandlungsprozesse wurden allerdings unterschiedliche Prozesszeiten eingesetzt:  $\approx 15$  h für das *in-situ* Röntgenographie-Experiment,  $\approx 7,6$  h für den Ofen temperprozess und  $\approx 100$  s für den Laserwärmebehandlungsprozess.

Die Ausbildung des (111)-Bragg-Reflexes konnte folglich nur für langsame Aufheiz- und Abkühlraten beobachtet werden, wie sie für die Ofentemperung und die *in-situ* Röntgenographie-Experimente vorlagen. Der (111)-Bragg-Reflex konnte für Lasertemperzeiten von 100 s und 2000 s und für Temperaturen bis zu 680 °C nicht detektiert werden.

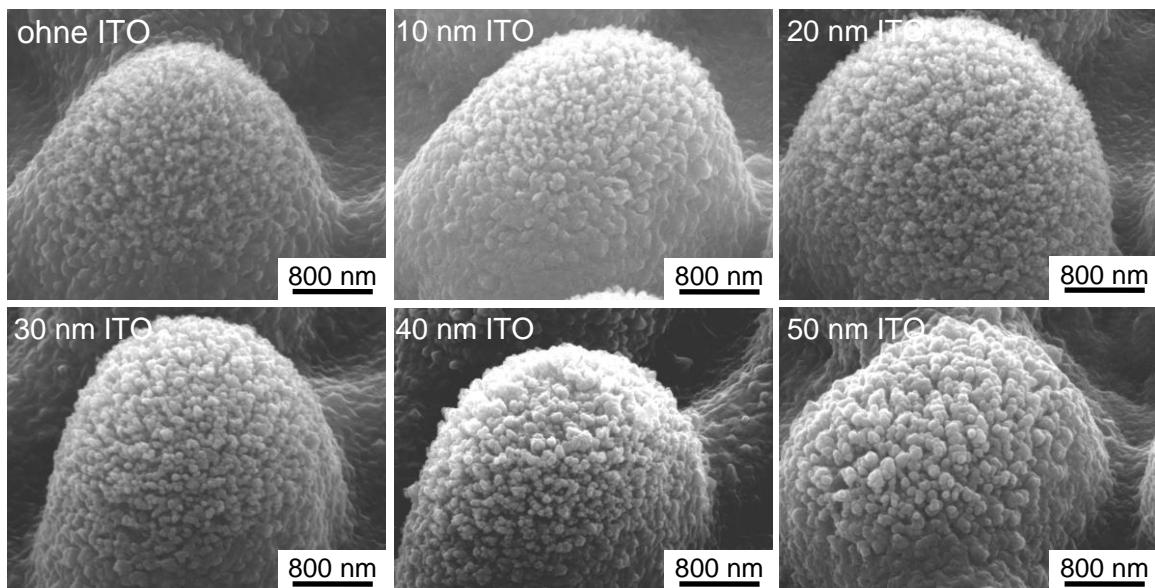
Die Ausbildung des (440)-Bragg-Reflexes konnte für Temperaturen von 400 °C - 500 °C beobachtet werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Laserexperimenten, speziell für Wärmebehandlungszeiten von 2000 s (Abbildung 6-17).

Die Winkelposition des (440)-Bragg-Reflexes aus dem *in-situ* Röntgenographie-Experiment stimmt gut mit den Daten aus dem Laserexperiment (100 s, 680 °C) überein.

Die Winkelposition des (440)-Bragg-Reflexes für das Ofenexperiment befindet sich bei geringfügig höheren 2  $\theta$ -Positionen. Die breiten Bragg-Reflexe aus dem *as-deposited* Zustand konnten für Temperaturen > 400 °C nicht mehr beobachtet werden.

### 6.1.3. Passivierung von Mikrostrukturen mit Indiumzinnoxid

Zur Untersuchung des Einflusses von ITO-Beschichtungen auf die elektrochemische Zyklierfähigkeit laserstrukturierter LMO<sub>2</sub>-Dünnsschichtkathoden wurden fünf verschiedenen ITO-Schichtdicken getestet und zwar 10 nm, 20 nm, 30 nm, 40 nm und 50 nm (Abbildung 6-24).

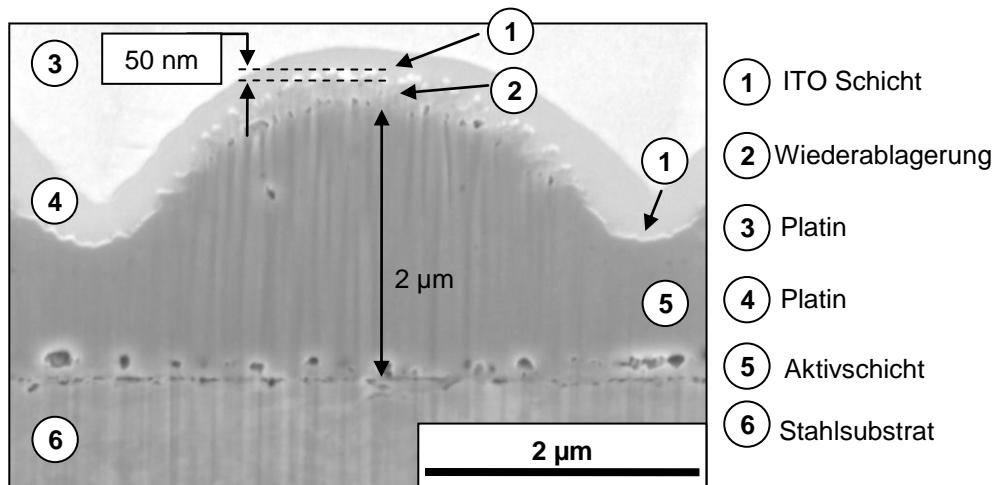


**Abbildung 6-24:** REM-Aufnahmen laserstrukturierter und ITO beschichteter LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten.

Laserstrukturierung mit Typ 1-Maske,  $\epsilon = 2,8 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 20$ ,  
Lasertemperung für 100 s bei 680 °C.

Abbildung 6-25 zeigt eine FIB-Querschnittaufnahme einer mit 50 nm ITO beschichteten Mikrostruktur. Der Schichtaufbau kann dabei wie folgt beschrieben werden:

(1) ITO-Beschichtung, (2) wiederabgelagertes Material infolge des Laserstrukturierungsprozesses, (3 + 4) Platin-Schicht aus FIB-Präparation, (5) Aktivschicht. Anhand der REM-Aufnahme aus Abbildung 6-24 für eine konische Mikrostruktur ohne ITO kann erkannt werden, dass sich eine Oberflächentopographie mit Strukturen im Nanometerbereich eingestellt hat. Auf dieser scheidet sich die ITO-Schicht ab (Abbildung 6-24). ITO konnte zudem zwischen zwei Strukturen als kompakte Schicht aufgebracht werden (Abbildung 6-25).



**Abbildung 6-25:** FIB-Querschnittaufnahme einer konischen Mikrostruktur mit 50 nm ITO-Beschichtung in einer LMO<sub>2</sub>-Dünnschicht.

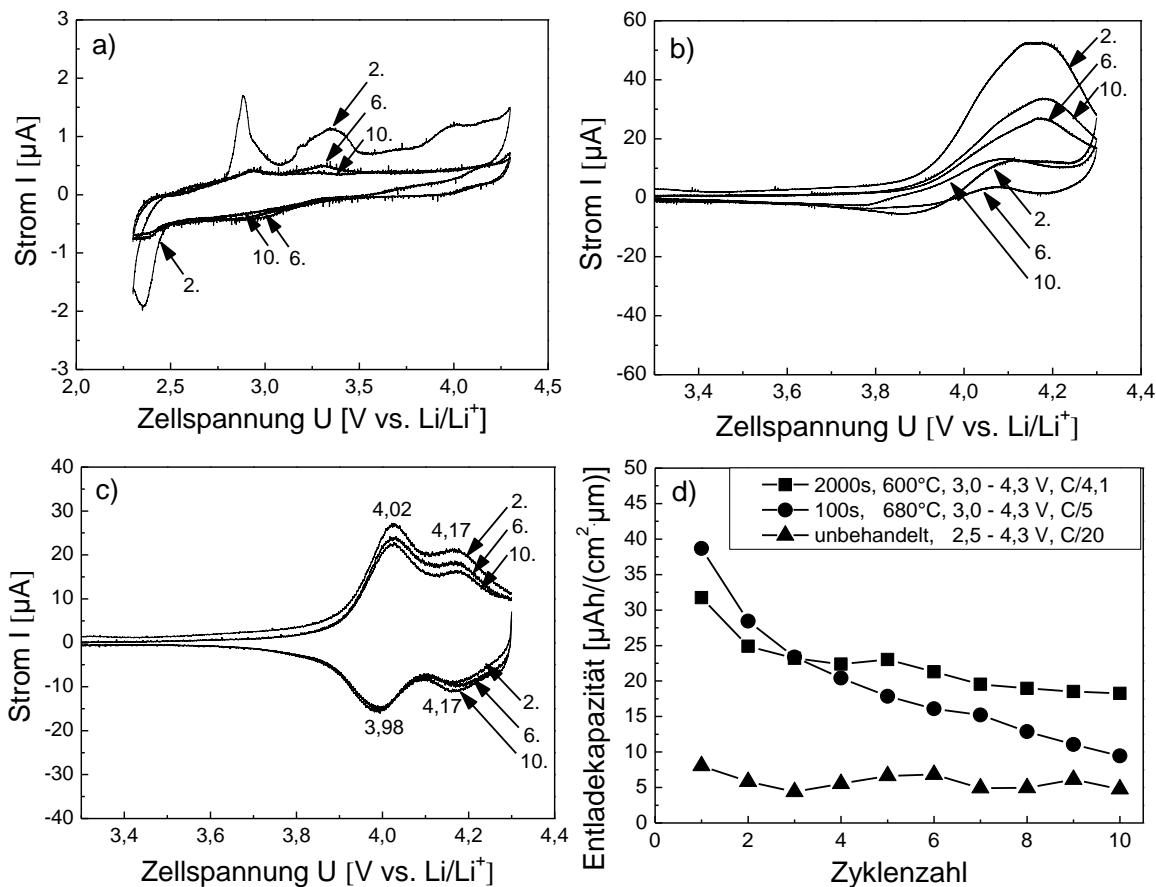
Laserstrukturierung mit Typ 1-Maske,  $\varepsilon = 2,8 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 20$ , Lasertemperatur für 100 s bei 680 °C.

#### 6.1.4. Elektrochemische Untersuchungen mit lasermodifizierten Dünnschichtkathoden

Lasergetemperte LMO<sub>1</sub>-Dünnschichten wurden mit der Cyclovoltammetrie elektrochemisch analysiert. As-deposited LMO<sub>1</sub>-Dünnschichten zeigen kaum elektrochemische Aktivität, was anhand der geringen Peakströme von bis zu maximal 1 μA - 2 μA erkannt werden kann (Abbildung 6-26, a). Für lasergetemperte LMO<sub>1</sub>-Dünnschichten (100 s, 680 °C) tritt eine Oxidationsreaktion im zweiten Zyklus auf, welche sich über ein Spannungsintervall von  $\Delta U \approx 300 \text{ mV}$  erstreckt und einen Peakstrom von 50 μA aufweist (Abbildung 6-26, b). Diese Reaktion zeigt für nachfolgende Zyklen weitaus geringere Peakströme, weshalb von einer schlechten Reversibilität ausgegangen wird. Reduktionsreaktionen hingegen sind für alle Zyklen sehr schwach ausgeprägt und weisen keine definierten Spannungslagen auf.

Die CV-Scans aus Abbildung 6-26, c zeigen für alle Zyklen jeweils zwei kathodische und zwei anodische Reaktionen, wobei die Spannungslagen der Peakströme bei 4,02 V und 4,17 V (Oxidation) sowie bei 4,17 V und 3,98 V (Reduktion) auftreten. Diese Redoxpaare sind charakteristisch für die zweistufige Lithium-Ionen-Auslagerung und -Einlagerung in die kubische Spinellphase ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227). Mit Hilfe dieser Informationen wurden galvanostatische Zelltests an lasergetemperten LMO<sub>1</sub>-Dünnschichten durchgeführt. Für eine bei 680 °C und für 100 s lasergetemperte Schicht konnte die höchste Kapazität mit

$39 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  im ersten Zyklus gemessen werden (Abbildung 6-26, d). Die Kapazität fällt nach zehn Zyklen stark ab und zwar auf  $9 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$ . Dies entspricht einem Kapazitätsverlust von 77 %.



**Abbildung 6-26:** Cyclovoltammogramme mit  $dV/dt = 0,02 \text{ mV/s}$  und Entladekapazitäten von LMO1-Dünnenschichten.

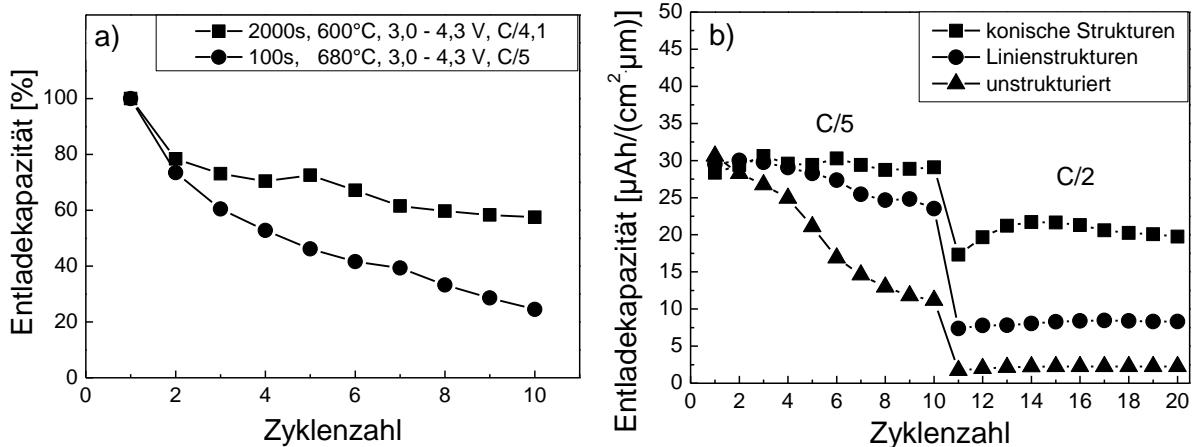
- a) *as-deposited*,
- b) lasergetempert für 100 s bei  $680^\circ\text{C}$ ,
- c) lasergetempert für 2000 s bei  $600^\circ\text{C}$ ,
- d) Entladekapazitäten von *as-deposited* und lasergetemperten Kathoden.

Für eine bei  $600^\circ\text{C}$  für 2000 s lasergetemperte LMO1-Dünnenschicht konnte eine Anfangskapazität von  $32 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  bestimmt werden, wobei  $18 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  nach zehn Zyklen verbleiben. Dies entspricht 56 % der Anfangskapazität. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Beobachtungen aus den CV-Scans überein.

LMO1-Dünnenschichten, die bei hohen Temperaturen und geringen Wärmebehandlungszeiten von 100 s hergestellt wurden, zeigen eine schlechte Peaktrennung im Gegensatz zu LMO1-Dünnenschichten, die für 2000 s bei  $600^\circ\text{C}$  getempert wurden. Es konnten keine Phasenunterschiede anhand der Raman-Spektren festgestellt werden (Abbildung 6-6, d und e), jedoch unterscheidet sich die Korngröße an der Oberfläche der Schichten für diese Wärmebehandlungsparameter (Abbildung 6-7, c und d).

Die Messung der Kapazität ist eine Methode zur Beurteilung von Syntheseparametern, da sie Informationen bezüglich der Zykllebensdauer der Zelle liefert. In Abbildung 6-27, a ist die Entladekapazität in Prozent (berechnet anhand der jeweiligen Anfangskapazität) für lasergetemperte LMO1-Dünnenschichten dargestellt. Längere Wärmebehandlungszeiten füh-

ren zu einer Verbesserung der elektrochemischen Reversibilität und Stabilität, weshalb für weiterführende Untersuchungen LMO1-Dünnsschichten bei 600 °C und 2000 s wärmebehandelt wurden. Für die Auswahl geeigneter Wärmebehandlungsparameter wurden zudem die Ergebnisse aus den CV-Scans berücksichtigt. Dabei konnten definierte Redoxpaare in der 4 V-Region nur für 2000 s und 600 °C nachgewiesen werden.



**Abbildung 6-27:** Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl für lasergetemperte LMO1-Dünnsschichten (a) sowie für unstrukturierte und getemperte bzw. strukturierte und ge-temperte LMO1-Dünnsschichten (b).

zu b): Spannungsfenster 3,0 V - 4,2 V; konische Strukturen (Typ 1),  $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ , N = 30; Linienstrukturen (Typ 2),  $\epsilon = 3,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ , N = 30; Lasertemperung für 2000 s bei 600 °C (unstrukturiert und laserstrukturiert).

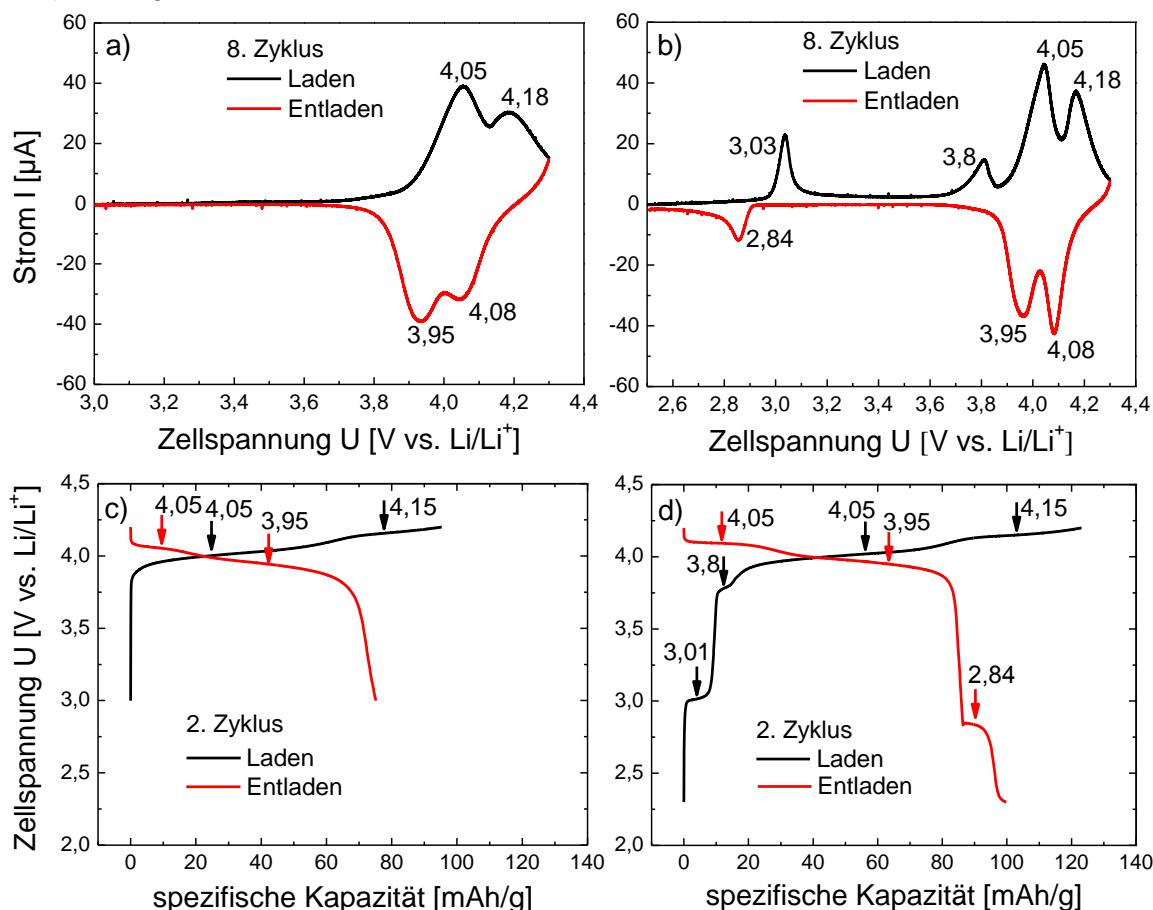
In Abbildung 6-27, b sind die Werte der Entladekapazitäten für unstrukturierte und lasergetemperte sowie laserstrukturierte und lasergetemperte LMO1-Dünnsschichten gezeigt. Getestet wurden konische Strukturen und Linienstrukturen (Abbildung 6-1). Unstrukturierte und laserstrukturierte Kathoden weisen bei einer C/5-Rate im ersten Zyklus ähnliche Entladekapazitäten auf. Nach zehn Zyklen beträgt die Entladekapazität einer unstrukturierten Schicht 11  $\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$ . Für Linienstrukturen beträgt die Entladekapazität 24  $\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  nach zehn Zyklen. Konische Mikrostrukturen weisen mit 29  $\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  im zehnten Zyklus die höchste Entladekapazität auf.

Nach weiteren zehn Zyklen mit einer C/2-Rate konnte die Entladekapazität für konische Strukturen zu 20  $\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$ , für Linienstrukturen zu 8  $\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  und für unstrukturierte Schichten zu 2  $\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  bestimmt werden. Konische Mikrostrukturen zeigen somit das stabilste Zykliserverhalten.

Die Lade- und Entladekurven aus galvanostatischen Zelltests sowie die Redoxpaare aus CV-Scans an LMO3-Dünnsschichten sind in Abbildung 6-28 dargestellt. Untersucht wurden lasergetemperte LMO3-Dünnsschichten in den Spannungsfenstern 3,0 V - 4,2 V (Galvanostatik, Abbildung 6-28, c) bzw. 4,3 V (Cyclovoltammetrie, Abbildung 6-28, a) und 2,3 V - 4,2 V (Galvanostatik, Abbildung 6-28, d) bzw. 4,3 V (Cyclovoltammetrie, Abbildung 6-28, b).

Die Strom-Spannungs-Kurven aus Abbildung 6-28, a und b sind geprägt durch definierte Peaktrennung der Redoxpaare in der 4 V-Region. Ein drittes Redoxpaar tritt in der 3 V-Region auf, wenn die untere Abschaltspannung zu 2,3 V gewählt wird (Abbildung 6-28, b). Die Oxidationsreaktion bei 3,03 V und die Reduktionsreaktion bei 2,84 V bezeichnen eine

elektrochemisch induzierte Phasentransformation von kubischer zu tetragonaler Symmetrie, hervorgerufen durch die Einlagerung von Lithium-Ionen auf 16c Oktaederlücken der kubischen Spinellphase ( $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227). Die Einlagerung von Lithium-Ionen unterhalb von 3 V ist möglich, da mit Lithiummetall als Gegenelektrode ausreichend Lithium zur Verfügung steht. Mit Graphit als Gegenelektrode tritt dieses Redoxpaar folglich nicht auf. Diese Information ist wichtig, da sich mit dem Übergang von kubischer zu tetragonaler Struktur der Manganoxidationszustand von  $Mn^{3,5+}$  auf  $Mn^{3+}$  verringert, was die Jahn-Teller-Verzerrung von  $MnO_6^-$ -Oktaedern zur Folge hat. Diese Verzerrung hat eine verminderte Zyklisierfähigkeit und einen Kapazitätsverlust für große Zyklenzahlen zur Folge und muss daher durch geeignete Wahl des Spannungsfensters vermieden werden.



**Abbildung 6-28:** Cyclovoltammogramme ( $dV/dt = 0,02 \text{ mV/s}$ ) und Kapazitätsmessungen (C/5-Rate) lasergetempert (100 s bei  $680^\circ\text{C}$ ) LMO<sub>3</sub>-Dünnschichten.

- a) 3,0 V - 4,3 V (Cyclovoltammetrie),
- b) 2,3 V - 4,3 V (hier dargestellt: 2,5V - 4,3 V) (Cyclovoltammetrie),
- c) 3,0 V - 4,2 V (Galvanostatik),
- a) 2,3 V - 4,2 V (Galvanostatik),

Die Ergebnisse aus der Cyclovoltammetrie korrelieren sehr gut mit den Ergebnissen aus galvanostatischen Messungen. Für ein Spannungsfenster von 3,0 V - 4,2 V treten die charakteristischen Lade- und Entladeplateaus bei 4,05 V / 4,15 V und 4,05 V / 3,95 V auf (Abbildung 6-28, c und d). Wird das Spannungsfenster auf 2,3 V - 4,2 V geöffnet, dann treten Ladeplateaus bei 3,01 V und 3,8 V auf, ebenso wie ein Entladeplateau bei 2,84 V (Abbildung 6-28, d). Innerhalb dieser Plateaus wird zusätzlich Ladung zwischen Kathode und Anode

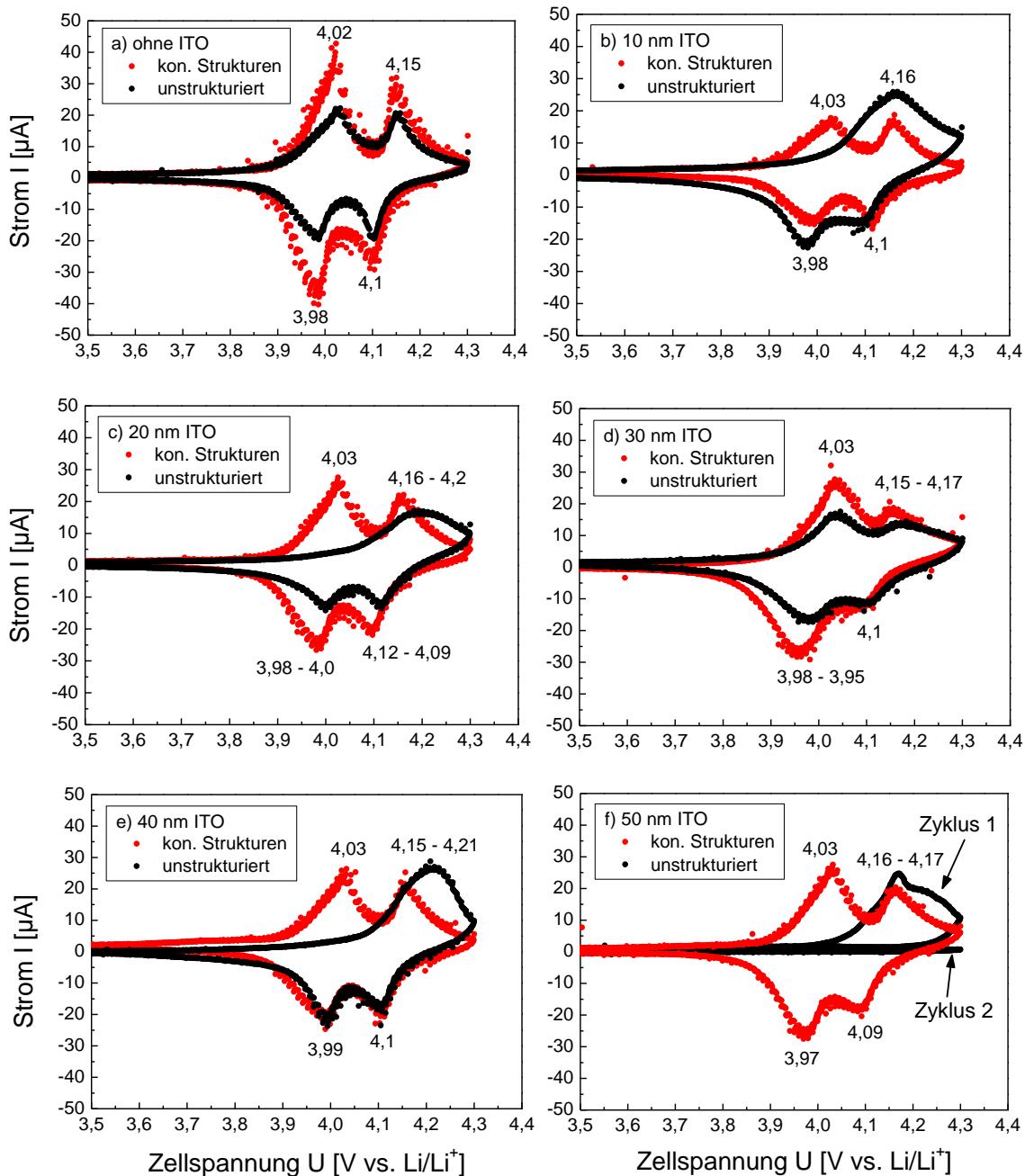
## 6 Ergebnisse

---

transferiert. Diese Plateaus korrelieren zudem sehr gut mit den Redoxpaaren aus Abbildung 6-28, b. Die zusätzliche Oxidationsreaktion bei 3,8 V (Abbildung 6-28, b und d) entspricht vermutlich einer Ladungskompensation. Aus den galvanostatischen Messungen geht hervor, dass aus den Ladeplateaus bei 3,01 V und 3,8 V insgesamt 15 mAh/g Kapazität resultiert, was dem Kapazitätszuwachs infolge Zyklisierung bis 2,3 V (Plateau bei 2,84 V) entspricht (Abbildung 6-28, d).

### 6.1.5. Cyclovoltammetrische und galvanostatische Untersuchungen mit passivierten Dünnschichtkathoden

ITO-beschichtete LMO<sub>2</sub>-Dünnschichtkathoden wurden im Swagelok®-Format untersucht. Alle Zellen wurden mit der Methode der Cyclovoltammetrie formiert (Abbildung 6-29). Da vor allem die ersten Lade- und Entladezyklen entscheidend für die weitere Zyklisierfähigkeit sind und die Lade- und Entladecharakteristik während der galvanostatischen Formation zwischen einzelnen Zellen Unterschiede aufweisen kann, erschien dieses Vorgehen als vorteilhaft.



**Abbildung 6-29:** Cyclovoltammogramme ( $dV/dt = 0,02 \text{ mV/s}$ ) von LMO<sub>2</sub>-Dünnschichtkathoden (unbeschichtet, ITO beschichtet) aus dem Zyklus 2 (Spannungsbereich 3,0 V - 4,3 V). Laserstrukturierung mit Typ 1-Maske,  $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 20$ , Lasertemperung für 100 s bei 680 °C.

Für diese Untersuchungen war die Scanrate  $dV/dt = 0,02 \text{ mV/s}$ , was im Spannungsbereich  $3,0 \text{ V} - 4,3 \text{ V}$  einer Lade-/Entladezeit von  $\approx 18,05 \text{ h}$  für alle Zellen entsprach. Zudem konnten die Spannungslagen der für die Spinellphase ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) typischen Redoxpaare bei  $\approx 4 \text{ V}$  detektiert und Verschiebungen der Spannungslagen bereits während der Formation erkannt werden. Hierbei wurden die Spannungslagen von Kathoden mit ITO mit denen von Kathoden ohne ITO-Beschichtung verglichen. Es fällt auf, dass konische Mikrostrukturen ohne ITO-Beschichtung zwei ausgeprägte Redoxpaare in der  $4 \text{ V}$ -Region aufweisen, wobei die Peakströme im Vergleich zu einer unstrukturierten  $\text{LMO}_2$ -Schicht (ohne ITO) bis auf das Doppelte ansteigen können ( $40 \mu\text{A}$  anstatt  $20 \mu\text{A}$ ) (Abbildung 6-29, a).

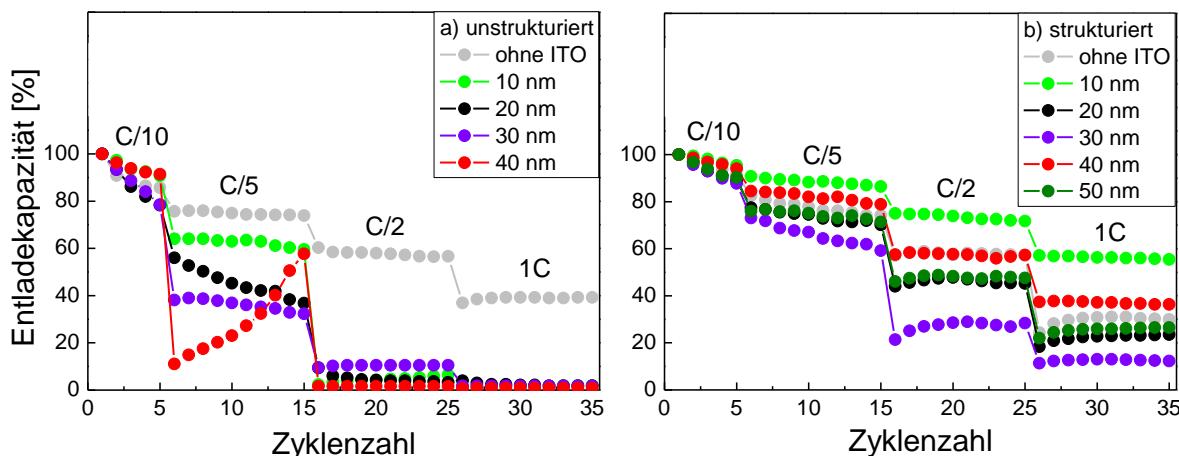
Die Formationsdaten unstrukturierter  $\text{LMO}_2$ -Dünnschichtkathoden mit ITO-Schicht weisen folgenden Trend auf (Abbildung 6-29, b - f): Die Oxidationsreaktionen werden stark gestört, was sich an der Verschiebung der Peakströme hin zu höheren Spannungen bemerkbar macht. Des Weiteren ist die erste Oxidationsreaktion um  $4,02 \text{ V} - 4,03 \text{ V}$  nicht oder nur noch sehr schwach ausgeprägt. Dies deutet auf gehemmte Lithium-Ionen-Auslagerungsprozesse unstrukturierter und mit ITO-beschichteter  $\text{LMO}_2$ -Dünnschichtkathoden hin. Es tritt eine zweite Oxidationsreaktion auf, die sich über einen Spannungsintervall von  $\Delta U = 200 \text{ mV} - 300 \text{ mV}$  erstrecken kann (Abbildung 6-29, b - f). Dies könnte gleichbedeutend mit einem Ladungstransfer bei erhöhten Spannungen sein, wenn als Folge identischer Formierschritte ( $dV/dt = 0,02 \text{ mV/s} = \text{const.}$ ) dieselbe Ladungsmenge von der Kathode zur Anode fließt.

Die Reduktionsreaktionen unstrukturierter und ITO-beschichteter  $\text{LMO}_2$ -Dünnschichten behalten die charakteristischen Spannungslagen im Vergleich zu unbeschichteten  $\text{LMO}_2$ -Dünnschichten weitestgehend bei. ITO-Beschichtungen hemmen die Lithium-Ionen-Diffusion hauptsächlich während der ersten Ladezyklen. Verschiebungen der Spannungslagen bei Lithium-Ionen-Auslagerungs- und Einlagerungsvorgängen können mit einer einheitlichen Formation folglich detektiert werden (Abbildung 6-29). Für eine mit  $50 \text{ nm}$  ITO beschichtete unstrukturierte  $\text{LMO}_2$ -Dünnschichtkathode wurden exemplarisch der erste und der zweite Formationszyklus aufgetragen (Abbildung 6-29, f). Lediglich für den ersten Ladezyklus ist eine Oxidationsreaktion erkennbar (Abbildung 6-29, f). Bereits für den ersten Entladevorgang treten nur noch sehr geringe elektrochemische Reaktionen auf.

Des Weiteren wurden für alle mit ITO beschichteten konischen Strukturen die charakteristischen Redoxpaare in der  $4 \text{ V}$ -Region aufgezeichnet (Abbildung 6-29, b - f). Geringe Verschiebungen in den Spannungslagen der Peakströme im Vergleich zu einer strukturierten und unbeschichteten  $\text{LMO}_2$ -Dünnschicht (Abbildung 6-29, a) können erkannt werden, jedoch bleibt die charakteristische Peaktrennung für alle Kathoden mit ITO-Schichtdicken von  $10 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$  erhalten. Geringfügige Änderungen in den Spannungslagen und reduzierte Peakströme im Vergleich zu unbeschichteten konischen Mikrostrukturen sind als Folge der ITO-Beschichtung zu verstehen.

Nach der Formation wurden die Zellen galvanostatisch zyklisiert. Zuerst wurde mit einer C/10-Rate geladen und entladen. Die C-Rate wurde sukzessive von C/10 auf 1 C erhöht (Abbildung 6-30). Die Kapazität bei einer 1 C-Rate wurde über 100 Zyklen gemessen, bevor die C-Rate wieder auf C/5 verringert wurde (aus Übersichtsgründen hier nicht dargestellt). Für unstrukturierte ITO beschichtete  $\text{LMO}_2$ -Dünnschichtkathoden stellt sich der Verlauf wie folgt dar (Abbildung 6-30, a): Mit zunehmender ITO-Schichtdicke sinkt die Kapazität für eine

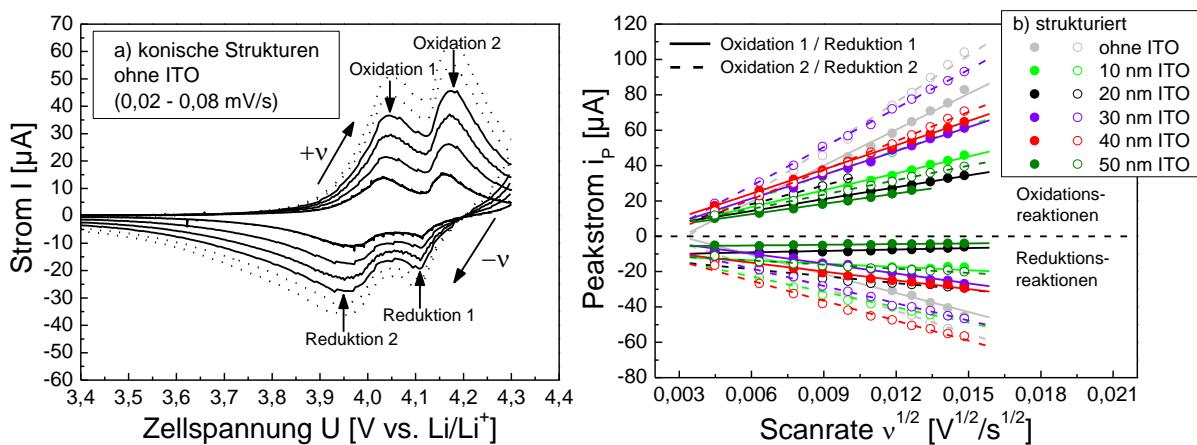
C/5-Rate auf bis zu 30 % - 40 % der Ausgangskapazität. Für Lade- und Entladeraten von C/2 beträgt diese maximal noch 10 %. Unstrukturierte Dünnschichtkathoden ohne ITO-Beschichtung weisen bei einer 1 C-Rate noch 40 % der Anfangskapazität auf. Für Schichten mit ITO-Schichtdicken von 10 nm - 50 nm können für Stromraten größer C/5 nur noch geringe Kapazitäten gemessen werden. Daher wurde der ITO-Schichtdickeinfluss im weiteren Verlauf anhand von laserstrukturierten LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten ermittelt (Abbildung 6-30, b). Der geringste Kapazitätsverlust beim Übergang von C/10 auf 1 C konnte für konische Mikrostrukturen mit 10 nm ITO-Schicht erzielt werden, gefolgt von konischen Strukturen ohne und mit 40 nm ITO-Beschichtungsdicke.



**Abbildung 6-30:** Entladekapazitäten für (a) unstrukturierte und getemperte sowie (b) laserstrukturierte und getemperte LMO<sub>2</sub>-Dünnschichtkathoden mit und ohne ITO.  
Laserstrukturierung mit Typ 1-Maske,  $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 20$ ,  
Lasertemperung für 100 s bei 680 °C, Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen an konischen Mikrostrukturen (LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten) mit und ohne ITO-Passivierung wurden durchgeführt, um Informationen über reversible Vorgänge während der Lade- und Entladevorgänge der Kathoden in Abhängigkeit der ITO-Schichtdicke zu erhalten. Die Zyklisierung wurde mit einer Scanrate von 0,02 mV/s für drei Zyklen gestartet, bevor diese für nachfolgende Zyklen um jeweils 0,02 mV/s auf bis zu 0,22 mV/s im 13. Zyklus erhöht wurde. Anhand der Cyclovoltammogramme wurden die Strompeaks einzelner Oxidations- (Oxidation 1, Oxidation 2) und Reduktionsreaktionen (Reduktion 1, Reduktion 2) abgelesen (Abbildung 6-31, a) und in Abhängigkeit der Wurzel der Scanrate aufgetragen (Abbildung 6-31, b).

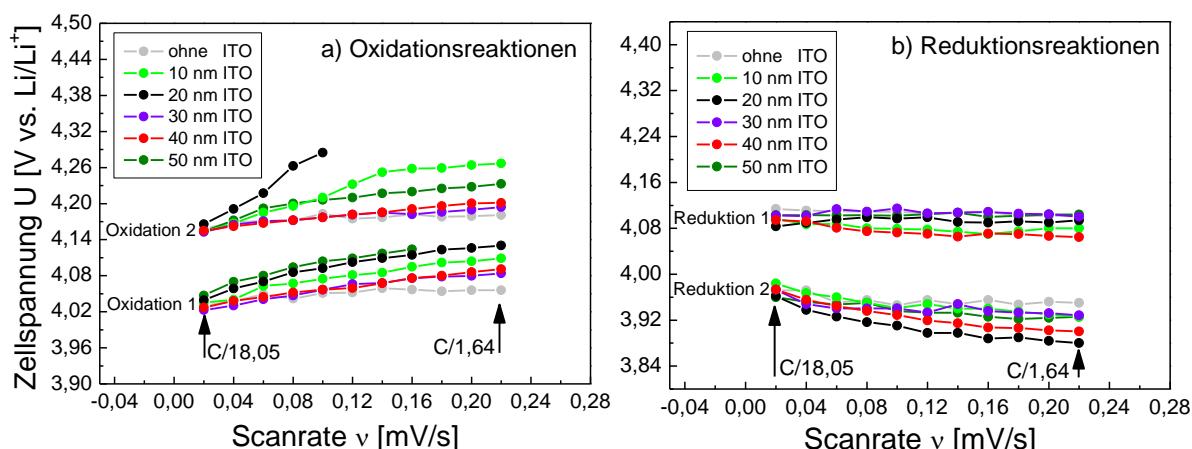
Nach der Randles-Sevcik-Auftragung steigen die Peakströme für konische Mikrostrukturen mit und ohne ITO-Beschichtung an. Die Peakströme des zweiten Oxidationspeaks (Oxidation 2) sind dabei höher als für die erste Oxidationsreaktion (Oxidation 1). Ähnliches Verhalten konnte für die Reduktionsreaktionen erkannt werden, wobei die Strommaxima der ersten Reduktionsreaktion (Reduktion 1) geringere Werte aufweisen als für die zweite Reduktionsreaktion (Reduktion 2).



**Abbildung 6-31:** Peakströme in Abhängigkeit der Scanrate für konische Mikrostrukturen in LMO2-Dünnschichtkathoden mit und ohne ITO.  
 Laserstrukturierung mit Typ 1-Maske,  $\epsilon = 2,8 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 20$ ,  
 Lasertemperung für 100 s bei 680 °C,  
 Scanraten: 0,02 mV/s - 0,22 mV/s, Spannungsfenster: 3,0 V - 4,3 V.

Für ITO-Schichtdicken von 20 nm und 50 nm ändern sich die Peakströme der ersten Reduktionsreaktion kaum (Abbildung 6-31, b). Diese Reaktionen zeigen zudem kaum Änderungen in den Spannungslagen (Abbildung 6-32, b). Die Auftragung der Spannungslagen einzelner Oxidationsprozesse in Abhängigkeit der Scanraten hat ergeben, dass mit zunehmender Scanrate eine Verschiebung der Spannungslagen zu größeren Spannungen auftritt (Abbildung 6-32, a). Die Verschiebung der Spannungslagen für mikrostrukturierte LMO2-Dünnschichtkathoden ohne ITO-Beschichtung ist dabei am geringsten.

Die Spannungslagen der Peakströme der Oxidationsreaktionen für ITO beschichtete Mikrostrukturen verschieben sich mit zunehmender Scanrate zu größeren Zellspannungen (Abbildung 6-32, a). Hier wird der Einfluss der ITO-Schicht als Lithium-Ionen-Diffusionsbarriere deutlich.

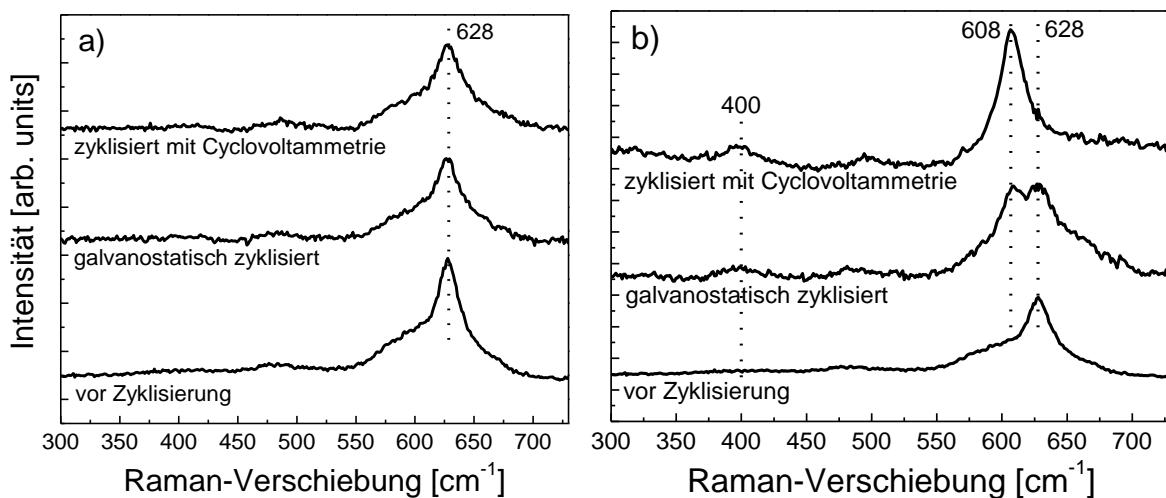


**Abbildung 6-32:** Spannungslagen der Peakströme in Abhängigkeit der Scanrate für konische Mikrostrukturen in LMO2-Dünnschichtkathoden mit und ohne ITO.  
 Laserstrukturierung mit Typ 1-Maske,  $\epsilon = 2,8 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 20$ ,  
 Lasertemperung für 100 s bei 680 °C,  
 Scanraten: 0,02 mV/s - 0,22 mV/s, Spannungsfenster: 3,0 V - 4,3 V.

Betrachtet man die Änderungen der Spannungslagen der zweiten Reduktionsreaktion (Reduktion 2) aus Abbildung 6-32 b, dann fällt auf, dass sich diese für mikrostrukturierte Kathoden mit ITO-Beschichtung zu geringen Zellspannungen verschieben.

### 6.1.6. Analysen an zyklisierten Dünnschichtkathoden

*Post-mortem* Raman-Analysen wurden an LMO<sub>3</sub>-Dünnschichtkathoden durchgeführt, um Phasenänderungen infolge Zyklisierung in verschiedenen Spannungsbereichen zu detektieren. Hierzu wurden die Zellen, die den elektrochemischen Messungen aus Abbildung 6-28 entsprechen, nach der Zyklisierung bzw. nach Erreichen der unteren Abschaltspannung (2,3 V bzw. 3,0 V) in eine Glovebox überführt und geöffnet. Die Kathoden wurden anschließend in DMC gewaschen und unter Vakuum gelagert und getrocknet. LMO<sub>3</sub>-Dünnschichten, die im Spannungsbereich 3,0 V - 4,2 V (Galvanostatik) bzw. 3,0 V - 4,3 V (Cyclovoltammetrie) zyklisiert wurden (Abbildung 6-28, a und c), weisen keine Veränderungen im Raman-Spektrum im Gegensatz zu einer unzyklisierten LMO<sub>3</sub>-Dünnschicht auf und die für die Spinellphase charakteristische Hauptbande um 628 cm<sup>-1</sup> Wellenzahlen (A<sub>1g</sub>-Mode) bleibt erhalten (Abbildung 6-33, a). Zusätzliche neue Banden können nicht erkannt werden. Betrachtet man die Raman-Spektren von lasergetemperten LMO<sub>3</sub>-Dünnschichten, die im Spannungsbereich von 2,3 V - 4,2 V (Galvanostatik) bzw. 2,3 V - 4,3 V (Cyclovoltammetrie) zyklisiert wurden (Abbildung 6-28, b und d), so kann eine neue Raman-Bande bei 608 cm<sup>-1</sup> Wellenzahlen detektiert werden (Abbildung 6-33, b).

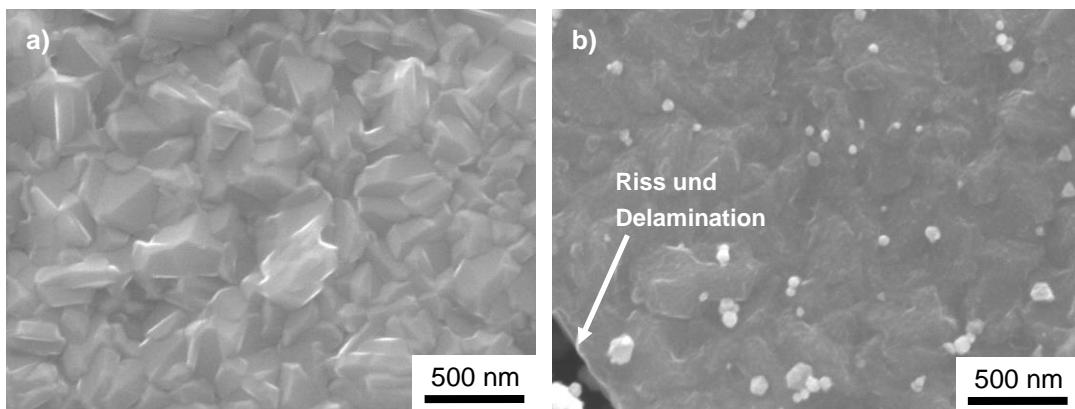


**Abbildung 6-33:** Raman-Spektren von lasergetemperten (100 s bei 680 °C) und zyklisierten (zehn Zyklen) LMO<sub>3</sub>-Dünnschichtkathoden.

- a) Spannungsbereich 3,0 V - 4,2 V (Galvanostatik) bzw. 4,3 V (Cyclovoltammetrie),
- b) Spannungsbereich 2,3 V - 4,2 V (Galvanostatik) bzw. 4,3 V (Cyclovoltammetrie).

Diese Bande wurde der tetragonalen Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase (I4<sub>1</sub>/amd, Nr. 141) zugeordnet, die durch Besetzung in 16c Oktaederplätze der Spinellphase (Fd $\bar{3}$ m, Nr. 227) durch Lithium-Ionen unterhalb von 3,0 V entsteht. Um 400 cm<sup>-1</sup> Wellenzahlen lässt sich weiterhin eine Intensitätsschwäche Raman-Bande feststellen, die ebenfalls der tetragonalen Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase zugeordnet wurde. Es wird nicht ausgeschlossen, dass die breiten Raman-Banden dieser Spektren auch chemische Informationen, von z.B. amorphen Phasen wie Oberflächenreaktionsschichten infolge Zyklisierung, enthalten können.

*Post-mortem* Analysen wurden auch an LMO1-Dünnschichten mit Hilfe von REM-Untersuchungen, der Raman-Spektroskopie sowie mit XPS- und ToF-SIMS-Messungen durchgeführt. Dazu wurden Swagelok®-Zellen nach der Zyklisierung in eine Glovebox eingeschleust und geöffnet. Die zyklisierten Kathoden wurden in DMC gewaschen. Anschließend wurden die Kathoden getrocknet. Abbildung 6-34 zeigt die Oberflächentopographie einer laserge-temperten Dünnschicht (a) vor und (b) nach elektrochemischer Zyklisierung.



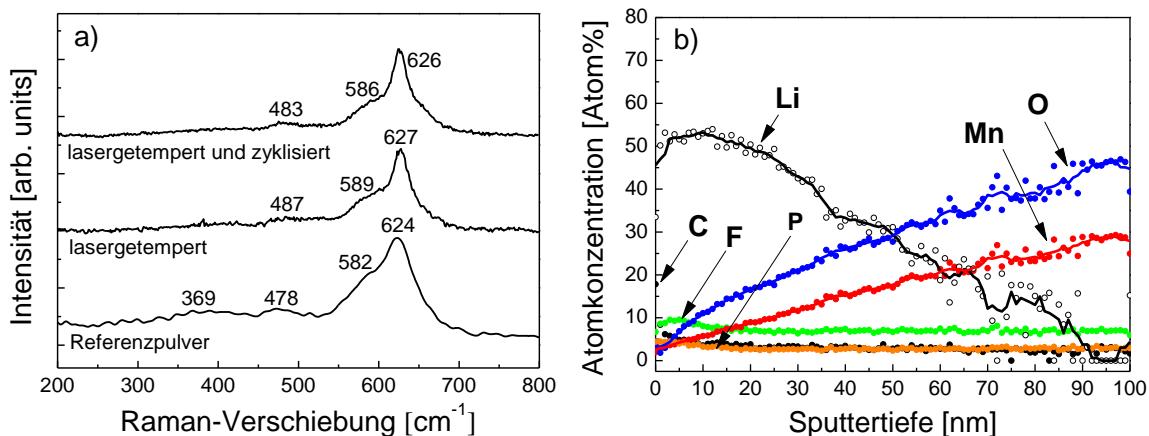
**Abbildung 6-34:** REM-Aufnahmen von laserge-temperten (2000 s bei 600 °C) LMO1-Dünnschicht-kathoden (a) vor und (b) nach galvanostatischer Zyklisierung für zehn Zyklen im Spannungsbereich 3,0 V - 4,3 V bei einer C/5-Rate.

Die Korngrenzen können für eine laserge-temperte Schicht deutlich unterschieden werden (Abbildung 6-34, a), jedoch nicht für laserge-temperte und zyklisierte Kathoden (Abbildung 6-34, b). Des Weiteren ist Rissbildung zu erkennen und die Kathode hat sich partiell vom Substrat abgelöst.

Neben der mechanischen Degradation als Hauptversagensmechanismus für Kapazitätsrückgang tritt chemische Degradation in Form von Disproportionierungsreaktionen auf. MnO kann z.B. in Lösung mit dem Elektrolyten gehen. Dies kann ebenfalls zur Abscheidung von Mn auf der Anodenseite führen.

Die Oberfläche einer zyklisierten LMO1-Dünnschicht wurde mit Raman-Spektroskopie untersucht. Es können nach Zyklisierung keine Phasenänderungen erkannt werden (Abbildung 6-35, a). Die Oberfläche wurde über XPS-Tiefenprofile analysiert (Abbildung 6-35, b). Diese weisen eine Anreicherung an Lithium (Li) innerhalb der ersten 20 nm sowie eine Anreicherung mit Fluor (F) innerhalb der ersten 5 nm auf. Das Kohlenstoffsignal (C) hingegen fällt bereits nach 5 nm ab.

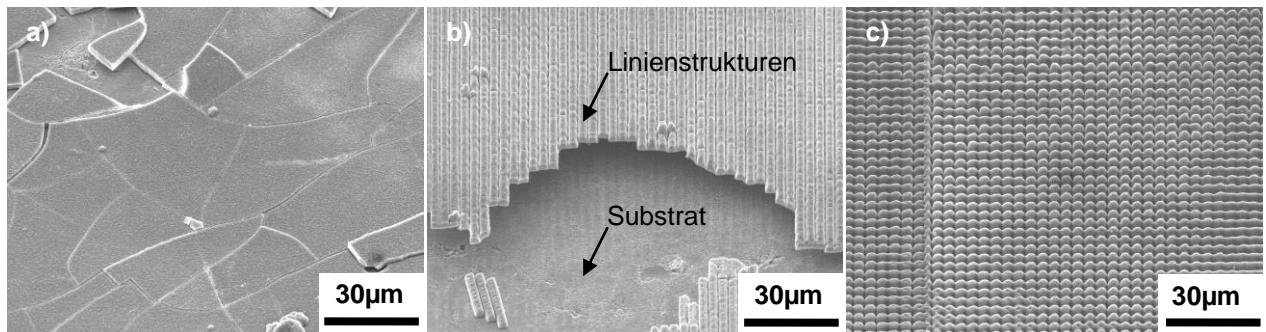
Folgender Trend ist erkennbar: Li-, P- und F-Atomkonzentrationen nehmen mit zunehmender Sputtertiefe ab, während die für Mn und O ansteigen. Dieser Verlauf ist charakteristisch dafür, dass die Oberfläche mit einer dünnen Reaktionsschicht belegt ist. C, F und P resultieren aus der Zersetzung des verwendeten Flüssigelektrolyten EC/DMC 1:1, 1M LiPF<sub>6</sub>.



**Abbildung 6-35:** Oberflächenanalysen von lasergetemperten (2000 s bei 600 °C) bzw. lasergetemperten (2000 s bei 600 °C) und zyklisierten (zehn Zyklen, 3,0 V - 4,3 V, C/5) LMO1-Dünnschichtkathoden.

- a) Raman-Spektren: LMO-Referenzpulver, getempert, getempert und zyklisiert,
- b) XPS-Tiefenprofile: getempert und zyklisiert.

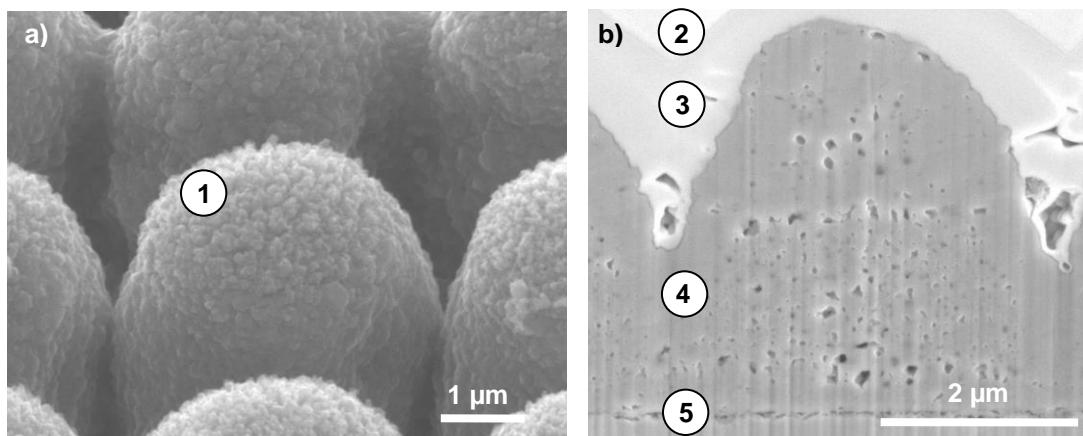
Weiterhin wurden unstrukturierte und laserstrukturierte LMO1-Dünnschichten nach Zyklisierung mit REM-Analysen untersucht. Unstrukturierte Dünnschichten weisen Delamination und Rissbildung auf (Abbildung 6-36, a). Ähnliches Verhalten wurde für Linienstrukturen nachgewiesen (Abbildung 6-36, b). Delamination der Schichten vom Substrat kann nur mit konischen Mikrostrukturen vermieden werden (Abbildung 6-36, c).



**Abbildung 6-36:** REM-Aufnahmen lasergetempelter (2000 s bei 600 °C) und zyklisierter (zehn Zyklen mit C/5, zehn Zyklen mit C/2, 3,0 V - 4,2 V) LMO1-Dünnschichten.

- a) unstrukturiert,
- b) Linienstrukturen mit Typ 2-Maske,  $\varepsilon = 3,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ ,
- c) konische Strukturen mit Typ 1-Maske,  $\varepsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ .

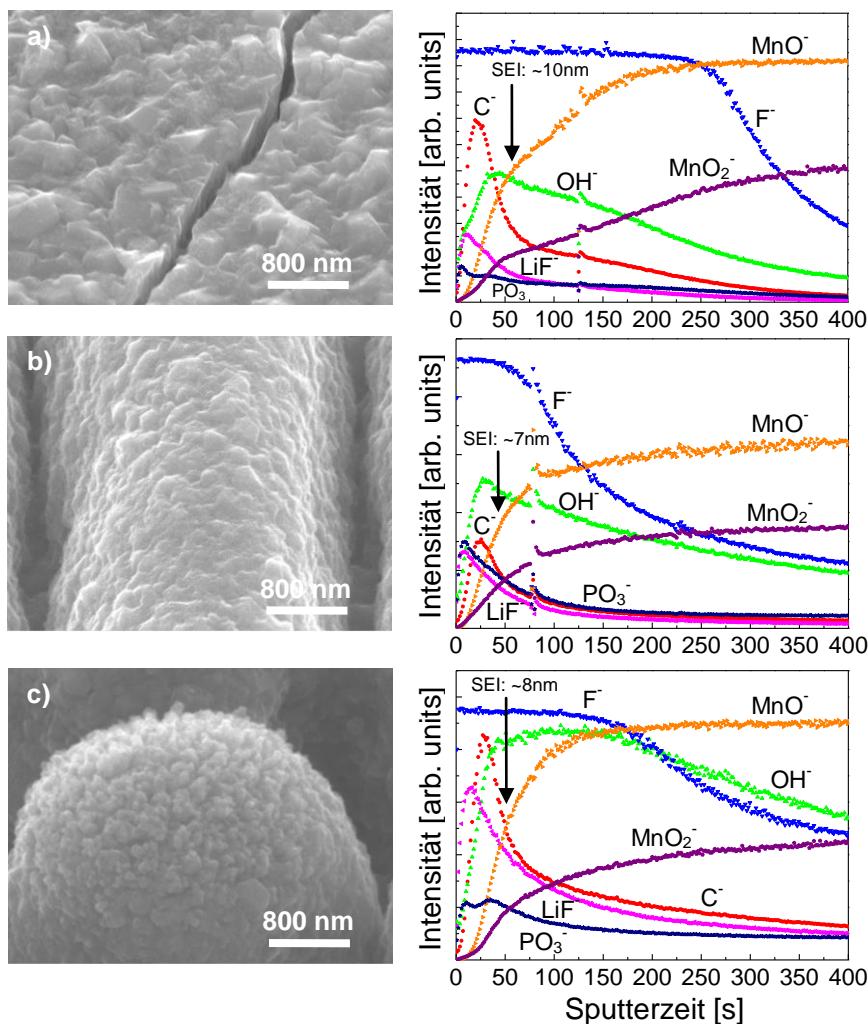
Konische Mikrostrukturen weisen nach Zyklisierung keine Risse auf (Abbildung 6-37, a). Die FIB-Querschnittaufnahme aus Abbildung 6-37, b bestätigt dies. Die Anbindung der Schicht an das Substrat ist nach Zyklisierung weiterhin gegeben und Risse, ausgehend vom Substrat oder der Oberfläche von Mikrostrukturen, sind nicht erkennbar. Die Poren, die sich infolge des Lasertemperprozesses gebildet haben, bleiben erhalten.



**Abbildung 6-37:** REM-Aufnahmen einer lasergetemperten (2000 s bei 600 °C) und zyklisierten (zehn Zyklen mit C/5, zehn Zyklen mit C/2, 3,0 V - 4,2 V) konischen LMO1-Mikrostruktur.  
 a) Aufsicht,  
 b) Querschnittsansicht,  
 1), 4) konische Struktur mit Typ 1-Maske,  $\varepsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ ,  
 2), 3) Platinschichten für FIB-Cut und 5) Stahlsubstrat.

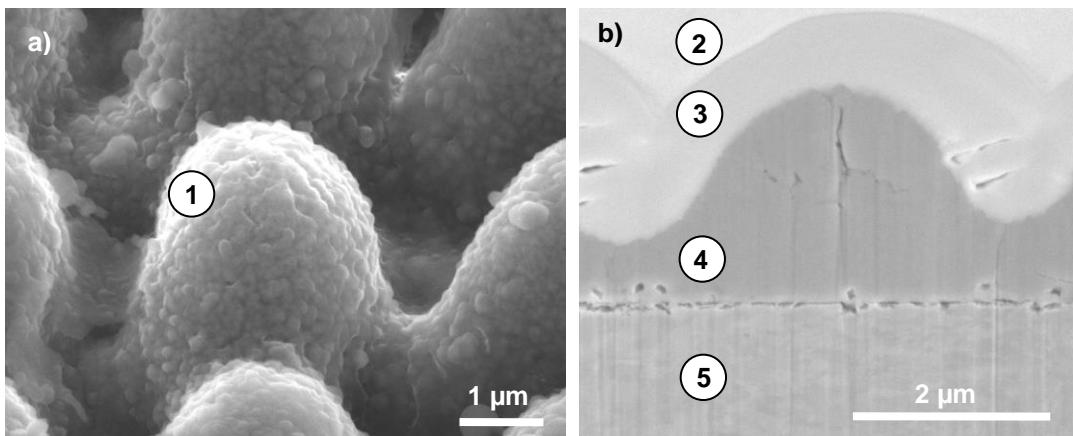
Unstrukturierte und laserstrukturierte LMO1-Dünnsschichten wurden weiterhin mit ToF-SIMS-Tiefenprofilen untersucht. Alle zyklisierten Schichten weisen eine Oberflächenreaktionschicht auf (Abbildung 6-38). Diese setzt sich aus verschiedenen Lagen und Reaktionsprodukten zusammen.

Es wurden die typischen SEI-Informationen detektiert: Anstieg und nachfolgender Abfall von C<sup>-</sup>, Abfall von LiF<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>-</sup> und F<sup>-</sup> in tieferen Lagen. MnO<sup>-</sup>- und MnO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signale werden in tieferen Schichtlagen intensitätsstärker. Die Dicke der SEI wurde anhand der ToF-SIMS-Tiefenprofile abgeschätzt und beträgt 7 nm - 10 nm. Diese Dicke wurde definiert über die Schnittpunkte von absinkenden LiF<sup>-</sup> und C<sup>-</sup>-Signalen mit ansteigenden MnO<sup>-</sup> und MnO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signalen, da für größere Sputterzeiten bzw. -tiefen die Intensitäten der Signale von Reaktionsprodukten abfallen.



**Abbildung 6-38:** REM-Aufnahmen und ToF-SIMS-Tiefenprofile von lasergetemperten (2000 s bei 600 °C) und zyklisierten (zehn Zyklen mit C/5, zehn Zyklen mit C/2, 3,0 V - 4,2 V) LMO1-Dünnschichten.  
 a) unstrukturiert,  
 b) Liniенstrukturen mit Typ 2-Maske,  $\varepsilon = 3,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ ,  
 c) konische Strukturen mit Typ 1-Maske,  $\varepsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ .

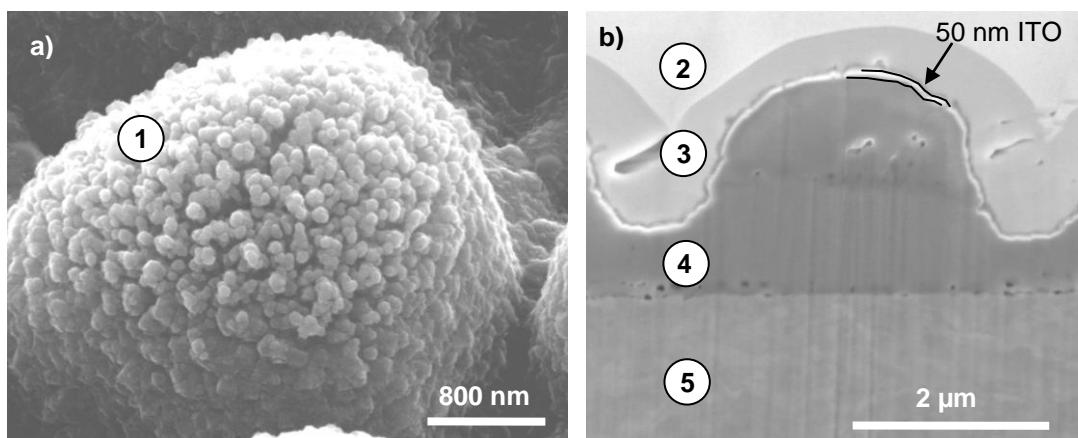
Weiterhin wurden laserstrukturierte LMO2-Dünnschichten mit konischen Strukturen nach Zyklisierung anhand von FIB-Querschnitten untersucht (Abbildung 6-39, b). Dabei wurden Schichten ausgewählt, die mit der Methode der Cyclovoltammetrie zyklisiert wurden. Die Scanrate wurde um 0,02 mV/s pro Zyklus erhöht. Dies entspricht einer Erhöhung der C-Rate von C/18,05 auf bis zu C/1,64, also dem 11-fachen nach zehn Zyklen. Infolge dessen treten Spannungen im Material auf, die auch zu Rissen führen können. Dies ist anhand Abbildung 6-39, b zu erkennen. Die Mikrostruktur weist nach der Zyklisierung Kontakt zum Substrat auf, was anhand der Resultate aus den elektrochemischen Tests bestätigt werden konnte, da für jeden Zyklus die Redoxpaare gut separiert sind und die Peakströme die charakteristischen Spannungslagen aufweisen (Abbildung 6-31).



**Abbildung 6-39:** REM-Aufnahmen einer lasergetemperten (100 s bei 680 °C) und zyklisierten (13 Zyklen, 0,02 mV/s - 0,22 mV/s, 3,0 V - 4,3 V) konischen LMO<sub>2</sub>-Mikrostruktur.

- a) Aufsicht,
- b) Querschnittsansicht,
- 1), 4) konische Mikrostruktur mit Typ 1-Maske,  $\epsilon = 2,8 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 20$ ,
- 2), 3) Platinschichten für FIB-Cut und 5) Stahlsubstrat.

ITO-Beschichtungen wurden auf unstrukturierte und laserstrukturierte LMO<sub>2</sub>-Dünnenschichten aufgebracht, um das Aktivmaterial vor dem Flüssigelektrolyten zu schützen. Eine zentrale Fragestellung bestand in der Bestimmung einer geeigneten ITO-Schichtdicke, die zum einen Lithium-Ionen-Diffusionsvorgänge erlaubt und zum anderen mechanische Stabilität aufweist. Mit FIB-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Anbindung der Mikrostruktur zum Substrat bestehen bleibt. Auch die 50 nm ITO-Schicht hat eine gute Bindung auf der Mikrostruktur (Abbildung 6-40). Konische Mikrostrukturen mit 50 nm ITO-Beschichtung wurden für FIB-Untersuchungen ausgewählt, da ihre geometrischen Dimensionen mit REM-Methoden gut erkannt werden können (Abbildung 6-40, b).



**Abbildung 6-40:** REM-Aufnahmen einer lasergetemperten (100 s bei 680 °C) und zyklisierten (13 Zyklen, 0,02 mV/s - 0,22 mV/s, 3,0 V - 4,3 V) LMO<sub>2</sub>-Mikrostruktur mit 50 nm ITO.

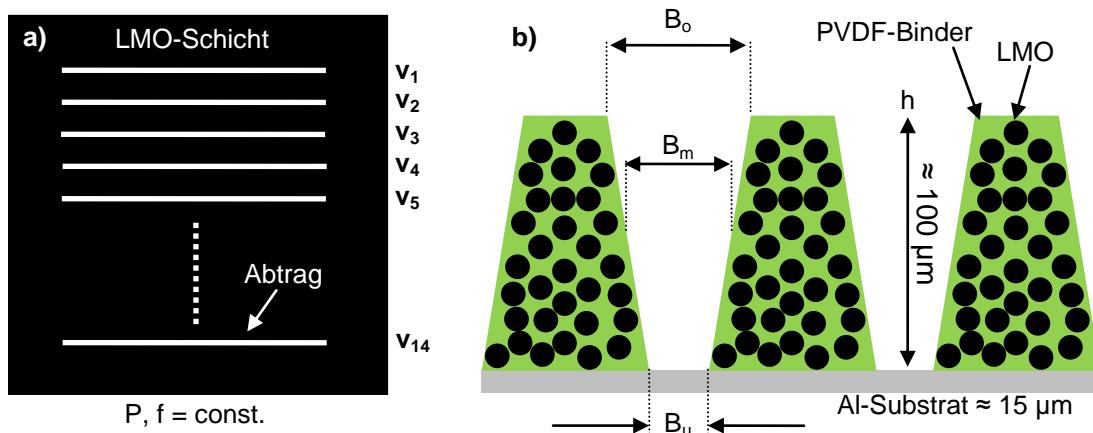
- b) Aufsicht,
- a) Querschnittsansicht,
- 1), 4) konische Mikrostruktur mit Typ 1-Maske,  $\epsilon = 2,8 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 20$ ,
- 2), 3) Platinschichten für FIB-Cut und 5) Stahlsubstrat.

## 6.2. Lithiummanganoxid-Dickschichten

Die Laserstrukturierung wurde an LMO-Dickschichtkathoden durchgeführt. Die Ergebnisse zur Analyse des Laserabtragsprozesses von Kompositkathoden sowie zur Analyse laserinduzierter Phasenänderungen werden am Beispiel von LMO dargestellt. Zudem werden Parameter und Ergebnisse zur großformatigen Strukturierung von LMO-Dickschichten präsentiert.

### 6.2.1. Laserabtrag von Dickschichtkathoden

Für die Lasermaterialbearbeitung von LMO-Dickschichtkathoden wurde ein Ytterbium-Faserlaser eingesetzt (Kapitel 4.1.7). Die Bestimmung geeigneter Laserprozessparameter zur Strukturierung erforderte Abtragsstudien. Variiert wurden die Laserleistung  $P$ , die Laserpulsfrequenz  $f$ , sowie die Laserscangeschwindigkeit  $v$ . Für jede untersuchte Laserleistung und Laserpulsfrequenz wurde ein separates Abtragsfeld erstellt (Abbildung 6-41, a). Für die Untersuchungen wurde die Laserpulsfrequenz zu  $f = 20 \text{ kHz}$  und  $f = 80 \text{ kHz}$  gewählt, während die Laserleistung im Bereich von  $P = 5,3 \text{ W} - 14,3 \text{ W}$  verändert wurde. Für jeden Parametersatz wurde zudem die Laserscangeschwindigkeit variiert. Somit war es möglich, sowohl den Einfluss der Streckenenergie  $S$  als auch den der Laserpulsfrequenz  $f$  auf die sich ergebende Abtragstiefe  $h$  sowie die obere ( $B_o$ ), die mittlere ( $B_m$ ) und die untere ( $B_u$ ) Kanalbreite zu untersuchen (Abbildung 6-41, b). Die Laserscangeschwindigkeit wurde sukzessive erhöht und zwar in folgenden Schritten ( $v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, v_7, v_8, v_9, v_{10}, v_{11}, v_{12}, v_{13}, v_{14}$ ): 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1400, 1600 und 1800 mm/s.

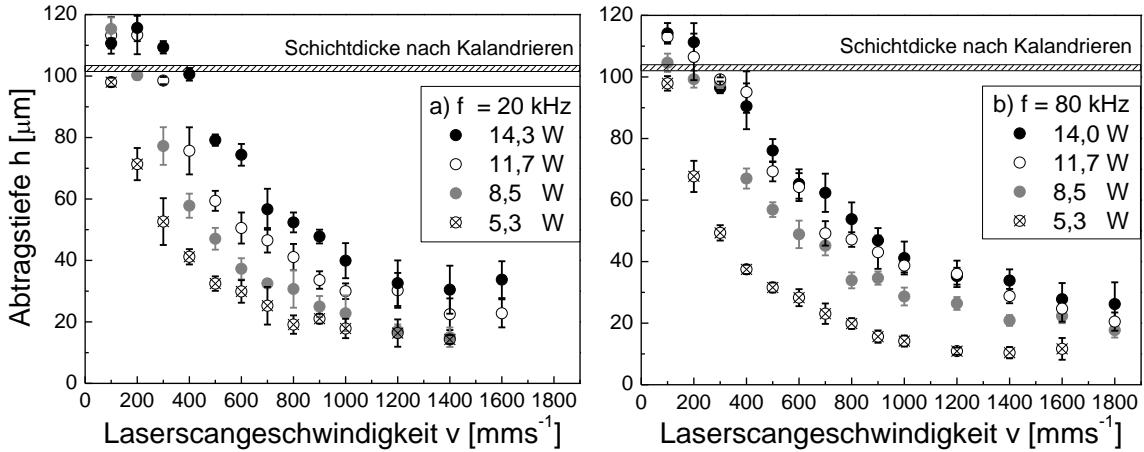


**Abbildung 6-41:** Schematische Darstellung von (a) LMO-Proben für Abtragsversuche in der Draufsicht und (b) Definition von Strukturabmessungen in Querschnittsansicht.

### Einfluss der Laserleistung und Laserscangeschwindigkeit auf die Strukturabmessung

Die Durchführung von Abtragsstudien und deren Analyse kann zum einen für die Korrelation der Abtragscharakteristik mit dem für thermische Prozesse gültigen Modell der Energiebilanzierung eingesetzt werden und zum anderen können Informationen über Abmaße von Strukturen erhalten werden. Eine zunächst recht einfache Analyse kann darüber erfolgen, dass die ermittelte Abtragstiefe in Abhängigkeit der Laserscangeschwindigkeit für verschiedene Laserleistungen aufgetragen wird, wobei die Laserpulsfrequenz innerhalb eines Datensatzes nicht verändert wird (Abbildung 6-42). Die Abtragstiefe nimmt für größere Laserleistungen

bei konstanter Laserscangeschwindigkeit zu. Dies ist für Laserpulsfrequenzen von  $f = 20$  kHz sowie für  $f = 80$  kHz gleichermaßen der Fall. Infolge der Erhöhung der Laserscangeschwindigkeit verringert sich die Abtragstiefe bei konstanter Laserpulsfrequenz und Laserleistung, da eine geringere Anzahl an Laserpulsen pro Fokusfläche auf das Material trifft. Somit wird der Pulsversatz PV durch Frequenzerhöhung reduziert und beträgt bspw.  $PV = 2,5 \mu\text{m}$  unter Verwendung einer Laserscangeschwindigkeit von  $v = 200 \text{ mm/s}$  und einer Laserpulsfrequenz von  $f = 80$  kHz und  $PV = 10 \mu\text{m}$  entsprechend für  $f = 20$  kHz.



**Abbildung 6-42:** Einfluss der Laserscangeschwindigkeit und Laserleistung auf die Abtragstiefe von LMO-Dickschichten für (a)  $f = 20$  kHz und (b)  $f = 80$  kHz (Luft).

Die LMO-Kompositsschicht kann nur für bestimmte Parametersätze bis auf den Aluminiumstromsammler abgetragen werden (Abbildung 6-42). Wird für die Materialbearbeitung eine Laserscangeschwindigkeit von  $v < 400 \text{ mm/s}$ , eine Laserpulsfrequenz von  $f = 20$  kHz und Laserleistungen von  $P > 8,5 \text{ W}$  eingesetzt, dann ist die resultierende Abtragstiefe größer als die ursprüngliche Kathodenschichtdicke. Dies ist möglich, da unter Verwendung dieser Parameter der Aluminiumstromsammler ( $15 \mu\text{m}$ ) zusätzlich zum LMO-Schichtabtrag durchtrennt wird. Ähnliches Verhalten ist auch für die Lasermaterialbearbeitung bei  $f = 80$  kHz, hohen Laserleistungen sowie geringen Bearbeitungsgeschwindigkeiten zu beobachten.

Aus den Abtragsstudien finden sich Parametersätze, mit denen die Kompositsschicht abgetragen werden kann, ohne den Aluminiumstromsammler zu beschädigen. Dies gelingt bspw. mit einer Laserscangeschwindigkeit von  $v = 200 \text{ mm/s}$ , einer Laserleistung von  $P = 8,5 \text{ W}$  sowie einer Laserpulsfrequenz von  $f = 80$  kHz. Ähnliche Abtragstiefen lassen sich auch mit einer Laserpulsfrequenz von  $f = 20$  kHz erreichen.

Die Streckenenergie  $S$ , berechnet aus dem Quotienten aus Laserleistung  $P$  und Laserscangeschwindigkeit  $v$ , verhält sich proportional zur Abtragstiefe  $h$  und zwar solange, bis die LMO-Kompositsschicht vollständig abgetragen wurde (Abbildung 6-43, a). Dies entspricht Abtragstiefen von  $h \approx 100 \mu\text{m}$  bei Streckenenergien von  $S = 42 \text{ J/m} - 43 \text{ J/m}$ . Für Streckenenergien  $S > 43 \text{ J/m}$  wird die Al-Substratfolie teilweise beschädigt oder sogar durchtrennt. Mit einer doppellogarithmischen Auftragung der Abtragstiefe über der Streckenenergie wird das Sättigungsverhalten im Bereich um die Materialschichtdicke visualisiert (Abbildung 6-43, b). Die Datenpunktswolke wird im Bereich geringerer Streckenenergien entzerrt und die Streuungen der Abtragstiefe für geringere Streckenenergien hervorgehoben.

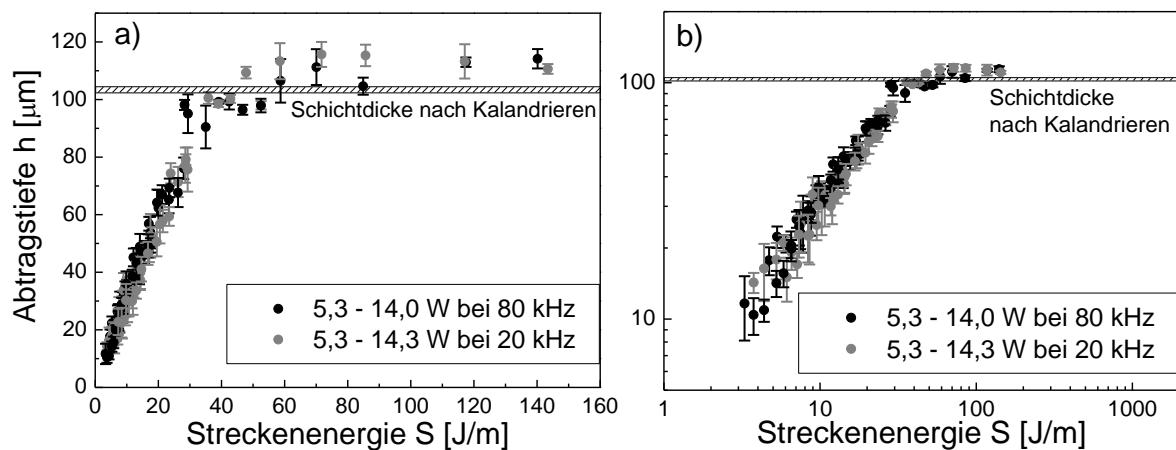


Abbildung 6-43: Abtragstiefe in Abhängigkeit der Streckenenergie für LMO-Dickschichten (Luft).

### Einfluss der Laserpulsfrequenz auf die Strukturabmessung

In Abbildung 6-44 sind die Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses der Laserpulsfrequenz auf die Kanaltiefe dargestellt, wobei die Datensätze für eine Laserleistung von  $P = 5,3 \text{ W}$  und Pulsfrequenzen von  $f = 20 \text{ kHz}$  und  $f = 80 \text{ kHz}$  sowie für Laserleistungen von  $P = 14,0 \text{ W} - 14,3 \text{ W}$  und Pulsfrequenzen von  $f = 20 \text{ kHz}$  und  $f = 80 \text{ kHz}$  aufgetragen sind. Für Laserleistungen von  $P = 5,3 \text{ W}$  und  $P = 14,0 \text{ W} - 14,3 \text{ W}$  ist der Einfluss unterschiedlicher Laserpulsfrequenzen auf die resultierende Kanaltiefe gering.

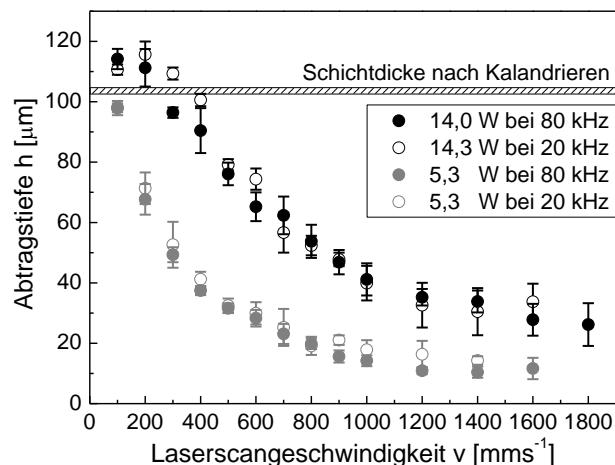
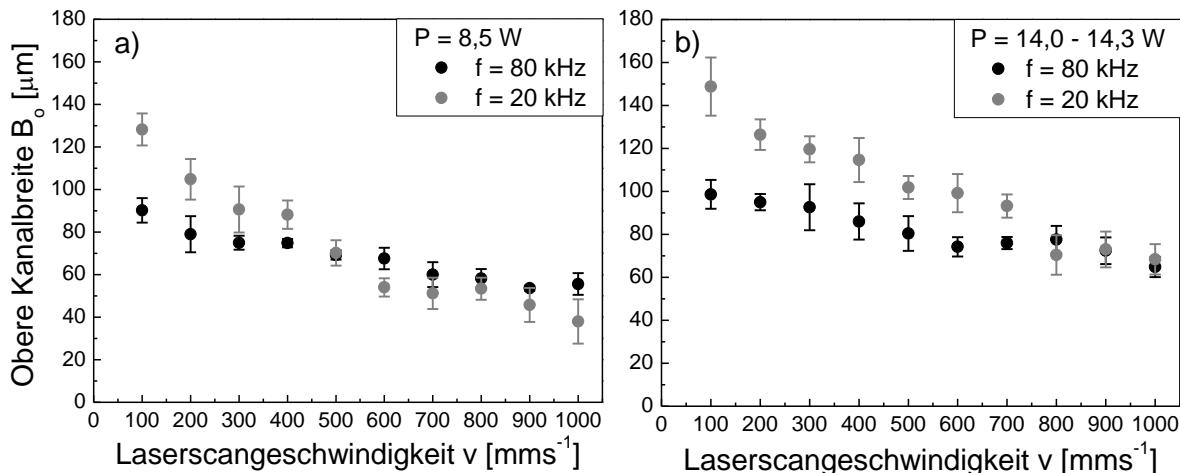


Abbildung 6-44: Einfluss der Laserpulsfrequenz auf die Abtragstiefe von LMO-Dickschichten bei verschiedenen Laserleistungen und Laserscangeschwindigkeiten (Luft).

Ein weiterer Parameter zur Einstellung von Kanalstrukturen stellt die obere Kanalbreite  $B_0$  dar. Diese entscheidet auch darüber, wie sich die Breite einer resultierenden Stegstruktur bei konstantem Laserscanversatz ausbildet. Die obere Kanalbreite  $B_0$  beträgt bei  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$  und  $P = 8,5 \text{ W}$  z.B.  $B_0 = 79 \mu\text{m}$  (Abbildung 6-45, a). Mit der Reduzierung der Laserpulsfrequenz steigt die Kanalbreite bei gleicher Laserleistung und Laserscangeschwindigkeit auf  $B_0 = 105 \mu\text{m}$  (Abbildung 6-45, a). Dies entspricht einer Kanalverbreiterung um 33 %. Für  $v = 200 \text{ mm/s}$  und  $P = 14,0 \text{ W} - 14,3 \text{ W}$  beträgt der Größenunterschied in der oberen Kanalbreite zwischen  $f = 20 \text{ kHz}$  und  $f = 80 \text{ kHz}$  ebenfalls 33 % (Abbildung 6-45, b).

Die obere Kanalbreite verbreitert sich mit zunehmender Laserleistung und kann bei konstanter Laserleistung durch unterschiedliche Laserpulsfrequenzen beeinflusst werden.



**Abbildung 6-45:** Obere Kanalbreite in Abhängigkeit der Laserscangeschwindigkeit und Laserpulsfrequenz für (a)  $P = 8,5$  W und (b)  $P = 14,0 - 14,3$  W (Luft).

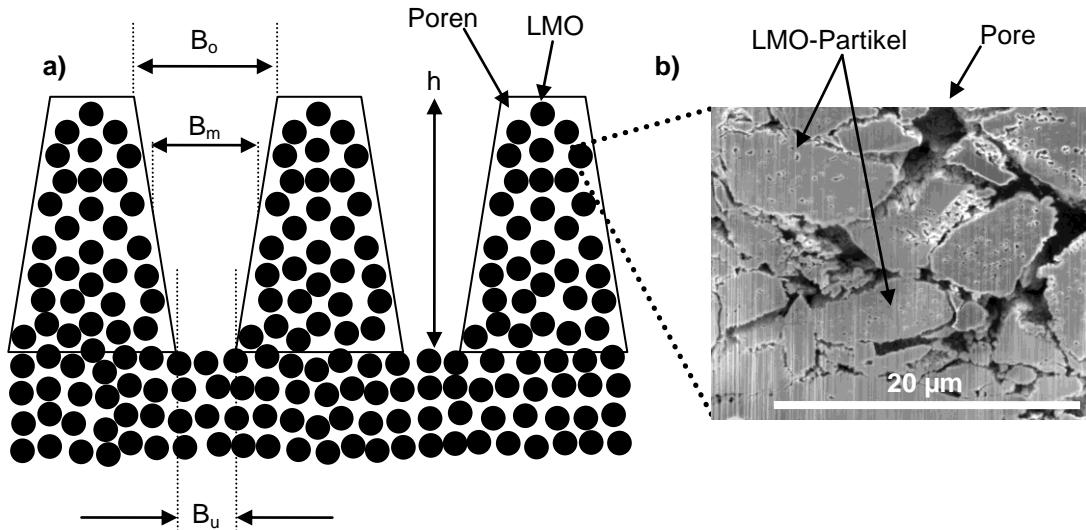
### Einfluss von Polymerbinder auf die Abtragstiefe

Beim Laserabtragen von LMO-Dickschichten wird durch Einkoppeln der Laserstrahlung neben den LMO-Partikeln auch die PVDF-Bindermatrix aufgeheizt, welche aufgrund von hohen Aufheizraten schnell erhitzt und verdampft. Es wurde untersucht, inwiefern sich die Abtragstiefen für eine LMO-Kompositsschicht, bestehend aus LMO-Partikeln und PVDF-Bindermatrix, von denen gepresster LMO-Pulverproben (LMO-Partikel ohne PVDF-Binder) unterscheiden.

Es wurden Abtragsversuche mit identischen Laserprozessparametern durchgeführt (Abbildung 6-41, a). Es wurde eine Laserleistung von  $P = 8,5$  W, Laserscangeschwindigkeiten von  $v = 100$  mm/s - 1800 mm/s sowie eine Laserpulsfrequenz von  $f = 80$  kHz eingesetzt. Die Untersuchungen wurden an Luft durchgeführt und die resultierenden Strukturbmaße (Abbildung 6-46, a) ausgemessen.

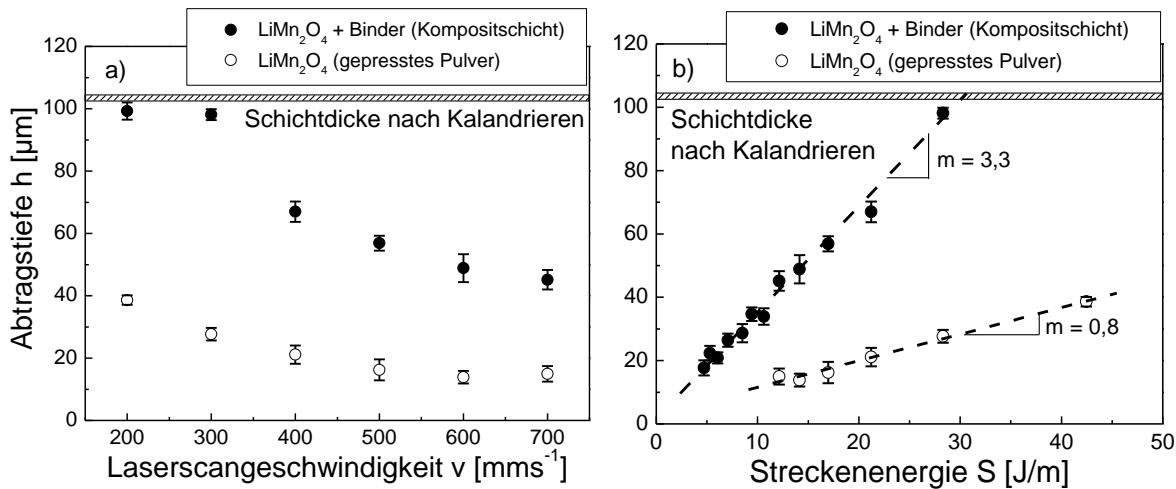
Aus der FIB-Querschnittaufnahme aus Abbildung 6-46, b ist die Mikrostruktur eines Pulverpresslings zu erkennen, bestehend aus LMO-Partikeln und Poren. Im Vergleich zu den FIB-Querschnittaufnahmen einer Kompositsschicht aus Abbildung 4-6 wird deutlich, dass die einzelnen LMO-Partikel in der gepressten Pulverprobe dicht aneinander liegen, wobei sie in der Kompositsschicht durch die PVDF-Bindermatrix teilweise getrennt sind. Die gepresste Pulverprobe weist mit  $26,3\% \pm 0,1\%$  (Archimedes-Prinzip) einen geringeren Porositätsgrad auf als die LMO-Dickschicht mit  $43\% \pm 3\%$  (Hg-Porosimetrie). LMO-Dickschichten wurden für eine verbesserte Schichthaftung und Zyklisierfähigkeit nachträglich auf eine Schichtdicke von 100 μm kalandriert. Dabei wurde eine Walzenpresskraft von 5,4 t verwendet. Die Pulverproben wurden in einer Axialpresse mit einer Presskraft von 5,4 t zu runden Presslingen mit einem Durchmesser von 18 mm verdichtet und anschließend mit 200 t kaltisostatisch nachverpresst. Für die Herstellung der Pulverpresslinge wurde eine Pulvermenge von  $m = 1,7\text{ g} \pm 0,1\text{ g}$  eingesetzt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Abtragsversuchen am LMO-Kompositmaterial und am gepressten LMO-Referenzpulver verglichen. Alle LMO-Pulverpresslinge wurden vor der Laserstrahlmodifizierung in der Dicke vermessen und der Laserstrahlfokus auf die Probenoberfläche gelegt. Aus sechs Presslingen ergab sich eine Dicke von  $2,6 \text{ mm} \pm 0,3 \text{ mm}$ .



**Abbildung 6-46:** Schematische Darstellung von Strukturabmessungen in LMO-Pulverpresslingen.  
a) Abtragstiefe  $h$ , untere  $B_u$ , mittlere  $B_m$  sowie obere Kanalbreite  $B_o$ ,  
b) FIB-Querschnitaufnahme von gepresstem LMO-Pulver mit Poren.

Mit einer Laserscangeschwindigkeit von  $v = 200 \text{ mm/s}$  kann in einer Kompositsschicht eine Abtragstiefe von  $h = 99,3 \mu\text{m}$  erzielt werden, für eine gepresste Pulverprobe beträgt diese  $h = 38,6 \mu\text{m}$  (Abbildung 6-47, a).

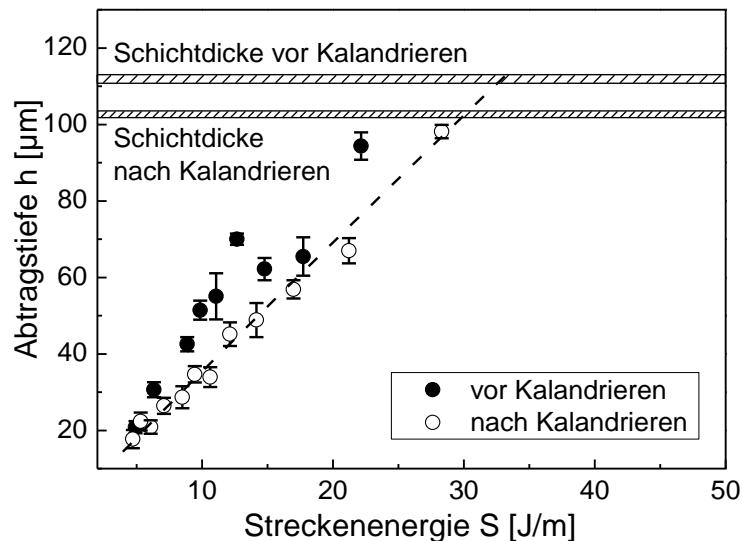


**Abbildung 6-47:** Vergleich der Abtragstiefen von LMO-Kompositsschichten und gepresstem LMO-Pulver in Abhängigkeit (a) der Laserscangeschwindigkeit sowie (b) der Streckenenergie für  $P = 8,5 \text{ W}$  und  $f = 80 \text{ kHz}$  (Luft).

Wird die Laserscangeschwindigkeit auf  $v = 700 \text{ mm/s}$  erhöht, dann betragen die Abtragstiefen  $h = 15,0 \mu\text{m}$  (Pulverpressling) und  $h = 45,2 \mu\text{m}$  (Kompositsschicht). Dieses Ergebnis zeigt, dass die PVDF-Bindermatrix bei lokaler Aufheizung verdampfen und somit maßgeblich zum Materialabtrag beitragen kann. Bei einer Streckenenergie von  $S = 12,1 \text{ J/m}$  wird für die gepresste Pulverprobe eine Abtragstiefe von  $h = 15,0 \mu\text{m}$  ermittelt (Abbildung 6-47, b) und

für die Kompositsschicht eine Abtragstiefe von  $h = 45,2 \mu\text{m}$ . Wird die Streckenenergie auf  $S = 28,3 \text{ J/m}$  erhöht, dann beträgt die Abtragstiefe für die Kompositsschicht  $h = 98,1 \mu\text{m}$  und für den Pressling  $h = 27,7 \mu\text{m}$ . Für beide Proben ist ein linearer Anstieg der Abtragstiefe mit zunehmender Streckenenergie  $S$  zu beobachten, wobei die Steigung  $m$  für die Kompositsschicht  $m = 3,3 (\mu\text{m}\cdot\text{m})/\text{J}$  und für den Pressling  $m = 0,8 (\mu\text{m}\cdot\text{m})/\text{J}$  beträgt. Für den Laserabtrag der LMO-Kompositsschicht liegt also eine erhöhte Abtragseffizienz vor.

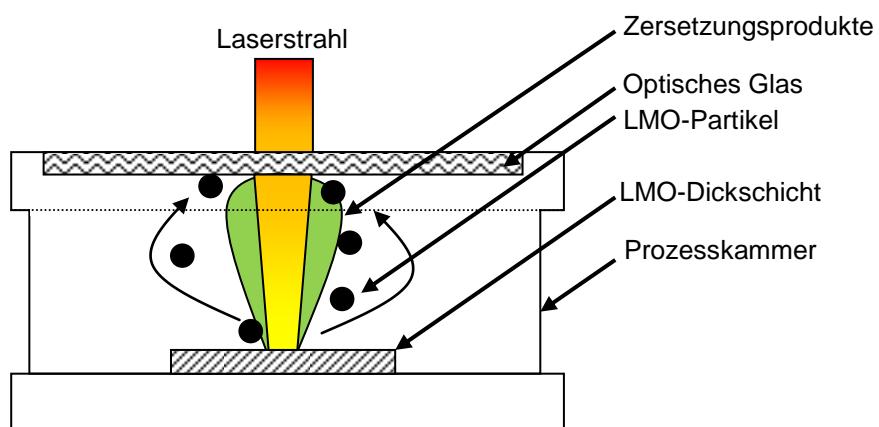
Um ausschließen zu können, dass lediglich ein erhöhter Verpressungsdruck zu einer signifikanten Abnahme der Abtragstiefe mit steigender Streckenenergie führt, wurden Abtragsversuche an einer LMO-Kompositsschicht vor Kalandrieren durchgeführt (Abbildung 6-48).



**Abbildung 6-48:** Abtragstiefe in Abhängigkeit der Streckenenergie für unkalandrierte und kalandrierte LMO-Dickschichten mit  $P = 8,5 \text{ W}$  und  $f = 80 \text{ kHz}$  sowie unter Luft.

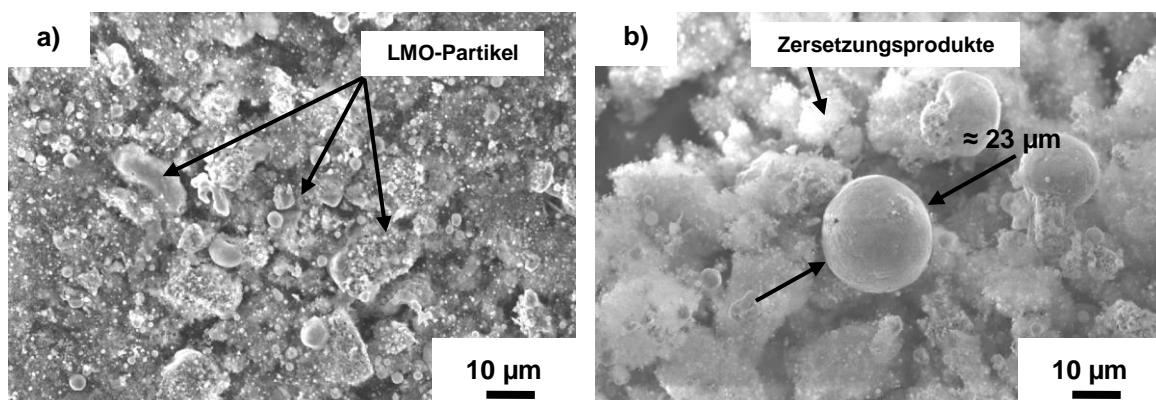
Dabei ergab sich, dass die Werte der Abtragstiefen bei gleicher Streckenenergie für unkalandrierte Schichten größer sind als für kalandrierte Schichten. Die erhöhten Abtragsraten bei gleicher Streckenenergie können darauf zurückgeführt werden, dass Aktivpartikel bei Ausbreitung des Materialdampfes leichter abtransportiert werden, da sie weniger fest in der Bindermatrix eingebunden sind. Zudem streuen die Werte für unkalandrierte Schichten stärker. Bei einer Streckenenergie von  $S = 9,8 \text{ J/m}$  kann für eine unkalandrierte Schicht bspw. eine Abtragstiefe von  $h = 51,4 \mu\text{m}$  erzielt werden, für eine kalandrierte Schicht bei  $S = 9,4 \text{ J/m}$  eine Abtragstiefe von  $h = 34,7 \mu\text{m}$ . Die Abtragstiefen bei gleicher Streckenenergie divergieren beim Vergleich zwischen Kompositmaterial und Pulverpresslingen stärker (Abbildung 6-47, b), weshalb die Verpressung alleine die deutlichen Unterschiede in den Abtragstiefen nicht bewirken kann.

Zur Analyse von abgetragenem Material wurden Abtragsversuche in einer Prozesskammer durchgeführt und der Aufbau dieses Experiments ist schematisch in Abbildung 6-49 dargestellt. Ziel war es, das infolge der Materialdampfausbreitung beim Laserabtragen rekondensierte Material zu sammeln und zu analysieren. Dabei zeigte sich, dass ganze LMO-Partikel aus der Kompositsschicht entfernt werden können (Abbildung 6-50, a - b).



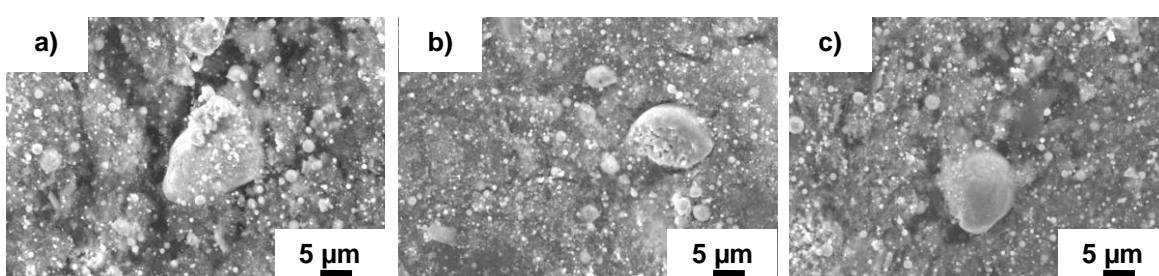
**Abbildung 6-49:** Schematische Darstellung der Prozesskammer mit Glasverschluss und der Probenposition zur Gewinnung von abgetragenem LMO-Dickschichtmaterial.

Das abgetragene Material wurde auf dem optischen Glasträger gesammelt und analysiert. Es konnten rekondensierte Zersetzungprodukte mit Partikelgrößen im nm-Bereich sowie LMO-Partikel mit Abmessungen von bis zu  $23\text{ }\mu\text{m}$  erkannt werden (Abbildung 6-50, a - b).



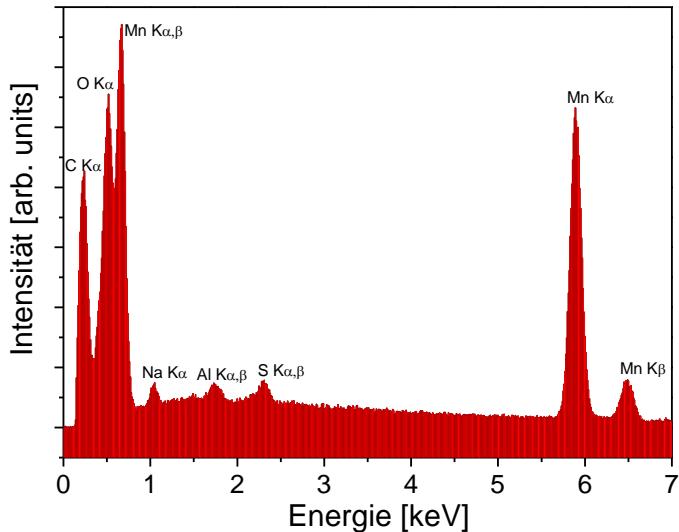
**Abbildung 6-50:** REM-Aufnahmen von rekondensierten Produkten und abgetragenen LMO-Partikeln infolge Strukturierung von LMO-Dickschichtkathoden in einer Prozesskammer an Luft mit  $P = 13,3\text{ W}$ ,  $v = 200\text{ mm/s}$  und  $f = 80\text{ kHz}$ .

Anhand der REM-Aufnahmen ist nicht ersichtlich, dass die rekondensierten Zersetzungprodukte kohlenstoffhaltig sind, was unter anderem auf die zersetzte PVDF-Bindermatrix schließen lässt. Daher wurden EDX-Analysen an drei Stellen durchgeführt, an denen sowohl LMO-Partikel als auch rekondensierte Binderanteile vermutet wurden (Abbildung 6-51, a - c).



**Abbildung 6-51:** REM-Aufnahmen von laserabgetragenem LMO-Dickschichtmaterial (Prozesskammer,  $P = 13,3\text{ W}$ ,  $v = 200\text{ mm/s}$ ,  $f = 80\text{ kHz}$ , Luft).

Mit EDX-Analysen wurden folgende Elemente detektiert (Abbildung 6-52): C, O, Mn, Na, Al sowie S. Neben LMO-Partikeln (Mn, O) wurden offensichtlich auch PVDF-Binder- und Leiterfußanteile (C) abgetragen, die auf dem Glasträger rekondensieren.



**Abbildung 6-52:** EDX-Spektrum (gemittelt aus drei Einzelmessungen) von laserabgetragenem LMO-Dickschichtmaterial (Prozesskammer,  $P = 13,3$  W,  $v = 200$  mm/s  $f = 80$  kHz, Luft).

Weiterhin wurden strukturierte LMO-Dickschichten ( $P = 8,5$  W,  $f = 80$  kHz,  $v = 200$  mm/s, Luft) mit ICP-OES analysiert, wobei ein Li/Mn-Verhältnis von  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,55$  bestimmt werden konnte (Li:  $2,92$  Masse%  $\pm 0,01$  Masse%; Mn:  $42,4$  Masse%  $\pm 0,2$  Masse%). Das Li/Mn-Verhältnis einer strukturierten Dickschicht ist also identisch zu dem einer unstrukturierten Dickschicht.

### Laser Ablation ICP-MS-Studien zur Analyse des Abtragsverhaltens

Mit Laser Ablation ICP-MS wurde abgetragenes Material *in-situ* in einem Massenspektrometer analysiert. Untersucht wurden LMO-Dickschichten und LMO-Pulverpresslinge. Die Leistungsdichte  $P_w$  [W/cm $^2$ ] wurde als vergleichendes Maß zwischen Strukturierung mit Ytterbium-Faserlaserstrahlung ( $\lambda = 1064$  nm) und Laserabtragen mit Excimer-Laserstrahlung ( $\lambda = 193$  nm) herangezogen. Die Leistungsdichte  $P_{w,\text{FIBER}}$  der Ytterbium-Faserlaserstrahlung wurde zu

$$P_{w,\text{FIBER}} = \frac{E_{\text{Puls}}/\tau}{A_{\text{Fokus}}} = \frac{P_{\text{Puls}}}{A_{\text{Fokus}}} = \frac{530 \text{ W}}{4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2} = 133 \frac{\text{MW}}{\text{cm}^2} \quad (\text{Gleichung 6.1})$$

bestimmt, mit

Pulsbreite:  $\tau = 200$  ns

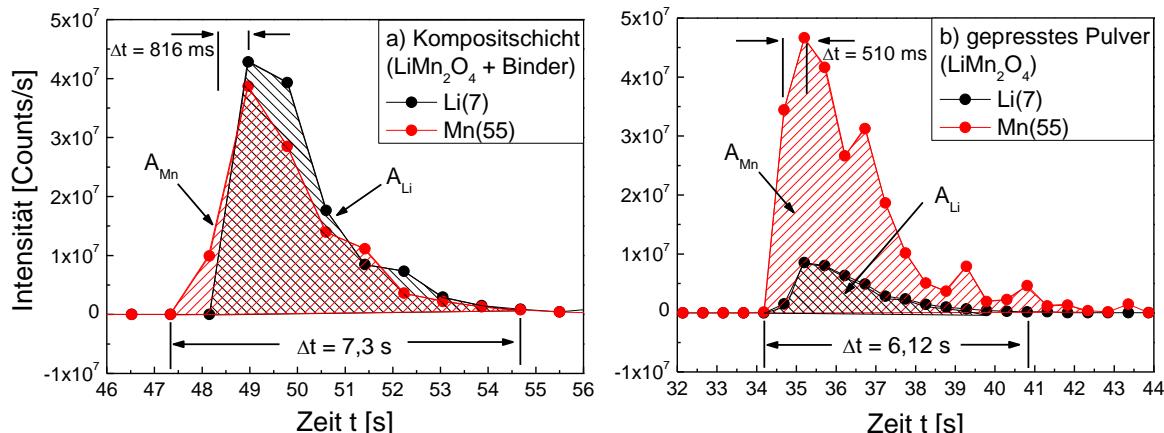
Pulsenergie:  $E_{\text{Puls}} = 106 \mu\text{J}$

Laserstrahlfläche im Fokus:  $A_{\text{Fokus}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$

Für die Untersuchungen mit Excimer-Laserstrahlung wurde eine Pulsenergie von  $33 \mu\text{J}$  eingestellt, woraus sich mit der Laserstrahlfläche von  $79 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$  (in der Abbildungsebene) eine Energiedichte von  $\varepsilon = 0,4 \text{ J/cm}^2$  ergibt. Mit einer Pulslänge von  $\tau = 4$  ns kann eine Leistungsdichte  $P_{w,\text{UV}}$  von

$$P_{W,UV} = \frac{\varepsilon}{\tau} = 100 \frac{\text{MW}}{\text{cm}^2} \quad (\text{Gleichung 6.2})$$

berechnet werden. Es wurden Laser Ablation ICP-MS-Abtragstudien bei einer Energiedichte von  $\varepsilon = 0,4 \text{ J/cm}^2$  und einer Pulsfrequenz von  $v_{\text{rep}} = 20 \text{ Hz}$  an LMO-Kompositkathoden und gepresstem LMO-Referenzpulver durchgeführt. Aufgezeichnet wurden die Signale der Massen Li(7) und Mn(55) für verschiedene Pulsanzahlen. Für eine Kompositsschicht kann beobachtet werden, dass die Maxima der Li- und Mn-Signale zeitgleich auftreten. Lithium und Mangan werden um 816 ms zeitlich versetzt abgetragen (Abbildung 6-53, a).



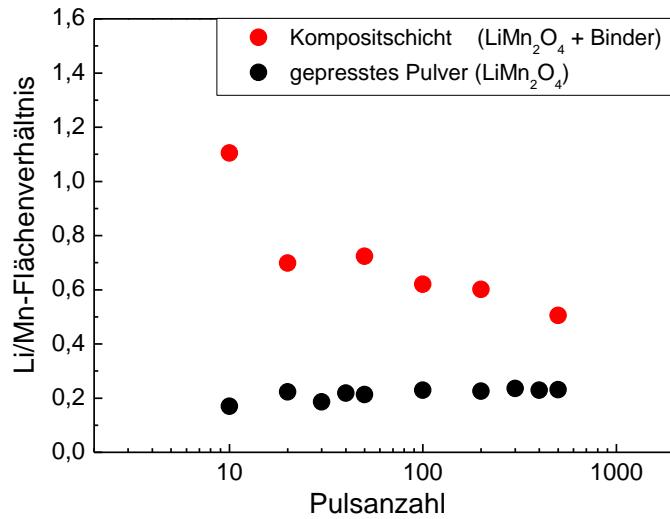
**Abbildung 6-53:** Laser Ablation ICP-MS-Signale für die Massen Li(7) und Mn(55) in Abhängigkeit der Zeit t, jeweils für eine Pulsanzahl von N = 10.  
 a) LMO-Kompositsschicht mit PVDF-Binder,  
 b) gepresstes LMO-Referenzpulver ohne PVDF-Binder.

Die Dauer der Signalaufzeichnung durch das Massenspektrometer konnte mit 7,3 s angegeben werden, wobei für beide Elemente ein starker Anstieg der Zählrate pro Sekunde (Counts/s) bis zum Maximum zu erkennen ist, mit nachfolgendem Absinken der Signale, das sich über mehrere Sekunden erstreckt. Ähnliches Verhalten konnte für den Abtrag mit anschließender Massenspektrometrie an gepresstem LMO-Referenzpulver beobachtet werden. Unterschiede zwischen dem Abtrag einer Kompositsschicht und gepresstem Pulver sind jedoch in einer kürzeren Dauer der Signalaufzeichnung zu finden. Die Zählraten weisen für Mangan ähnliche Werte auf, unterscheiden sich jedoch um das Fünffache für Lithium. Für gepresstes LMO-Pulver treten die Maxima der Li- und Mn-Signale nach 510 ms nach Aufzeichnung des ersten Datenpunktes auf (Abbildung 6-53, b)).

Infolge der sukzessiven Erhöhung der Pulsanzahl N von N = 10 auf N = 50 bei einer konstanten Energiedichte  $\varepsilon = 0,4 \text{ J/cm}^2$  sinkt das Li/Mn-Flächenverhältnis  $A_{\text{Li}/\text{Mn}}$  (exemplarisch: schraffierter Bereich in Abbildung 6-53) für die Kompositsschicht von  $A_{\text{Li}/\text{Mn}} = 1,1$  auf  $A_{\text{Li}/\text{Mn}} = 0,7$  (Abbildung 6-54). Des Weiteren konnte im Rahmen dieser Experimente festgestellt werden, dass das Li/Mn-Flächenverhältnis mit der Erhöhung der Pulsanzahl von N = 20 auf N = 500 von  $A_{\text{Li}/\text{Mn}} = 0,7$  auf  $A_{\text{Li}/\text{Mn}} = 0,5$  leicht sinkt. Für die gepresste LMO-Pulverprobe verändert sich das Li/Mn-Flächenverhältnis infolge Erhöhung der Pulsanzahl von N = 20 auf N = 500 kaum (Abbildung 6-54).

Für die Kompositsschicht wurde unter Verwendung kleiner Pulsanzahlen ein bevorzugter Abtrag von Lithium festgestellt. Unter Verwendung einer konstanten Energiedichte von

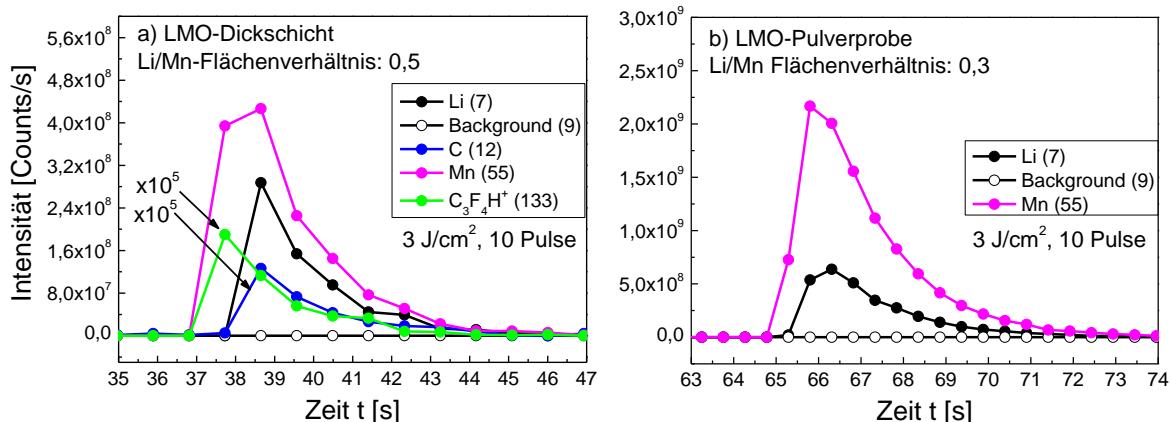
$\varepsilon = 0,4 \text{ J/cm}^2$  wird durch Erhöhung der Pulsanzahl die Energiedosis gesteigert, die sich aus dem Produkt der Energiedichte  $\varepsilon$  und der Pulsanzahl  $N$  ergibt. Folglich ändert sich das Li/Mn-Flächenverhältnis mit der Erhöhung der Energiedosis.



**Abbildung 6-54:** Li/Mn-Flächenverhältnis in Abhängigkeit der Pulsanzahl für LMO-Kompositsschichten und LMO-Pulverpresslinge.

Laserparameter:  $\lambda = 193 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 0,4 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 20 \text{ Hz}$ .

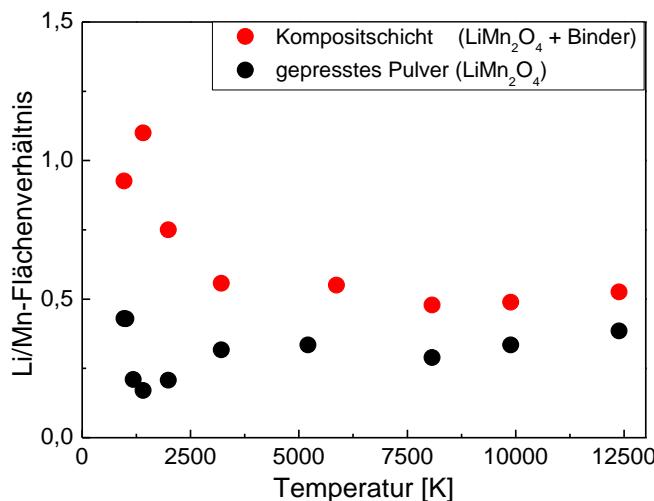
Mit einer Temperaturabschätzung kann gezeigt werden, dass beim Laserabtragen von LMO-Dickschichten mit  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  im Nano- bis Mikrometerbereich und für Zeitdauern im Nanosekundenbereich Temperaturen bis zu 7779 K auftreten können, wenn die Energie eines einzelnen Laserpulses in einem definierten Materialvolumen vollständig absorbiert wird (Kapitel 6.2.3).



**Abbildung 6-55:** Signale verschiedener Spezies aus Laser Ablation ICP-MS-Abtragsstudien für (a) LMO-Dickschichtproben und (b) gepresste LMO-Pulverproben.

Setzt man eine Abtragsrate von  $\approx 1,2 \mu\text{m}/\text{Puls}$  für die Bearbeitung mit  $\lambda = 193 \text{ nm}$  voraus (für Dickschichten und Pulverproben gleichermaßen) und nimmt an, dass in einem Materialvolumen von  $\approx 9,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$  eine Temperatur von 7779 K induziert werden kann, dann wird zum Erreichen dieser Temperatur eine Energiedichte von  $\varepsilon \approx 3 \text{ J/cm}^2$  ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) benötigt. Für diese Energiedichte wurden Laser Ablation ICP-MS-Untersuchungen an Dickschicht- und gepressten Pulverproben durchgeführt (Abbildung 6-55). Für die LMO-Dickschichtproben wurden folgende Massen aufgezeichnet: Li(7), Mn(55), C(12) und  $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}^+$ (133). Für LMO-Pulverproben wurden die Massen Li(7) und Mn(55) aufgezeichnet. Es wurde eine Pulsanzahl

von  $N = 10$  eingesetzt. Dies entspricht einem zeitlichen Abstand zwischen zwei Laserpulsen von  $t = 50$  ms bei einer Pulsfrequenz von  $v_{\text{rep}} = 20$  Hz. Nimmt man an, dass sich das Materialvolumen, in dem die Laserpulsenergie absorbiert wird, nicht ändert, dann steigen die Temperaturen für dieses Volumen mit steigender Energiedichte an. Das Li/Mn-Flächenverhältnis aus Untersuchungen an einer LMO-Kompositsschicht reduziert sich von  $A_{\text{Li/Mn}} = 1,1$  bei 1400 K auf  $A_{\text{Li/Mn}} = 0,5$  bei 8000 K (Abbildung 6-56).



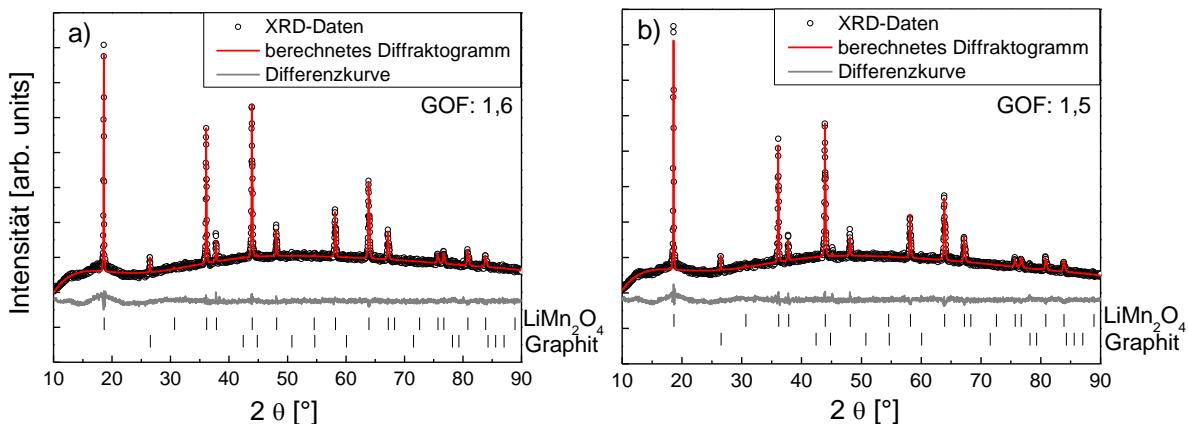
**Abbildung 6-56:** Li/Mn-Flächenverhältnis aus Laser Ablation ICP-MS-Studien in Abhängigkeit der abgeschätzten laserinduzierten Temperatur für LMO-Dickschicht- und gepresste LMO-Pulverproben sowie für eine Pulsanzahl von  $N = 10$ .

Grundlage für berechnete Temperaturen:  $\epsilon = 0,3 \text{ J/cm}^2 - 4,6 \text{ J/cm}^2$ , Materialvolumen  $\approx 9,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$ , Abtrag/Puls  $\approx 1,2 \mu\text{m}$ .

Für eine gepresste LMO-Pulverprobe steigt das Li/Mn-Flächenverhältnis leicht an und zwar von  $A_{\text{Li/Mn}} = 0,2$  bei 1400 K auf  $A_{\text{Li/Mn}} = 0,3$  bei 8000 K. Für Temperaturen  $> 5000$  K stellt sich für die Li/Mn-Flächenverhältnisse für LMO-Komposit- und LMO-Pulverproben ein konstanter Verlauf ein. Ähnliches Verhalten gilt somit auch für die Erhöhung der Energiedichte bei einer Pulsanzahl von  $N = 10$ .

### Phasen- und FIB-Analysen an lasermodifizierten LMO-Kathoden

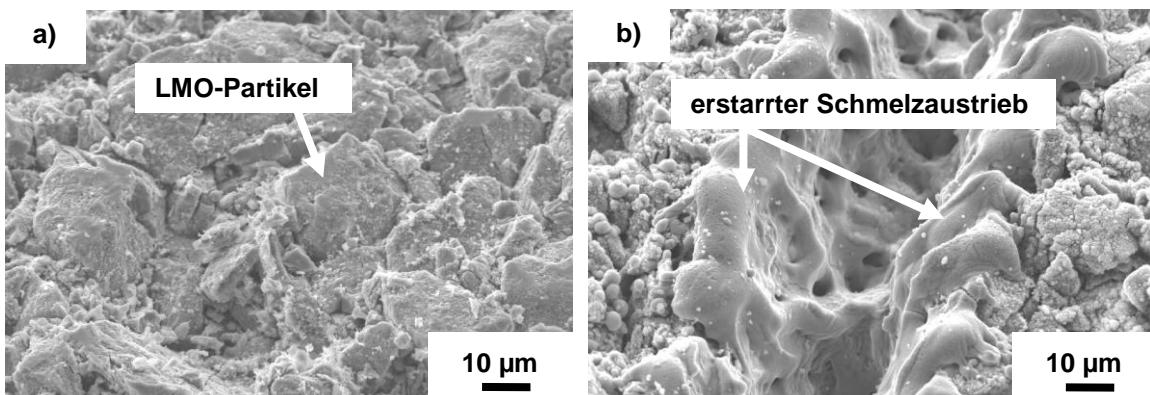
Für Phasenuntersuchungen an laserstrukturierten LMO-Dickschichtkathoden wurden Probengeometrien mit einem Durchmesser von 12 mm eingesetzt, wobei diese aus einem Elektrodenblatt ausgeschnitten wurden. Die Laserstrukturierung an Luft wurde mit einer Laserleistung von  $P = 8,5 \text{ W}$ , einer Laserpulsfrequenz von  $f = 80 \text{ kHz}$  und einer Laserscangeschwindigkeit von  $v = 200 \text{ mm/s}$  durchgeführt. Laserstrukturierte Proben wurden zudem unter Argonatmosphäre mit  $P = 13,3 \text{ W}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$  und  $v = 200 \text{ mm/s}$  hergestellt. Für beide Kathoden wurde zur Strukturierung ein Versatz zwischen einzelnen Laserscans von 200  $\mu\text{m}$  gewählt. Hieraus ergaben sich Strukturgeometrien, wie sie aus Abbildung 6-65 und Abbildung 6-67, ersichtlich sind. In Abbildung 6-57 sind die röntgenographischen Daten sowie die berechneten Diffraktogramme für laserstrukturierte LMO-Dickschichtproben dargestellt. Neben der kubischen Spinellphase ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) und dem in der Dickschicht vorhandenen Graphit konnten keine Phasen nach der Laserstrukturierung an Luft oder Argonatmosphäre detektiert werden.



**Abbildung 6-57:** Röntgenographische Daten und berechnete Diffraktogramme von laserstrukturierten LMO-Dickschichtkathoden (Strukturdaten in [194]).

- a) Luft:  $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $200 \mu\text{m}$ -Versatz,
- b) Argonatmosphäre:  $P = 13,3 \text{ W}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $200 \mu\text{m}$ -Versatz.

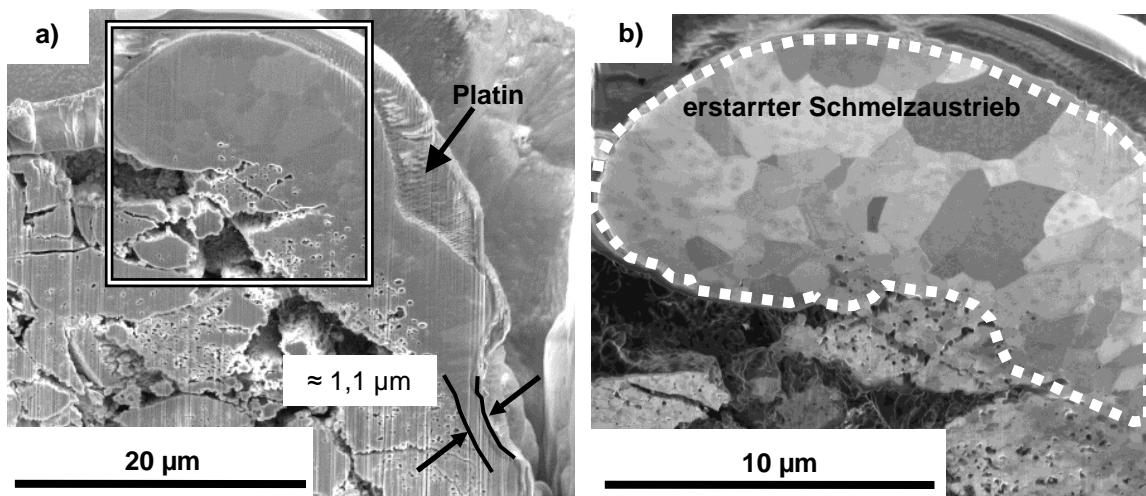
Die Ergebnisse bestätigen, dass die Spinellphase nach großflächiger Laserstrukturierung erhalten bleibt. Weiterhin wurde untersucht, inwiefern sich der Wärmeeintrag in das Aktivmaterial (ohne PVDF) auswirkt. Dazu wurden Presslinge aus LMO-Referenzpulver hergestellt und anschließend laserstrukturiert (Abbildung 6-58). Dadurch wurde gewährleistet, dass die Laserpulsesnergie nur in das LMO-Aktivmaterial eingebracht wird.



**Abbildung 6-58:** REM-Aufnahmen von unstrukturierten und laserstrukturierten LMO-Presslingen.

- a) unstrukturiert,
- b) laserstrukturiert mit  $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ , Luft,  
LMO-Pressling: Axialpresse 5,4 t, kaltisostatisch nachverpresst mit 200 t.

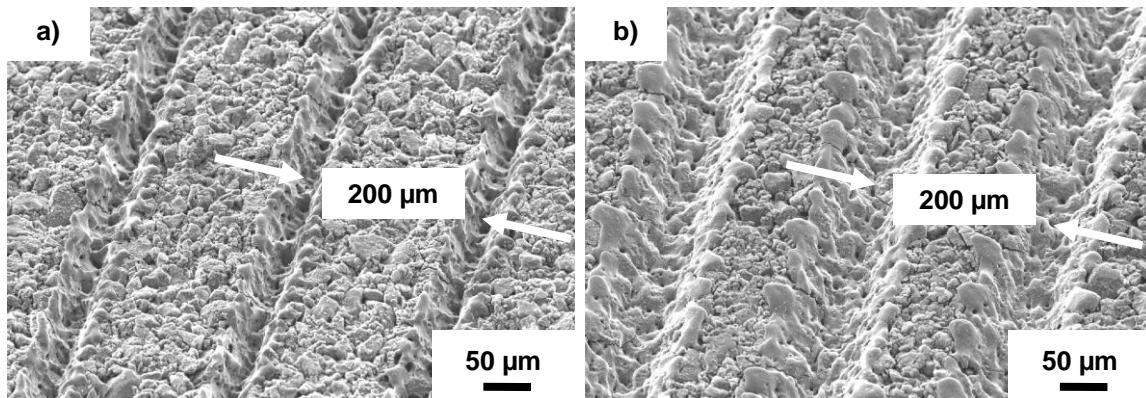
In Abbildung 6-58, b ist ein lasermodifizierter Bereich dargestellt. Die Temperaturen waren so hoch, dass Materialverdampfen (messbarer Abtrag), Aufschmelzen und Schmelzaustrieb an den Strukturrand auftrat. Es wurden FIB-Untersuchungen an modifizierten Strukturändern durchgeführt (Abbildung 6-59). Die erstarrte Schmelze ist aus einzelnen Materialkörnern von 500 nm - 5 µm Durchmesser aufgebaut. Die Korngrenzen sind zu erkennen. Es liegen rekristallisierte Randschichtbereiche vor. Die Dicke einer Schmelzwulst in LMO-Pulverpresslingen kann einige Mikrometer betragen. In Kapitel 6.2.3 wird die Dicke eines modifizierten Randschichtbereichs für ein LMO-Partikel mit einer Temperaturfeldsimulation abgeschätzt. Die verdampfende Bindermatrix fördert den Materialabtrag, weshalb davon ausgegangen wird, dass sich die Dicke rekristallisierter Randbereiche in Kompositkathoden von der in Pulverproben unterscheidet.



**Abbildung 6-59:** REM-Aufnahme eines FIB-Schnittes an (a) einer rekristallisierten Randzone mit (b) Detailansicht.

Laserstrukturierung:  $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ , Luft,  
Pressling: Axialpresse 5,4 t, kaltisostatisch nachverpresst mit 200 t.

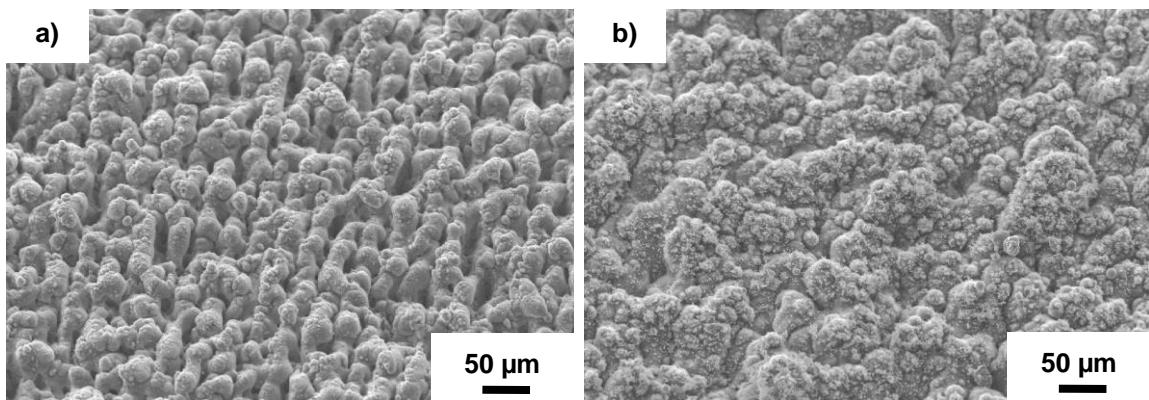
Die Pulverpresslinge wurden an Luft oder Argonatmosphäre laserstrukturiert, wobei der Versatz einzelner Laserscans zu 200 µm gewählt wurde (Abbildung 6-60). Für die Strukturierung an Luft sowie unter Argonatmosphäre können jeweils Schmelzwülste am Abtragsrand erkannt werden. Die Linienstrukturen wurden für nachfolgende röntgenographische Analysen großflächig in die Oberfläche des jeweiligen Pulverpresslings eingearbeitet.



**Abbildung 6-60:** REM-Aufnahmen von Oberflächen laserstrukturierter LMO-Pulverpresslinge.

a)  $P = 8,5 \text{ W}$ , 200 µm-Versatz, Luft,  
b)  $P = 13,3 \text{ W}$ , 200 µm-Versatz, Argon,  
weitere Laserparameter:  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ ,  
Pressling: Axialpresse 5,4 t, kaltisostatisch nachverpresst mit 200 t.

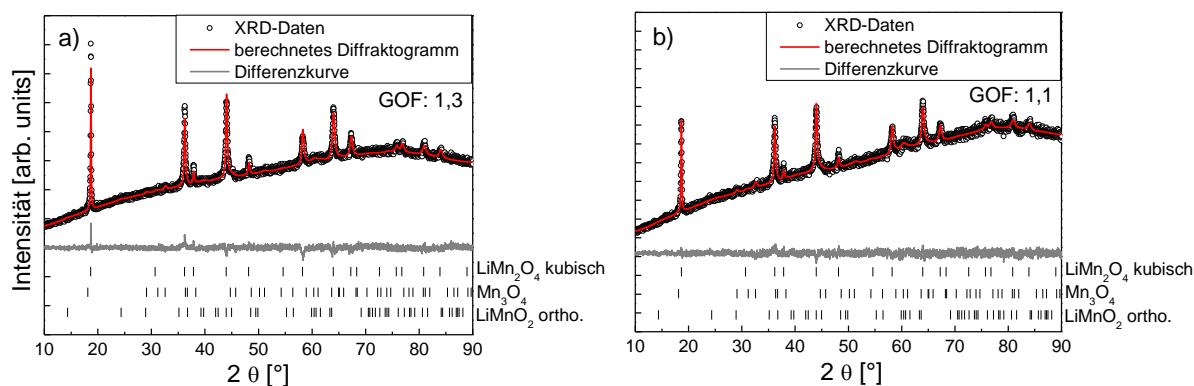
Des Weiteren wurde der Wärmeeintrag in das Material erhöht, indem der Versatz einzelner Laserscans von 200 µm auf 30 µm verringert wurde. Diese Untersuchungen wurden ebenfalls an Luft oder Argonatmosphäre durchgeführt (Abbildung 6-61). Mit einem Laserscanversatz von 30 µm konnte die Oberfläche von LMO-Pulverpresslingen flächig abgetragen und folglich modifiziert werden.



**Abbildung 6-61:** REM-Aufnahmen von Oberflächen laserstrukturierter LMO-Pulverpresslinge.

- a)  $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $30 \mu\text{m}$ -Versatz, Luft,
- b)  $P = 13,3 \text{ W}$ ,  $30 \mu\text{m}$ -Versatz, Argon,
- weitere Laserparameter:  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ ,
- Pressling: Axialpresse 5,4 t, kaltisostatisch nachverpresst mit 200 t.

Die röntgenographischen Daten von laserstrukturierten Pulverpresslingen ( $200 \mu\text{m}$ -Versatz) an Luft zeigen, dass infolge des Wärmeeintrages durch Laserstrahlmodifikation die o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase und die tetragonale Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Phase gebildet werden (Abbildung 6-62, a). In lasermodifizierten Randschichten (Abbildung 6-59) liegen daher vermutlich Phasengemische vor. Die röntgenographisch identifizierten Phasen müssen nicht zwangsläufig den rekristallisierten Randschichtbereichen entsprechen, sondern können auch durch Wärmeleitung in das Volumenmaterial entstanden sein. Ähnliche Befunde liefern die röntgenographischen Analysen inert strukturierter LMO-Pulverpresslinge. Unter Argon kann sich der Spinell nach  $3\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow 3\text{LiMnO}_2 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$  irreversibel zersetzen. Anhand der röntgenographischen Daten konnte, neben der Spinellphase, nach Strukturierung unter Argonatmosphäre die o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase und die tetragonale Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Phase identifiziert werden (Abbildung 6-62, b).

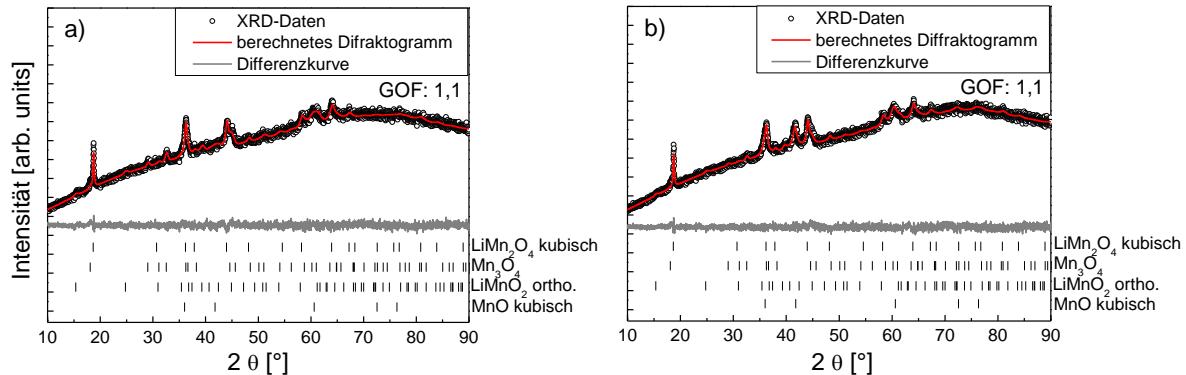


**Abbildung 6-62:** Röntgenographische Daten und berechnete Diffraktogramme von laserstrukturierten LMO-Pulverpresslingen (Strukturdaten in [194,206,207]),

- a)  $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $200 \mu\text{m}$ -Versatz, Luft,
- b)  $P = 13,3 \text{ W}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $200 \mu\text{m}$ -Versatz, Argon,
- Presslinge: Axialpresse 5,4 t, kaltisostatisch nachverpresst mit 200 t.

Der Wärmeeintrag in das Aktivmaterial wurde erhöht, indem der Laserscanversatz auf  $30 \mu\text{m}$  reduziert wurde (Abbildung 6-61). Dadurch war es möglich, das Aktivmaterial großflächig abzutragen und thermisch zu beeinflussen. Zusätzlich zur kubischen Spinellphase konnte die o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase, die tetragonale Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Phase und die kubische MnO-Phase identifiziert

werden (Abbildung 6-63). Diese Phasen wurden sowohl für Strukturierungsversuche an (a) Luft als auch unter (b) Argonatmosphäre detektiert.

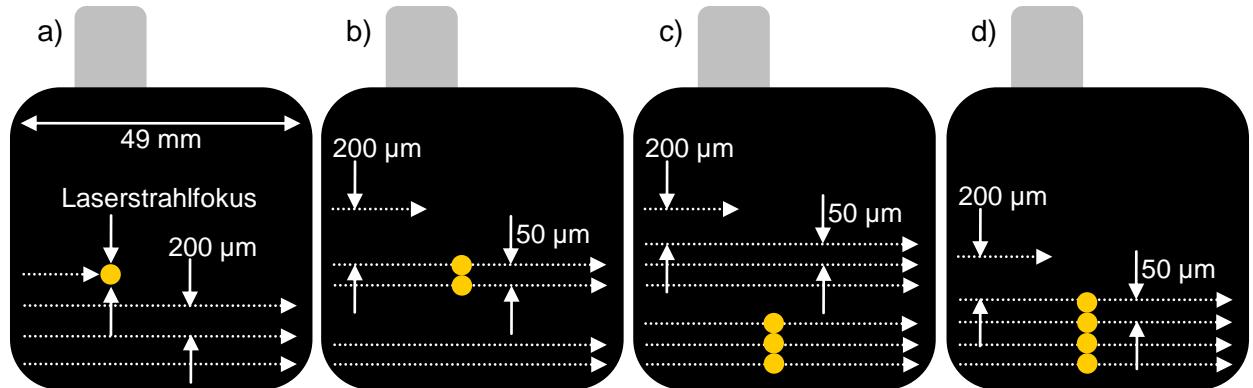


**Abbildung 6-63:** Röntgenographische Daten und berechnete Diffraktogramme von laserstrukturierten LMO-Pulverpresslingen (Strukturdaten in [194,206-208]),  
 a)  $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $30 \mu\text{m}$ -Versatz, Luft,  
 b)  $P = 13,3 \text{ W}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $30 \mu\text{m}$ -Versatz, Argon,  
 Pressling: Axialpresse 5,4 t, kaltisostatisch nachverpresst mit 200 t.

### 6.2.2. Laserstrukturierung von großformatigen Dickschichtkathoden

#### Laserstrukturierung an Luft

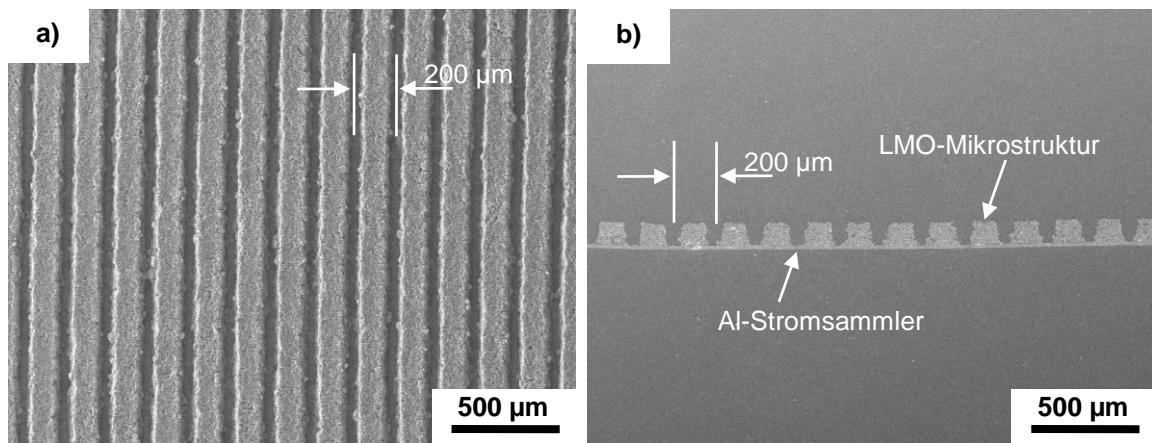
Die lasergestützte Strukturierung von großformatigen Kathoden ( $50 \text{ mm} \cdot 50 \text{ mm}$ ) erfolgte mit Hilfe verschiedener Verfahrstrategien. Der Laserstrahl wurde zwischen einzelnen Laser-scans jeweils um  $200 \mu\text{m}$  versetzt (Abbildung 6-64, a).



**Abbildung 6-64:** Schematische Darstellung der Verfahrstrategien zur Laserstrukturierung von LMO-Dickschichtkathoden.  
 a) Konstanter Linienversatz von  $200 \mu\text{m}$  zur Erzeugung von kapillaren Strukturen,  
 b) - d) Alternierender Linienversatz von 2mal, 3mal und 4mal  $50 \mu\text{m}$  sowie  $200 \mu\text{m}$  zur Erzeugung von kapillaren Strukturen mit unterschiedlichen Kanalbreiten.

Für die Herstellung größerer Kanalbreiten wurde der Laserstrahl nach Abbildung 6-64, b - d über die Probenoberfläche geführt. Zudem wurde ein Versatz von  $200 \mu\text{m}$  zwischen zwei erzeugten Kanälen eingestellt, um jeweils dieselbe LMO-Strukturbreite zu gewährleisten. Die großformatige Strukturierung an Luft mit konstantem Versatz von  $200 \mu\text{m}$  wurde mit einer

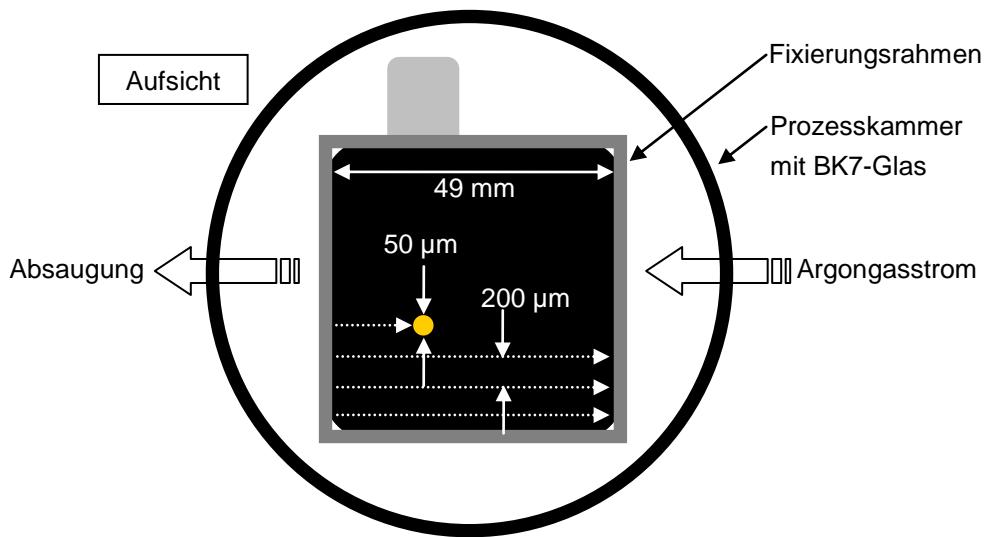
Laserleistung von  $P = 8,5 \text{ W}$ , einer Laserpulsfrequenz von  $f = 80 \text{ kHz}$  und einer Laserscangeschwindigkeit von  $v = 200 \text{ mm/s}$  durchgeführt (Abbildung 6-65). Es war möglich, die Laserprozessparameter aus den Abtragsstudien ( $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ , Abbildung 6-42, b) auf große Flächen mit einem Linienversatz von  $200 \mu\text{m}$  zu übertragen.



**Abbildung 6-65:** REM-Aufnahmen von großflächig strukturierten LMO-Dickschichten mit  $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ ,  $200 \mu\text{m}$ -Versatz sowie an Luft.  
 a) Aufsicht,  
 b) Querschnittsansicht.

### Laserstrukturierung unter Argonatmosphäre

Die Kathoden wurden in der Prozesskammer positioniert und großflächig unter Argonatmosphäre strukturiert (Abbildung 6-66). Die Verfahrstrategien aus Abbildung 6-64 konnten übernommen werden.

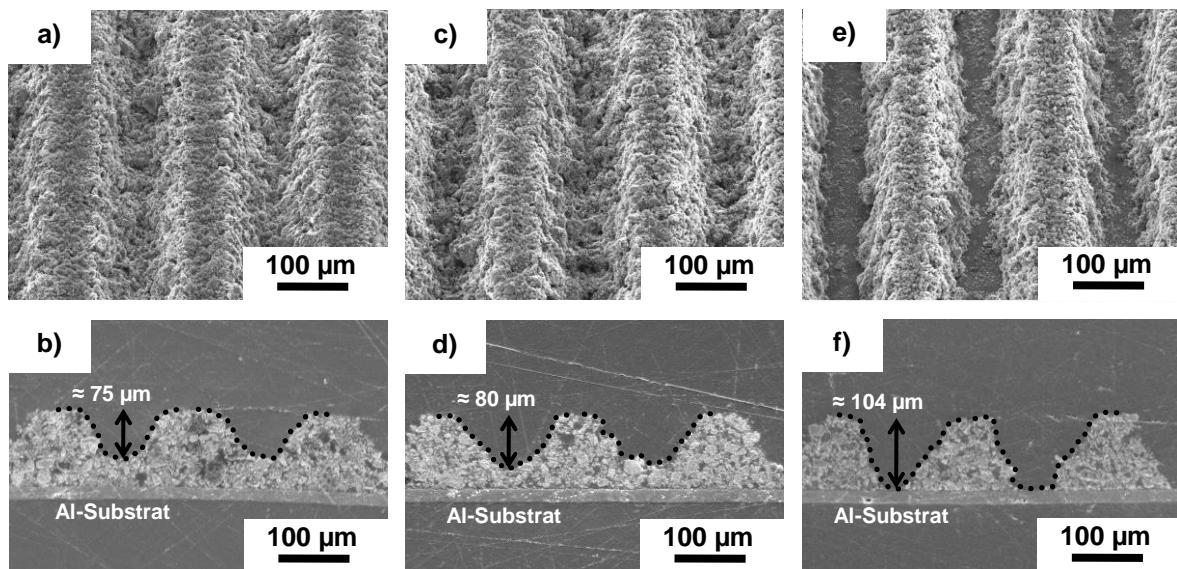


**Abbildung 6-66:** Schematische Darstellung zur Positionierung und Verfahrstrategie zur Strukturierung einer LMO-Dickschicht in einer Prozesskammer unter Argonatmosphäre.

Die Laserleistung zur Strukturierung wurde angepasst, um einen Materialabtrag bis auf das Substrat zu erzielen (Abbildung 6-67). Für Laserleistungen von  $P = 8,1 \text{ W}$  wurden Abtragsstufen von  $75 \mu\text{m}$  erzielt (Abbildung 6-67, a - b), mit  $P = 11,1 \text{ W}$  Abtragsstufen von  $80 \mu\text{m}$

## 6 Ergebnisse

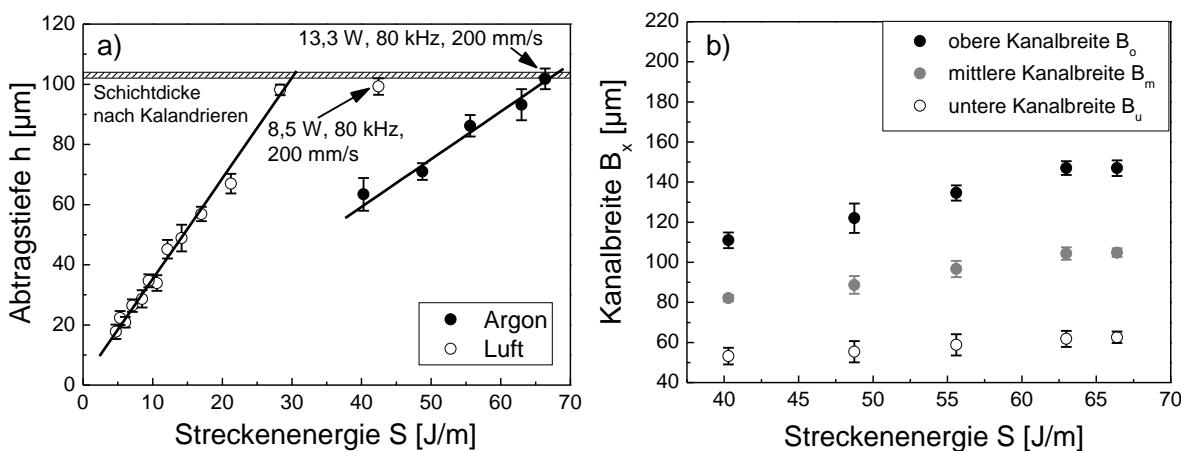
(Abbildung 6-67, c - d). Mit  $P = 13,3 \text{ W}$  konnte die Schicht komplett entfernt werden (Abbildung 6-67, e - f).



**Abbildung 6-67:** REM-Aufnahmen laserstrukturierter LMO-Dickschichten unter Argonatmosphäre.

- a) - b)  $P = 8,1 \text{ W}, S = 40,5 \text{ J/m}$ ,
  - c) - d)  $P = 11,1 \text{ W}, S = 55,5 \text{ J/m}$ ,
  - e) - f)  $P = 13,3 \text{ W}, S = 66,5 \text{ J/m}$ ,
- weitere Laserparameter:  $f = 80 \text{ kHz}, v = 200 \text{ mm/s}, 200 \mu\text{m-Versatz}$ .

In Abbildung 6-68, a ist die Abtragstiefe in Abhängigkeit der Streckenenergie für die Strukturierung unter Argon und für Abtragsstudien mit  $P = 8,5 \text{ W}$  an Luft dargestellt. An Luft (ohne Prozesskammer) liegt eine erhöhte Abtragseffizienz vor. Mit einer Streckenenergie von  $S = 42,5 \text{ J/m}$  kann die Schicht an Luft komplett entfernen. Unter Argon wird eine Streckenenergie von  $S = 66,5 \text{ J/m}$  benötigt, um die LMO-Dickschicht bis auf den Stromableiter zu entfernen.

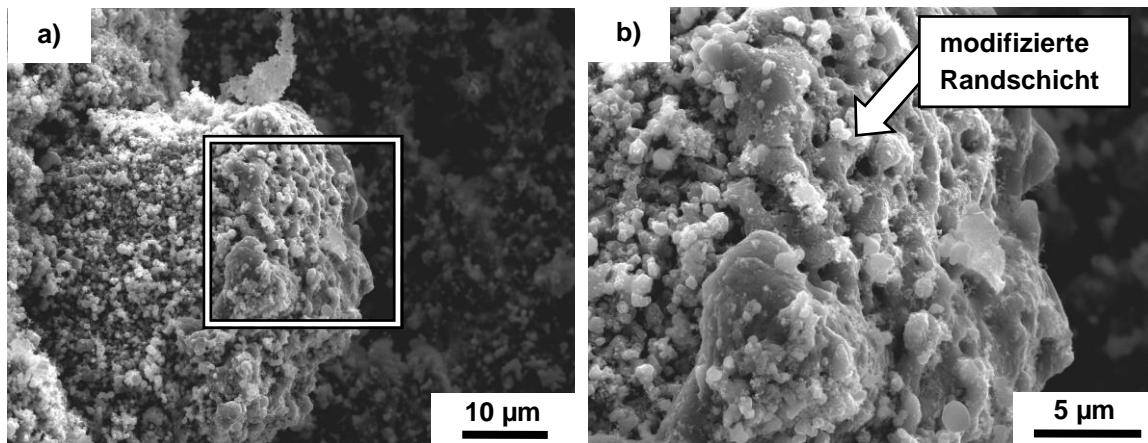


**Abbildung 6-68:** Abtragstiefe an Luft und unter Argonatmosphäre (a) sowie erzielte Kanalbreiten  $B_x$  unter Argonatmosphäre (b), jeweils in Abhängigkeit der Streckenenergie S.  
Laserparameter:  $f = 80 \text{ kHz}, v = 200 \text{ mm/s}$ .

Für eine Streckenenergie von  $S = 66,5 \text{ J/m}$  beträgt die untere Kanalbreite  $B_U = 63 \mu\text{m}$ , die mittlere Kanalbreite  $B_m = 105 \mu\text{m}$  und die obere Kanalbreite  $B_O = 147 \mu\text{m}$  (Argonatmosphäre). Diese Werte stimmen gut mit den Beobachtungen aus Abbildung 6-67, f überein.

### 6.2.3. Laserinduzierte Temperaturverteilung in Lithiummangan-oxid-Partikeln

Für laserstrukturierte LMO-Dickschichten können LMO-Partikel  $\geq 20 \mu\text{m}$ , die nicht vollständig aus der Bearbeitungszone entfernt werden konnten, lokal modifizierte Randzonen aufweisen (Abbildung 6-69).



**Abbildung 6-69:** REM-Aufnahme eines (a) LMO-Partikels mit modifizierter Randschicht nach Laserstrukturierung und (b) mit Detailansicht.

Laserparameter:  $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $200 \mu\text{m}$ -Versatz, Luft.

Die numerischen Berechnungen basieren auf der Annahme, dass die Randzonen nicht abgetragener LMO-Partikel durch den absorbierten Laserpuls erhitzt werden (Abbildung 5-2). Für die numerische Berechnung der Temperaturentwicklung in einem LMO-Partikel wurde ein maximaler Wärmeeintrag abgeschätzt. Dabei wurde angenommen, dass die Laserpulsesnergie vollständig im Materialvolumen absorbiert wird und Energieverluste durch Wärmeleitung während einer Pulsdauer von  $\tau = 200 \text{ ns}$  nicht auftreten. LMO-Dickschichten wurden mit  $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$  und  $v = 200 \text{ mm/s}$  an Luft großformatig strukturiert. Der Laserstrahl durchmesser im Fokus konnte zu  $2 w_0 = 22,6 \mu\text{m}$  bestimmt werden. Für diese Laserparameter kann eine mittlere Abtragstiefe von  $h = 11,1 \mu\text{m}$  pro Puls für eine Schichtdicke von  $100 \mu\text{m}$  abgeschätzt werden (Abbildung 6-42, b). Die mit einem Laserpuls abgetragene Schichtmasse  $m_{\text{abl.}}$  ergibt sich zu:

$$m_{\text{abl.}} = \pi \cdot \frac{(2 \cdot w_0)^2}{4} \cdot h \cdot \rho = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ g}, \quad (\text{Gleichung 6.3})$$

wobei  $\rho = 4,04 \text{ g/cm}^3$  die gemessene Dichte von LMO-Referenzpulver bezeichnet (Tabelle 4-2). Die über einen Laserpuls eingebrachte Energie  $E_{\text{Puls}}$  lässt sich mit der Laserleistung  $P$  und der Laserpulsfrequenz  $f$  folglich zu

$$E_{\text{Puls}} = \frac{P}{f} = \frac{8,5 \text{ W}}{80000 \frac{1}{\text{s}}} = 106 \mu\text{J} \quad (\text{Gleichung 6.4})$$

berechnen.

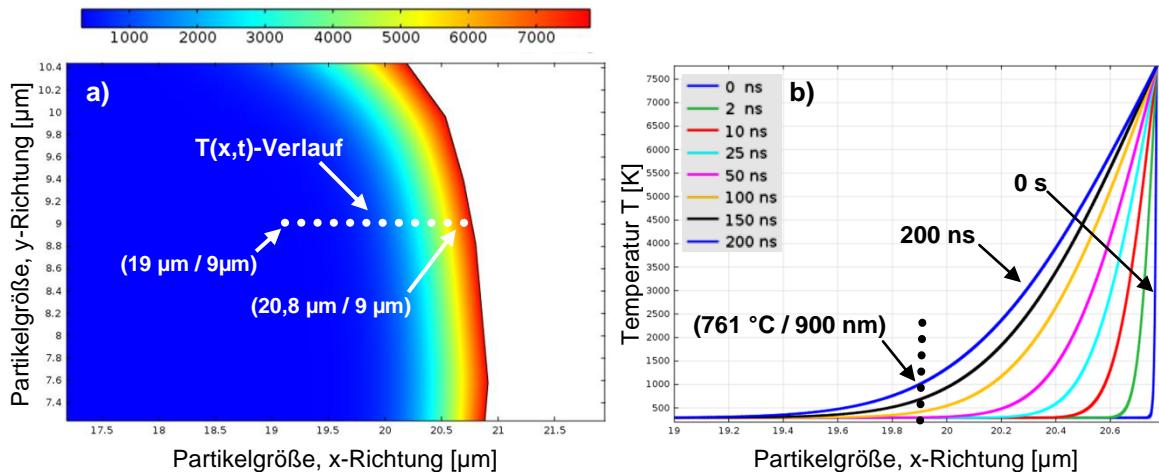
Somit ergibt sich unter der Annahme, dass

$$E_{\text{Puls}} = m_{\text{abl.}} \cdot C_p \cdot (T_0 - 293,15\text{K}), \quad (\text{Gleichung 6.5})$$

eine maximale Anfangstemperatur  $T_0$  an einer Partikelrandzone (Abbildung 5-3) von

$$T_0 = 7779\text{K}, \quad (\text{Gleichung 6.6})$$

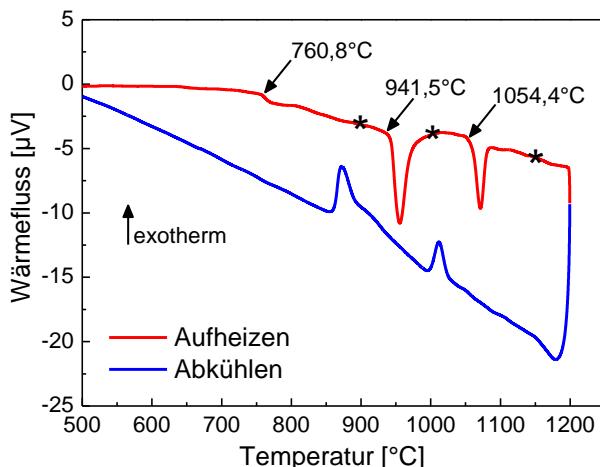
wobei  $C_p = 786,7 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$  (Tabelle 5-1) die spezifische Wärmekapazität bezeichnet. Das resultierende Temperaturfeld ist in Abbildung 6-70, a dargestellt.



**Abbildung 6-70:** Ausschnitt aus einem 2-dimensionalen Temperaturfeld nach (a)  $t = 200 \text{ ns}$  und (b) Temperaturverläufe über der Partikelgröße für verschiedene Simulationsdauern.

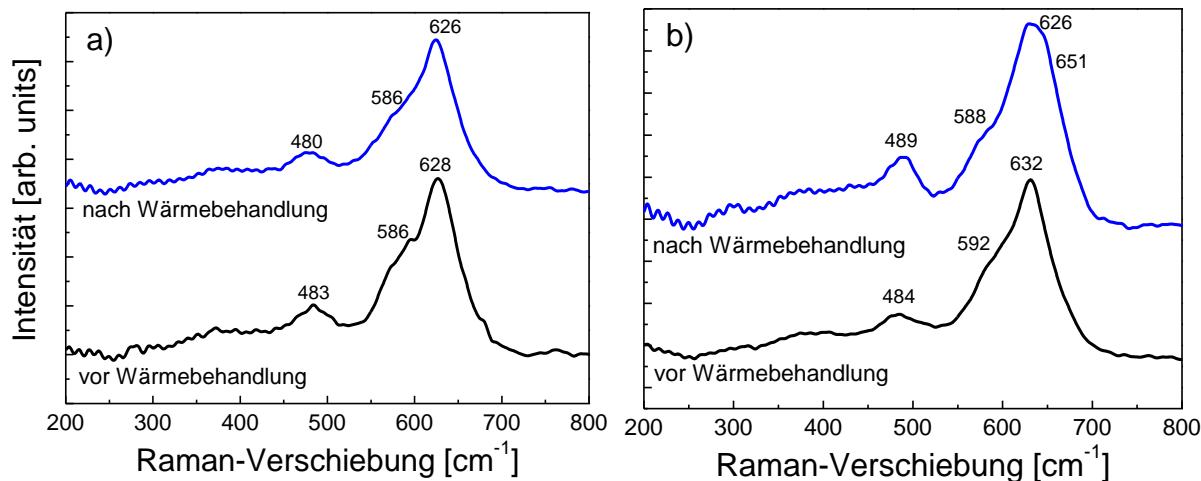
Aus dem 2-dimensionalen Temperaturfeld aus Abbildung 6-70, a wurde ein Temperaturschnitt extrahiert (Abbildung 6-70, b). Es können Temperaturen von  $T > 761 \text{ °C}$  in einem Abstand von 900 nm vom äußeren Partikelrand ( $20,8 \mu\text{m} / 9 \mu\text{m}$ ) auftreten. Für höhere Temperaturen wird die lithiumreiche Phasengrenze des Homogenitätsbereiches der Spinellphase für  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,52$  überschritten, weshalb für höhere Temperaturen Phasenumwandlungen möglich sind.

Mit Hilfe der ersten Ableitung des Wärmeflusssignals aus DTA-Analysen an LMO-Referenzpulver konnten die Umwandlungstemperaturen zu  $760,8 \text{ °C}$ ,  $941,5 \text{ °C}$  und  $1054,4 \text{ °C}$  bestimmt werden (Abbildung 6-71). Die Reaktionen für den Aufheizprozess sind für einen Temperaturzyklus bei langsamer Abkühlung unter  $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$  reversibel. Durch Abgleich der Reflexlagen aus Röntgendiffraktogrammen von LMO-Referenzpulver und gemahlenen LMO-Pulverpresslingen nach DTA-Analyse konnten keine Unterschiede festgestellt werden. Zusätzliche Bragg-Reflexe des gemahlenen LMO-Presslings nach DTA-Analyse, die auf eine oder mehrere Fremdphasen schließen lassen würden, konnten nicht erkannt werden (Abbildung 6-74, d), ebenso wenig wie bei Analyse des Winkelbereichs  $2\theta = 32^\circ - 50^\circ$  (Abbildung 6-74, d (Detailansicht)).



**Abbildung 6-71:** DTA-Analyse an LMO-Referenzpulver ( $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,52$ ) unter Ar / 20 % O<sub>2</sub> (20 ml/min) und mit einer Heizrate von 600 K/h im Temperaturbereich 20 °C - 1200 °C (1 Zyklus).

Mit begleitenden *in-situ* Raman-Analysen an LMO-Referenzpulver an Luft konnten ebenfalls keine Phasenänderungen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 750 °C sowie im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1150 °C (jeweils an Luft) detektiert werden (Abbildung 6-72). Für die Heizserie bis 1150 °C wurde eine zusätzliche Raman-Bande bei 651 cm<sup>-1</sup> Wellenzahlen nach Abkühlen auf Raumtemperatur beobachtet (Abbildung 6-72, b).

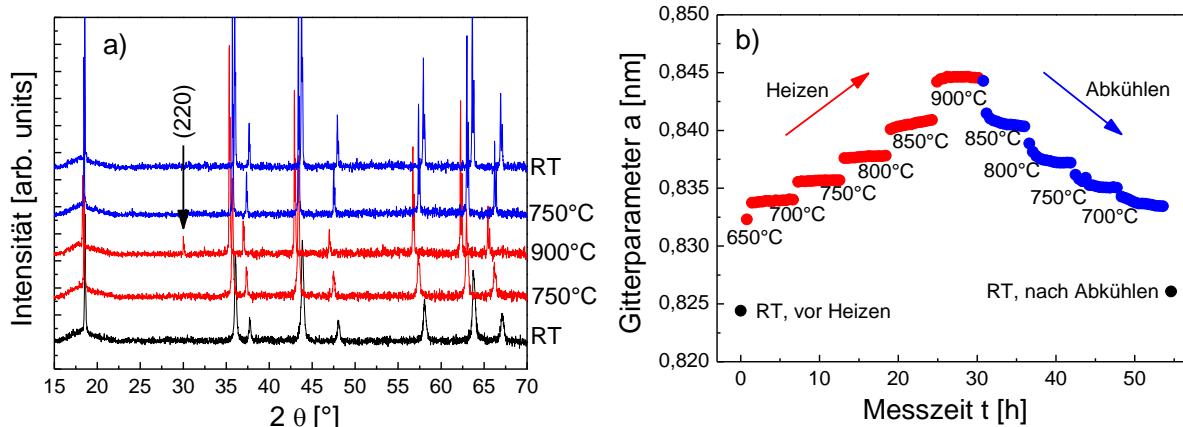


**Abbildung 6-72:** *In-situ* Raman-Spektren von LMO-Referenzpulver.

- a) Raman-Spektren vor und nach Wärmebehandlung für RT - 750 °C - RT,
  - b) Raman-Spektren vor und nach Wärmebehandlung für RT - 1150 °C - RT,
- Prozessparameter: Aufheizrate 600 K/h, Abkühlrate 600 K/h bzw. 1200 K/h, Luft.

In Abbildung 6-73 sind *in-situ* Röntgendiffraktogramme von LMO-Referenzpulver aus Temperaturzyklisierungsexperimenten um die lithiumreiche Phasengrenze dargestellt. Die Analyse der Diffraktogramme ergab, dass neben den Bragg-Reflexen der Spinellphase (Fd $\bar{3}$ m, Nr. 227) keine zusätzlichen Bragg-Reflexe *in-situ* detektiert werden konnten, die auf weitere Phasen hindeuten könnten. Bei einer Temperatur von T = 900 °C kann der (220)-Bragg-Reflex detektiert werden, der auf Kationenplatzwechselvorgänge in der Spinellstruktur zurückzuführen ist. Des Weiteren verschieben sich die 2θ-Positionen während des Heizprozesses hin zu kleineren Winkeln und während des Abkühlvorgangs wieder hin zu höheren

Winkeln (Abbildung 6-73, a). Dies ist auf die Änderung des Gitterparameters der kubischen Elementarzelle zurückzuführen (Abbildung 6-73, b). Aufgenommen wurden für jede Temperatur 13 Diffraktogramme. Die Aufnahme der Diffraktogramme wurde bei Erreichen der jeweiligen Wärmebehandlungstemperatur gestartet. Somit war die Entwicklung der Gitterparameter in Abhängigkeit der Zeit und Temperatur möglich. Die Diffraktogramme aus Abbildung 6-73, a entsprechen dem jeweils letzten Diffraktogramm eines Temperaturschrittes.



**Abbildung 6-73:** *In-situ* Röntgendiffraktogramme von LMO-Pulver aus Temperaturzyklisierungsexperimenten um die lithiumreiche Phasengrenze bei 750 °C und 900 °C nach jeweils fünfstündiger Haltezeit der entsprechenden Temperatur an Luft (a) und Entwicklung der Gitterparameter über den Aufheiz- und Abkühlprozess (b).

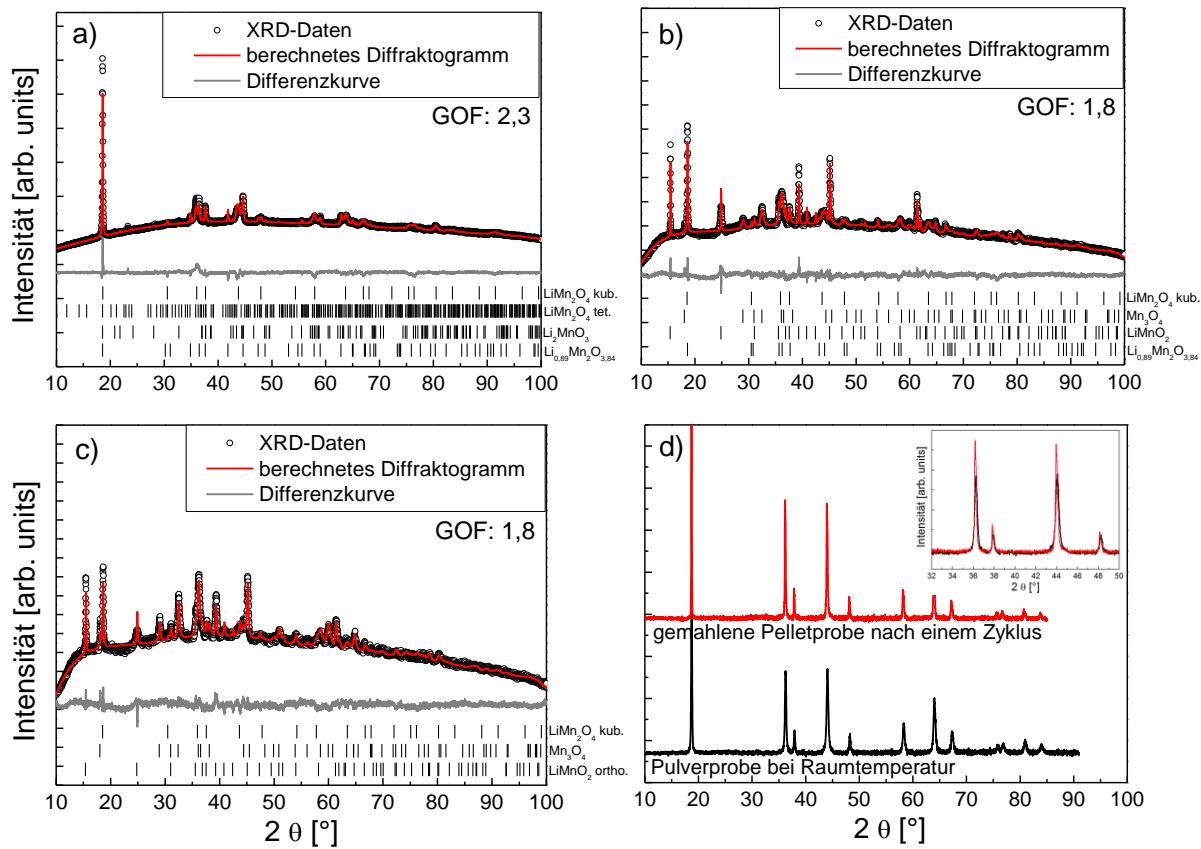
LMO-Pulverproben wurden bei drei verschiedenen Temperaturen für jeweils 24 Stunden an Luft im Ofen wärmebehandelt und anschließend in Flüssigstickstoff abgeschreckt. Die Wärmebehandlungstemperaturen waren 900 °C, 1000 °C und 1150 °C und konnten aus DTA-Messungen abgeleitet werden (Abbildung 6-71, Stern (\*)).

Es wurden röntgenographische Analysen an abgeschrecktem LMO-Pulvermaterial durchgeführt (Abbildung 6-74). Im Gegensatz zu *in-situ* röntgenographischen Analysen konnten bei 900 °C neue Phasen detektiert werden. Neben der kubischen Spinellphase wurden zusätzliche Phasen identifiziert und zwar zwei tetragonale Spinellphasen mit unterschiedlicher Stöchiometrie ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tet. und  $\text{Li}_{0,89}\text{Mn}_2\text{O}_{3,84}$ ) sowie die monokline  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase (Abbildung 6-74, a). Tetragonale Spinellphasen konnte somit nur für abgeschreckte Pulverproben detektiert werden, jedoch nicht für die *in-situ* Hochtemperaturmessungen.

Für abgeschreckte Pulverproben bei 1000 °C wurde neben der kubischen Spinellphase die tetragonale  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Phase, o-LiMnO<sub>2</sub> sowie tetragonales  $\text{Li}_{0,89}\text{Mn}_2\text{O}_{3,84}$  nachgewiesen (Abbildung 6-74, b). Infolge Wärmebehandlung bei 1150 °C und nachfolgendem Abschrecken bildeten sich die tetragonale  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Phase und die o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase (Abbildung 6-74, c).

Mit den Ergebnissen aus DTA-Analysen und aus röntgenographischen Analysen können Temperaturen für das in diesen Untersuchungen eingesetzte Material angegeben werden, oberhalb derer sich tetragonale Spinellphasen, die  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase, die tetragonale  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Phase sowie die o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase ausbilden können.

Diese Umwandlungstemperaturen können auch infolge Laserstrukturierung vereinzelt in LMO-Partikeln induziert werden, weshalb Materialveränderungen auf Nano- und Mikrometer-skala in Betracht gezogen werden müssen.



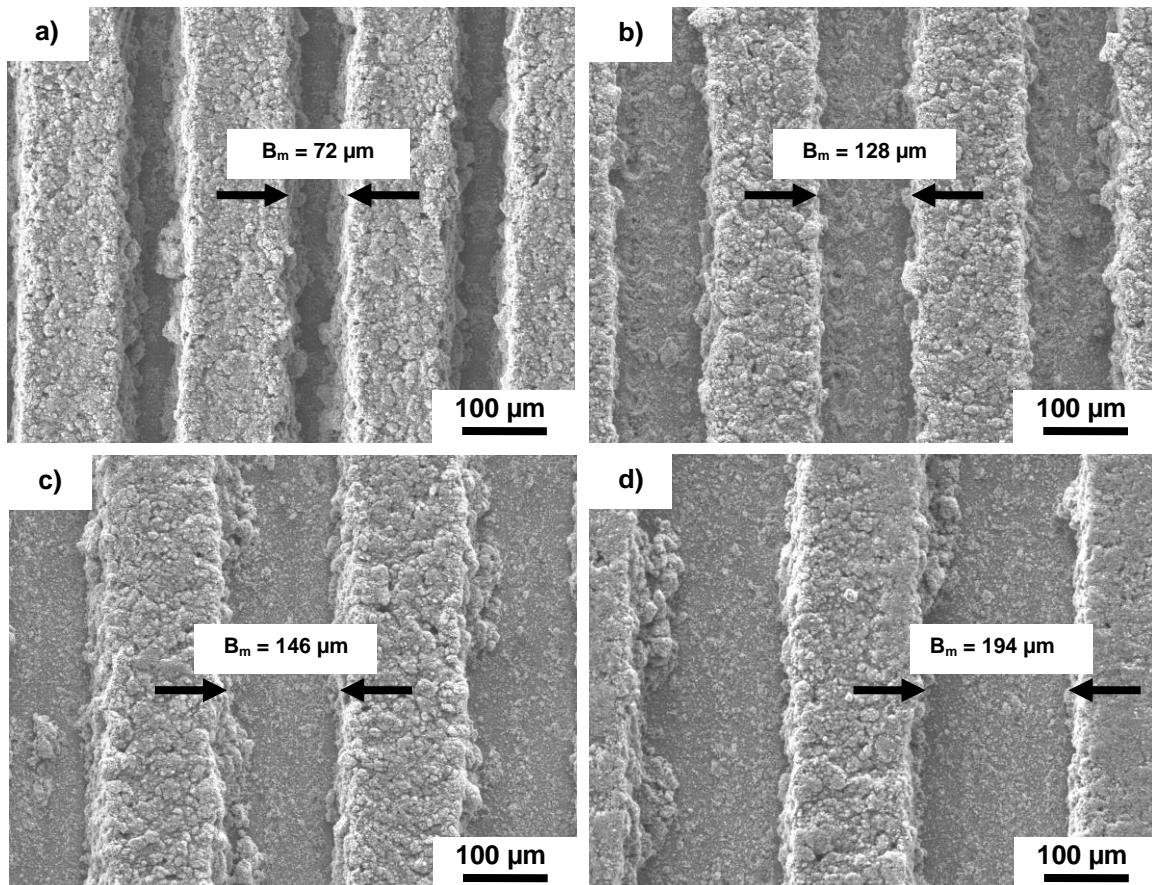
**Abbildung 6-74:** Röntgenographische Daten und berechnete Diffraktogramme abgeschreckter LMO-Pulverproben (a - c) (Strukturdaten in [194,206,207,209-211]) sowie nach DTA-Analyse (d).

- 900 °C,
- 1000 °C,
- 1150 °C,
- nach DTA-Analyse (1 Zyklus, Prozessatmosphäre Ar / 20 % O<sub>2</sub> (20 ml/min), Heizrate 600 K/h, 20 °C - 1200 °C).

## 6.3. Erzeugung kapillarer Strukturen in Dickschichtelektroden

### 6.3.1. Lithiummanganoxid-Dickschichtkathoden

Für die Untersuchungen der Elektrolytsteighöhen in LMO-Dickschichten wurden vier unterschiedliche Kanalgeometrien großflächig angefertigt. Weiterhin wurden Zelltests mit vier verschiedenen Kanalbreiten durchgeführt. Die resultierenden mittleren Kanalbreiten  $B_m$  sind in Abbildung 6-75 dargestellt.

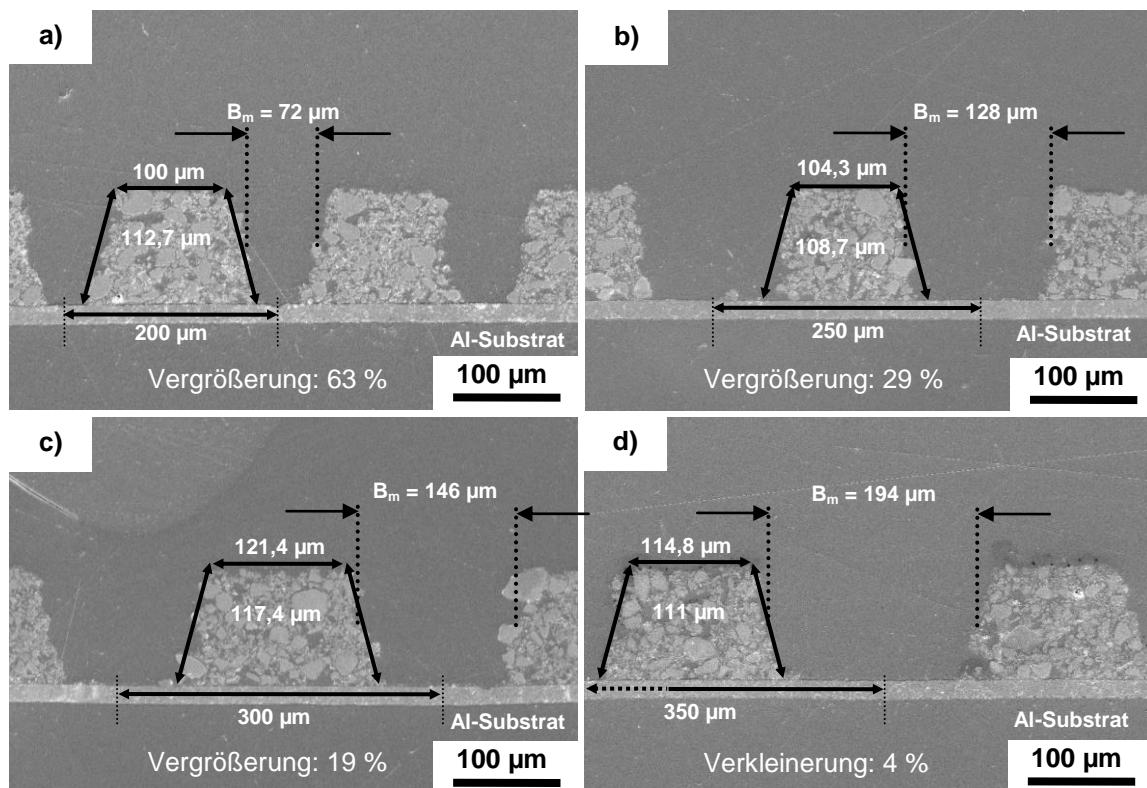


**Abbildung 6-75:** REM-Aufnahmen von Oberflächen laserstrukturierter LMO-Dickschichtkathoden mit Kanalstrukturbreiten im Bereich von 70  $\mu\text{m}$  - 200  $\mu\text{m}$ .

- a)  $P = 8,5 \text{ W}$ ,
  - b)  $P = 7,1 \text{ W}$ ,
  - c)  $P = 5,3 \text{ W}$ ,
  - d)  $P = 5,3 \text{ W}$ ,
- weitere Laserparameter:  $f = 80 \text{ kHz}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ , Luft.

Die unterschiedlichen Kanalgeometrien wurden mit den Verfahrensstrategien aus Abbildung 6-64 angefertigt. Um Substratbeschädigungen infolge des Strukturierungsprozesses zu vermeiden, wurde die Laserleistung  $P$  sukzessive angepasst (Abbildung 6-75, b - d). Anhand von REM-Aufnahmen laserstrukturierter Kathoden in Querschnittsansicht konnten die angefertigten Strukturkonturen vermessen werden (Abbildung 6-76, a - d). Für mittlere Kanalbreiten von  $B_m = 72 \mu\text{m}$  vergrößert sich die Mantelfläche um 63 %. Hierbei wurde jeweils die

Konturlinie des Querschnitts einer Stegstruktur mit der Grundlinie einer unstrukturierten Kathode verglichen (von Kanalmittelpunkt zu Kanalmittelpunkt).



**Abbildung 6-76:** REM-Aufnahmen in Querschnittsansicht von laserstrukturierten LMO-Dickschichten mit Kanalstrukturbreiten im Bereich von  $70 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$ .

a)  $P = 8,5 \text{ W}$ ,

b)  $P = 7,1 \text{ W}$ ,

c)  $P = 5,3 \text{ W}$ ,

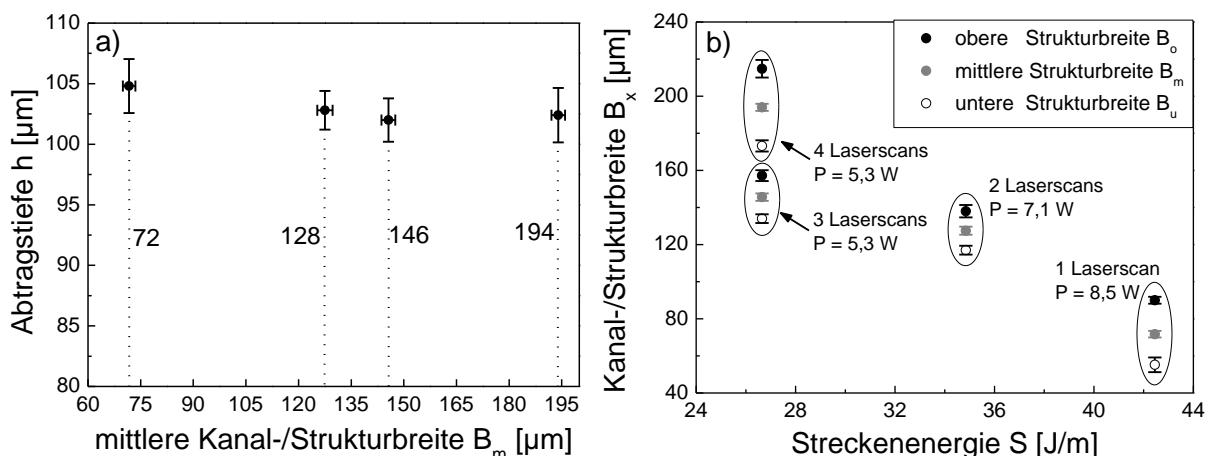
d)  $P = 5,3 \text{ W}$ ,

weitere Laserparameter:  $f = 80 \text{ kHz}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ , Luft.

Für  $B_m = 128 \mu\text{m}$  vergrößert sich die Mantelfläche um 29 % und für  $B_m = 146 \mu\text{m}$  um 19 %.

Wird die Kanalbreite auf  $B_m = 194 \mu\text{m}$  erhöht, dann verkleinert sich die Mantelfläche um 4 %.

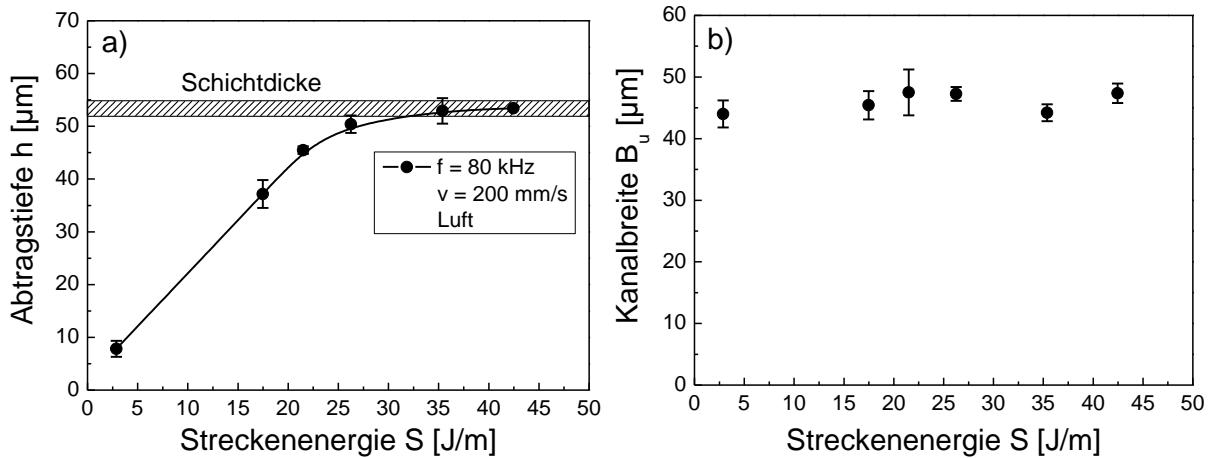
In Abbildung 6-77 sind die Kanal- bzw. Strukturbreiten  $B_{m,x}$  zusammengefasst.



**Abbildung 6-77:** Ermittelte Abtragstiefe für verschiedene Kanalbreiten  $B_m$  (a) und Streckenenergie zur Erzeugung verschiedener Kanalbreiten  $B_x$  (b).

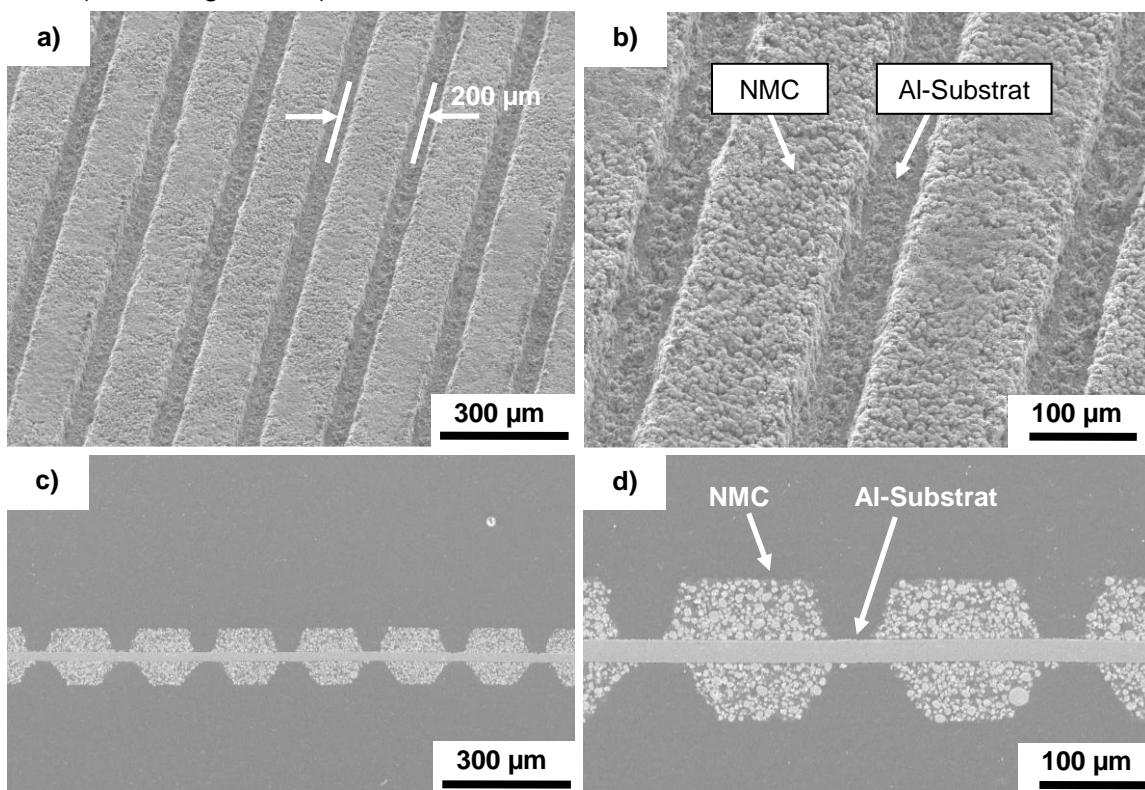
### 6.3.2. Lithiumnickelmangankobaltoxid-Dickschichtkathoden

NMC-Dickschichtkathoden wurden unter Verwendung verschiedener Streckenenergien abgetragen (Abbildung 6-78). Die Laserpulsfrequenz wurde zu  $f = 80 \text{ kHz}$  gewählt und die Laserscangeschwindigkeit betrug für alle Versuche  $v = 200 \text{ mm/s}$ .



**Abbildung 6-78:** Ermittelte Abtragstiefe (a) und untere Kanalbreiten  $B_u$  (b) in Abhängigkeit der Streckenenergie für NMC-Dickschichtkathoden.

Alle Strukturierungsversuche wurden an Luft durchgeführt und es wurde jeweils ein Versatz zwischen einzelnen Laserscans von 200 µm gewählt. Im Bereich von  $S = 3 \text{ J/m} - 22 \text{ J/m}$  kann ein linearer Anstieg der Abtragstiefe mit zunehmender Streckenenergie beobachtet werden (Abbildung 6-78, a).



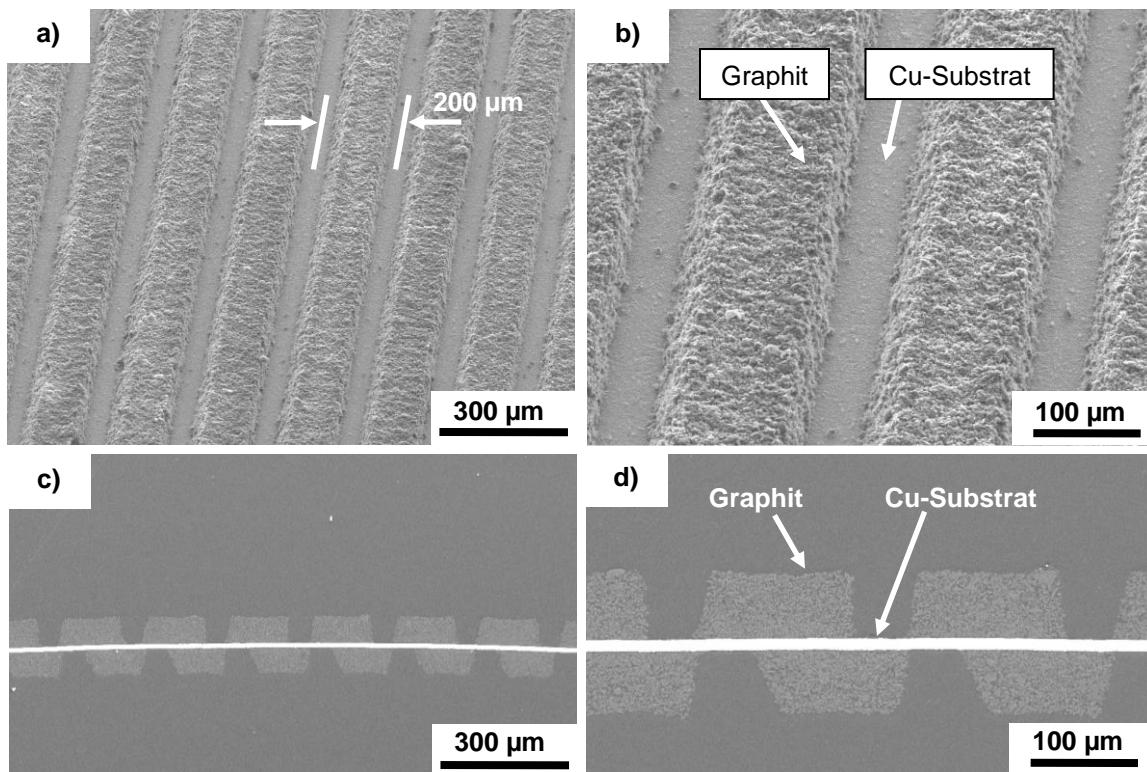
**Abbildung 6-79:** REM-Aufnahmen von Oberflächen (a - b) und Querschnitten (c - d) laserstrukturierter NMC-Dickschichtkathoden.

Laserparameter:  $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ , Luft.

Mit steigender Streckenenergie geht die Abtragstiefe in ein Sättigungsverhalten über. Für eine Streckenenergie von  $S = 42,5 \text{ J/m}$  beträgt die Abtragstiefe  $h = 53,4 \mu\text{m}$ . Dies entspricht einem Materialabtrag bis auf den Stromableiter bei einer Laserleistung von  $P = 8,5 \text{ W}$ , einer Laserscangeschwindigkeit von  $v = 200 \text{ mm/s}$  sowie einer Laserpulsfrequenz von  $f = 80 \text{ kHz}$ . (Abbildung 6-79, a - b). In Abbildung 6-79, c - d sind zudem REM-Aufnahmen von laserstrukturierten NMC-Dickschichten in Querschnittsansicht dargestellt. Der Laserstrukturierungsprozess wurde auch für doppelseitig beschichtete kommerzielle NMC-Dickschichtkathoden durchgeführt.

### 6.3.3. Graphit-Dickschichtanoden

Ein zentraler Aspekt der elektrochemischen Untersuchung von großformatigen ( $5 \text{ cm} \cdot 5 \text{ cm}$ ) NMC-Dickschichten in Pouchzellen bestand darin, optimale Elektrodenkombinationen für den Einsatz in Zellen zu finden, die mit hohen Zyklenzahlen und Stromraten zyklisiert werden können. Dazu wurden sowohl unstrukturierte als auch laserstrukturierte NMC-Dickschichtkathoden und Graphit-Dickschichtanoden in Pouchzellen verbaut. Für die Strukturierung von Graphit-Dickschichten wurde eine Streckenenergie von  $S = 42,5 \text{ J/m}$  eingesetzt. Diese Streckenenergie resultiert aus einer Laserleistung von  $P = 8,5 \text{ W}$  und einer Laserscangeschwindigkeit von  $v = 200 \text{ mm/s}$ . Verwendet wurde ein Laserscanversatz von  $200 \mu\text{m}$  und eine Pulswiederholfrequenz von  $f = 80 \text{ KHz}$ . Der Prozess wurde an Luft durchgeführt. Substratschädigungen wurden nicht festgestellt (Abbildung 6-80).



**Abbildung 6-80:** REM-Aufnahmen von Oberflächen (a - b) und Querschnitten (c - d) laserstrukturierter Graphit-Dickschichtanoden.

Laserparameter:  $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ , Luft.

Als Substrat für die Graphit-Anode kommt eine  $\approx 10 \mu\text{m}$  dicke Kupferfolie zum Einsatz. Kupfer weist eine hohe Reflektivität von 98,5 % und eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit von

z.B.  $400 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  auf. Daher konnte die Anodenschicht ohne Substratschädigung bearbeitet werden. Zum Durchtrennen der Kupferfolie ist eine Pulsennergie von  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ J}$  notwendig. Die Strukturierung hingegen wurde unter Verwendung einer Pulsennergie von  $1,06 \cdot 10^{-4} \text{ J}$  durchgeführt. Für alle elektrochemischen Untersuchungen wurden einseitig beschichtete NMC-Dickschichten und Graphit-Dickschichten eingesetzt. Exemplarisch ist in Abbildung 6-80, c - d dargestellt, dass eine beidseitige Strukturierung von Elektroden, wie sie bspw. für eine Hochskalierung der Prozesse auf Zellfertigungsebene erforderlich wäre, erfolgreich realisiert werden konnte.

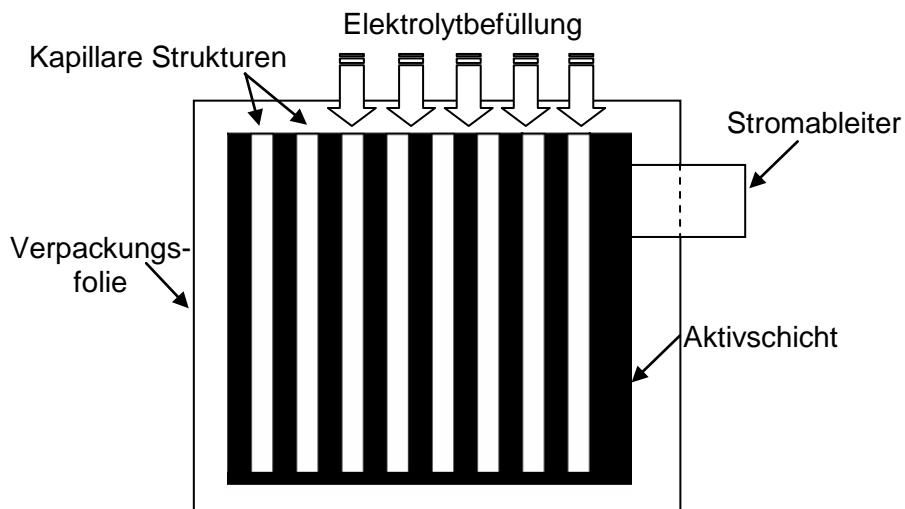
## 6.4. Benetzungeigenschaften von laserstrukturierten Dickschichtkathoden

### 6.4.1. Strategien zur Zellbefüllung

Dem Prozessschritt der Zellbefüllung mit Flüssigelektrolyt kommt entscheidende Bedeutung zu, da alle Zellkomponenten vollständig benetzt werden müssen, um einen effizienten Zellbetrieb zu ermöglichen. In die porösen Elektrodenmaterialien muss der Flüssigelektrolyt vollständig eindringen, damit die maximal verfügbare Kapazität während der Zyklisierung aus der Zelle entnommen werden kann. Für die Befüllung von Zellen wurden in Abhängigkeit des Zelldesigns unterschiedliche Strategien untersucht, die im Folgenden vorgestellt werden.

#### Vertikale Zellbefüllung entlang kapillarer Strukturen

Nach der Elektrodenfertigung – im Wesentlichen Beschichten und Kalandrieren – werden die Elektroden in die Zellfertigung überführt. Die Zellfertigung kann dabei grob in die einzelnen Prozessschritte Stanzen, Stapeln, Ableiterschweißen, Verpacken, Elektrolytbefüllung, Siegeln und Endschnitt unterteilt werden. Anschließend werden die Zellen formiert, elektrochemisch gealtert und in die Endkontrolle überführt und sortiert [212].



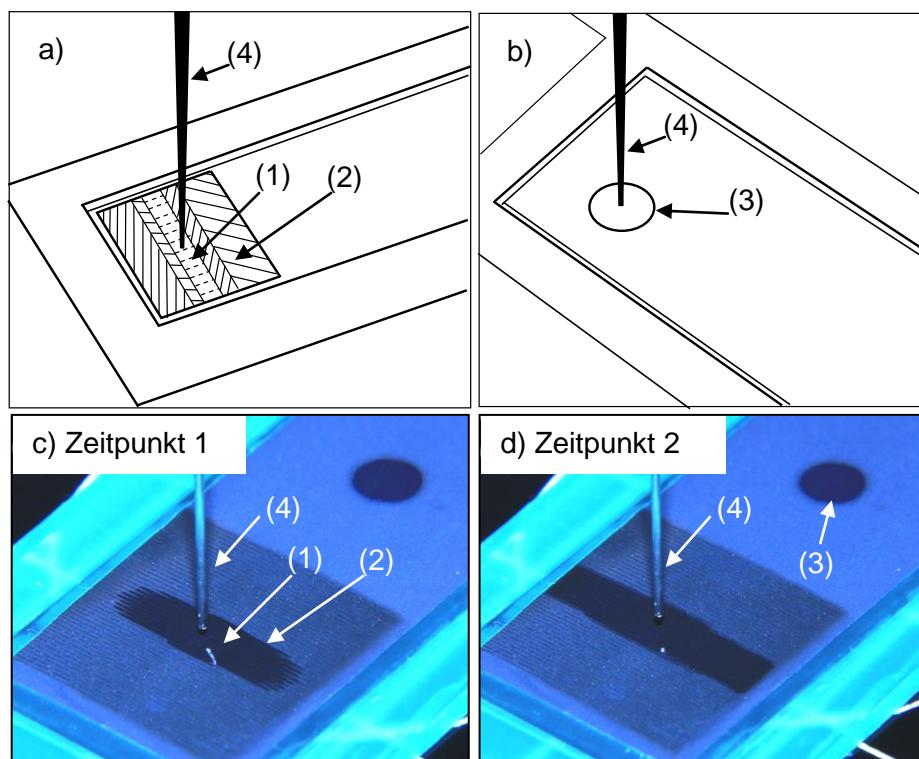
**Abbildung 6-81:** Schematische Darstellung einer laserstrukturierten Dickschichtelektrode und der Elektrolytbefüllrichtung entlang kapillarer Strukturen (vertikale Befüllung).

Der Prozessschritt „Elektrolytbefüllung“ ist kritisch, da gewährleistet sein muss, dass der Elektrolyt gleichmäßig zwischen die trockenen Elektrodenstapel und Separatoren gelangt. Dazu wird in der Zellfertigung die Zelle senkrecht aufgestellt und über eine Dosiereinheit wird der flüssige Elektrolyt in die Verpackungsfolie gegeben. Die gleichmäßige Elektrolytverteilung wird durch mehrfaches Herstellen eines Vakuums zwischen der Zellverpackung und dem Elektroden- und Separatorenstapel ermöglicht sowie durch anschließende mehrstündige Warmauslagerungsprozesse bei erhöhten Temperaturen (z.B. 40 °C).

Für LMO- und NMC-Dickschichtkathoden sowie für Graphit-Dickschichtanoden im Pouchzellenformat wurde die Befüllstrategie aus Abbildung 6-81 gewählt. Die kapillaren Strukturen wurden für alle Versuche so angeordnet, dass die Elektrolytbefüllung entlang der Strukturen erfolgte. Anschließend wurde ein Vakuum hergestellt und die letzte offene Seite der Verpackungsfolie versiegelt. Somit wurde für alle Versuche eine einheitliche Befüllstrategie eingesetzt. Pouchzellen mit unstrukturierten Elektroden wurden nach demselben Verfahren befüllt. Weiterhin wurden elektrochemische Tests an ebenso befüllten Zellen durchgeführt, die zuvor für 24 Stunden gelagert wurden. Es wurden zudem Pouchzellen getestet, deren Zellkomponenten für 15 min in einem Flüssigelektrolytbad eingelegt wurden.

### Horizontale Benetzung von Dickschichtelektroden

Dickschichtelektroden im Swagelok®-Format wurden über die horizontale Befüllmethode mit Flüssigelektrolyt beaufschlagt (Abbildung 6-82).

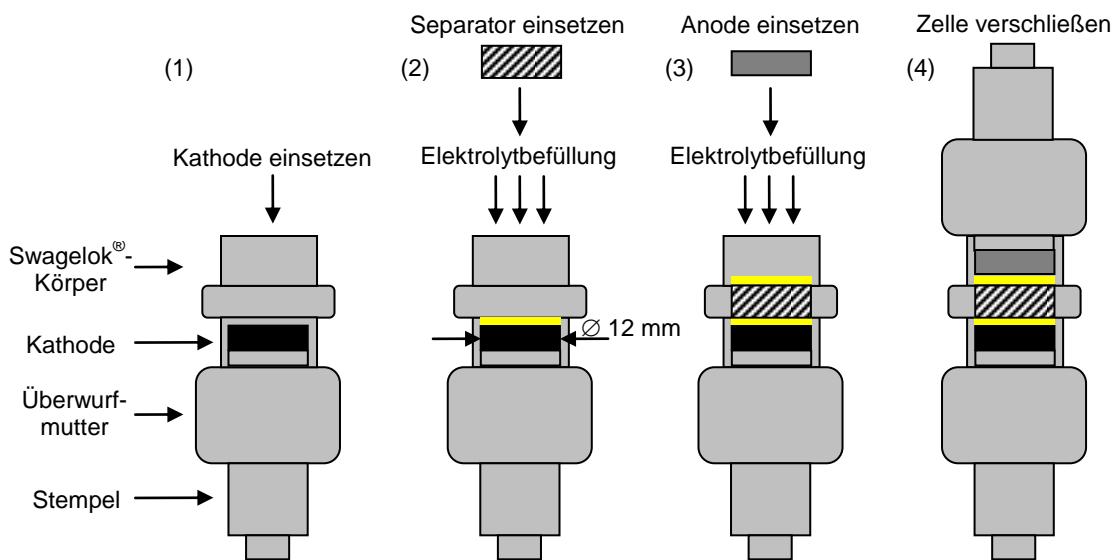


**Abbildung 6-82:** Schematische Darstellungen und photographische Aufnahmen zum Verfahren der horizontalen Elektrolytbenetzung.

- a) und c) laserstrukturierter Bereich einer Dickschicht mit kapillaren Strukturen (1) und Elektrolytausbreitung quer zu den kapillaren Strukturen (2),
- b) und d) kreisförmige Elektrolytausbreitung und geringere Elektrolytverteilung im unstrukturierten Material (3) nach Absetzen eines Elektrolyttropfens (4).

Im Vergleich zu großformatigen Elektroden ( $5 \text{ cm} \cdot 5 \text{ cm}$ ) in Pouchzellen sind die Penetrationswege des Elektrolyten in die einzelnen Zellkomponenten im Swagelok®-Format ( $\varnothing 1,2 \text{ cm}, 1,13 \text{ cm}^2$ ) wesentlich kürzer.

Zudem ist eine vertikale Befüllung aufgrund des Zellaufbaus nicht möglich. Anhand von Abbildung 6-82, a - b ist der Unterschied der Elektrolytverteilung auf (a) einer laserstrukturierten und (b) einer unstrukturierten Elektrodenoberfläche schematisch dargestellt. Der abgesetzte Elektrolyttropfen kann sich im Falle einer laserstrukturierten Elektrode längs sowie quer zu den kapillaren Strukturen über die Fläche ausbreiten. Anhand von photographischen Aufnahmen zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten (wobei Zeitpunkt 2 > Zeitpunkt 1) kann die Elektrolytverteilung in unstrukturierten Materialbereichen und laserstrukturierten Kathodenbereichen erkannt werden (Abbildung 6-82, c - d). Die horizontale Benetzung von Elektroden bezeichnet folglich die Beaufschlagung von Elektrodenmaterial senkrecht zu kapillaren Mikrostrukturen. Die Assemblierung und Elektrolytbefüllung erfolgte für Tests im Swagelok®-Format in folgenden Schritten (Abbildung 6-83): Einsetzen der Kathode in die geöffnete Swagelok®-Zelle (1), Benetzung der Kathode mit Elektrolyt und Einsetzen des Separators (2), Benetzung des Separators mit Elektrolyt und Einsetzen der Lithiummetallanode (3) sowie Verschließen der Zelle mit Stempel und Überwurfmutter (4).

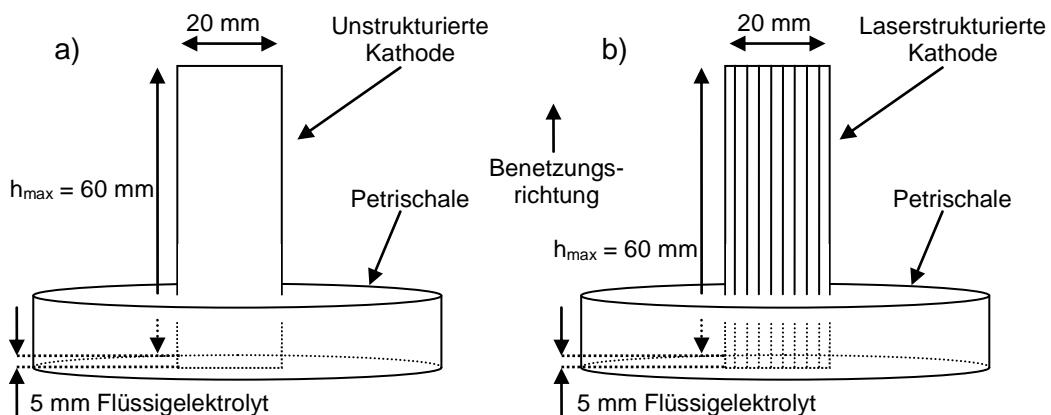


**Abbildung 6-83:** Schematische Darstellung einzelner Prozessschritte bei der Assemblierung von Swagelok®-Zellen.

Bereits mit sehr geringen Elektrolytmengen ( $\approx 3 \mu\text{l}$ ) kann eine laserstrukturierte LMO-Dickenschichtkathode ( $\varnothing 1,2 \text{ cm}$ ) vollständig benetzt werden. Wäre dies nicht der Fall, dann bestünde die Möglichkeit, dass der nachfolgend eingesetzte Separator den Elektrolytfilm von der Kathodenoberfläche aufnimmt. Dies würde dazu führen, dass die Kathode nur unzureichend mit Elektrolyt imprägniert wäre und folglich nicht genügend Elektrolytleitpfade zwischen einzelnen LMO-Partikeln sowie zwischen Kathode und Anode vorlägen. Die Elektrolytbefüllung nach Abbildung 6-83 ermöglicht zudem den reproduzierbaren Zellbau mit unstrukturierten Kathodenschichten, da die Oberfläche mit ausreichend Flüssigelektrolyt beaufschlagt wird, bevor das Separatorvlies eingesetzt wird.

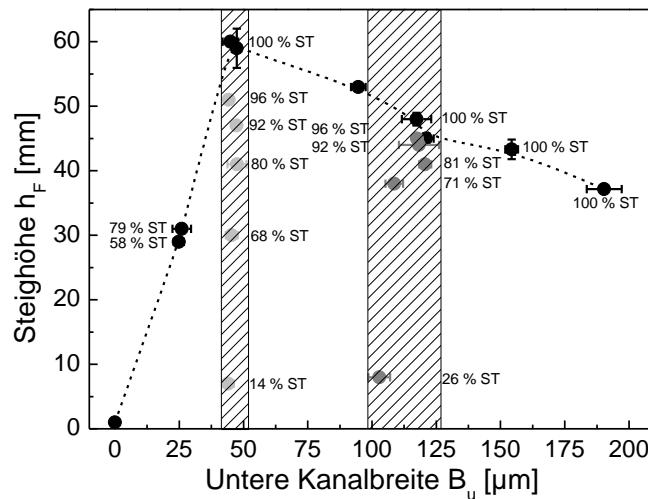
### 6.4.2. Lithiumnickelmangankobaltoxid-Dickschichtkathoden

Im Folgenden werden Ergebnisse aus Benetzungsversuchen mit unstrukturierten und laserstrukturierten NMC-Dickschichtproben vorgestellt. Für die Versuche wurde die vertikale Benetzungsmethode gewählt. Hierzu ist es wichtig herauszufinden, ob Mikrokanäle die Elektrolytflüssigkeit auch effizient entgegen der Gravitation befördern können. Um dies zu testen, wurden unstrukturierte und laserstrukturierte Proben mit Abmessungen von  $20 \text{ mm} \cdot 65 \text{ mm}$  hergestellt und anschließend in ein Lösemittelbad aus DMC eingetaucht. Der DMC-Flüssigkeitsspiegel betrug für alle Versuche 5 mm, woraus sich eine maximale Steighöhe  $h_{\max}$  von 60 mm ergab (Abbildung 6-84). Das DMC-Flüssigkeitsbad repräsentiert den Elektrolytfilm im unteren Bereich der Pouchzelle nach dem ersten Befüllvorgang.



**Abbildung 6-84:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Ermittlung der Steighöhen unstrukturierter (a) und laserstrukturierter (b) Dickschichten.

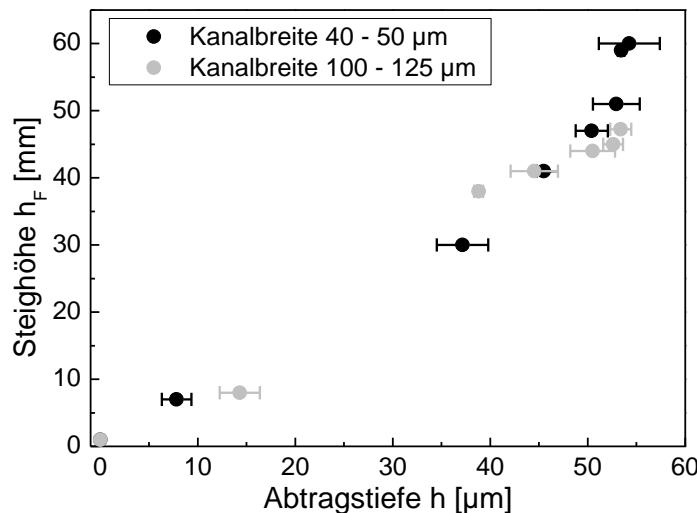
In Abbildung 6-85 sind die ermittelten Steighöhen  $h_F$  in Abhängigkeit der unteren Kanalbreite  $B_U$  dargestellt. Die Kanalbreiten wurden im Bereich von  $B_U = 0 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$  variiert.



**Abbildung 6-85:** Ermittelte Flüssigkeitssteighöhen  $h_F$  in Abhängigkeit der unteren Kanalbreite  $B_U$  lasergefertigter Kapillarstrukturen in NMC-Dickschichtkathoden mit unterschiedlichen Strukturtiefen (ST) und Strukturbreiten  $B_U$ .

Probengeometrie:  $20 \text{ mm} \cdot 65 \text{ mm}$ , Flüssigkeit: Dimethylcarbonat (DMC, Merck AG), der Flüssigkeitsspiegel von 5 mm wurde bereits von den aufgetragenen Steighöhen subtrahiert.

In einem ersten Schritt wurde für jede Kanalbreite ( $B_U = 50 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$ ) eine maximale Strukturtiefe ST (100 % ST) eingestellt und anschließend die maximal erreichbare Steighöhe ermittelt. Hierbei hat sich gezeigt, dass sich für Kanalbreiten von  $\approx 50 \mu\text{m}$  maximale Steighöhen ergeben. Geringe Steighöhen werden dabei für Kanalbreiten von  $B_U = 180 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$  erzielt. Zusätzlich zur Kanalbreitenvariation wurde eine Kanal-/Strukturtiefenvariation durchgeführt und zwar für Kanalbreiten von  $B_U = 40 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$  und  $B_U = 100 \mu\text{m} - 125 \mu\text{m}$ . Es konnte festgestellt werden, dass maximale Strukturtiefen (gleichbedeutend mit einem Materialabtrag bis auf das Al-Substrat) vorteilhaft sind für eine maximale Steighöhe. Der Vorteil des Materialabtrages bis auf den Stromsammel wird anhand Abbildung 6-86 ersichtlich. Über die Einstellung einer Kanaltiefe von 53  $\mu\text{m}$  kann eine Steighöhe von 51 mm erzielt werden. Dies entspricht dem Abtrag von 96 % der Gesamtschichtdicke. Entfernt man das NMC-Dickschichtmaterial in den Kanälen vollständig, dann stellt sich eine Steighöhe von 60 mm ein. Eine um 3 % erhöhte Strukturtiefe hat hier eine um 18 % vergrößerte Steighöhe zur Folge (Abbildung 6-86). Die maximale Steighöhe von 60 mm wird zudem für Kanalbreiten im Bereich von 100  $\mu\text{m} - 125 \mu\text{m}$  nicht erreicht.

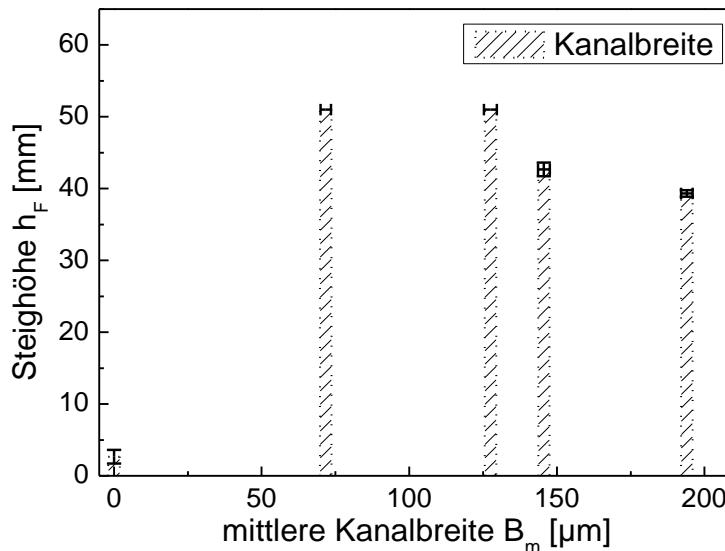


**Abbildung 6-86:** Ermittelte Flüssigkeitssteighöhen  $h_F$  über der Abtragstiefe  $h$  für NMC-Proben mit unteren Strukturkanalbreiten von  $B_U = 40 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$  und  $B_U = 100 \mu\text{m} - 125 \mu\text{m}$ . Probengeometrie: 20 mm · 65 mm, Flüssigkeit: Dimethylcarbonat (DMC, Merck AG), der Flüssigkeitsspiegel von 5 mm wurde bereits von den aufgetragenen Steighöhen subtrahiert.

#### 6.4.3. Lithiummanganoxid-Dickschichtkathoden

Elektrolytsteigversuche wurden auch an LMO-Dickschichten durchgeführt. Unstrukturierte und laserstrukturierte Proben wurden untersucht, wobei der Versuchsaufbau gemäß Abbildung 6-84 war. Dabei wurden, ähnlich zu Versuchen an NMC-Dickschichten, Proben mit verschiedenen Kanalbreiten vorbereitet. Die Kanalbreiten konnten dabei im Bereich von 70  $\mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$  eingestellt werden. Diese Strukturen sind in Abbildung 6-75 und Abbildung 6-76 dargestellt. Die Benetzungsuntersuchungen an NMC-Dickschichten haben ergeben, dass ein vollständiger Materialabtrag in den Kanälen den maximalen Flüssigkeitstransport in das Material hinein begünstigt. Daher wurden für LMO-Dickschichten keine Kanaltiefenvariationen getestet. Als Benetzungsmedium wurde ein Batterielektrolyt eingesetzt und

zwar EC/DMC 1:1, 1M LiPF<sub>6</sub> (LP30, Merck AG). Die Versuche wurden in einer Glovebox durchgeführt. Für mittlere Kanalbreiten von 72 µm und 128 µm konnte eine Elektrolytsteighöhe von 51,0 mm gemessen werden (Abbildung 6-87). Für unstrukturierte LMO-Dickschichten betrug die Steighöhe 2,7 mm. Für Kanalbreiten von 194 µm sinkt die maximal erreichbare Steighöhe auf 39,3 mm. Insgesamt haben sich Kanalbreiten im Bereich von 40 µm - 70 µm in NMC- und LMO-Kathoden mit Schichtdicken von 55 µm und 100 µm als vorteilhaft für einen maximalen Flüssigkeitstransport erwiesen.



**Abbildung 6-87:** Ermittelte Flüssigkeitssteighöhen  $h_F$  nach  $t = 120$  s in Abhängigkeit der mittleren Kanalbreite  $B_m$  für LMO-Dickschichtproben.

Probengeometrie: 20 mm · 65 mm, Flüssigkeit: EC/DMC 1:1, 1 M LiPF<sub>6</sub> (LP30, Merck AG), Flüssigkeitsspiegel von 5 mm bereits von den aufgetragenen Steighöhen subtrahiert.

## 6.5. Zelltests mit Dickschichtelektroden

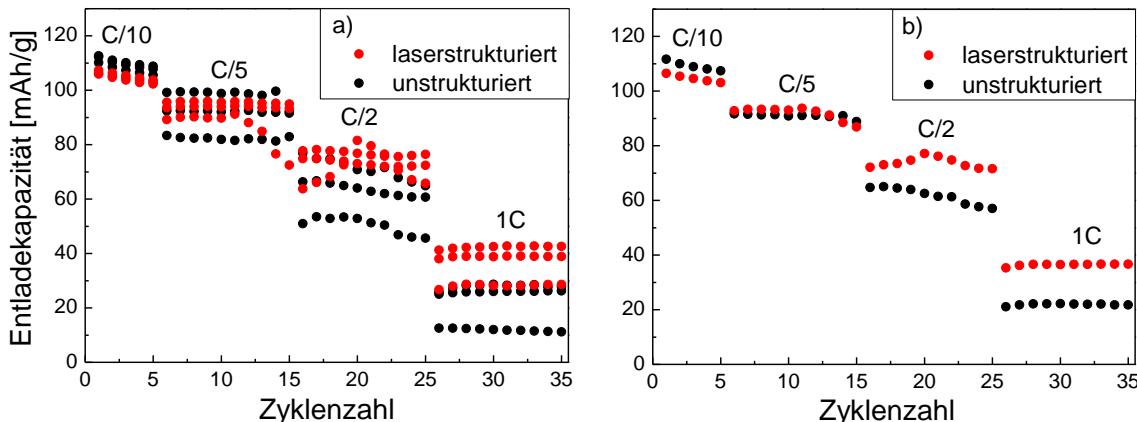
### 6.5.1. Lithiummanganoxid

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus elektrochemischen Tests an Lithium-Ionen-Zellen mit unstrukturierten und laserstrukturierten LMO-Dickschichten vorgestellt. Es wurde sowohl das Swagelok®- als auch das Pouch-Format verwendet. Anhand der Ergebnisse werden die Einflüsse der Elektrodengeometrie, der Strukturgeometrie und der Befüllungsmethode auf die elektrochemische Zyklisierfähigkeit dargelegt.

#### Zyklisierung von Kathoden im Swagelok®-Format

Elektrochemische Tests an unstrukturierten und laserstrukturierten Kathoden wurden mit Swagelok®-Zellen durchgeführt. Die Ergebnisse der Zyklisierungsversuche sind in Abbildung 6-88 dargestellt. Es wurden für unstrukturierte und laserstrukturierte Kathoden jeweils drei Messungen durchgeführt, wobei für laserstrukturierte Kathoden Kanalbreiten von 72 µm verwendet wurden (Abbildung 6-75, a und Abbildung 6-76, a). In Abbildung 6-88, a sind die Entladekapazitäten in Abhängigkeit der Zyklenzahl für drei Einzelmessungen dargestellt. Mit der Auftragung der Mittelwerte ergeben sich für laserstrukturierte Kathoden und für Entlade-

raten von C/2 und 1 C höhere Kapazitätswerte (Abbildung 6-88, b). Für geringere Entladeraten von C/10 und C/5 sind kaum Unterschiede zwischen unstrukturierten und laserstrukturierten Kathoden zu erkennen. Betrachtet man bspw. den zweiten Entladezyklus bei einer Entladerate von 1 C (insgesamt 27. Zyklus), dann kann eine mittlere Entladekapazität von  $22 \text{ mAh/g} \pm 8 \text{ mAh/g}$  für unstrukturierte und eine mittlere Entladekapazität von  $36 \text{ mAh/g} \pm 7 \text{ mAh/g}$  für laserstrukturierte Kathoden angegeben werden.



**Abbildung 6-88:** Spezifische Entladekapazität von unstrukturierten und laserstrukturierten LMO-Dickschichten in Abhängigkeit der Zyklenzahl (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V).

- a) Entladekapazitäten der Einzelmessungen,
- b) Mittelwerte aus jeweils drei Entladekapazitäten,

Laserparameter:  $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $200 \mu\text{m}$ -Versatz,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ , Luft.

### Elektrochemische Formation von Pouchzellen

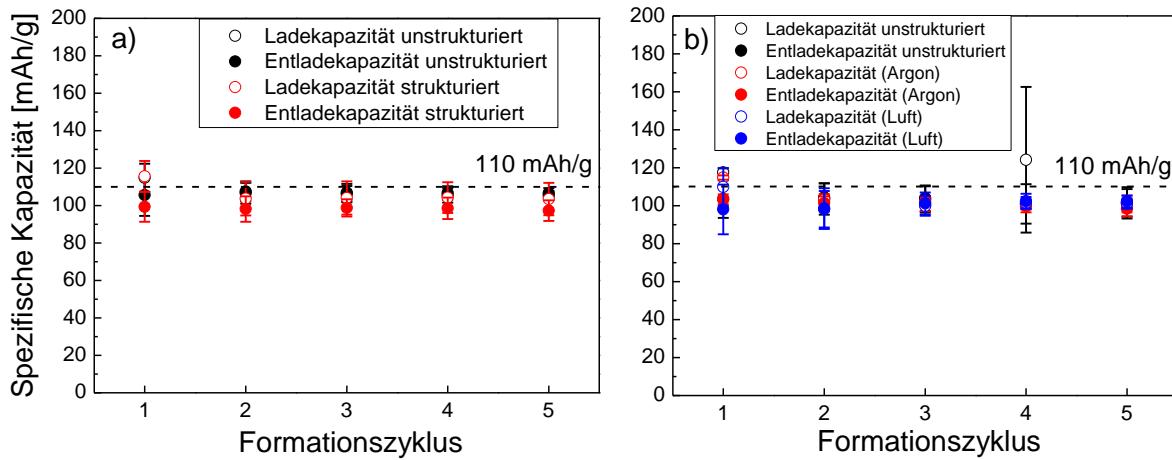
Die Formation von LMO-Dickschichten in Pouchzellen wurde für fünf Zyklen mit einer Lade-/Entladerate von C/10 vorgenommen. Das Spannungsfenster war 3,0 V - 4,2 V. Bei Erreichen der oberen Abschaltspannung von 4,2 V wurde diese solange stabilisiert, bis der Zellstrom auf 20 % des Ladestromes abgefallen war. Somit konnte garantiert werden, dass die Ladung in Form von Lithium-Ionen aus der Kathode in die Graphit-Anode überführt wurde. Durch Vergleich der Formationsdaten verschiedener Zellen kann die Aussagekräftigkeit der Tests beurteilt werden. Aus diesem Grund wurden die Formationsdaten unstrukturierter und laserstrukturierter LMO-Dickschichten untereinander verglichen.

Für Pouchzellen, deren Zellkomponenten in einem Flüssigelektrolytbad für 15 min getränkt wurden, sind die Formationsdaten in Abbildung 6-89, a dargestellt. Zellen mit unstrukturierten LMO-Kathoden zeigen eine mittlere Ladekapazität von 115 mAh/g im ersten Zyklus und 105 mAh/g - 107 mAh/g für die weiteren Formationszyklen. Die Entladekapazitäten betragen hierbei 106 mAh/g - 108 mAh/g.

Die mittlere Ladekapazität im ersten Zyklus liegt für laserstrukturierte Kathoden mit 116 mAh/g leicht über dem Wert für unstrukturierte Kathoden, die mittleren Ladekapazitäten von 104 mAh/g für die Zyklen Zwei bis Fünf jedoch geringfügig unter den Werten für unstrukturierte Kathoden. Die Entladekapazitäten für strukturierte Kathoden wiesen Werte im Bereich von 97 mAh/g - 99 mAh/g auf.

In Abbildung 6-89, b sind die Formationsdaten für vertikal gefüllte und anschließend elektrochemisch formierte Zellen dargestellt. Die mittleren Ladekapazitäten unstrukturierter Ka-

thoden zeigen Werte im Bereich von 102 mAh/g - 124 mAh/g, die Entladekapazitäten betragen 101 mAh/g - 104 mAh/g. Testzellen mit an Luft strukturierten Kathoden zeigen Lade- und Entladekapazitäten von 98 mAh/g - 110 mAh/g und 98 mAh/g - 102 mAh/g. Für unter Argonatmosphäre laserstrukturierte Kathoden betragen die Ladekapazitäten 101 mAh/g - 115 mAh/g und die Entladekapazitäten 98 mAh/g - 103 mAh/g.



**Abbildung 6-89:** Lade- und Entladekapazitäten aus der Formation unstrukturierter und laserstrukturierter LMO-Dickschichtkathoden (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V).

a) Benetzung der Zellkomponenten im Flüssigelektrolytbad für 15 min; Laserprozess:  $P = 13,3 \text{ W}$ ,  $200 \mu\text{m}$ -Versatz,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ , Argon,

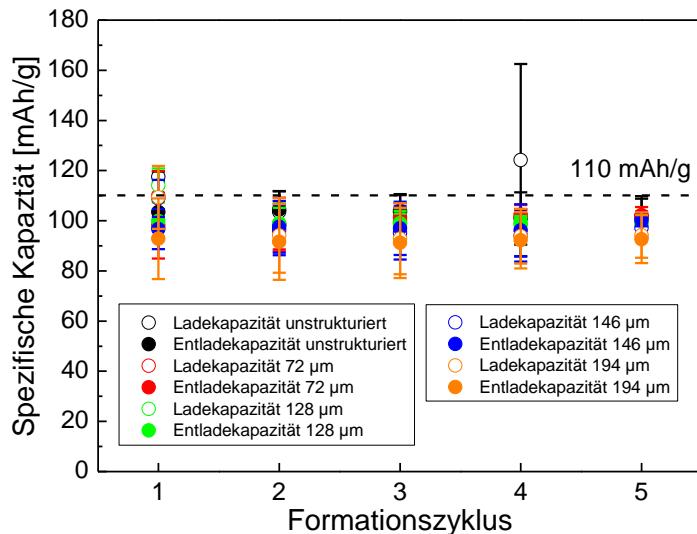
b) Vertikale Zellbefüllung mit Pipette ( $250 \mu\text{l}$ ); Laserprozess:  $P = 13,3 \text{ W}$  (Argon) und  $P = 8,5 \text{ W}$  (Luft),  $200 \mu\text{m}$ -Versatz,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ .

Die Lade- und Entladekapazitäten aus den Formationsdaten vertikal gefüllter Testzellen für fünf Zyklen (Abbildung 6-89, b) sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst.

**Tabelle 6-1:** Formationsdaten von vertikal gefüllten Testzellen mit unstrukturierten und laserstrukturierten LMO-Dickschichten. Für die Lade- und Entladekapazitäten ist jeweils der Mittelwert (MW) und die Standardabweichung (SD) angegeben.

		Laden [mAh/g]		Entladen [mAh/g]	
		MW	SD	MW	SD
unstrukturiert	Zyklus 1	118	2	103	10
	Zyklus 2	104	8	104	7
	Zyklus 3	103	7	104	7
	Zyklus 4	124	38	101	10
	Zyklus 5	102	7	102	8
strukturiert (Luft)	Zyklus 1	110	10	98	13
	Zyklus 2	98	10	99	11
	Zyklus 3	100	5	101	6
	Zyklus 4	101	3	102	4
	Zyklus 5	101	3	102	3
strukturiert (Argon)	Zyklus 1	115	1	103	3
	Zyklus 2	104	3	101	4
	Zyklus 3	102	3	100	3
	Zyklus 4	101	3	100	3
	Zyklus 5	101	4	98	4

Des Weiteren wurden die Formationsdaten für Testzellen mit laserstrukturierten Kathoden unterschiedlicher Kanalbreite aufgezeichnet (Abbildung 6-90). Die Ladekapazitäten unstrukturierter Kathoden befinden sich im Bereich von 102 mAh/g - 124 mAh/g. Die Entladekapazitäten weisen Werte im Bereich von 101 mAh/g - 104 mAh/g auf. Für Kathoden mit Kanalbreiten von 72 µm konnten die Lade- und Entladekapazitäten zu 98 mAh/g - 110 mAh/g und 98 mAh/g - 102 mAh/g berechnet werden. Zellen mit Kanalbreiten von 128 µm zeigen Ladekapazitäten von 98 mAh/g - 114 mAh/g und Entladekapazitäten von 99 mAh/g - 100 mAh/g.



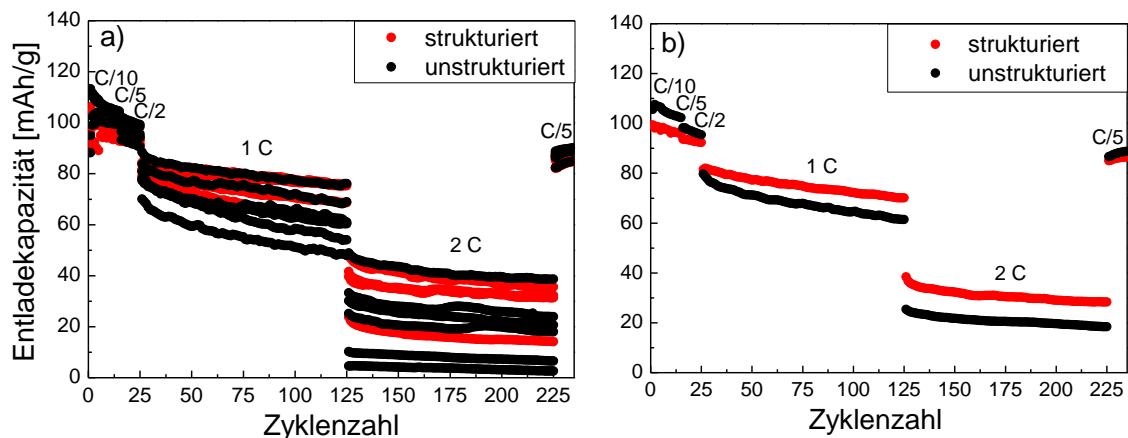
**Abbildung 6-90:** Lade- und Entladekapazitäten unstrukturierter und laserstrukturierter (Kanalbreiten von 72 µm - 194 µm) LMO-Dickschichten (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V).  
 Vertikale Zellbefüllung mit Pipette (250 µl),  
 Laserprozess: P = 5,3 W - 8,5 W, v = 200 mm/s, f = 80 kHz, Luft.

Mit der Verbreiterung der Kanalbreite von 128 µm auf 146 µm reduzieren sich die Ladekapazitäten leicht und betragen 94 mAh/g - 109 mAh/g. Die Entladekapazitäten weisen über fünf Zyklen Werte im Bereich von 96 mAh/g - 100 mAh/g auf. Wird die Kanalbreite auf 194 µm erhöht, dann reduzieren sich die Ladekapazitäten (93 mAh/g - 109 mAh/g). Ähnliches konnte für die Entladekapazitäten aus fünf Zyklen beobachtet werden (91 mAh/g - 93 mAh/g).

### Einfluss der Elektrolytbefüllung auf die Zyklisierfähigkeit von Pouchzellen

Unstrukturierte und laserstrukturierte LMO-Dickschichten wurden hinsichtlich Zyklenstabilität in Pouchzellen untersucht. Dafür wurden zwei verschiedene Elektrolytbefüllungsmethoden eingesetzt. In einem ersten Schritt wurden sowohl unstrukturierte als auch laserstrukturierte LMO-Dickschichten, PE-Separatorenblätter sowie Graphit-Dickschichten jeweils für 15 min in ein Elektrolytbad eingelegt. Dieser Vorgang ermöglicht die vollständige Benetzung, weshalb eine 24-stündige Zellauslagerung nicht notwendig war. In Abbildung 6-91, a sind die Ergebnisse einzelner Zelltests dargestellt. In Abbildung 6-91, b wurden die mittleren Entladekapazitäten aus den Einzeltests gebildet. Es zeigt sich, dass laserstrukturierte LMO-Dickschichtkathoden, vor allem bei der Beaufschlagung mit erhöhten Lade- und Entladeraten (1 C, 2 C), eine erhöhte Kapazität aufweisen. Die spezifische Entladekapazität beträgt für laserstrukturierte Kathoden im Mittel 71 mAh/g nach 125 Zyklen und 61 mAh/g für unstrukturierte Kathoden. Dies entspricht einer Kapazitätserhöhung von 16 % für den 125. Zyklus.

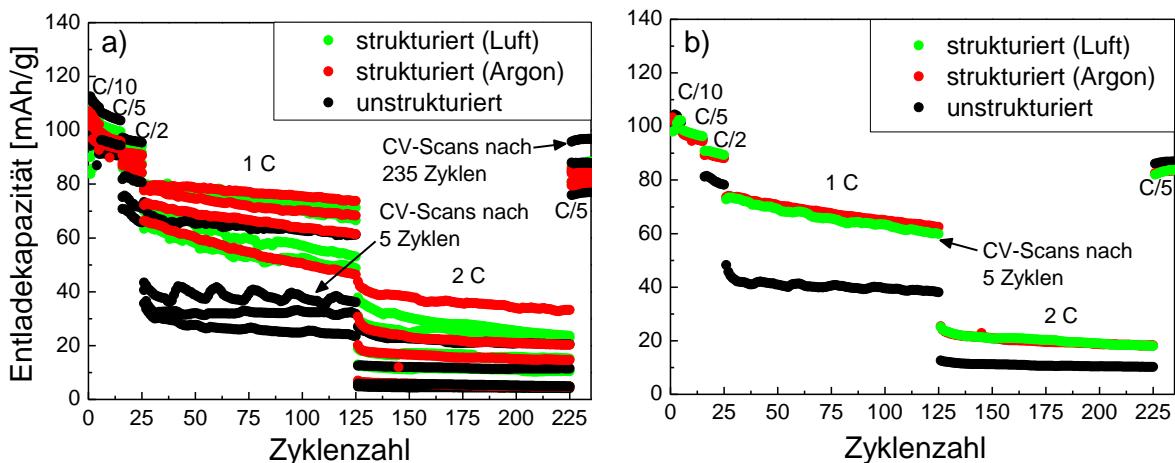
Infolge der Erhöhung der Entladerate von 1 C auf 2 C konnten für laserstrukturierte Kathoden im Mittel 28 mAh/g und für unstrukturierte Kathoden im Mittel 18 mAh/g im 225. Zyklus erzielt werden. Die Entladekapazität konnte folglich um 56 % erhöht werden. Anhand von Abbildung 6-91, b kann zudem der irreversible Kapazitätsverlust infolge sukzessiver C-Ratenerhöhung festgestellt werden. Nach 235 Zyklen beträgt die Entladekapazität 86 mAh/g für laserstrukturierte sowie 89 mAh/g für unstrukturierte LMO-Dickschichten.



**Abbildung 6-91:** Spezifische Entladekapazitäten von unstrukturierten und laserstrukturierten LMO-Dickschichtkathoden (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V).

a) Darstellung der Entladekapazitäten der Einzelmessungen,  
b) Mittelwerte der Entladekapazitäten,  
Benetzung aller Komponenten im Flüssigelektrolytbad für 15 min,  
Laserprozess:  $P = 13,3 \text{ W}$ ,  $200 \mu\text{m}$ -Versatz,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ , Argon.

Die Auswirkung von Kapillarstrukturen auf das elektrochemische Verhalten von LMO-Dickschichten in Pouchzellen wurde unter Verwendung der vertikalen Elektrolytbefüllungsmethode gemäß Abbildung 6-81 getestet und die Ergebnisse sind in Abbildung 6-92 dargestellt.



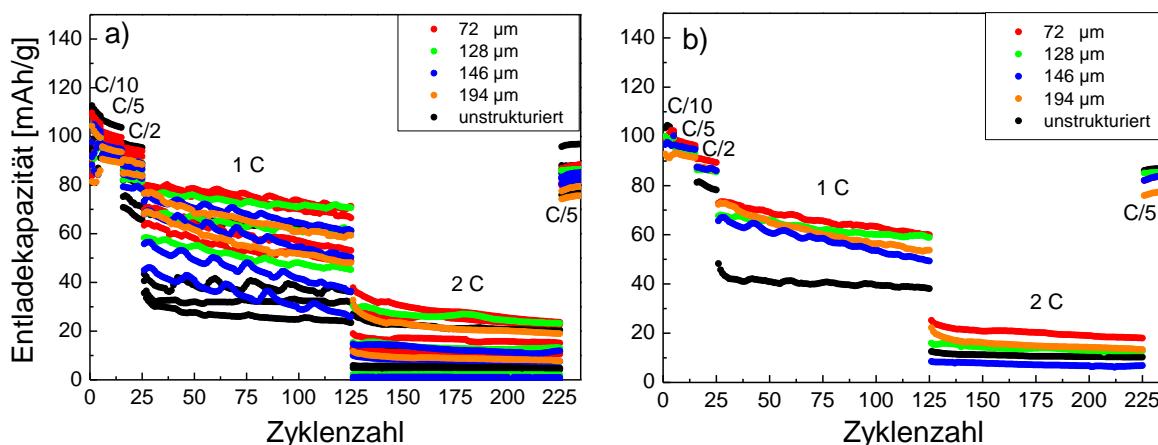
**Abbildung 6-92:** Spezifische Entladekapazitäten von unstrukturierten und laserstrukturierten LMO-Dickschichtkathoden (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V).

a) Darstellung der Entladekapazitäten der Einzelmessungen,  
b) Mittelwerte der Entladekapazitäten,  
Vertikale Zellbefüllung mit Pipette (250 µl),  
Laserprozess:  $P = 13,3 \text{ W}$  (Argon),  $P = 8,5 \text{ W}$  (Luft),  $200 \mu\text{m}$ -Versatz,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ .

Es konnte gezeigt werden, dass die spezifischen Entladekapazitäten im Mittel kaum Unterschiede zeigen, wenn die LMO-Dickschichten an Luft oder unter Argonatmosphäre laserstrukturiert werden (Abbildung 6-92, b).

### Einfluss der Kanalgeometrie auf die Zyklenstabilität von Pouchzellen

In Kapitel 6.4.3 wurde die Abhängigkeit der Elektrolytsteighöhe von der Kanalgeometrie untersucht. Dafür wurden Strukturen gemäß Abbildung 6-75 und Abbildung 6-76 eingesetzt. Diese Strukturgeometrien wurden in LMO-Dickschichten eingebbracht, um elektrochemische Tests durchführen zu können (Abbildung 6-93).



**Abbildung 6-93:** Spezifische Entladekapazitäten von unstrukturierten und laserstrukturierten LMO-Dickschichtkathoden (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V).

- a) Darstellung der Entladekapazitäten der Einzelmessungen,
- b) Mittelwerte der Entladekapazitäten,
- Vertikale Zellbefüllung mit Pipette (250 µl),
- Laserprozess:  $P = 5,3 \text{ W} - 8,5 \text{ W}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ , Luft.

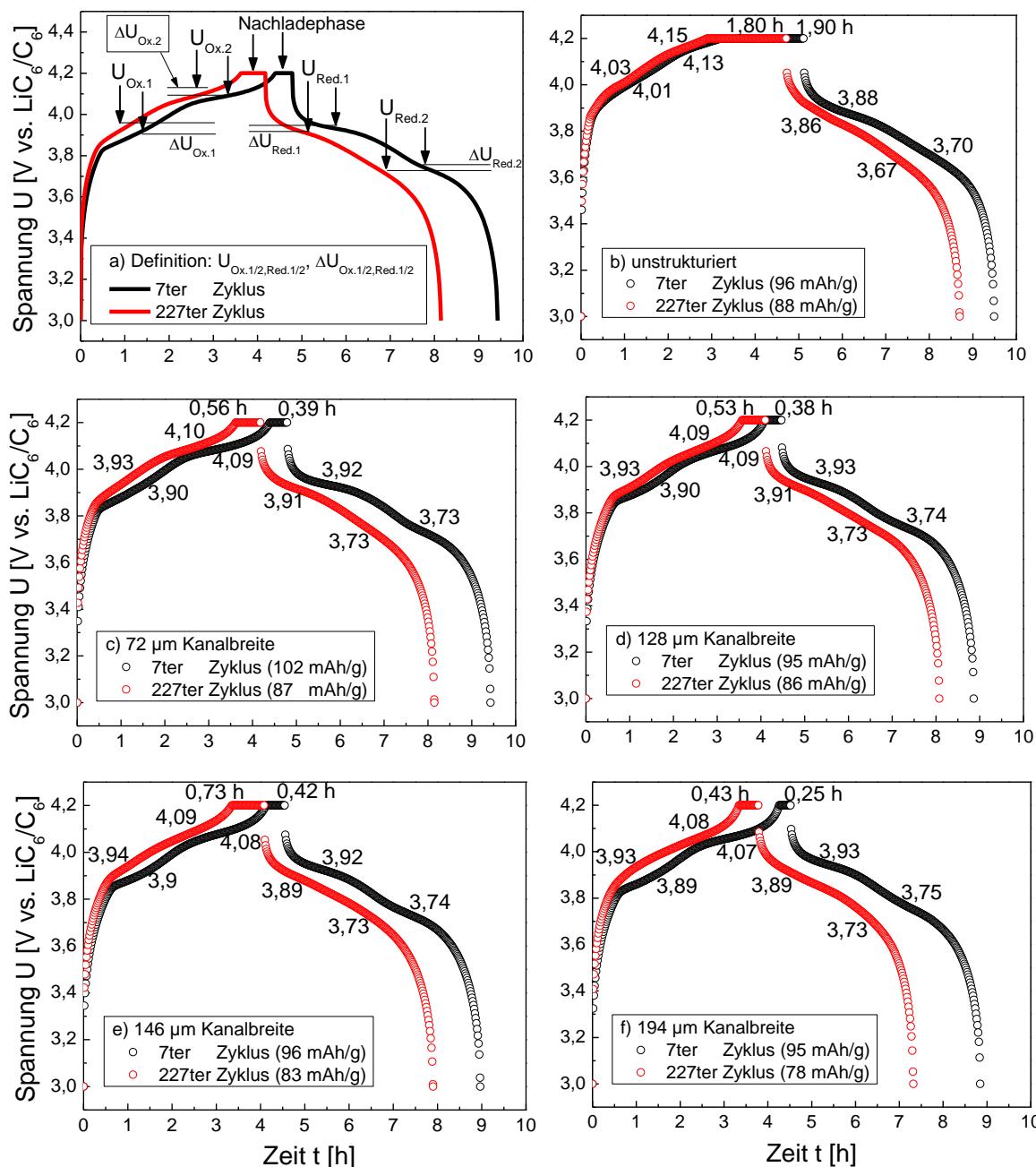
Die Zyklisierungsvorschrift wurde gemäß den Tests, wie in Abbildung 6-91 und Abbildung 6-92 beschrieben, gewählt und die Methode der vertikalen Elektrolytbefüllung wurde eingesetzt (keine Zellauslagerung). In Abbildung 6-93, a sind die Entladekapazitäten in Abhängigkeit der Zyklenzahl für alle Messungen und in Abbildung 6-93, b die Mittelwerte der Entladekapazitäten aus den Einzelmessungen dargestellt. Kathoden mit Kanalbreiten von 72 µm weisen die höchsten Entladekapazitäten für C/5, C/2, 1 C und 2 C auf. Kanalbreiten von 72 µm entsprechen einem Aspektverhältnis<sup>3</sup> von 1,4 bei Ausgangsschichtdicken von 103 µm. Mit der Abnahme des Aspektverhältnisses von 1,4 (72 µm) über 0,8 (128 µm) auf 0,7 (146 µm) sinkt die spezifische Entladekapazität bei 1 C ab und zwar von 60 mAh/g (72 µm) auf bis zu 49 mAh/g (146 µm) im 125. Zyklus.

Für alle Kanalstrukturen liegt die spezifische Entladekapazität im 125. Zyklus im Mittel jedoch über dem Wert von 38 mAh/g für unstrukturierte LMO-Dickschichten. Folglich konnte auch unter Verwendung geringer Aspektverhältnisse eine Erhöhung der Entladekapazität erzielt werden und zwar um mindestens 29 % im 125. Zyklus. Für Entladeraten von 2 C zeigen Kathoden mit einem Aspektverhältnis von 1,4 das beste Zyklenverhalten (Abbildung 6-93, b).

<sup>3</sup> Das Aspektverhältnis bezeichnet hier den Quotienten aus Kanaltiefe und mittlerer Kanalbreite.

### Einfluss der Kathodenstruktur auf die elektrochemische Alterung

Anhand von Spannungs-Zeit-Verläufen wurden die Verschiebungen von Lade- und Entladeplateaus infolge C-ratenabhängiger Zyklisierung von unstrukturierten und laserstrukturierten LMO-Dickschichtkathoden in Pouchzellen untersucht. Analysiert wurden jeweils der insgesamt siebte und 227. Zyklus bei einer C/5-Rate. Für eine unstrukturierte Kathode kann eine Entladezeit von 4,4 h im siebten Zyklus bestimmt werden, was einer spezifischen Entladekapazität von 96 mAh/g bei einer C/5-Rate entspricht (Abbildung 6-94, b).



**Abbildung 6-94:** Definition von Spannungslagen und -verschiebungen (a) sowie Lade- und Entlade- spannung in Abhängigkeit der Zyklenzeit für unstrukturierte (b) und laserstrukturierte LMO-Dickschichten bei einer C/5-Rate und für mittlere Kanalbreiten von (c) 72 µm, (d) 128 µm, (e) 146 µm und (f) 194 µm im siebten und 227. Zyklus (Spannungs- fenster: 3,0 V - 4,2 V). Vertikale Zellbefüllung mit Pipette (250 µl), Laserprozess: P = 5,3 W - 8,5 W, v = 200 mm/s, f = 80 kHz, Luft.

Zur Beurteilung des irreversiblen Kapazitätsverlustes wurde die C-Rate nach 225 Zyklen wieder zu C/5 gewählt (Abbildung 6-93). Im 227. Zyklus konnten 4 h Entladezeit und 88 mAh/g Entladekapazität gemessen werden (Abbildung 6-94, b). Die Entladezeit und Entladekapazität haben folglich jeweils um ca. 9 % abgenommen. Laserstrukturierte LMO-Dickschichtkathoden mit 72 µm Kanalbreite weisen gegenüber einer unstrukturierten Kathode (4,01 V / 4,13 V) Ladeplateaus bei 3,90 V und 4,09 V im siebten Zyklus auf. Der Spannungsunterschied beträgt folglich 110 mV bzw. 40 mV (Tabelle 6-2).

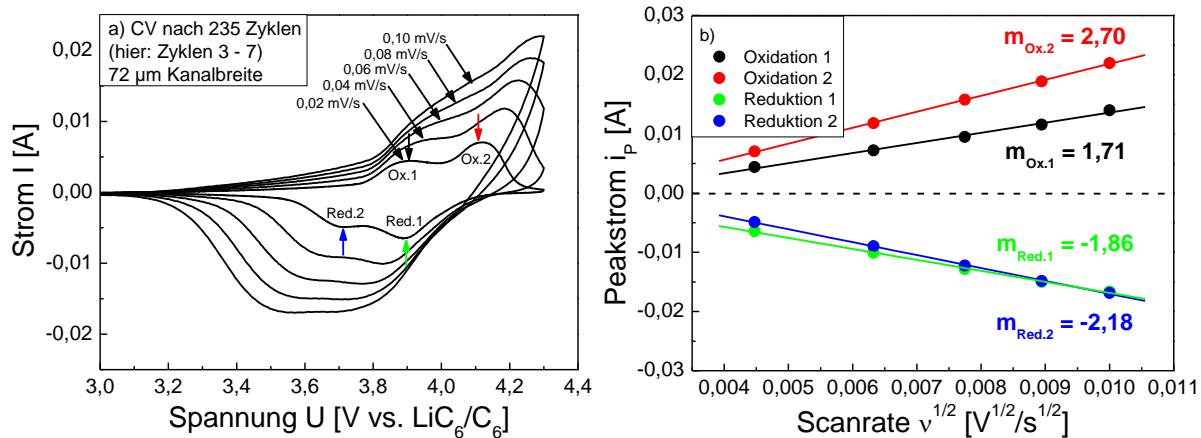
**Tabelle 6-2** Spannungslagen der Lade- und Entladeplateaus für die Oxidationsreaktionen ( $U_{Ox.1}$  und  $U_{Ox.2}$ ), die Reduktionsreaktionen ( $U_{Red.1}$  und  $U_{Red.2}$ ) sowie deren jeweilige Verschiebung  $\Delta U_{Ox.1/2, Red.1/2}$  zwischen dem siebten und 227. Zyklus einer Zelle.

Kanalbreite [µm]	Zyklus	$U_{Ox.1}$ [V]	$U_{Ox.2}$ [V]	$U_{Red.1}$ [V]	$U_{Red.2}$ [V]
unstrukturiert	7	4,01	4,13	3,88	3,70
	227	4,03	4,15	3,86	3,67
	$\Delta U_{Ox.1}$ [V]	+ 0,02	-	-	-
	$\Delta U_{Ox.2}$ [V]	-	+ 0,02	-	-
	$\Delta U_{Red.1}$ [V]	-	-	- 0,02	-
	$\Delta U_{Red.2}$ [V]	-	-	-	- 0,03
72	7	3,90	4,09	3,92	3,73
	227	3,93	4,10	3,91	3,73
	$\Delta U_{Ox.1}$ [V]	+ 0,03	-	-	-
	$\Delta U_{Ox.2}$ [V]	-	+ 0,01	-	-
	$\Delta U_{Red.1}$ [V]	-	-	- 0,01	-
	$\Delta U_{Red.2}$ [V]	-	-	-	0
128	7	3,90	4,09	3,93	3,74
	227	3,93	4,09	3,91	3,73
	$\Delta U_{Ox.1}$ [V]	+ 0,03	-	-	-
	$\Delta U_{Ox.2}$ [V]	-	0	-	-
	$\Delta U_{Red.1}$ [V]	-	-	- 0,02	-
	$\Delta U_{Red.2}$ [V]	-	-	-	- 0,01
146	7	3,90	4,08	3,92	3,74
	227	3,94	4,09	3,89	3,73
	$\Delta U_{Ox.1}$ [V]	+ 0,04	-	-	-
	$\Delta U_{Ox.2}$ [V]	-	+ 0,01	-	-
	$\Delta U_{Red.1}$ [V]	-	-	- 0,03	-
	$\Delta U_{Red.2}$ [V]	-	-	-	- 0,01
194	7	3,89	4,07	3,93	3,75
	227	3,93	4,08	3,89	3,73
	$\Delta U_{Ox.1}$ [V]	+ 0,04	-	-	-
	$\Delta U_{Ox.2}$ [V]	-	+ 0,01	-	-
	$\Delta U_{Red.1}$ [V]	-	-	- 0,04	-
	$\Delta U_{Red.2}$ [V]	-	-	-	- 0,02

Durch laserinduzierte Mikrostrukturen (72 µm Kanalbreite) konnte die Dauer der Nachladephase bei 4,2 V von 1,90 h (Abbildung 6-94, b) auf 0,39 h im siebten Zyklus verkürzt werden

(Abbildung 6-94, c). Dies zeigt, dass der Großteil der Ladung bereits vor Erreichen der oberen Abschaltspannung für mikrostrukturierte Kathoden mit 72 µm Kanalbreite zur Graphit-anode transferiert wird. Die spezifische Entladekapazität konnte dabei zu 102 mAh/g im siebten Zyklus und zu 87 mAh/g im 227. Zyklus bestimmt werden. Die Entladezeit hat sich dementsprechend von 4,64 h auf 3,97 h reduziert, wobei die Spannungslagen der Entladevorgänge mit 3,92 V / 3,73 V im siebten Zyklus und 3,91 V / 3,73 V im 227. Zyklus kaum Veränderungen aufweisen. Laserstrukturierte Kathoden mit mittleren Kanalbreiten von 128 µm, 146 µm und 194 µm zeigen ähnliche Spannungslagen wie laserstrukturierte Kathoden mit mittleren Kanalbreiten von 72 µm und die Nachladephasen sind ebenfalls entsprechend kurz, verglichen mit denen unstrukturierter LMO-Dickschichtkathoden (Abbildung 6-94, d - f). Die Plateauverschiebung  $\Delta U_{Ox.1/2,Red.1/2}$  strukturierter Kathoden nach sieben und 227 Zyklen können 10 mV - 20 mV über bzw. unter denen von unstrukturierten Kathoden liegen (Tabelle 6-2). Die Spannungsverschiebungen von  $U_{Ox.1}$  zu  $U_{Red.2}$  sowie  $U_{Ox.2}$  zu  $U_{Red.1}$  für unstrukturierte Kathoden weisen größere Werte auf als für strukturierte Kathoden (Abbildung 6-94). Daher wird für vertikal gefüllte Lithium-Ionen-Zellen mit strukturierten Kathoden eine verbesserte Reversibilität erwartet.

Zudem wurden Cyclovoltammogramme von LMO-Zellen für jeweils drei Zyklen bei konstanter Scanrate von 0,02 mV/s durchgeführt, was einer Dauer von 18,05 h für jeden Halbzyklus entspricht. Die Spannungslagen von Oxidations- und Reduktionsreaktionen konnten vor (fünfter Zyklus) und nach (235. Zyklus) C-ratenabhängigen Tests bestimmt werden, ebenso wie irreversible Kapazitätsverluste. Wird die Scanrate von Zyklus zu Zyklus erhöht, dann stellt sich ein Stromanstieg für die jeweiligen Redoxreaktionen ein. Dieser geht mit der Verschiebung der Spannungslagen einher (Abbildung 6-95, a).



**Abbildung 6-95:** CV-Scans einer laserstrukturierten LMO-Dickschichtkathode, (a) aufgenommen nach 235 galvanostatischen Zyklen und (b) Peakströme in Abhängigkeit der Wurzel der Scanrate (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,3 V).  
Vertikale Zellbefüllung mit Pipette (250 µl),  
Scanrate: 0,02 mV/s - 0,22 mV/s (hier: fünf Zyklen bei 0,02 mV/s - 0,10 mV/s),  
Laserprozessparameter: P = 8,5 W, v = 200 mm/s, f = 80 kHz, Luft.

Mathematisch erfasst werden kann die Abhängigkeit zwischen der Scanrate und dem Peakstrom mit Hilfe der Randles-Sevcik-Gleichung (Gleichung 3.26), wobei i<sub>P</sub> [A] den zur jeweiligen Oxidations- und Reduktionsreaktion zugehörigen Peakstrom, z<sub>i</sub> die Ladungstransferzahl (hier: 1), A [cm<sup>2</sup>] die Referenzoberfläche (hier: intrinsische Aktivoberfläche oder Stromab-

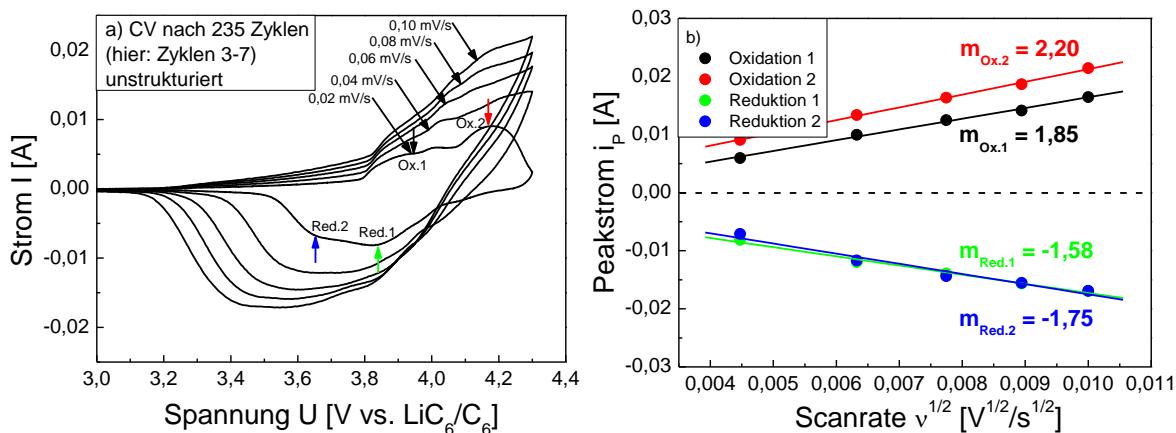
leiterfläche),  $D_0$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] den chemischen Diffusionskoeffizienten,  $v$  [ $\text{V}/\text{s}$ ] die Scanrate und  $C_0$  [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ] die Konzentration von Lithium-Ionen in der Elektrode (hier:  $0,02378 \text{ mol}/\text{cm}^3$  für  $\rho_{\text{theo.}} = 4,3 \text{ g}/\text{cm}^3$  für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  aus [21]) darstellen. Trägt man die Peakströme einzelner CV-Scans einer laserstrukturierten und zuvor galvanostatisch zyklisierten LMO-Dickschichtkathode (Abbildung 6-95, a) in Abhängigkeit der Wurzel der Scanrate auf, dann kann ein linearer Anstieg der Peakströme für die jeweiligen Oxidations- und Reduktionsreaktionen beobachtet werden (Abbildung 6-95, b). Aus Abbildung 6-95, b wurden zudem die Steigungen  $m_{\text{Ox.1/2,Red.1/2}}$  [ $(\text{A}\cdot\text{s}^{1/2})/\text{V}^{1/2}$ ] der Fit-Geraden berechnet. Steigt der Peakstrom linear mit der Wurzel der Scanrate an, dann gilt:

$$i_p = \underbrace{(2,69 \cdot 10^5) \cdot z_j^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot C_0^{1/2} \cdot v^{1/2}}_{m_{\text{Ox.1/2,Red.1/2}}} = m_{\text{Ox.1/2,Red.1/2}} \cdot v^{1/2} \quad (\text{Gleichung 6.7})$$

Durch Umformen kann dann der chemische Diffusionskoeffizient berechnet werden:

$$\sqrt{D_0} = \frac{m_{\text{Ox.1/2,Red.1/2}}}{(2,69 \cdot 10^5) \cdot z_j^{3/2} \cdot A \cdot C_0} \quad (\text{Gleichung 6.8})$$

Während die gesamte transferierte Ladung infolge erhöhter Scanraten unverändert bleibt, erhöht sich die abgegebene Ladung pro Zeiteinheit. Somit kann mit nur einer Messung die Kinetik in einem großen Potentialbereich bestimmt werden. Für eine laserstrukturierte LMO-Kathode mit mittlerer Kanalbreite von  $72 \mu\text{m}$  konnten die Steigungen für die Oxidationsreaktionen mit  $m_{\text{Ox.1}} = 1,71$  und  $m_{\text{Ox.2}} = 2,70$  und die für die Reduktionsreaktionen mit  $m_{\text{Red.1}} = -1,86$  und  $m_{\text{Red.2}} = -2,18$  angegeben werden (Abbildung 6-95, b). Für eine unstrukturierte und zuvor zyklisierte LMO-Dickschichtkathode betragen die Steigungen der Redoxreaktionen  $m_{\text{Ox.1}} = 1,85$  und  $m_{\text{Ox.2}} = 2,20$  sowie  $m_{\text{Red.1}} = -1,58$  und  $m_{\text{Red.2}} = -1,75$  (Abbildung 6-96, b).



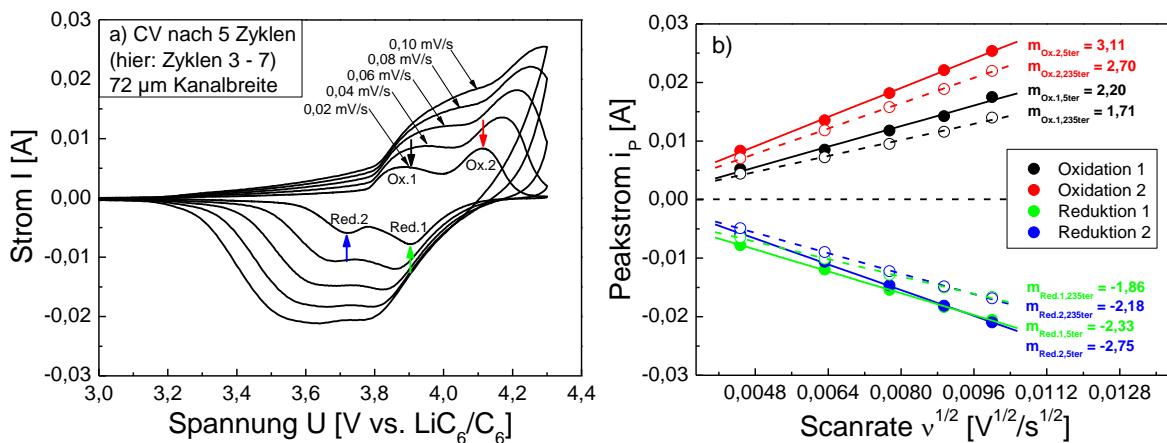
**Abbildung 6-96:** CV-Scans einer unstrukturierten LMO-Dickschichtkathode, (a) aufgenommen nach 235 galvanostatischen Zyklen und (b) Peakströme in Abhängigkeit der Wurzel der Scanrate (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,3 V).  
Vertikale Zellbefüllung mit Pipette (250  $\mu\text{l}$ ),  
Scanrate: 0,02 mV/s - 0,22 mV/s (hier: fünf Zyklen bei 0,02 mV/s - 0,10 mV/s).

Zur Berechnung der chemischen Diffusionskoeffizienten wurden zwei Ansätze gewählt. Zum einen wurde die intrinsische Oberfläche einer unstrukturierten ( $A_{i,\text{unstruk.}} = 0,55 \text{ m}^2$ ) und einer laserstrukturierten ( $A_{i,\text{struk.}} = 0,37 \text{ m}^2$ ) Kathode verwendet, wobei sich diese jeweils aus dem Produkt der Aktivmasse mit der experimentell ermittelten BET-Oberfläche (Tabelle 4-2) bestimmen ließ. Andererseits wurde die Stromableitergeometrie ( $A_{\text{Ableiterfläche}} = 25 \text{ cm}^2$ ) als Referenzfläche zur Berechnung des chemischen Diffusionskoeffizienten herangezogen. Je nach Ansatz ergeben sich chemische Diffusionskoeffizienten für die Oxidations- und Reduktionsreaktionen in der Größenordnung von  $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  -  $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  (Tabelle 6-3). Eine Lithium-Ionen-Zelle mit strukturierter LMO-Dickschichtkathode weist nach 235 Zyklen im Vergleich zu einer Lithium-Ionen-Zelle mit unstrukturierter LMO-Dickschichtkathode erhöhte Diffusionskoeffizienten auf, sowohl für die Berechnung des chemischen Diffusionskoeffizienten mit intrinsischer Oberfläche als auch mit Stromableiterfläche (Tabelle 6-3).

**Tabelle 6-3:** Chemische Diffusionskoeffizienten  $D_{0,x}$  der Oxidations- (Ox.1, Ox.2) und Reduktionsreaktionen (Red.1, Red.2) für eine Zelle mit unstrukturierter und einer Zelle mit laserstrukturierter LMO-Dickschicht nach 235 Zyklen.

	strukturiert, 72 µm Kanalbreite		unstrukturiert, 0 µm Kanalbreite	
	$D_{0,\text{intrinsisch}} [\text{cm}^2/\text{s}]$	$D_{0,\text{Ableiterfläche}} [\text{cm}^2/\text{s}]$	$D_{0,\text{intrinsisch}} [\text{cm}^2/\text{s}]$	$D_{0,\text{Ableiterfläche}} [\text{cm}^2/\text{s}]$
Ox.1	$5,1 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
Ox.2	$12,9 \cdot 10^{-15}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$
Red.1	$6,1 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Red.2	$8,4 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$

Die Abnahme der Peakströme infolge C-ratenabhängiger Zyklisierung kann anhand Abbildung 6-97, b für eine laserstrukturierte LMO-Dickschichtkathode abgelesen werden. Es wurden CV-Scans mit variabler Scanrate jeweils nach fünf (durchgezogene Gerade) sowie nach 235 Zyklen (gestrichelte Gerade) durchgeführt.



**Abbildung 6-97:** CV-Scans einer laserstrukturierten LMO-Dickschichtkathode, (a) aufgenommen nach fünf galvanostatischen Zyklen und (b) Peakströme in Abhängigkeit der Wurzel der Scanrate nach fünf und 235 Zyklen (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,3 V). Vertikale Zellbefüllung mit Pipette (250 µl), Scanrate: 0,02 mV/s - 0,22 mV/s (hier: fünf Zyklen bei 0,02 mV/s - 0,10 mV/s), Laserprozessparameter: P = 8,5 W, v = 200 mm/s, f = 80 kHz, Luft.

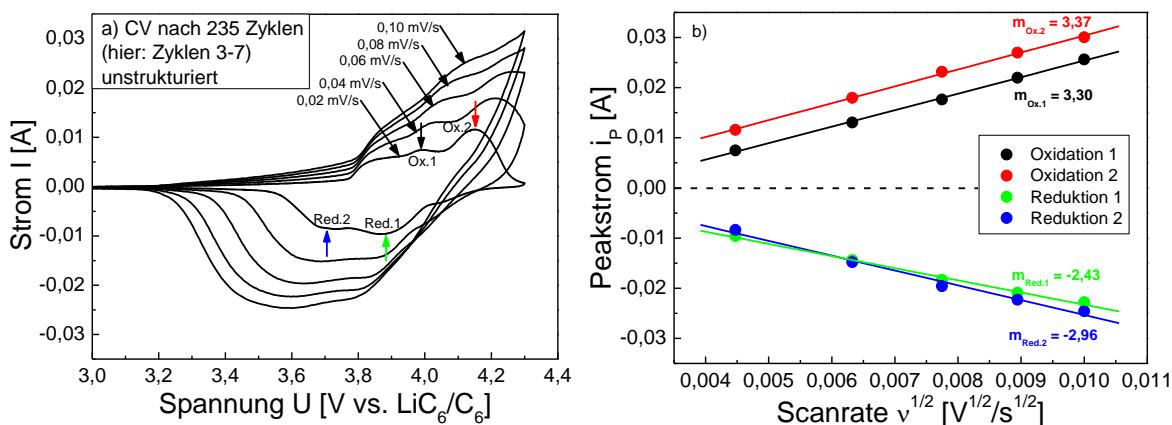
Die Auftragung der Peakströme in Abhängigkeit der Wurzel der Scanrate zeigt, dass die Peakströme nach galvanostatischer Zyklisierung abnehmen (Abbildung 6-97, b).

Des Weiteren konnte eine Abnahme der Steigungen  $m_{\text{Ox.1/2,Red.1/2}}$  der zyklisierten Zelle im Vergleich zum Ausgangszustand nachgewiesen werden. Die chemischen Diffusionskoeffizienten nehmen infolge galvanostatischer Zyklisierung nach 235 Zyklen ab und zwar für die Berechnung des chemischen Diffusionskoeffizienten mit intrinsischer Oberfläche sowie mit der Ableiterfläche als Bezugsfläche (Tabelle 6-4). Gründe hierfür können sein: Phasenänderungen infolge der Änderung der Manganvalenz, mechanische Degradation, SEI-Bildung, Disproportionierung von Mangan und Elektrolytalterung.

**Tabelle 6-4:** Chemische Diffusionskoeffizienten  $D_{0,x}$  der Oxidations- (Ox.1, Ox.2) und Reduktionsreaktionen (Red.1, Red.2) einer Zelle mit laserstrukturierter LMO-Dickschicht nach fünf und nach 235 Zyklen.

	72 µm Kanalbreite (nach fünf Zyklen)		72 µm Kanalbreite (nach 235 Zyklen)	
	$D_{0,\text{intrinsisch}} [\text{cm}^2/\text{s}]$	$D_{0,\text{Ableiterfläche}} [\text{cm}^2/\text{s}]$	$D_{0,\text{intrinsisch}} [\text{cm}^2/\text{s}]$	$D_{0,\text{Ableiterfläche}} [\text{cm}^2/\text{s}]$
Ox.1	$8,5 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$5,1 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Ox.2	$17,1 \cdot 10^{-15}$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$12,9 \cdot 10^{-15}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$
Red.1	$9,6 \cdot 10^{-15}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$6,1 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$
Red.2	$13,4 \cdot 10^{-15}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$8,4 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$

Weiterhin wurden CV-Scans für eine unstrukturierte Kathode nach 235 Zyklen durchgeführt (Abbildung 6-98). Die Entladekapazität aus galvanostatischen Messungen konnte im 235. Zyklus zu 97 mAh/g bestimmt werden (Abbildung 6-92, a). Die Kathode weist hohe Entladekapazitäten auf, auch bei erhöhten Entladeraten. Mit der Methode der vertikalen Elektrolytbefüllung konnte gezeigt werden, dass drei von vier Zellen mit unstrukturierten Kathoden bereits bei Lade- und Entladeraten von C/2 einen starken Kapazitätsabfall im Vergleich zu Zellen mit strukturierten Kathoden aufweisen (Abbildung 6-92, a). Hohe Entladekapazitäten für eine Zelle mit unstrukturiertem LMO-Dickschichtkathoden und ohne Auslagerungsschritt wurden nur für einen aus vier Tests erzielt.



**Abbildung 6-98:** CV-Scans einer unstrukturierten LMO-Dickschichtkathode, (a) aufgenommen nach 235 galvanostatischen Zyklen und (b) Peakströme in Abhängigkeit der Wurzel der Scanrate nach 235 Zyklen (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,3 V). Vertikale Zellbefüllung mit Pipette (250 µl), Scanrate: 0,02 mV/s - 0,22 mV/s (hier: fünf Zyklen bei 0,02 mV/s - 0,10 mV/s).

In Tabelle 6-5 sind die chemischen Diffusionskoeffizienten einer Zelle mit laserstrukturierter Kathode (Tabelle 6-4, Abbildung 6-95) sowie einer Zelle mit unstrukturierter Kathode mit guter Performance (Abbildung 6-98) dargestellt. Zieht man die intrinsische Aktivoberfläche für die Berechnung in Betracht, dann weisen laserstrukturierte Kathoden höhere Diffusionskoeffizienten auf. Unter Berücksichtigung der Stromableiterfläche können für eine unstrukturierte Kathode mit einer Entladekapazität von 97 mAh/g im 235. Zyklus (Abbildung 6-92, a) höhere Koeffizienten berechnet werden.

**Tabelle 6-5:** Chemische Diffusionskoeffizienten  $D_{0,x}$  der Oxidations- (Ox.1, Ox.2) und Reduktionsreaktionen (Red.1, Red.2) einer Zelle mit laserstrukturierter sowie einer Zelle mit unstrukturierter LMO-Dickschicht nach 235 Zyklen.

	strukturiert, 72 µm Kanalbreite		unstrukturiert, 0 µm Kanalbreite	
	$D_{0,\text{intrinsisch}} [\text{cm}^2/\text{s}]$	$D_{0,\text{Ableiterfläche}} [\text{cm}^2/\text{s}]$	$D_{0,\text{intrinsisch}} [\text{cm}^2/\text{s}]$	$D_{0,\text{Ableiterfläche}} [\text{cm}^2/\text{s}]$
Ox.1	$5,1 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$7,7 \cdot 10^{-15}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$
Ox.2	$12,9 \cdot 10^{-15}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$8,1 \cdot 10^{-15}$	$4,5 \cdot 10^{-10}$
Red.1	$6,1 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$4,2 \cdot 10^{-15}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$
Red.2	$8,4 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$6,2 \cdot 10^{-15}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$

## 6.5.2. Lithiumnickelmangankobaltoxid

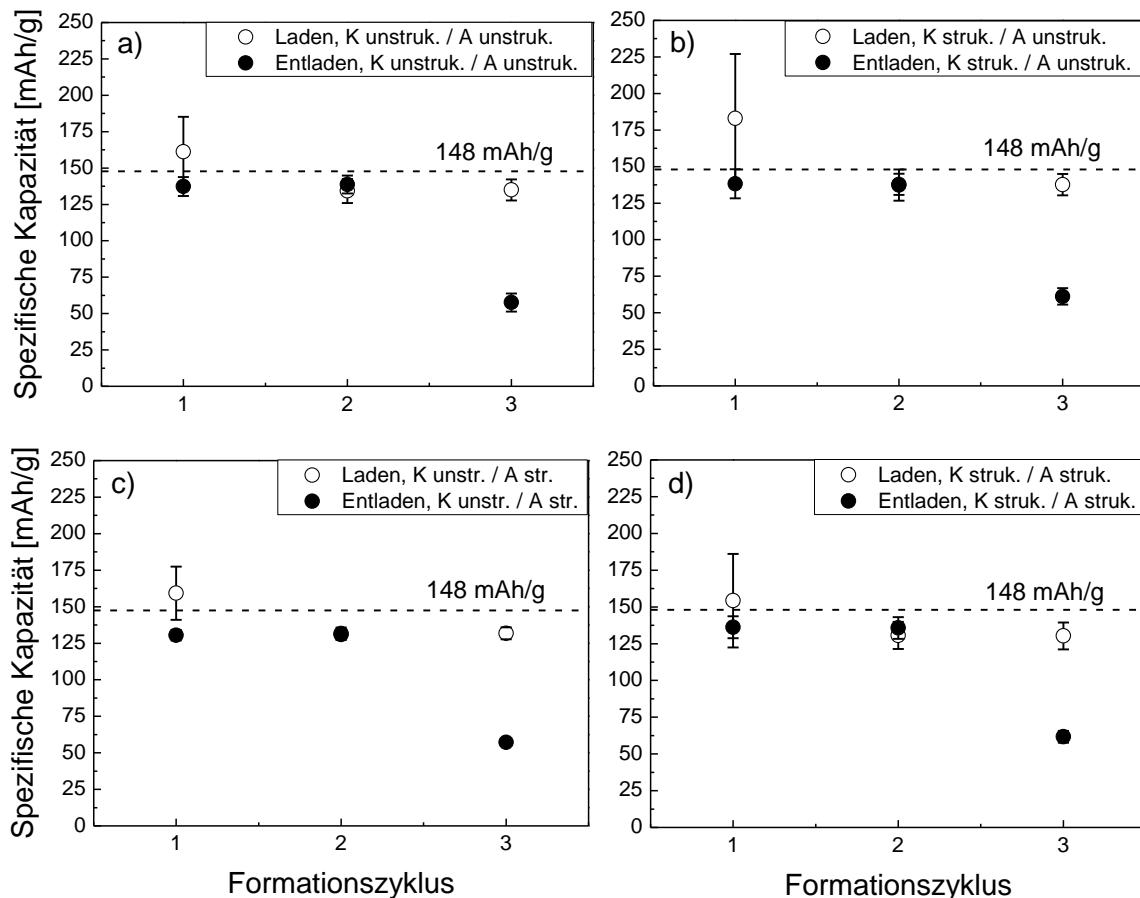
### Einfluss laserstrukturierter Elektroden auf die elektrochemischen Eigenschaften vertikal gefüllter und ausgelagerter Pouchzellen

Zur Ermittlung geeigneter Elektrodenkombinationen für den Einsatz in zyklfesten Pouchzellen wurden NMC- und Graphit-Dickschichten untersucht. Für diese Untersuchungen wurden sowohl Kathoden (K) als auch Anoden (A) laserstrukturiert (struk.) und anschließend zu Pouchzellen verbaut. Die Zellen wurden für 24 h bei Raumtemperatur ausgelagert, um für alle Testzellen die gleiche Elektrolyteinwirkdauer zu gewährleisten. Anschließend wurden drei Formationszyklen durchgeführt (Abbildung 6-99). Die Lade- und Entladekapazitäten weisen für alle Elektrodenpaarungen im Mittel Werte im Bereich von 130 mAh/g - 139 mAh/g auf (erster Ladezyklus ausgenommen) und sind somit gut vergleichbar. Für alle Testzellen konnte eine überhöhte Ladekapazität im ersten Zyklus detektiert werden. Dies ist auf die Ausbildung einer SEI-Schicht zurückzuführen, die sich während des ersten Formationszyklus bildet. Die Ausbildung dieser Schicht benötigt die Zeit  $t_{\text{Bildung SEI}}$  und hat bei einem Konstantstrom-Experiment ( $I_{\text{Lade}} = \text{const.}$ ) einen erhöhten Ladungstransfer  $Q_{\text{Formation}}$  im Vergleich zur nominellen Ladung  $Q_{\text{nominell}}$  zur Folge:

$$Q_{\text{Formation}}(t) = Q_{\text{nominell}}(t) + I_{\text{Lade}} \cdot t_{\text{Bildung SEI}} \quad (\text{Gleichung 6.9})$$

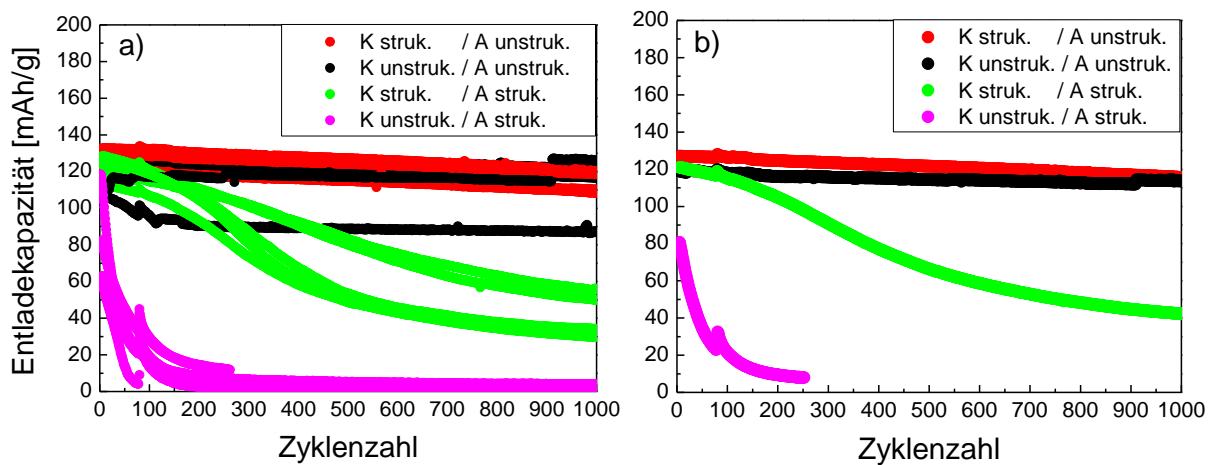
Im dritten Formationszyklus wurden alle Zellen mit C/2 bis auf 3,7 V entladen, bevor die Langzeitzyklisierung gestartet wurde. Dabei ergaben sich für verschiedene Elektrodenpaarungen Entladekapazitäten im Bereich von 57 mAh/g - 62 mAh/g (Abbildung 6-99). Dies

entspricht einer Entladungstiefe (*Depth of Discharge*, DOC) von ca. 44 %, berechnet anhand der mittleren Kapazitäten aus dem ersten Entladezyklus.



**Abbildung 6-99:** Spezifische Kapazitäten aus der Formation mit unterschiedlichen Elektrodenpaarungen (Mittelwerte aus fünf Messungen) für unstrukturierte (unstruk.) und strukturierte (struk.) Kathoden (K) und Anoden (A) (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V). Ausheizen der Elektroden bei 130 °C für 24 h im Vakuumofen und Formation (C/10 / C/2, C/2 / C/2, C/2 / C/2, mit Halteplateau) der Zellen nach 24-stündiger Auslagerung nach der Elektrolytbefüllung, Zellassembly im Trockenraum.

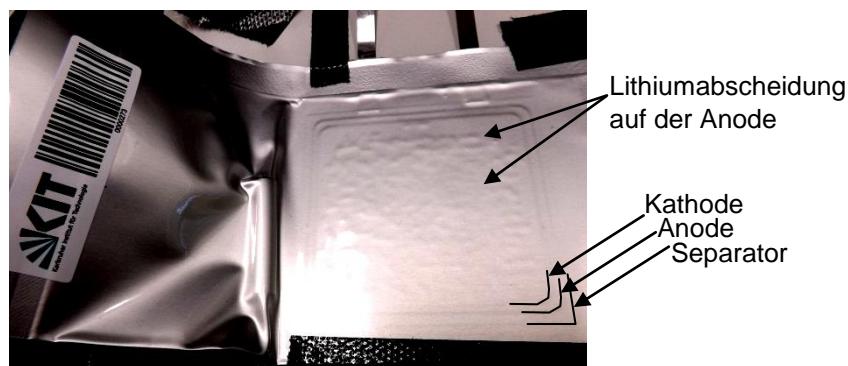
Anschließend wurde die Langzeitzyklisierung für 1000 Zyklen mit Lade- und Entladeraten von jeweils 1 C durchgeführt. Nach Erreichen der oberen Abschaltspannung von 4,2 V wurden die Testzellen mit 1 C entladen. Die Resultate sind in Abbildung 6-100 dargestellt, wobei jeweils fünf Einzelmessungen (Abbildung 6-100, a) sowie die Mittelwerte aus fünf Messungen dargestellt sind (Abbildung 6-100, b). Anhand von Abbildung 6-100, a ist zu erkennen, dass sich der Kapazitätsverlauf mit steigender Zyklenzahl für Zellen mit unstrukturierten Kathoden und laserstrukturierten Anoden ähnlich verhält. Bereits nach 250 Zyklen beträgt die Kapazität nur noch < 10 mAh/g. Der Grund hierfür liegt in dem verminderten Vermögen der Anode Ladung in Form von Lithium-Ionen aufzunehmen, da infolge Strukturierung Aktivmasse entfernt wurde und folglich die Zellbalance gestört wird. Die Ladung aus der Kathode kann von der Anode nicht mehr aufgenommen werden und scheidet sich in Form metallischen Lithiums an den Graphitpartikeln der Anode ab (*Lithium Plating*). Dieser Effekt ist makroskopisch beobachtbar (Abbildung 6-101).



**Abbildung 6-100:** Spezifische Entladekapazitäten für unterschiedliche Elektrodenpaarungen mit unstrukturierten (unstruk.) und strukturierten (struk.) Kathoden (K) und Anoden (A) (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V).

a) Fünf Einzelmessungen für jede Elektrodenkombination,  
b) Mittelwerte aus den Entladekapazitäten der Einzelmessungen,  
Ausheizen der Elektroden bei 130 °C für 24 h im Vakuumofen und Formation (C/10 / C/2, C/2 / C/2, C/2 / C/2, mit Halteplateau) der Zellen nach 24-stündiger Auslagerung nach der Elektrolytbefüllung, Zellassembly im Trockenraum, Zyklisierung bei 1 C / 1 C, ohne Halteplateau.

Die Entladekapazität für Zellen mit strukturierten Kathoden und strukturierten Anoden kann für die ersten Zyklen im Mittel mit 121 mAh/g angegeben werden, wobei nach 1000 Zyklen noch 42 mAh/g Entladekapazität gemessen werden konnte (Abbildung 6-100, b). Dies entspricht 35 % der Anfangskapazität. Der Kapazitätsverlauf von Zellen mit unstrukturierten Kathoden und unstrukturierten Anoden erweist sich hingegen für 1000 Zyklen als sehr stabil. Der Kapazitätsabfall nach 1000 Zyklen beträgt ca. 5 %.

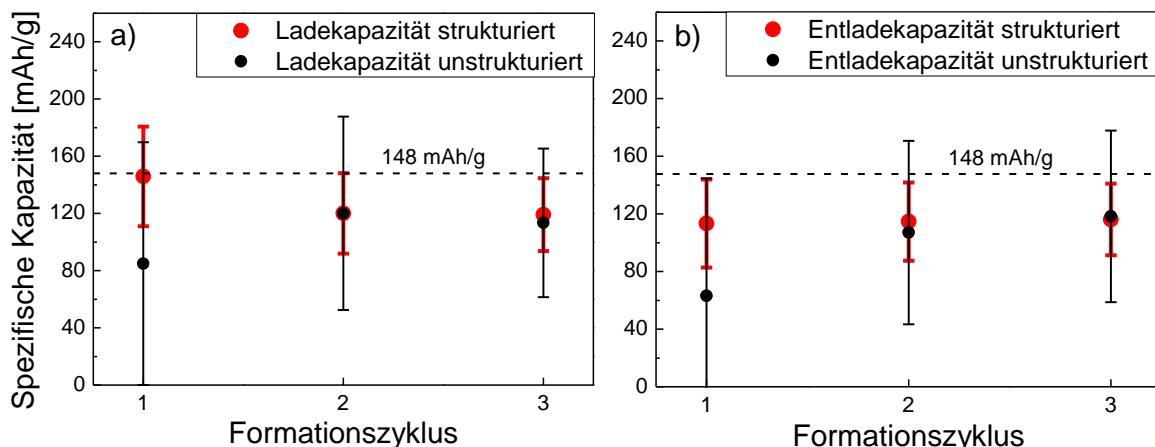


**Abbildung 6-101:** Photographische Aufnahme einer Lithium-Ionen-Zelle mit unstrukturierter Kathode und laserstrukturierter Anode sowie mit Lithiumabscheidung infolge Zyklisierung.

Die mittlere Entladekapazität der ersten Zyklen für Zellen mit strukturierten Kathoden und unstrukturierten Anoden beträgt 127 mAh/g bei einer 1 C-Rate und liegt somit leicht über dem Wert für Zellen mit unstrukturierten Kathoden und unstrukturierten Anoden von 119 mAh/g (Abbildung 6-100, b). Nach 1000 Zyklen weisen Zellen mit strukturierten Kathoden im Mittel noch 116 mAh/g auf. Der Kapazitätsabfall nach 1000 Zyklen beträgt 9 %.

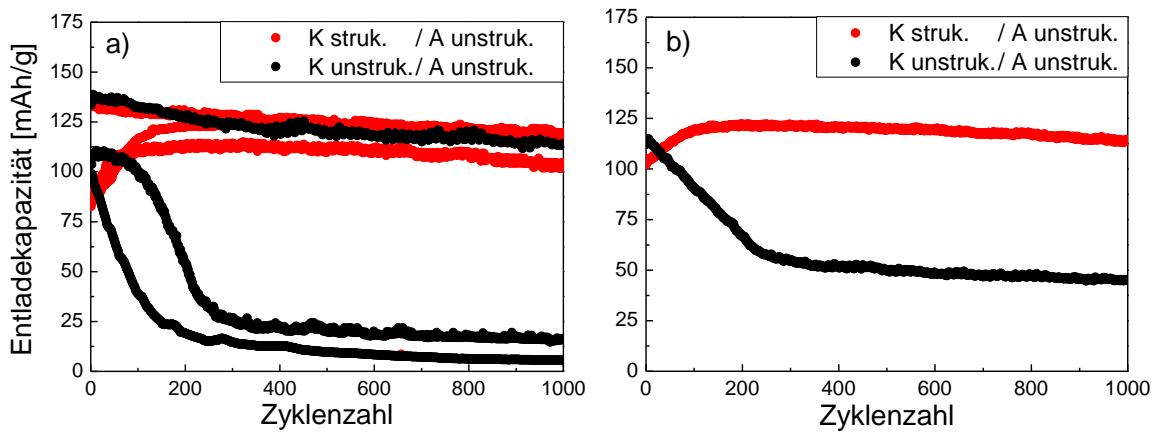
### Einfluss der Kathodenstrukturierung auf die elektrochemische Zyklisierfähigkeit vertikal gefüllter und nicht ausgelagerter Pouchzellen

Es wurden Zelltests ohne Auslagerungsvorgang mit unstrukturierten und laserstrukturierten Kathoden durchgeführt, wobei jeweils unstrukturierte Anoden eingesetzt wurden. Getestet wurden jeweils drei Zellen. Die Formation wurde für drei Zyklen mit Lade- und Entladeraten von C/10 durchgeführt. Die mittleren spezifischen Lade- und Entladekapazitäten sind in Abbildung 6-102 dargestellt. Zellen mit unstrukturierten Kathoden weisen Ladekapazitäten im Bereich von 85 mAh/g - 120 mAh/g auf, für Zellen mit strukturierten Kathoden betragen die mittleren Ladekapazitäten 119 mAh/g - 146 mAh/g und liegen somit näher an der praktischen Kapazität von 148 mAh/g. Die Abweichungen der Lade- und Entladekapazitäten einzelner Zyklen für strukturierte Kathoden liegen im Bereich von  $\pm$  (25 - 35) mAh/g und somit unter denen für unstrukturierte Kathoden mit  $\pm$  (52 - 85) mAh/g. Vertikal gefüllte Zellen mit laserstrukturierten Kathoden zeigen verbesserte Formationsdaten im Vergleich zu unstrukturierten Kathoden, wenn auf eine 24-stündige Zellauslagerung verzichtet wird.



**Abbildung 6-102:** Spezifische Lade- (a) und Entladekapazitäten (b) für unstrukturierte und laserstrukturierte Kathoden aus drei Formationszyklen mit Lade-/Entladeraten von C/10 (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V). Ausheizen der Elektroden bei 60 °C für 24 h und Formation der Zellen direkt nach der Elektrolytbefüllung, Zellassembly in der Glovebox.

Ähnliches Verhalten konnte für die Entladekapazitäten festgestellt werden. Die mittleren Entladekapazitäten von Zellen mit strukturierten Kathoden liegen über den Werten für Zellen mit unstrukturierten Kathoden und die Kapazitätsabweichungen von Zellen mit strukturierten Kathoden sind für drei Zyklen in derselben Größenordnung. Nach der Formation wurden alle Testzellen für 1000 Zyklen mit Lade- und Entladeraten von 1 C belastet (Abbildung 6-103, a). Zwei der drei Testzellen mit unstrukturierten Kathoden weisen einen starken Kapazitätsabfall innerhalb der ersten 200 Zyklen auf und zwar von 96 mAh/g bzw. 107 mAh/g im ersten auf 19 mAh/g bzw. 54 mAh/g im 200. Zyklus. Eine von drei Testzellen mit unstrukturierter Kathode zeigt eine gute Zyklenstabilität, wobei der Kapazitätsabfall nach 1000 Zyklen 15 % beträgt. Für eine Testzelle mit strukturierter Kathode betrug der Kapazitätsabfall nach 1000 Zyklen 11 %. Zwei weitere Testzellen weisen Entladekapazitäten von 83 mAh/g bzw. 90 mAh/g im ersten Zyklus und 120 mAh/g bzw. 104 mAh/g im 1000. Zyklus auf. Die Entladekapazität steigt sogar innerhalb der ersten 200 Zyklen an.



**Abbildung 6-103:** Spezifische Entladekapazitäten von Zellen mit unstrukturierten und laserstrukturierten NMC-Kathoden über der Zyklenzahl (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V).

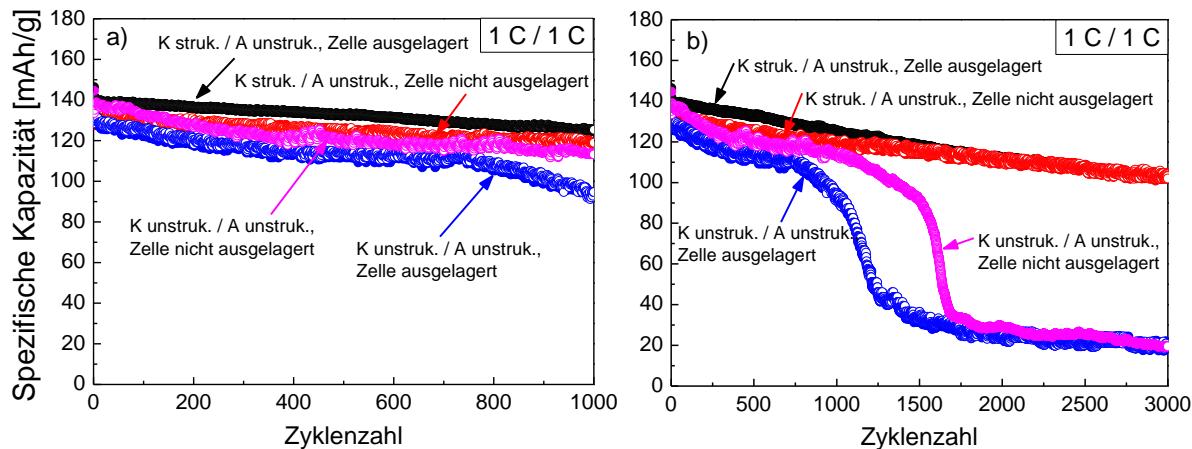
- a) Ergebnisse aus drei Einzelmessungen,
- b) Mittelwerte aus den Entladekapazitäten der Einzelmessungen,  
Ausheizen der Elektroden bei 60 °C für 24 h und Formation (drei Zyklen bei C/10) der Zellen direkt nach der Elektrolytbefüllung, Zellassembly in der Glovebox, Zyklisierung bei 1 C / 1 C, ohne Halteplateau.

Die mittlere Entladekapazität im ersten Zyklus beträgt für Testzellen mit unstrukturierten Kathoden 112 mAh/g und für laserstrukturierte Kathoden 102 mAh/g. Zellen mit laserstrukturierten Kathoden weisen nach 200 Zyklen mittlere Entladekapazitäten von 121 mAh/g und nach 1000 Zyklen 114 mAh/g auf. Der Kapazitätsabfall innerhalb von 800 Zyklen beträgt demnach 6 %. Testzellen mit unstrukturierten Kathoden hingegen weisen mittlere Entladekapazitäten von 67 mAh/g nach 200 Zyklen und 45 mAh/g nach ca. 1000 Zyklen auf. Dies entspricht einem Kapazitätsrückgang von 40 % nach 200 Zyklen sowie einem Rückgang von 60 % nach ca. 1000 Zyklen.

### **Einfluss der Kathodenstrukturierung auf die Langzeitzyklisierung ausgelagerter sowie nicht ausgelagerter Pouchzellen**

In Abbildung 6-104 sind die Lade- und Entladekapazitäten bei einer 1 C-Rate von unstrukturierten (unstruk.) und laserstrukturierten (struk.) Kathoden (K) gegen unstrukturierte Anoden (unstruk. A) von ausgelagerten und nicht ausgelagerten Testzellen in Abhängigkeit der Zyklenzahl aufgetragen. Zum Vergleich der Langzeitstabilität für Zyklenzahlen > 1000 wurden jeweils die zyklenfestesten Testzellen verschiedener Modifikationen ausgewählt (Abbildung 6-104, b). Der Kapazitätsverlust beträgt für die ausgelagerte Testzelle mit unstrukturierter Kathode rund 3 % nach 100 Zyklen, ebenso wie für die ausgelagerte Zelle mit laserstrukturierter Kathode. Testzellen, die nicht ausgelagert wurden, weisen nach 100 Zyklen einen Kapazitätsverlust von 1 % (unstrukturierte Kathode) bzw. 3 % (laserstrukturierte Kathode) auf. Der Kapazitätsverlust über 100 Zyklen beträgt folglich für alle Testzellen < 5 %. Selbst für Zyklenzahlen von 500 beträgt der Kapazitätsabfall maximal 11 % und zwar für die nicht ausgelagerte Testzelle mit unstrukturierter Kathode. Die ausgelagerte Zelle mit unstrukturierter Kathode zeigt einen Kapazitätsverlust von 10 %, im Falle strukturierter Kathoden beträgt der Kapazitätsverlust nach 500 Zyklen 6 % (ausgelagert) bzw. 8 % (nicht ausgelagert). Nach 1000 Zyklen kann für unstrukturierte Kathoden ein Kapazitätsverlust von

28 % (ausgelagert) bzw. 15 % (nicht ausgelagert) festgestellt werden, für strukturierte Kathoden hingegen beträgt der Kapazitätsverlust 12 % (ausgelagert) und 11 % (nicht ausgelagert) (Abbildung 6-104, a).



**Abbildung 6-104:** Spezifische Lade- und Entladekapazitäten der jeweils zyklifestesten Zellen mit unstrukturierten (unstruk.) und laserstrukturierten (struk.) Kathoden, jeweils zyklisiert gegen unstrukturierte Anoden (unstruk. A) (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V). Ausheizen der Elektroden bei 60 °C für 24 h und Formation (drei Zyklen für C/10) der Zellen direkt nach der Elektrolytbefüllung und nach 24-stündiger Auslagerung, Zellassembly in Glovebox, Zyklisierung bei 1 C / 1 C, ohne Halteplateau.

Eine wichtige Kenngröße ist die Anzahl an Zyklen, bei der 80 % der Anfangskapazität erreicht werden. Testzellen mit laserstrukturierten Kathoden können für 1868 Zyklen (ausgelagert) bzw. 2290 Zyklen (nicht ausgelagert) bei 1 C / 1 C belastet werden, bis die Anfangskapazität auf 80 % fällt (Tabelle 6-6). Die Entladekapazitäten aus Testzellen mit unstrukturierten Kathoden hingegen sinken bereits nach 880 Zyklen (ausgelagert) bzw. 1199 Zyklen (nicht ausgelagert) auf 80 % ihrer Anfangskapazität.

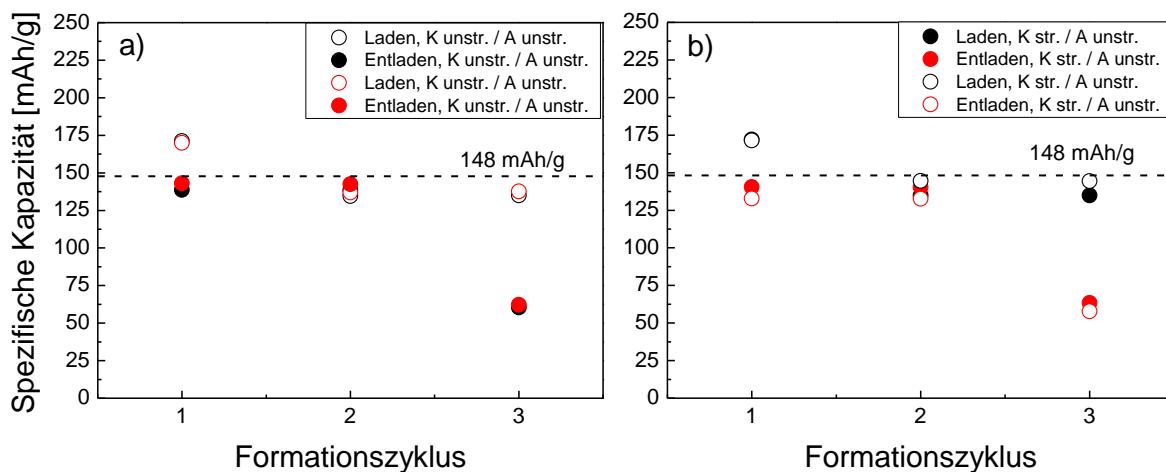
**Tabelle 6-6:** Entladekapazitätsverlust [%] verschiedener Zellmodifikationen nach 100, 500 und 1000 Zyklen sowie Zyklenzahl bis Erreichen von 80 % Anfangsentladekapazität für unstrukturierte Kathoden (K unstruk.) sowie strukturierte Kathoden (K struk.), jeweils zyklisiert gegen unstrukturierte Anoden (A unstruk.).

	Kapazitätsverlust in [%] nach Zyklen			
	100	500	1000	Zyklen bei 80 %
K unstruk. / A unstruk., Zelle nicht ausgelagert	1	11	15	1199
K unstruk. / A unstruk., Zelle ausgelagert	3	10	28	880
K struk. / A unstruk., Zelle nicht ausgelagert	3	8	11	2290
K struk. / A unstruk., Zelle ausgelagert	3	6	12	1868

### Hochstromzyklisierung laserstrukturierter Kathoden

Anhand der Zyklisierversuche bei Lade- und Entladeraten von 1 C (Abbildung 6-100, Abbildung 6-103, Abbildung 6-104) konnte gezeigt werden, dass Testzellen mit laserstrukturierten Kathoden, je nach Elektrolytbefüllungsmethode, ähnlich stabiles oder sogar stabileres Zykliserverhalten aufweisen, als Testzellen mit unstrukturierten Kathoden. In

inem nächsten Schritt wurden daher die Lade- und Entladeraten auf 2 C (Laden) bzw. 3 C (Entladen) erhöht. Untersucht wurden vier Testzellen, wobei zwei Lithium-Ionen-Zellen mit jeweils einer unstrukturierten Kathode sowie zwei Zellen mit jeweils einer laserstrukturierten Kathode getestet wurden. Die Formationsdaten sind Abbildung 6-105 zu entnehmen. Die Ladekapazitäten für zwei Zellen mit unstrukturierter Kathode sind in guter Übereinstimmung und betragen 171 mAh/g bzw. 170 mAh/g (Zyklus 1), 135 mAh/g bzw. 137 mAh/g (Zyklus 2) sowie 135 mAh/g bzw. 138 mAh/g (Zyklus 3). Gleiches gilt für die Werte der Entladekapazitäten beider Testzellen. Diese betragen: 139 mAh/g und 143 mAh/g (Zyklus 1), 139 mAh/g und 143 mAh/g (Zyklus 2) sowie 60 mAh/g und 62 mAh/g (Zyklus 3).

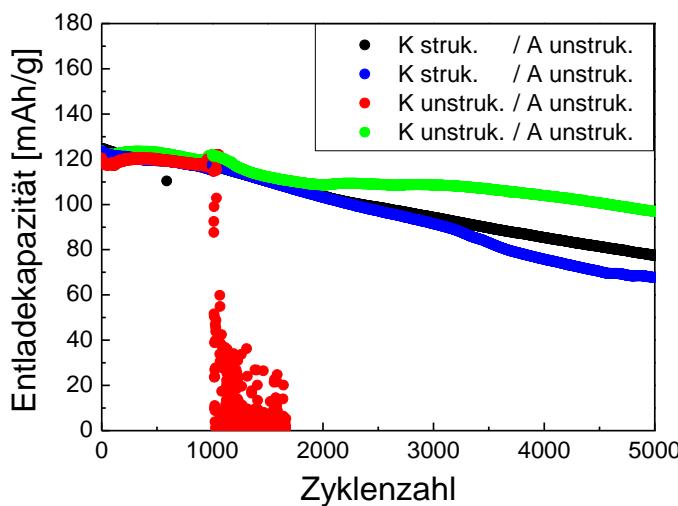


**Abbildung 6-105:** Kapazität in Abhängigkeit des Formationszyklus (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V).

a) unstrukturierte Kathoden (K unstr.) gegen unstrukturierte Anoden (A unstr.),  
b) strukturierte Kathoden (K str.) gegen unstrukturierte Anoden (A unstr.),  
Ausheizen der Elektroden bei 130 °C für 24 h im Vakuumofen und Formation  
(C/10 / C/2, C/2 / C/2, C/2 / C/2, mit Halteplateau) der Zellen nach 24-stündiger  
Auslagerung nach der Elektrolytbefüllung, Zellassembly im Trockenraum.

Nach Erreichen der oberen Abschaltspannung von 4,2 V bei einer 2 C-Rate wurde diese so lange stabilisiert, bis der Ladestrom auf einen Wert entsprechend einer C/10-Rate abgesunken war. Die Zellen wurden anschließend mit einer 3 C-Rate entladen, wobei die untere Abschaltspannung 3,0 V war. In Abbildung 6-106 sind die spezifischen Entladekapazitäten der jeweiligen Testzellen dargestellt. Die Entladekapazitäten unstrukturierter Kathoden betragen für den ersten Zyklus 124 mAh/g bzw. 121 mAh/g und für laserstrukturierte Kathoden 124 mAh/g. Die Abweichung im ersten Zyklus ist < 3 %, weshalb die Ergebnisse bei 2 C / 3 C als repräsentativ erscheinen. Der Kapazitätsverlust nach 1000 Zyklen konnte für Zellen mit unstrukturierter Kathode zu 5 % und 3 % angegeben werden. Testzellen mit laserstrukturiertem Kathode weisen nach 1000 Zyklen einen Kapazitätsverlust von 6 % und 7 % auf, gemessen an der jeweiligen Entladekapazität aus dem ersten Zyklus bei 2 C / 3 C. Aus Zellen mit laserstrukturierten Kathoden konnte nach 5000 Zyklen noch 62 % bzw. 55 % der Anfangskapazität entnommen werden.

Für eine der beiden Testzellen mit unstrukturierter Kathode konnte ein starker Kapazitätsabfall für > 1014 Zyklen beobachtet werden. Für größere Zyklenzahlen schwankte die Kapazität stark und es konnten keine verlässlichen Werte mehr aufgezeichnet werden (Abbildung 6-106).



**Abbildung 6-106:** Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl für Zellen mit unstrukturierten (unstruk.) und laserstrukturierten (struk.) Kathoden (K) gegen unstrukturierte Anoden (A unstruk.) (Spannungsfenster: 3,0 V - 4,2 V).

Ausheizen der Elektroden bei 130 °C für 24 h im Vakuumofen und Formation (C/10 / C/2, C/2 / C/2, C/2 / C/2, mit Halteplateau) der Zellen nach 24-stündiger Auslagerung nach der Elektrolytbefüllung, Zellassembly im Trockenraum, Zyklisierung bei 2 C / 3 C, mit Halteplateau.

Der jeweilige Kapazitätsverlust nach 1000 und 5000 Zyklen ist in Tabelle 6-7 aufgelistet. 80 % der Entladekapazität aus dem ersten Zyklus bei 2 C / 3 C konnten für Zellen mit unstrukturierter Kathode nach 1014 - 1068 Zyklen (97 mAh/g) und 4702 Zyklen (99 mAh/g) gemessen werden. Laserstrukturierte Kathoden wiesen noch ca. 80 % ihrer Anfangskapazität nach 2400 Zyklen (100 mAh/g) und 2339 Zyklen (99 mAh/g) auf. Anders als für Testzellen mit unstrukturierten Kathoden zeigen die Zellen mit laserstrukturierter Kathode einen gleichförmigen Kapazitätsverlauf über 3000 Zyklen. Erst für Zyklenzahlen > 3000 unterscheidet sich der Verlauf für die Entladekapazitäten beider Testzellen, wonach der Unterschied in der Entladekapazität nach 5000 Zyklen ca. 7 % beträgt.

**Tabelle 6-7:** Entladekapazitätsverlust [%] von Zellen mit unstrukturierten (K unstruk.) und laserstrukturierten (K struk.) NMC-Dickschichtkathoden nach 1000 und 5000 Zyklen, jeweils gegen unstrukturierte Anoden (A unstruk.) sowie Zyklenzahl bis zum Erreichen von 80 % der Anfangskapazität.

(Entsprechende Kapazitätsverläufe in Abbildung 6-106)	Kapazitätsverlust in [%] nach		Zyklen bei Erreichen von 80 % der Anfangskapazität
	1000 Zyklen	5000 Zyklen	
K unstruk. / A unstruk. (grün)	5	22	4702
K unstruk. / A unstruk. (rot)	3	-	1014 - 1068
K struk. / A unstruk. (schwarz)	6	38	2400
K struk. / A unstruk. (blau)	7	45	2339

## 6.6. Fehlerbetrachtung

Dieses Kapitel befasst sich mit der Betrachtung von Einflussfaktoren, die zu einer Abweichung zwischen Erwartung aus Theorie und experimentellem Ergebnis führen können sowie mit der Abschätzung von Fehlern.

### Li/Mn-Verhältnisse von LMO-Dünnenschichten

Für die Untersuchungen von LMO-Dünnenschichten standen drei Materialchargen zur Verfügung, die hinsichtlich ihrer atomaren Li/Mn-( $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$ )-Verhältnisse Unterschiede aufwiesen. Die Abweichungen der Angaben in Masse% aus ICP-OES-Analysen sind in Tabelle 4-1 dargestellt. LMO1-Dünnenschichtkathoden können mit einem Li/(Li+Mn)-Verhältnis von 0,31 nach Paulsen und Dahn [28] bei einer Wärmebehandlungstemperatur von 600 °C auch die Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase enthalten (Abbildung 3-9). Anhand der röntgenographischen Daten konnte diese jedoch nicht erkannt werden. Mit dem Lasertempern werden rasche Aufheiz- und Abkühlraten erzielt, weshalb Unterschiede zu den Erkenntnissen aus gleichgewichtsnaher Wärmebehandlung möglich sind.

LMO2-Dünnenschichtkathoden mit Li/(Li+Mn) = 0,35 und LMO3-Dünnenschichtkathoden mit Li/(Li+Mn) = 0,37 befinden sich unterhalb oder nahe der lithiumreichen Phasengrenze des Homogenitätsbereiches für eine Wärmebehandlungstemperatur von 680 °C (Abbildung 3-9). Nach Luo und Martin [34] ist für  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,59$  und Temperaturen > 680 °C in geringen Mengen Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> zu erwarten (Abbildung 3-10), was mit *in-situ* röntgenographischen Analysen (nach Abkühlen auf Raumtemperatur) nachgewiesen werden konnte.

Als Berechnungsgrundlage zur Bestimmung des maximalen Fehlers für das  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$ -Verhältnis wurden die Mittelwerte der Massenprozentangaben für Li mit  $x_0$  und die für Mn mit  $y_0$  bezeichnet, deren Standardabweichungen entsprechend mit  $\Delta x$  und  $\Delta y$  (Tabelle 4-1). u und z bezeichnen die Atommassen von Lithium und Mangan.

Zur Bestimmung von  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$  wurde

$$\frac{x_0}{u} \quad \text{und} \quad \frac{y_0}{z} \quad \text{und daraus} \quad f(x_0, y_0) = \frac{z \cdot x_0}{u \cdot y_0} \quad (\text{Gleichung 6.10})$$

gebildet. Die Funktion

$$f(x, y) = \frac{z \cdot x}{u \cdot y} \quad (\text{Gleichung 6.11})$$

kann durch das Taylorpolynom  $T_1$  mit dem Entwicklungspunkt  $(x_0, y_0)$  approximiert werden:

$$T_1(x, y) = f(x_0, y_0) + f_x(x_0, y_0) \cdot (x - x_0) + f_y(x_0, y_0) \cdot (y - y_0) \quad (\text{Gleichung 6.12})$$

Für die Funktion  $f(x, y)$  ergibt sich somit:

$$T_1(x, y) = \frac{z \cdot x_0}{u \cdot y_0} + \frac{z}{u \cdot y_0} \cdot (x - x_0) - \frac{z \cdot x_0}{u \cdot y_0^2} \cdot (y - y_0) \quad (\text{Gleichung 6.13})$$

## Die lineare Approximation

$$T_1(x,y) - \frac{z \cdot x_0}{u \cdot y_0} = + \frac{z}{u \cdot y_0} \cdot (x - x_0) - \frac{z \cdot x_0}{u \cdot y_0^2} \cdot (y - y_0) \quad (\text{Gleichung 6.14})$$

liefert mit der Dreiecksungleichung die Fehlerabschätzung:

$$\left| T_1(x,y) - \frac{z \cdot x_0}{u \cdot y_0} \right| \leq \frac{z}{u} \cdot \left| \frac{x - x_0}{y_0} \right| + \frac{z}{u} \cdot \left| \frac{x_0(y - y_0)}{y_0^2} \right| = \frac{z}{u} \cdot \left| \Delta x \right| + \frac{z}{u} \cdot \left| \frac{x_0 \Delta y}{y_0^2} \right| \quad (\text{Gleichung 6.15})$$

Demnach können die  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$ -Verhältnisse für LMO-Dünnsschichten mit  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,45 \pm 0,01$  (LMO1),  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,54 \pm 0,01$  (LMO2) sowie  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,59 \pm 0,03$  (LMO3) angegeben werden. Die Unsicherheiten der  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$ -Verhältnisse für LMO1-, LMO2- und LMO3-Dünnsschichten sind in Abbildung 3-10 für die jeweilige Wärmebehandlungstemperatur mit Lasertemperaturen eingezeichnet und in Tabelle 6-8 zusammengefasst.

**Tabelle 6-8:** Li/Mn-( $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$ )-Verhältnisse und Fehlerabschätzung für LMO1-, LMO2- und LMO3-Dünnsschichten.

	$n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$
LMO1-Dünnsschicht	$0,45 \pm 0,01$
LMO2-Dünnsschicht	$0,54 \pm 0,01$
LMO3-Dünnsschicht	$0,59 \pm 0,03$

## Li/Mn-Verhältnisse von LMO-Dickschichten und LMO-Referenzpulver

Für die Untersuchungen an LMO-Dickschichten wurden zwei Materialchargen eingesetzt. Der Fehler des Li/Mn-Verhältnisses der Materialcharge A konnte nach Gleichung 6.15 zu  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,55 \pm 0,00$  bestimmt werden, für die Materialcharge B zu  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,55 \pm 0,00$ . Im Rahmen der Nachkommastellenangaben der Massenprozentwerte sind die Li/Mn-Verhältnisse mit  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,55$  beider Materialchargen gleich, ebenso wie für eine strukturierte LMO-Dickschicht aus Charge B.

Für das LMO-Referenzpulver ergab sich  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,52 \pm 0,00$  bzw.  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} = 0,52$ . Die Fehler der Li/Mn-Verhältnisse unstrukturierter und laserstrukturierter LMO-Dickschichten sowie für das LMO-Referenzpulver wurden entsprechend Gleichung 6.15 berechnet.

## Aktiv- und Schichtmasseverlust nach Laserstrukturierung

Die Aktivmasse unstrukturierter, laserstrukturierter und jeweils lasergeschnittener LMO-Kathoden ( $5 \text{ cm} \cdot 5 \text{ cm}$ ) wurde durch Wägung an Kathodengeometrien vor und nach Strukturierung bestimmt (Tabelle 6-9). Zur Berechnung der Aktivmasse wurde ein LMO-Aktivmasseanteil von 94,5 Masse% in der Dickschicht vorausgesetzt. Der Aktivmasseverlust infolge Strukturierung beträgt bspw. für LMO-Kathoden mit  $72 \mu\text{m}$  Kanalbreite ca. 36 %. Die Stromauslegung für die Zyklisierung variiert entsprechend der eingestellten Kanalstrukturen. Die Schwankungsbreite für die Stromauslegung bei einer 1 C-Lade- und Entladerate (Unge-

nauigkeit des Batteriezyklierers ausgenommen) beträgt bspw. für eine unstrukturierte LMO-Dickschicht ( $0,021 \text{ g} \cdot 110 \text{ mAh/g}$ ) :  $56,87 \text{ mA} = 0,04$ , also 4 %.

**Tabelle 6-9:** Aktivmassen unstrukturierter und laserstrukturierter LMO-Dickschichtkathoden

(Werte für Kathoden im Pouch-Format)	Aktivmasse [mg]
LMO-Dickschicht (unstrukturiert)	$517 \text{ mg} \pm 21 \text{ mg}$
LMO-Dickschicht (Kanalbreite 72 µm)	$332 \text{ mg} \pm 21 \text{ mg}$
LMO-Dickschicht (Kanalbreite 128 µm)	$265 \text{ mg} \pm 11 \text{ mg}$
LMO-Dickschicht (Kanalbreite 146 µm)	$266 \text{ mg} \pm 9 \text{ mg}$
LMO-Dickschicht (Kanalbreite 194 µm)	$253 \text{ mg} \pm 21 \text{ mg}$

Mit einem Laserschneidprozess konnten NMC-Kathodengeometrien ( $5 \text{ cm} \cdot 5 \text{ cm}$ ) für Pouchzellentests mit hoher Reproduzierbarkeit vereinzelt werden. Die Schichtmassen für die Serie an Zelltests mit Elektrodenvariation aus Abbildung 6-100 und Abbildung 6-106 sind in Tabelle 6-10 dargelegt. Der Schichtmasseverlust infolge Laserstrukturierung von NMC-Kathoden betrug ca. 30 %.

**Tabelle 6-10:** Schichtmassen unstrukturierter und laserstrukturierter NMC-Dickschichtkathoden

(Werte für Kathoden im Pouch-Format)	Schichtmasse [mg]
NMC-Dickschicht (unstrukturiert)	$335 \text{ mg} \pm 2 \text{ mg}$
NMC-Dickschicht (untere Kanalbreite 47 µm)	$236 \text{ mg} \pm 4 \text{ mg}$

### Fehlereinflüsse bei der Zellassembly

Pouchzellen wurden sowohl in der Glovebox als auch in einem Trockenraum händisch zusammengesetzt. Fehlerquellen bei der Assembly können sein:

- Positionierungsungenauigkeiten beim Stapeln der Kathoden-, Separatoren- und Anodenblätter  
→ Mögliche Folge: Lithiumabscheidung aufgrund lokal unterschiedlicher Stromdichten
- Unzureichende Elektrodenverpressung infolge Vakuumierung  
→ Mögliche Folge: Verminderte Hochstromfähigkeit der Lithium-Ionen-Zelle
- Unzureichende Elektrolytbenetzung  
→ Mögliche Folge: Verminderte Zellkapazität und Zyklisierfähigkeit sowie lokal unterschiedliche Stromdichten

Alle Kathoden-, Anoden- und Separatorenblätter wurden vor der Zellassembly visuell auf Beschichtungsdefekte untersucht, ebenso wurde die Laminatfolie auf Defektstellen untersucht, um Kurzschlüsse oder Undichtigkeiten zu vermeiden. Alle Lithium-Ionen-Zellen wurden nach einem einheitlichen Verfahren assembled, um prozessbedingte Fehler auszuschließen.

### Fehlereinflüsse und Annahmen bei der Temperaturfeldsimulation

Die numerische Berechnung des Temperaturfeldes in einem LMO-Partikel infolge erhitzter Partikelrandzone wurde mit der numerischen Lösung der 2-dimensionalen Wärmeleitungsgleichung durchgeführt. Dabei wurden für die thermophysikalischen Parameter Dichte  $\rho$ , Wärmeleitfähigkeit  $k$  und spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck  $C_p$  temperaturunabhängige Werte angenommen. Dadurch wird die Energieerhaltungsgleichung linear. Zudem wurde für kurze Zeitintervalle vorausgesetzt, dass Partikelrandzonen hohe Temperaturen annehmen können, ohne den Aggregatzustand oder die thermophysikalischen Eigenschaften zu ändern. Enthalpieänderungen infolge von Phasenübergängen, Wärmeleitung durch Konvektion in der Schmelze oder Verdampfen wurden vernachlässigt, was zu Abweichungen zwischen Experiment und Simulationsergebnis führen kann.

Schmelzdicken in LMO-Dickschichten (Abbildung 6-69), wie sie für strukturierte LMO-Pulverpresslinge auftreten können (Abbildung 6-59) konnten anhand der Simulationsergebnisse aus Abbildung 6-70 für 200 ns nicht erkannt werden. Geht man davon aus, dass die Dicke der modifizierten Randzone im Kratergrund des strukturierten LMO-Pulverpresslings ca. 1,1  $\mu\text{m}$  beträgt (Abbildung 6-59, a) und der modifizierten Randschichtdicke eines LMO-Partikels aus der Kompositsschicht entspricht (Abbildung 6-69), da für diese kein Schmelzaustrieb an den Kraterrand zu beobachten war, dann überschätzt die numerisch berechnete Wärmeeinflusszone aus Abbildung 7-20, b, in der Temperaturen von  $\approx 2100$  K auftreten, die wiederum ausreichend sind um gebildetes MnO zu schmelzen, die experimentell bestimmte Randschichtdicke in diesem Bereich um  $\approx 14\%$ .

## 7. Diskussion

In diesem Kapitel erfolgen die Bewertung der Ergebnisse und deren Einordnung in Bezug auf den Stand der Technik. Die drei Hauptthemenbereiche dieser Arbeit werden diskutiert:

- Lasermodifizierung von LMO-Dünnschichtkathoden
- Laserstrukturierung von LMO- und NMC-Dickschichtkathoden
- Benetzung und kapillare Strukturen in LMO- und NMC-Dickschichtkathoden

Die Wirkung von Laserstrahlverfahren zur Einstellung der Oberflächentopographien und kristallinen Phasen von LMO-Dünnschichten sowie die Passivierung und das elektrochemische Zykliserverhalten werden diskutiert. Die Laserstrahl-Materie-Wechselwirkung zur Mikrostrukturierung von Dickschichtkathoden wird am Beispiel von LMO-Dickschichten erörtert. Dies beinhaltet die Korrelation von Laserstrahlparametern mit der Mikrostruktur, Phase, Benetzung und dem elektrochemischen Zykliserverhalten. Es werden laserinduzierte Strukturen bezüglich ihrer kapillaren Wirkung diskutiert.

### 7.1. Dünnschichtkathoden

#### 7.1.1. Einfluss von Laserenergiedichte und Pulsanzahl auf die Mikrotopographie

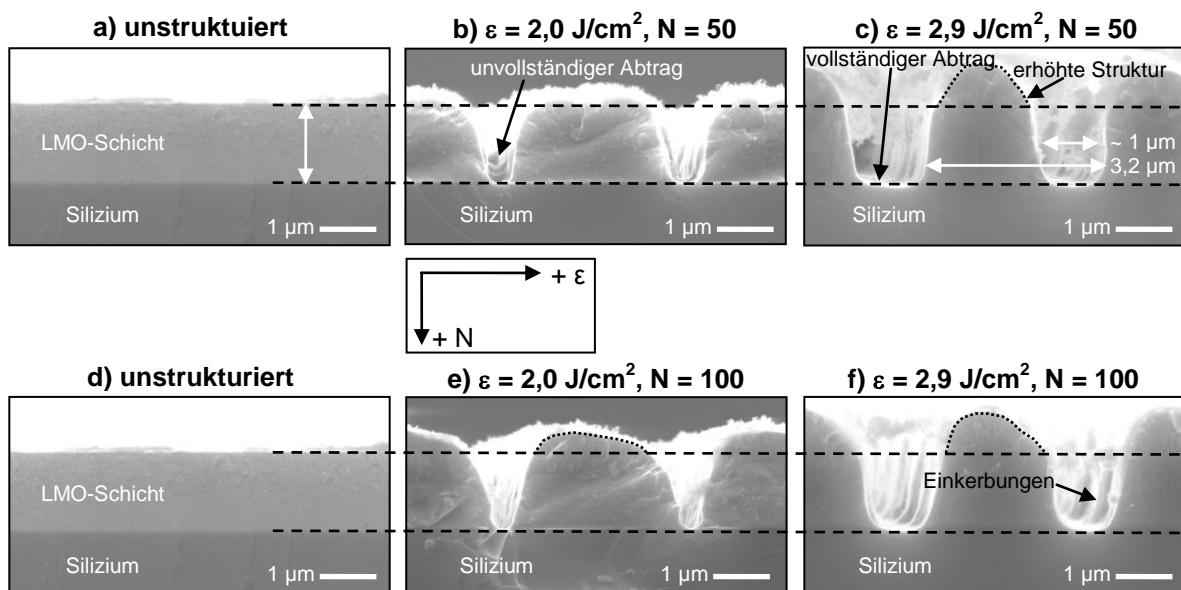
Die Strukturierung von LMO-Dünnschichten wurde mit dem Ziel durchgeführt, die Aktivoberfläche zu vergrößern und eine hohe Lithium-Ionen-Freigabe während der elektrochemischen Zyklisierung zu ermöglichen. Unter Berücksichtigung von Strukturzwischenräumen von 400 nm und einer Stukturhöhe von ca. 2 µm für konische Mikrostrukturen (Abbildung 6-2, b), beträgt das Aspektverhältnis für Strukturzwischenräume ca. 5.

Infolge des Strukturierungsprozesses an Luft lagert sich Material aus der Gasphase auf den Strukturen ab (Abbildung 6-2, b), wobei die Ausbildung eines Materialdampfplasmas eine Rolle spielt.

Die Beugungsbilder einer ausgeleuchteten Chrom/Quarz-Maske werden mit einem Objektiv in die Brenn- und Bildebene gebracht (Abbildung 3-18). In der Bildebene erhält man eine Abbildung der Maske (geometrische Optik). Aufgrund von Beugungseffekten an der Chrom/Quarz-Maske und der Charakteristik des Laserabtrages konnten die Strukturabstände für freistehende Mikrostrukturen von 2 µm (Abbildung 4-12, a) auf 400 nm reduziert werden (Abbildung 6-2, b). Berechnet wurde eine theoretische Auflösung von  $\Delta x = 1,18 \mu\text{m}$  nach Gleichung 3.30. Die Reduzierung der Strukturabmessung unter den theoretischen Wert kann u.a. mit der Vielstrahlinterferenz beschrieben werden. Dieser Prozess ist ähnlich zu den Beugungseffekten bei einem Laserstrukturierungsprozess mit Phasenshiftmasken, wobei Strukturabstände im Bereich von 200 nm - 400 nm erzielt werden können [146]. Ähnliche Mechanismen wurden bereits für die Strukturentstehung in Lithiumkobaldioxid-Dünnschichtkathoden infolge Laserabtragens ohne Maskentechnik beobachtet, wobei Strukturhöhen größer als die ursprüngliche Schichtdicke durch Materialwiederablagerung entstehen können

[143]. Der kleinste Abstand zwischen zwei unterscheidbaren Linienstrukturen konnte für 2 µm dicke Schichten ebenfalls mit 400 nm angegeben werden (Abbildung 6-1, b).

Für LMO-Schichten mit Dicken von 1,5 µm konnte mit einer Energiedichte von  $\varepsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$  und einer Pulsanzahl von  $N = 50$  ein Abstand zwischen zwei Linienstrukturen von 500 nm - 600 nm erzielt werden, jedoch konnte das LMO-Material nur unvollständig aus der Bearbeitungszone entfernt werden (Abbildung 7-1, b). Es ist zu erkennen, dass die Strukturhöhe ungefähr der Ausgangsschichtdicke entspricht. Infolge Erhöhung der Energiedichte auf  $\varepsilon = 2,9 \text{ J/cm}^2$  erfolgt der Materialabtrag vollständig (Abbildung 7-1, c). Die Strukturhöhe ist größer als die Ausgangsschichtdicke. Infolge der Erhöhung der Pulsanzahl von  $N = 50$  (Abbildung 7-1, b) auf  $N = 100$  (Abbildung 7-1, e) bei  $\varepsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$  vergrößert sich die Strukturhöhe nur geringfügig. Für Pulsanzahlen von  $N = 100$  und einer Energiedichte von  $\varepsilon = 2,9 \text{ J/cm}^2$  (Abbildung 7-1, f) befinden sich die Strukturabmessungen in derselben Größenordnung wie für  $\varepsilon = 2,9 \text{ J/cm}^2$  und  $N = 50$  (Abbildung 7-1, c). An den Strukturflanken sind jedoch Einkerbungen zu erkennen, die aus einer erhöhten Pulsanzahl resultieren. Daher erschien die Verwendung einer Energiedichte von  $\varepsilon = 2,9 \text{ J/cm}^2$  und einer Pulsanzahl von  $N = 50$  für die Einbringung von Linienstrukturen in LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten mit Excimer-Laserstrahlung als geeignet (Abbildung 6-4, b).

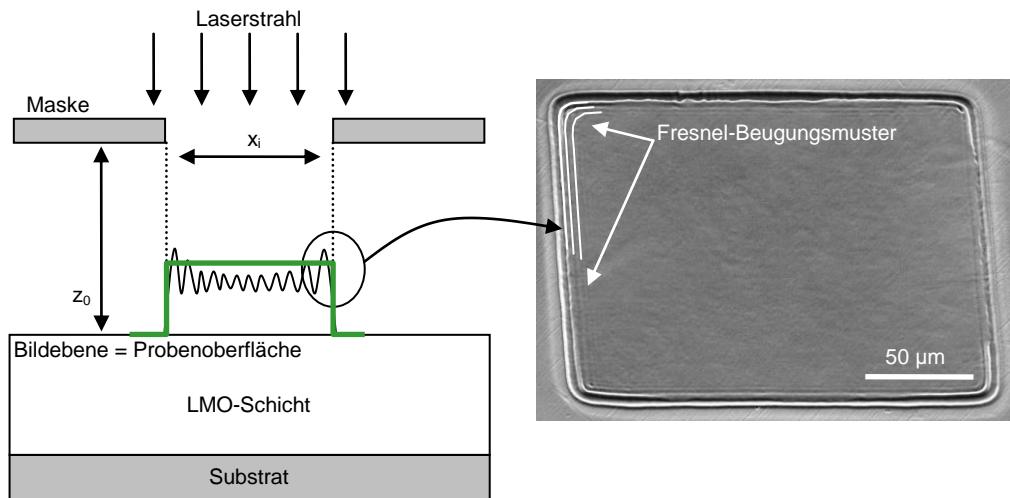


**Abbildung 7-1:** REM-Querschnitaufnahmen von unstrukturierten und laserstrukturierten LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten. Typ 2-Maske, Luft.

Die Maskenstrukturen werden mit einem Objektiv auf die Probenoberfläche abgebildet. Anders als beim direkten Laserabtragen mit Gauß'scher Intensitätsverteilung erfolgt die Struktureinbringung bei der Strukturierung mit Excimer-Laserstrahlung in der Abbildungsebene des Objektivs und nicht in der Fokusebene. Generell muss zwischen der Fresnel- und der Fraunhofer-Beugung unterschieden werden, wenn Laserstrahlung an einem Gitter (hier: Chrom/Quarz-Maske) gebeugt wird. Ist die Probenoberfläche nahe am beugenden Objekt, dann weicht das Beugungsbild von der Fraunhofer-Näherung ab und man gelangt vom Fernfeld (Fraunhofer) ins Nahfeld (Fresnel). Dies könnte bei der Kathodendünnschichtstrukturierung der Fall sein, da das Fresnel-Beugungsbild direkt hinter der Maske (Nahzone) auf die

Probenoberfläche abgebildet wird. Dies kann mit der Fresnel-Zahl  $F_F = x_i^2 / (z_0 \cdot \lambda)$  überprüft werden [213]. Für Fresnel-Zahlen  $F_F \geq 1$  liegt das Fresnel-Beugungsbild vor, für  $F_F \ll 1$  das Fraunhofer-Beugungsbild. Mit einem Gitterabstand von  $x_2 = y_2 = 20 \mu\text{m}$  (konische Mikrostrukturen, Abbildung 4-12, a) bzw.  $x_4 = 16 \mu\text{m}$  (Linien, Abbildung 4-12, b), einer Wellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  und einer Entfernung  $z_0$  der Probenoberfläche von der Maske in der Größenordnung des Gitterabstandes ergibt sich  $F_F > 1$ . Beträgt  $z_0 = 20 \mu\text{m}$ , dann wird für  $x_2 = y_2 = 20 \mu\text{m}$   $F_F \approx 80$ , für bspw.  $z_0 = 1 \mu\text{m}$  ergibt sich jedoch  $F_F \approx 1600$ .

Für große Fresnel-Zahlen ( $F_F \approx 1600$ ) breitet sich das Licht geradlinig aus und kann mit Hilfe von Lichtstrahlen beschrieben werden (Geometrische Optik), wobei das Licht in Aperturnähe einen geometrischen Schatten wirft. Für kleiner werdende Fresnel-Zahlen ( $F_F \approx 80$ ) treten Beugungerscheinungen hervor. Die Beugungsringe infolge Intensitätsüberhöhung am Strukturrand können nach Laserabtrag mit geringen Energiedichten beobachtet werden (Abbildung 7-2). Beugungerscheinungen können nicht ausgeschlossen werden.



**Abbildung 7-2:** Schematische Darstellung der Fresnel-Beugung am Spalt mit geometrischem Schatten (grüne Linie) sowie REM-Aufnahme nach Laserabtrag einer LMO<sub>3</sub>-Dünnsschicht mit  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 0,2 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 20$ , Sauerstoffatmosphäre.

### 7.1.2. Einstellung der kubischen Spinellphase durch Lasertemperung

Für alle drei untersuchten Dünnsschichtsysteme (LMO1 - 3) war die Einstellung einer kubischen Spinellphase ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) möglich (Kapitel 6.1.2).

Für LMO1-Dünnsschichten könnte nach Paulsen und Dahn [28] ebenso  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  als Fremdphase bei 600 °C auftreten (Abbildung 3-10). Dies konnte anhand der röntgenographischen Daten nicht erkannt werden. Gilt die lithiumarme Phasengrenze nach Luo und Martin [34], dann wäre der  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Anteil für eine Wärmebehandlungstemperatur von 600 °C an Luft zudem sehr gering (Abbildung 3-10). Für LMO1-Dünnsschichten konnte mit der Raman-Spektroskopie festgestellt werden, dass sich nach einer Wärmebehandlungszeit von 100 s und einer Temperatur von 600 °C an Luft die  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase einstellt (Abbildung 6-6, c). Mit XPS-Tiefenprofilanalysen an LMO1-Dünnsschichten vor und nach Wärmebehandlung konnte nachgewiesen werden, dass Lithium-Diffusionsvorgänge bei einer Temperatur von 600 °C einsetzen (Abbildung 6-5), wobei sich die  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase in oberflächennahen Schichtbe-

reichen bilden könnte. Durch Erhöhen der Wärmebehandlungszeit von 100 s auf 2000 s bei einer Wärmebehandlungstemperatur von 600 °C konnten die typischen Raman-Banden der kubischen Spinellphase beobachtet werden (Abbildung 6-6, e).

Die Bragg-Reflexe bei  $2\theta = 28,4^\circ - 28,9^\circ$  und  $2\theta = 59,7^\circ - 60,8^\circ$  der Röntgendiffraktogramme von *as-deposited* und lasergetemperten (200 °C - 400 °C) LMO3-Dünnschichten könnten  $\text{MnO}_2$ - oder  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Phasen zugeordnet werden (Abbildung 6-14, b). Aus Literaturdaten ist bekannt, dass diese Phasen auch für Temperaturen < 400 °C synthetisiert wurden [214-223]. Chiu et al. [24] haben bspw. auch die Existenz der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Phase abgeschiedener Li-Mn-O-Schichten mit Substratvorspannung nachgewiesen, wobei sich die Bragg-Reflexe der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Phase bei ähnlichen  $2\theta$ -Positionen wie für *as-deposited* LMO3-Dünnschichten befinden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass Li-Mn-O-Verbindungen in *as-deposited* Dünnschichten röntgenamorph sind. Daher wird angenommen, dass sowohl  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ - als auch  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ -Verbindungen in *as-deposited* LMO3-Schichten vorliegen können.

Für Temperaturen  $\geq 400$  °C konnten Änderungen in den Raman-Spektren, den Diffraktogrammen und REM-Aufnahmen wärmebehandelter LMO3-Dünnschichten nachgewiesen werden (Abbildung 6-14, Abbildung 6-17, Abbildung 6-18, Abbildung 6-19, Abbildung 6-21 und Abbildung 6-22). Li-Mn-O-Verbindungen können also kristallisieren. Die Phasenstabilitäten wurden von Paulsen und Dahn [28] für  $T > 400$  °C untersucht.

Für eine Wärmebehandlungstemperatur von 600 °C für 100 s an Luft konnte gezeigt werden, dass die monokline  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmannit) in LMO3-Dünnschichten vorliegen (Abbildung 6-15). Infolge Erhöhung der Temperatur auf 680 °C konnte die kubische Spinellphase ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) eingestellt werden, wobei auch  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  identifiziert wurde (Abbildung 6-14 und Abbildung 6-16). Die Existenz von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bei einer Wärmebehandlungstemperatur von 680 °C ist nicht im Einklang mit den Erkenntnissen nach Paulsen und Dahn [28], weshalb vermutet wird, dass  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  aus dem *as-deposited* Zustand herrühren könnte.

Mit *in-situ* Raman-Analysen an LMO3-Dünnschichten konnte beobachtet werden, dass der Kristallisationsprozess bei 400 °C einsetzt (Abbildung 6-21). Dies wurde auch mit *in-situ* röntgenographischen Analysen untersucht, wobei die Ausbildung des (440)-Bragg-Reflexes der kubischen Spinellphase zwischen 400 °C - 500 °C beobachtet wurde (Abbildung 6-22). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Spuren von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  detektiert (Abbildung 6-23). Betrachtet man das Phasendiagramm für das System Li-Mn-O [28], dann ist es möglich, dass sich die  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase bei 800 °C und einem Li/(Li+Mn)-Verhältnis von 0,37 ausbilden kann. Weiterhin haben Tarascon et al. [30] berichtet, dass sich die Spinellphase,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sowie  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  bilden können, wenn die Spinellphase auf 900 °C erhitzt wird. Yan et al. [224] haben auch von der Existenz der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - und  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase bei 850 °C berichtet, was auf eine Zerfallsreaktion zurückzuführen war.

Es wurden geringe Unterschiede in der  $2\theta$ -Position des (440)-Bragg-Reflexes vom LMO-Referenzpulver, der LMO3-Dünnschicht nach Lasertempern und *in-situ* röntgenographischen Daten (Abbildung 6-22) sowie nach PDF 35-0782 (ICDD, 2002) erkannt. Diese könnten auf Unterschiede in der Stöchiometrie zurückgeführt werden, was eine Abweichung des Gitterparameters zur Folge haben kann [28]. Die (110)-Orientierung ermöglicht die Lithium-Ionen-Diffusion senkrecht zur Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt über 16c Oktaederlücken [225].

Mit *in-situ* röntgenographischen Analysen konnte die Ausbildung des (220)-Bragg-Reflexes der Spinellphase für > 500 °C aufgezeichnet werden (Abbildung 6-22). Es ist bekannt, dass dessen Intensität für > 600 °C steigt, was auf die Besetzung von 8a Tetraederplätzen durch Mangan-Kationen hindeutet [29,32]. Da sich jedoch die Intensität beim Abkühlen wieder verringert, könnte dieser Umordnungsprozess schwach sein. Tarascon et al. [30] haben berichtet, dass der (220)-Bragg-Reflex sensitiv gegenüber diesem Umordnungsprozess ist. Quantitative Aussagen können nur schwer anhand der Diffraktogramme getroffen werden. In Kapitel 6.1.4 wurde mit cyclovoltammetrischen und galvanostatischen Methoden an lasergetemperten LMO<sub>3</sub>-Dünnenschichten gezeigt, dass die elektrochemische Zellantwort mit dem erwarteten Verhalten für LMO-Kathoden mit kubischer Struktur übereinstimmt (Abbildung 6-28). Ein Einfluss der Ordnungsvorgänge auf die elektrochemische Zyklisierfähigkeit wird daher nicht erwartet. Ahlawat et al. [226] berichteten, dass Platzwechselvorgänge in einer Spinellstruktur mit den (220)- und (222)-Bragg-Reflexen in Verbindung gebracht werden können, wobei die Koordinationszahl des Sauerstoff maßgeblich die Intensität beeinflusst. Die Ausbildung des (220)-Bragg-Reflexes konnte anhand *in-situ* röntgenographischen Messungen an LMO-Referenzpulver bei 900 °C bestätigt werden, wobei reversibel um die lithiumreiche Phasengrenze zyklisiert wurde (Abbildung 6-73, a).

Mit *in-situ* Raman-Untersuchungen an LMO<sub>3</sub>-Dünnenschichten wurde eine Raman-Bande bei 653 cm<sup>-1</sup> nach Abkühlung auf 200 °C detektiert (Abbildung 6-21, b), wobei die Probe zuvor auf bis zu 900 °C erhitzt wurde. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Raman-Bande einer Spinellstruktur mit reduzierter Symmetrie zugeordnet werden kann [23]. Diese Raman-Bande resultiert daher vermutlich aus dem *in-situ* Aufheizprozess auf 900 °C. Für Temperaturen in diesem Bereich müssen Masseverluste in Betracht gezogen werden [29]. Bevorzugtes Abdampfen von Lithium könnte bspw. die Ausbildung von Manganoxiden in oberflächennahen Schichtbereichen fördern, die eine Raman-Bande um ≈ 650 cm<sup>-1</sup> aufweisen. Fukutsuka et al. [22] haben die Raman-Bande bei 650 cm<sup>-1</sup> Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugeordnet. Dies konnten sie mit röntgenographischen Analysen nicht nachweisen, weshalb Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an der Filmoberfläche vermutet wurde [22]. Eine Raman-Bande um ≈ 652 cm<sup>-1</sup> Wellenzahlen wurde in der Literatur auch der  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>-Phase zugeordnet, die wiederum über elektrochemische Delithierung erzielt wurde [21]. Tang et al. [21] haben eine Raman-Bande bei ≈ 657 cm<sup>-1</sup> nach PLD-Abscheidung von Spinellschichten beobachtet. Molenda et al. [23] haben berichtet, dass die Raman-Bande bei 656 cm<sup>-1</sup> Wellenzahlen mit asymmetrischen Mn-O-Streckschwingungen von MnO<sub>6</sub>-Oktaedern in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Verbindung gebracht und infolge verminderter Symmetrieeigenschaften der Spinellstruktur aktiviert werden kann. Zuordnungen zu Raman-Banden in diesem Wellenzahlbereich sind des Weiteren in Tabelle 3-1 aufgelistet. Anhand von Topographieanalysen lasergetempelter LMO<sub>3</sub>-Dünnenschichten konnten erste Änderungen in der Kornstruktur bei 400 °C festgemacht werden (Abbildung 6-18 und Abbildung 6-19). Dies war nicht der Fall für Wärmebehandlungstemperaturen von 300 °C. Der Temperaturbereich von 300 °C - 400 °C ist also charakteristisch für einsetzende Kristallisationsvorgänge, weshalb Einflüsse auf den Raman-Anregungsprozess beim Messen während des Abkühlvorganges auftreten können (Abbildung 6-21, b).

Mit galvanostatischen und cyclovoltammetrischen Messungen an lasergetemperten LMO3-Dünnschichten (100 s, 680 °C, Luft) konnte gezeigt werden, dass jeweils zwei typische Oxidations- und Reduktionsreaktionen in der 4 V-Region auftreten (Abbildung 6-28, a und c). Die Spannungslagen aus Abbildung 6-28, a und c stimmen gut mit denen aus der Literatur von 4,01 V und 4,15 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) überein [17]. Unterhalb bzw. nahe 3 V wurde eine weitere Redoxreaktion beobachtet (Abbildung 6-28, b und d). Dies lässt auf die elektrochemisch induzierte Phasentransformation von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  schließen [17]. Bei weiterer Zyklisierung der elektrochemisch gebildeten  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Phase im Spannungsbereich 2,4 V - 4,5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) tritt ein zusätzlicher Oxidationspeak bei 3,8 V auf und zwar nur dann, wenn die Kathode zuvor unterhalb von 3 V zyklisiert wurde (Abbildung 6-28, b). Tang et al. [18] haben dies in ihren Untersuchungen ebenso festgestellt und mit der strukturellen Verzerrung in der 3 V-Region begründet, wobei vereinzelt Lithium-Ionen erst bei höheren Spannungen ausgelagert werden können [18].

Zusammenfassend kann folgendes festgestellt werden: Anhand der Daten aus *ex-situ* und *in-situ* röntgenographischen Analysen und Raman-Analysen sowie anhand der Daten aus elektrochemischen Methoden an lasergetemperten LMO3-Dünnschichten konnte gezeigt werden, dass die Kristallisation von LMO-Dünnschichtkathoden in der kubischen Spinellphase ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) mit dem Lasertempern für 100 s - 2000 s bei 600 °C - 680 °C an Luft möglich ist.

### 7.1.3. Untersuchung der Zyklisierfähigkeit lasermodifizierter Kathoden

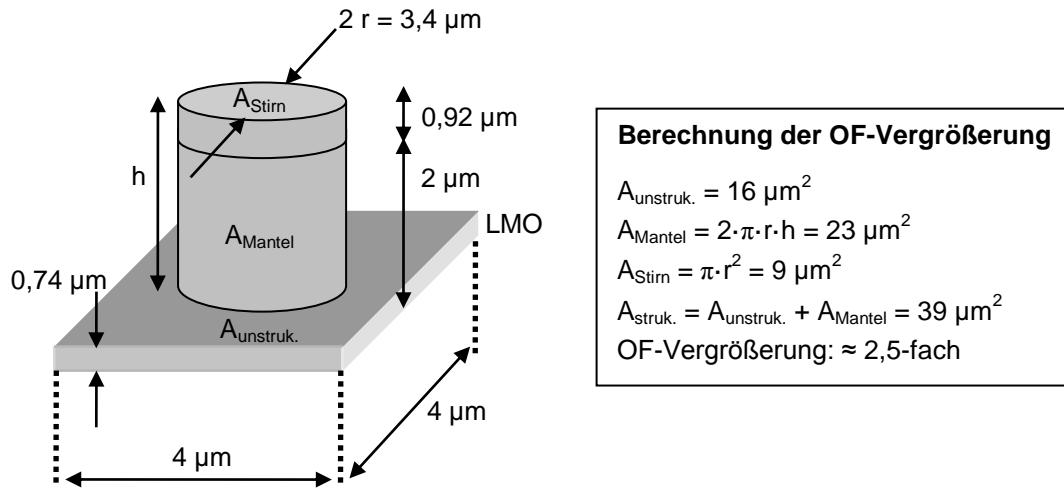
Der Einfluss der Oberflächenvergrößerung auf die elektrochemische Zyklisierfähigkeit lasermodifizierter LMO-Dünnschichtkathoden wird diskutiert. Chemische und mechanische Degradationsmechanismen, die zum Kapazitätsverlust führen, werden ebenso erörtert wie Phasenänderungen infolge Zyklisierung. Die Wirkung der Beschichtung von Mikrostrukturen mit ITO als Passivierungsschicht auf die Zyklisierfähigkeit wird diskutiert.

#### Einfluss der Oberflächenstruktur auf die Lade- und Entladekapazität

Unterschiedliche Oberflächenstrukturen in LMO-Dünnschichten beeinflussen die Ausbildung von Spannungslagen während des Lade- und Entladevorgangs, die Kapazität und die Zyklustabilität. Die Aktivoberfläche von kompakten LMO-Kathoden wurde für eine verbesserte Lithiumverfügbarkeit während der Zyklisierung durch Laserstrukturierung vergrößert. Die Vergrößerung der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Flüssigelektrolyt bewirkt, dass eine größere Anzahl an Lithium-Ionen pro Zeiteinheit über diese Grenzfläche diffundieren kann. Die effektiven Diffusionslängen im Festkörper werden verkürzt.

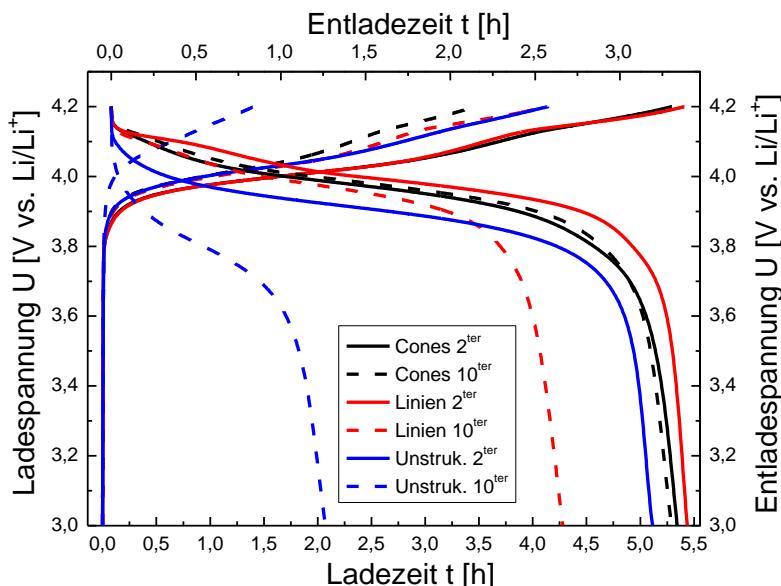
Die Aktivoberfläche kann nach Berechnung mit dem Modell aus Abbildung 7-3 für konische Mikrostrukturen um den Faktor 2,5 vergrößert werden (Abbildung 6-2, b) und für Linienstrukturen entsprechend um den Faktor 1,9 - 2,4 (abhängig von der Ausgangsschichtdicke). Die maximale Diffusionslänge entspricht der Schichtdicke. Die Diffusionslänge wirkt sich entscheidend auf die Zyklisierfähigkeit aus, da Kathodendünnschichten keine Leitrußzusätze enthalten. Diese werden bspw. für Kompositkathoden hinzugegeben, um die elektrische

Leitfähigkeit zu erhöhen. Mit fortschreitender Auslagerung von Lithium-Ionen aus der Kathode nimmt die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ab [227], weshalb die Elektrodendicke kompakter Schichten gering gehalten werden sollte.



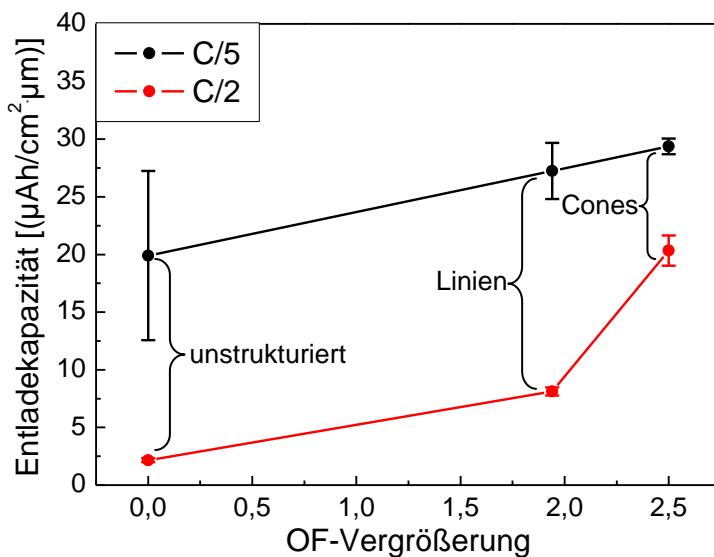
**Abbildung 7-3:** Schematische Darstellung zur Berechnung der Oberflächen-(OF)-Vergrößerung an konischen LMO1-Dünnschichtkathoden auf Grundlage von Abbildung 6-2, b.

Während sich die Zellspannungsverläufe in Abhängigkeit der Lade- und Entladezeit für konische Mikrostrukturen (Abbildung 6-9, c) über zehn Zyklen kaum verändern, verringern sich diese für Linienstrukturen (Abbildung 6-9, b) und unstrukturierte Schichten (Abbildung 6-9, a) bereits bei vergleichsweise geringen Laderaten von C/5 sowie nach zehn Zyklen stark (Abbildung 7-4). Für unstrukturierte und linienstrukturierte Kathoden konnte nach der Zyklisierung Schichtablösung vom Stromableiter erkannt werden (Abbildung 6-36, a und b). Kathodenmaterial ohne Kontakt zum Stromsammler ist elektrochemisch inaktiv. Freistehende Mikrostrukturen kompensieren mechanische Spannungen infolge Zyklisierung und weisen keine abgelösten Schichtbereiche auf (Abbildung 6-36, c).



**Abbildung 7-4:** Zellspannung in Abhängigkeit der Lade- und Entladezeit für unstrukturierte und strukturierte (konische Strukturen (Typ 1),  $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ ; Linienstrukturen (Typ 2),  $\epsilon = 3,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ ) sowie jeweils lasergetemperte (2000 s bei 600 °C) LMO1-Dünnschichten bei C/5.

Infolge C-Ratenerhöhung von C/5 auf C/2 wird der Einfluss der Oberflächenstrukturierung von LMO1-Dünnschichten auf die resultierenden Kapazitätswerte deutlich (Abbildung 7-5). Die Kapazitätswerte wurden jeweils für C/5 und C/2 über zehn Zyklen gemittelt. Die Standardabweichung ist dabei ein Maß für die Zyklenfestigkeit einer LMO1-Kathode. Große Abweichungen repräsentieren einen starken Kapazitätsabfall nach zehn Zyklen bei einer definierten C-Rate (Abbildung 6-27, b). Konische Mikrostrukturen (Abbildung 6-9, c) weisen bei C/5 und C/2 im Mittel die höchsten Entladekapazitäten auf (Abbildung 7-5). Zudem ist der Kapazitätsabfall infolge C-Ratenerhöhung im Vergleich zu LMO1-Dünnschichten mit Linienstrukturen (Abbildung 6-9, b) sowie zu unstrukturierten LMO1-Dünnschichten (Abbildung 6-9, a,) am geringsten (Abbildung 6-27, b).



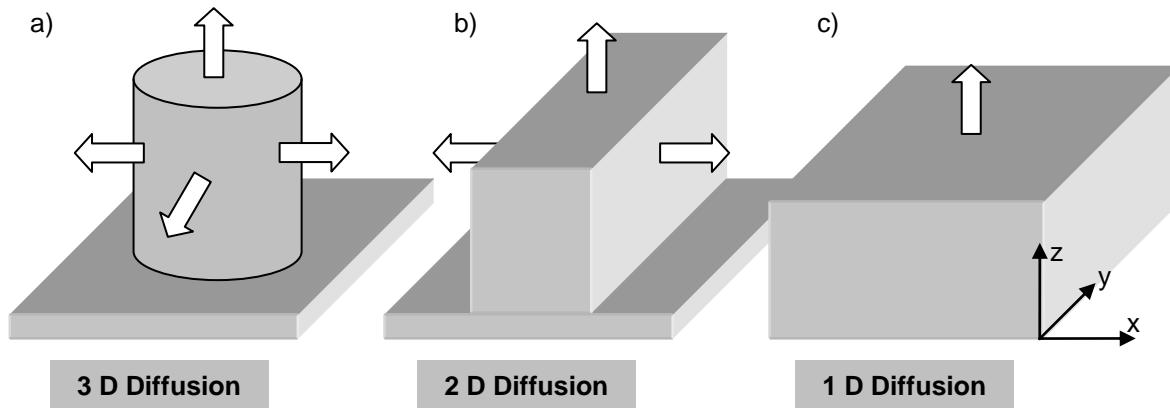
**Abbildung 7-5:** Entladekapazitäten in Abhängigkeit der Oberflächen-(OF-)Vergrößerung unstrukturierter und strukturierter (konische Strukturen (Typ 1) mit  $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ ; Linienstrukturen (Typ 2) mit  $\epsilon = 3,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 30$ ) sowie jeweils lasergetemperter (2000 s bei  $600^\circ\text{C}$ ) LMO1-Dünnschichten.

Die Lade- und Entladecharakteristik ist vor allem von der Art der Lithium-Ionen-Diffusion über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt abhängig. Nach Gleichung 3.24 ist die Stromdichte in einem elektrochemischen Experiment eng mit dem Fluss von Lithium-Ionen an die Elektrodenoberfläche verknüpft, wenn die Anzahl der transferierten Elektronen pro Zeiteinheit zur Anzahl der Lithium-Ionen als proportional angenommen wird. Im Falle einer geometrischen Elektrodenfläche von  $1,13 \text{ cm}^2$  sind die Stromdichten identisch.

Zieht man die mikroskopische Fläche in Betracht (unter Vernachlässigung der Oberflächenrauigkeit infolge Kornwachstum durch Lasertempern), dann vermindert sich die Stromdichte um bis auf das 2,5-fache für konische Mikrostrukturen, wodurch das Aktivmaterial weniger stark beansprucht wird.

Da infolge Strukturierung und vergrößerter Aktivoberfläche im Gegensatz zu einer unstrukturierten Oberfläche mehr Ladung in Form von Lithium-Ionen an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt pro Zeiteinheit umgesetzt werden kann, könnten folglich auch höhere Lade- und Entladeströme verarbeitet werden. Der Ladungsdurchtritt kann demnach für eine konische Mikrostruktur von allen drei Raumrichtungen her erfolgen (Abbildung 7-6, a), für Linienstrukturen von zwei Raumrichtungen her (Abbildung 7-6, b) und für unstrukturierte Kathoden-

dünnschichten nur entlang einer Raumrichtung (Abbildung 7-6, c). Wang und Pilon [228] haben bspw. die elektrische Doppelschicht nahe der Oberfläche eines sphärischen Partikels einer Ultramikroelektrode numerisch simuliert und die Elektrodenkrümmung über den Partikelradius eingestellt. Dabei haben sie herausgefunden, dass die Elektrodenkrümmung einen vernachlässigbaren Effekt auf die Kapazitäten der Grenzschichten (Gouy-Chapman-Stern-Modell) für Radien größer 40 nm ausübt. Ähnliches könnte für die Grenzschichtausbildung um konische Mikrostrukturen mit gekrümmter Oberfläche der Fall sein, wonach der größte Beitrag zur Stabilisierung der Entladeprofession bei erhöhten C-Raten auf die vergrößerte Aktivoberfläche zurückginge.



**Abbildung 7-6:** Schematische Darstellung zur n-dimensionalen Auslagerung von Lithium-Ionen über die Grenzfläche Kathode/Elektrolyt für (a) konische Mikrostrukturen, (b) Linienstrukturen und (c) unstrukturierte Dünnschichten.

Nach [59] hängt die Dicke der Diffusionsschicht von der Zeitskala ab (Amperometrie). Für geringe Zeitskalen ist die Abmessung der Oberflächentopographie größer als die Dicke der Diffusionsschicht, weshalb diese dazu tendiert, der Elektrodengeometrie zu folgen. Wäre dies der Fall, dann könnte jede Mikrostruktur ihr eigenes Diffusionsfeld aufbauen. Zudem ist bekannt, dass der Energieverlust aufgrund von Aktivierungs- und Konzentrationspolarisation durch vergrößerte Oberflächen gesenkt werden kann, weshalb z.B. poröse Materialien mit großen Oberflächen eingesetzt werden [229].

Ketterer et al. [142] sowie Kohler et al. [143-145] konnten außerdem zeigen, dass konische Oberflächenstrukturen in  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtkathoden mit Laserstrukturierung eingebracht werden können, die aufgrund ihrer vergrößerten Aktivoberfläche erhöhte Entladekapazitäten im Vergleich zu unstrukturierten Dünnschichten bei einer 1 C-Rate aufweisen.

### Degradationsmechanismen lasermodifizierter Kathoden

Infolge der Einlagerung von Lithium-Ionen in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  bei 3 V fällt der mittlere Manganoxidationszustand unter 3,5 und die Jahn-Teller-Verzerrung setzt ein, wobei sich die Symmetrie von kubischer zu tetragonaler reduziert [26], weshalb die strukturelle Integrität nur schwer aufrecht erhalten werden kann [230].

Nach Julien und Massot [9] können für  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  im Wellenzahlbereich von  $300 \text{ cm}^{-1}$  -  $800 \text{ cm}^{-1}$  zwei charakteristische Raman-Banden bei  $401 \text{ cm}^{-1}$  und  $607 \text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Diese konnten auch in dieser Arbeit für zyklisierte LMO<sub>3</sub>-Dünnschichten bei  $400 \text{ cm}^{-1}$  und  $608 \text{ cm}^{-1}$  aufgezeichnet werden, wobei die untere Abschaltungsspannung zu 2,3 V gewählt

wurde (Abbildung 6-33, b). Zusätzlich zur neuen Raman-Bande bei  $608\text{ cm}^{-1}$  wurde die  $A_{1g}$ -Bande der kubischen Spinellphase für galvanostatisch zyklisierte LMO3-Dünnschichten detektiert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit der Cyclovoltammetrie bei einer Scanrate von  $0,02\text{ mV/s}$  (C/18,05-Rate) die Reaktionskinetik spannungsgesteuert ist, während die Zellspannung für galvanostatisch zyklisierte Zellen nach Erreichen der unteren Abschaltspannung relaxiert, wobei eine C/5-Rate nicht gering genug ist, um die Phasentransformation von kubischer zu tetragonaler Symmetrie im Volumenmaterial vollständig zu induzieren. Nach Park et al. [231] koexistieren zudem die kubische  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und die tetragonale  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  Phase für  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , wobei  $1 < x < 2$ , was gerade Spannungen  $< 3\text{ V}$  entspricht (Abbildung 3-5). Die Autoren berichten, dass sich zu Beginn der Umwandlung die tetragonale Phasen zuerst als eine Art Partikelschale oder oberflächennaher Bereich eines Partikels ausbildet. Diese Umwandlung konnte durch die galvanostatische Zyklisierung bei C/5 vermutlich nicht vollständig abgeschlossen werden, was der Grund für die Detektion der Raman-Banden beider Phasen sein könnte.

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ist für Kapazitätsabfall infolge Zyklisierung bekannt, wobei folgende Prozesse eine Rolle spielen können [26]: Die Zersetzung des organisch-basierten Elektrolyten bei hohen Spannungen (Laden der Zelle), die Disproportionierung von Aktivmaterial gemäß der Reaktion  $2\text{ Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$  [16] und Lösung von  $\text{Mn}^{2+}$  im Elektrolyten sowie das Einsetzen des Jahn-Teller-Effekts im tiefenentladenen Zustand ( $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , wobei  $x \approx 1$ ). Die Zyklisierung unterhalb von  $3\text{ V}$  führt folglich zur Degradation der Elektrode, was durch Eingrenzung des Spannungsfensters auf  $3,0 - 4,2\text{ V}$  bzw.  $4,3\text{ V}$  für die C-ratenabhängige und cyclovoltammetrische Zyklisierung von LMO-Dünnschichten berücksichtigt wurde (Abbildung 6-26 bis Abbildung 6-32).

Weiterhin bildet sich nach Edström et al. [61] und Eriksson et al. [64] eine SPI auf der  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathodenoberfläche aus. Die entsprechenden Reaktionen sind in Tabelle 7-1 zusammengefasst.

**Tabelle 7-1:** Zusammenfassung von Reaktionen an der Grenzfläche  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Elektrolyt}$ .

Nr.	Reaktionsgleichung
(1)	$2\text{ LiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow 3\lambda\text{-MnO}_2 + \text{MnO} + \text{Li}_2\text{O}$
(2)	$\text{MnO} + 2\text{ H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
(3)	$\text{LiPF}_6 \leftrightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$
(4)	$\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ HF} + \text{POF}_3$
(5)	$2\text{ POF}_3 + 3\text{ Li}_2\text{O} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{ LiF}$

$\text{Mn}^{2+}$  geht in Lösung im Elektrolyten, wobei  $\text{Li}_2\text{O}$  mit Phosphorkomponenten ( $\text{POF}_3$ ) reagieren kann. Letztere resultieren aus der Zersetzung des Leitsalzes Lithiumhexafluorophosphat und der Reaktion von  $\text{PF}_5$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Diphosphorpentoxid) weiterhin, in Reaktion mit Wasser, Phosphorsäure bilden kann. Wasser ist in der Zelle bereits vorhanden und zum einen gebunden in der Elektrode selbst und zum anderen in geringen Mengen im Elektrolyten enthalten ( $< 20\text{ ppm}$  laut Herstellerangabe).

ToF-SIMS-Analysen an Oberflächen von lasermodifizierten und zyklisierten LMO1-Dünnschichten (Abbildung 6-38) haben ergeben, dass sich infolge der Zyklisierung in EC/DMC

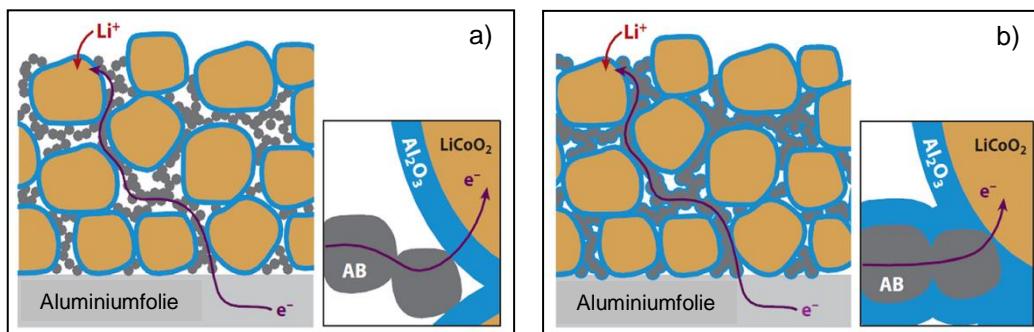
1:1, 1M LiPF<sub>6</sub> MnO-, OH-, PO- und LiF-Verbindungen detektieren lassen, die vermutlich auf die in Tabelle 7-1 angeführten Reaktionen mit dem Flüssigelektrolyten zurückzuführen sind. Edström et al. [61] haben außerdem berichtet, dass der Fluoranteil in tieferen Schichtlagen abnimmt, was ebenso aus den Tiefenprofilmessungen aus Abbildung 6-38 hervorging. Zudem konnte beobachtet werden, dass das F-Signal für linienstrukturierte LMO1-Dünnsschichten sowie für LMO1-Dünnsschichten mit konischen Mikrostrukturen nach 50 s - 150 s Sputterzeit stark abfällt (Abbildung 6-38, b - c), während dies für unstrukturierte Schichten erst nach 250 s der Fall ist (Abbildung 6-38, a). Dies könnte darauf hindeuten, dass oberflächennahe Schichtbereiche mikrostrukturierter Kathoden bspw. weniger tief mit HF kontaminiert sind, wobei HF durch Reaktion von PF<sub>5</sub> und H<sub>2</sub>O gebildet und in die LMO-Aktivschicht eindringen kann.

Das Aktivmaterial kann durch das Aufbringen von Schutzschichten vor chemischer Degradation geschützt werden. Daher werden im Folgenden die Auswirkungen von ITO-Beschichtungen auf lasermodifizierten Kathoden hinsichtlich deren elektrochemischen Zyklisierfähigkeit diskutiert.

### Einfluss von Indiumzinnoxid auf die elektrochemische Zyklisierfähigkeit

Indiumzinnoxid (ITO) weist eine kubische Bixbyit-Struktur auf und gehört zur Raumgruppe Ia3. Durch Einbringung von Zinnatomen in Indiumoxid werden In<sup>3+</sup>- durch Sn<sup>4+</sup>-Kationen ersetzt [232]. Indiumzinnoxid ist elektrisch leitend und transparent im sichtbaren [232], weshalb es unter anderem Anwendung in der Photovoltaikindustrie findet.

Als Beschichtung für LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Aktivpartikel könnte ITO das Aktivmaterial gegen den flüssigen Elektrolyten schützen, bei gleichzeitiger Gewährleistung der elektrischen Leitfähigkeit.



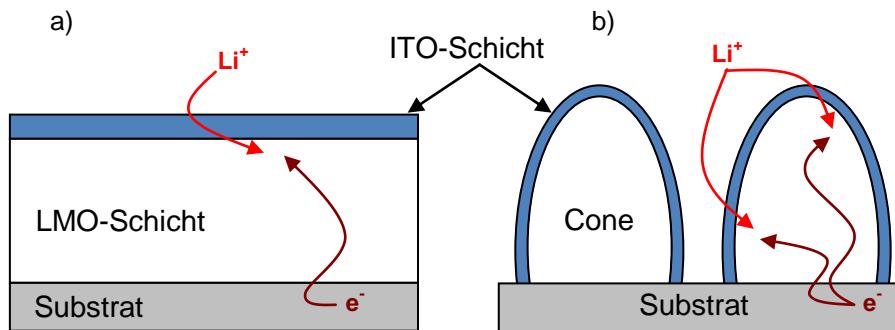
**Abbildung 7-7:** Schematische Darstellung der Transportvorgänge in LiCoO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Leitruß(AB)-Elektroden nach Atomlagenabscheidung (*Atomic Layer Deposition, ALD*) von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf (a) Aktivpulver vor Elektrodenherstellung und auf (b) Kompositsschichten [233].

Dies ist nach Jung et al. [233] bspw. mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Beschichtung problematisch, da durch Pulverbeschichtung mit nichtleitenden Materialien die Lithium-Ionen-Diffusion sowie der Elektronentransport an Kontaktpunkten zwischen Leitruß und Aktivpartikel oder inzwischen zweier Aktivpartikel gehemmt wird (Abbildung 7-7, a). Dieses Problem kann umgangen werden, indem die Kompositsschicht nach deren eigentlichen Herstellung mit dem Verfahren der Atomlagenbeschichtung mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtet wird (Abbildung 7-7, b).

Oh et al. [234] setzten ebenso  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Coating für  $\text{LiCoO}_2$  ein und konnten die Zyklenstabilität verbessern, vermuteten jedoch, dass dieses Coating mit Fluor und Wasser aus dem Elektrolyten reagiert.

Thackeray et al. [235] konnten die Zyklisierfähigkeit von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  steigern, indem sie die Aktivpartikel mit einer amorphen  $\text{ZrO}_2$ -Schicht gegen den Elektrolyten schützen. Die  $\text{ZrO}_2$ -Oberfläche neutralisiert dabei die sauren HF-Spezies aus dem Elektrolyten.

Der Einsatz von nichtleitenden ITO-Schichten auf unstrukturierten und laserstrukturierten LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten könnte ähnlich wirken und die elektrochemisch aktive  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Oberfläche gegen den Elektrolyten schützen. Aus den Untersuchungen ging hervor, dass infolge ITO-Beschichtung die Peakströme aus CV-Messungen absinken, die Lithium-Ionen-Diffusion über die Grenzfläche Kathode/ITO-Schicht/Elektrolyt von mikrostrukturierten LMO<sub>2</sub>-Kathoden jedoch stattfinden kann (Abbildung 6-31, b). Die elektrische Leitfähigkeit ist bei kompakten LMO-Schichten innerhalb der Schicht gegeben und die ITO-Schicht selbst beeinflusst daher nur die Grenzflächenkinetik und somit nur indirekt die Diffusion im aktiven LMO<sub>2</sub>-Material (Abbildung 7-8).



**Abbildung 7-8:** Schematische Darstellung der Transportvorgänge in LMO<sub>2</sub>/ITO-Dünnschichtkathoden auf (a) unstrukturierten und (b) konischen Oberflächen.

Lee et al. [236] haben amorphes  $\text{SnO}_x$  als Schutzschicht für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  vorgeschlagen, wobei die Aktivschicht und das Coating über rf Magnetronzerstäubung hergestellt wurden. Damit konnten sie die Zyklenstabilität, speziell bei erhöhten Temperaturen, verbessern.

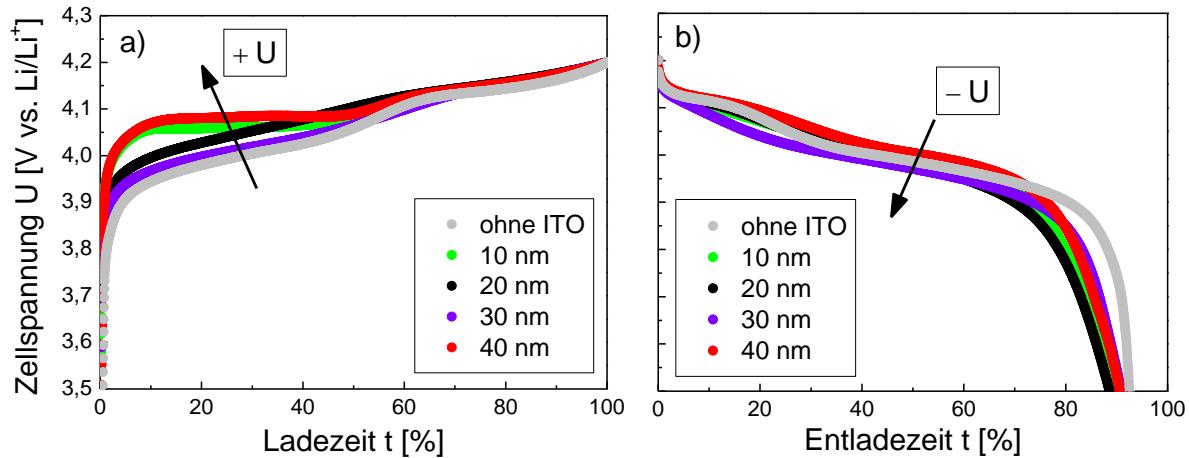
ITO mit Schichtdicken von 20 nm - 50 nm auf unstrukturierten LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten vermindern die Hochstromfähigkeit deutlich (Abbildung 6-30, a). Bereits bei einer C/5-Rate sinkt die Entladekapazität stark ab. Für 10 nm ITO-Schichten können dabei noch rund 65 % der anfänglichen Entladekapazität gemessen werden. Lediglich für Schichten ohne ITO-Schicht konnten noch 40 % der Ausgangskapazität bei einer 1 C-Rate gemessen werden.

Durch Beschichten von konischen Mikrostrukturen in LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten mit ITO und Schichtdicken von 10 nm - 50 nm konnte erreicht werden, dass sich alle Kathoden galvanostatisch zyklisieren ließen, ebenso bei höheren Lade- und Entladeraten (Abbildung 6-30, b). Konische Mikrostrukturen mit 10 nm ITO-Schichten wiesen dabei das hochstromfesteste Verhalten auf.

Nach Yamamura et al. [227] sinkt die elektrische Leitfähigkeit in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichten mit zunehmender Zellspannung (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), weshalb die Lade- und Entladecharakteristik sowie die Ladungsdurchtrittsreaktion an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt unstrukturierter Schichten gehemmt werden kann. Eine ITO-Schicht hemmt die Lithium-Ionen-Diffusion zusätzlich. Für ITO-beschichtete konische Mikrostrukturen hingegen wird die aktive

Oberfläche vergrößert und die Lithium-Ionen-Diffusionswege aus dem Materialvolumen verkürzt (Abbildung 7-8, b).

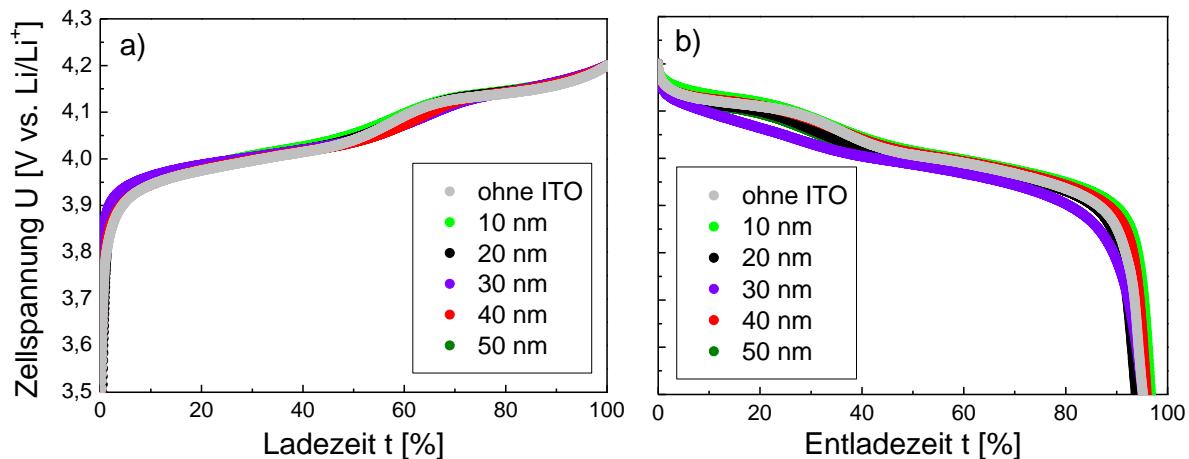
Die Auswirkung der ITO-Beschichtung unstrukturierter LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten auf die Spannungslagen ist in Abbildung 7-9 dargestellt.



**Abbildung 7-9:** Ladespannung (a) und Entladespannung (b) unstrukturierter und mit ITO-beschichteter LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten.

Lasertempern für 100 s bei 680 °C, zweiter Zyklus bei einer C/10-Rate, Spannungsfenster 3,0 V - 4,2 V.

Der Lade- und der Entladevorgang wird durch die ITO-Schicht beeinflusst, was sich an der Verschiebung der Spannungslagen im Vergleich zu einer LMO<sub>2</sub>-Dünnschicht ohne ITO bereits bei einer C/10-Rate bemerkbar macht (Abbildung 7-9). Für die Auslagerung von Lithium-Ionen aus dem Wirtsgitter und deren Diffusion durch die ITO-Schicht, werden höhere Zellspannungen benötigt (Abbildung 7-9, a). Die Einlagerung findet bei entsprechend niedrigeren Spannungslagen statt (Abbildung 7-9, b).



**Abbildung 7-10:** Ladespannung (a) und Entladespannung (b) mikrostrukturierter und mit ITO-beschichteter LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten.

Laserstrukturierung mit Typ 1-Maske,  $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $N = 20$ .

Lasertempern für 100 s bei 680 °C, zweiter Zyklus bei einer C/10-Rate, Spannungsfenster 3,0 V - 4,2 V.

Eine Verschiebung der Spannungslagen während des Ladevorgangs von Zellen mit ITO-beschichteten konischen Mikrostrukturen im Vergleich zu denen unbeschichteter konischer

Mikrostrukturen wurde hingegen nicht beobachtet (Abbildung 7-10, a). Lediglich eine mit 30 nm ITO beschichtete Mikrostruktur weist, im Vergleich zu einer unbeschichteten Struktur, geringfügig geringere Spannungslagen für die Entladeplateaus auf (Abbildung 7-10, b). Eine 10 nm ITO-Schicht könnte dabei, ähnlich zu den Untersuchungen nach Thackeray et al. [235], HF-Komponenten neutralisieren und zudem dünn genug sein, um eine hinreichend gute Lithium-Ionen-Diffusion bei erhöhten Strömen zu gewährleisten (Abbildung 6-30, b). Mit CV-Untersuchungen konnte zudem gezeigt werden, dass konische Mikrostrukturen in LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten mit ITO-Schutzschicht reversibel zyklisiert werden können (Abbildung 6-31, b). Nach der Randles-Sevcik-Auftragung ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Peakströme von der Wurzel der Scanrate, was auf eine reversible Kinetik der Aus- und Einlagerungsvorgänge schließen lässt.

50 nm dicke ITO-Schichten auf konischen Mikrostrukturen in LMO<sub>2</sub>-Dünnschichten lassen dabei die geringste Reversibilität vermuten (Abbildung 6-31, b).

Zusätzlich zu den Peakströmen wurden die Zellspannungen (vs. Li/Li<sup>+</sup>) in Abhängigkeit der Scanrate für die Oxidations- und die Reduktionsreaktionen aufgetragen (Abbildung 6-32). Die ITO-Schicht stellt eine zusätzliche Lithium-Ionen-Diffusionsbarriere dar, weshalb sich die Spannungslagen der Oxidationsreaktionen für höhere Scanraten zu größeren Spannungswerten verschieben (Abbildung 6-32, a) und die der Reduktionsreaktionen hin zu geringeren Spannungswerten (Abbildung 6-32, b). Es wurde beobachtet, dass die Spannungslagen der Oxidations- und der Reduktionsreaktion beeinflusst werden. Infolge der Aufbringung von ITO-Schichten werden höhere Zellspannungen beim Laden bzw. niedere Zellspannungen beim Entladen benötigt, um den Ladungsdurchtritt und damit die Lithium-Ionen-Diffusion über die LMO/ITO/Elektrolyt-Grenzfläche oder in die LMO-Struktur zu ermöglichen.

## 7.2. Dickschichtkathoden

Der Einfluss der Prozessparameter Streckenenergie und Laserpulsfrequenz auf das Strukturierungsergebnis von LMO-Kompositkathoden wird diskutiert. Es werden die experimentell erhaltenen Resultate aus den Analysen lasermodifizierter LMO-Partikelrandschichten mit den Ergebnissen der Temperaturfeldsimulation verglichen. Anschließend wird der Zusammenhang zwischen der Geometrie elektrolytfördernder Strukturen und der daraus resultierenden Kapillarwirkung dargelegt. Abschließend wird der Einfluss der Benetzungsstrategie und der Oberflächentopographie auf die elektrochemische Zyklisierfähigkeit von Zellen mit LMO- und NMC-Kathoden diskutiert.

### 7.2.1. Einfluss von Streckenenergie und Laserpulsfrequenz auf das Strukturierungsergebnis

#### Streckenenergie

In Kapitel 6.2.1 wurde die erzielte Abtragstiefe in Abhängigkeit der Laserleistung, der Laserscangeschwindigkeit und der Streckenenergie dargestellt. Es wurde beobachtet, dass die Abtragstiefe bei konstanter Laserscangeschwindigkeit jeweils mit zunehmender Laserleistung ansteigt (Abbildung 6-42).

Anhand der Datensätze aus Abbildung 6-42 kann erkannt werden, dass die Abtragstiefe mit zunehmender Bearbeitungsgeschwindigkeit abnimmt und sich umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit verhält. Der Grund hierfür ist die thermische Abtragscharakteristik des Laserprozesses [129]. Im gepulsten Laserbetrieb kann das Material teilweise geschmolzen und verdampft werden. Steht die Laserleistung  $P$  für den Abtragsprozess zur Verfügung, dann ist die Bearbeitungsgeschwindigkeit  $v$  abhängig vom zu bearbeitenden Volumen  $V$  [237]. Unter Vernachlässigung temperaturabhängiger Stoffwerte und Phasenübergänge (fest/flüssig/dampfförmig) kann nach Bäuerle [237] die Leistungsbilanzierung für den Abtragsprozess erfolgen:

$$P_a = A_a \cdot P = P_T + P_s + P_v + P_{\text{Verlust}}, \quad (\text{Gleichung 7.1})$$

mit

$P_a$  [W]: Absorbierte Laserleistung

$A_a$  [-]: Absorptionsgrad

$P$  [W]: Laserleistung

$P_T$  [W]: Leistung zum Aufheizen des Materials auf eine bestimmte Temperatur

$P_s$  [W]: Leistungsbeitrag zur Änderung des Materialzustandes durch Schmelzen

$P_v$  [W]: Leistungsbeitrag zur Änderung des Materialzustandes durch Verdampfen

$P_{\text{Verlust}}$  [W]: Verlustleistung durch Wärmeleitung

Für die Bearbeitung eines Materials der Dicke  $d$  [ $\mu\text{m}$ ] mit der Geschwindigkeit  $v$  [ $\text{mm}/\text{s}$ ] wird die Leistung

$$A_a \cdot P = \underbrace{(d \cdot b_F \cdot v)}_{\substack{\text{pro Zeiteinheit} \\ \text{bearbeitetes Volumen}}} \cdot \underbrace{\rho \cdot (C_p \cdot (T_s - T) + h_s)}_{\substack{\text{Energiebedarf für} \\ \text{Prozess und Werkstoff}}} + P_{\text{Verlust}} \quad (\text{Gleichung 7.2})$$

benötigt, mit

$b_F$  [ $\mu\text{m}$ ]: Breite der abgetragenen Fuge

$\rho$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]: Dichte

$C_p$  [ $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ]: Spezifische Wärmekapazität

$T_s$  [K]: Schmelztemperatur

$h_s$  [ $\text{J}/\text{g}$ ]: Schmelzenthalpie

Mit Gleichung 7.3 kann ein allgemein gültiger Zusammenhang zwischen der Laserleistung  $P$ , den Stoffwerten sowie den Prozessdaten hergestellt werden:

$$P \propto (d \cdot b_F \cdot v \cdot f(\text{Werkstoff, Prozess}) + P_{\text{Verlust}}) \quad (\text{Gleichung 7.3})$$

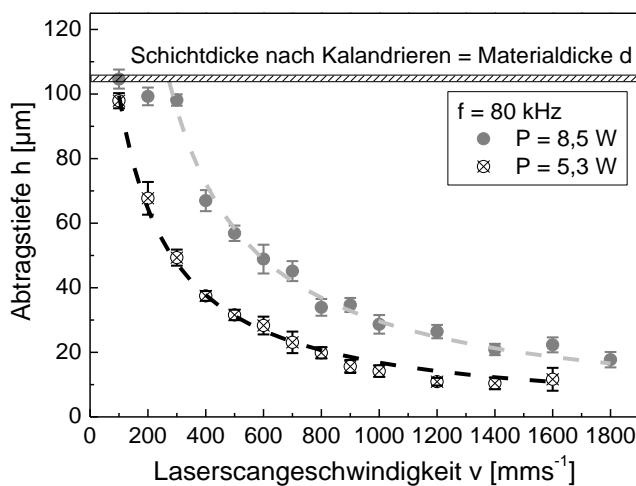
Wenn die Breite der Abtragsfuge  $b_F$  ungefähr dem Laserstrahldurchmesser im Fokus entspricht und der Verlust durch Wärmeleitung ins Materialvolumen  $P_{\text{Verlust}}$  vernachlässigt wird, dann erhält man:

$$P \propto d \cdot v \quad (\text{Gleichung 7.4})$$

Über diese Proportionalitätsbeziehung lässt sich die Streckenenergie S als Kennwert für den Bearbeitungsprozess einführen:

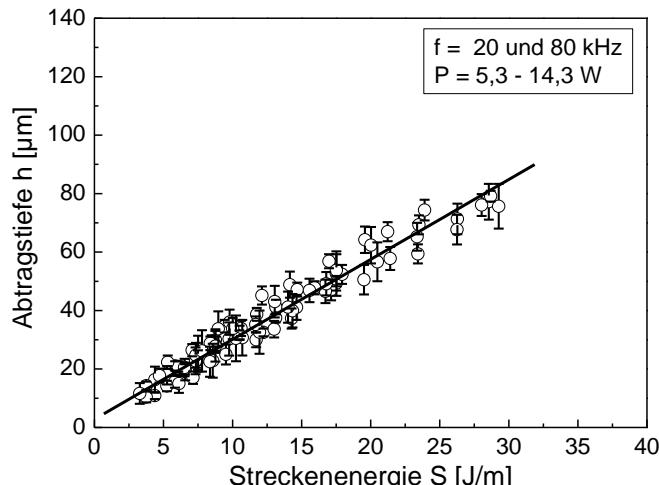
$$S = \frac{P}{v} \propto d \quad (\text{Gleichung 7.5})$$

Mit Gleichung 7.4 und Abbildung 6-42 kann die Abhängigkeit der Abtragstiefe von der Laserscangeschwindigkeit nachvollzogen werden. Während höhere Laserleistungen die Abtragsstiefe bei einer konstanten Laserscangeschwindigkeit erhöhen, verringern größere Bearbeitungsgeschwindigkeiten die Abtragstiefe bei konstanter Laserleistung. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 7-11 dargestellt, wobei exemplarisch zwei Laserleistungen aus Abbildung 6-42 gewählt wurden. Es kann beobachtet werden, dass sich die Abtragstiefe umgekehrt proportional zur Laserscangeschwindigkeit verhält.



**Abbildung 7-11:** Abtragstiefe in Abhängigkeit der Laserscangeschwindigkeit für LMO-Dickschichten (Laserleistung: 5,3 W und 8,5 W, Pulsfrequenz: 80 kHz, Luft).

Aus Gleichung 7.5 geht hervor, dass die Abtragstiefe (oder Materialdicke d) proportional zur eingebrachten Energie pro bearbeiteter Weglänge, also der Streckenenergie, ist. Dies konnte bis zu einer Streckenenergie von 30 J/m erkannt werden (Abbildung 7-12).



**Abbildung 7-12:** Abtragstiefe in Abhängigkeit der Streckenenergie für LMO-Dickschichten (Laserleistung: 5,3 - 14,3 W, Pulsfrequenz: 20 kHz und 80 kHz, Luft).

Für  $S > 30 \text{ J/m}$  wird die Schicht bis auf das Al-Substrat entfernt oder dieses sogar durchtrennt, weshalb der Verlauf für  $S > 30 \text{ J/m}$  vom linearen Verhalten abweicht (Abbildung 6-43).

### Laserpulsfrequenz

Bei der Untersuchung des Einflusses der Laserpulsfrequenz auf das Strukturierungsergebnis hat sich ergeben, dass diese die Abtragstiefe bei konstanter Laserleistung nicht beeinflusst (Abbildung 6-44). Die Werte für die Abtragstiefe befinden sich für eine bestimmte Laserscangeschwindigkeit, unter Berücksichtigung der Schwankungsbreite, in derselben Größenordnung (Abbildung 6-44). Abweichungen in den Messwerten der Abtragstiefe sind vor allem auf die poröse Struktur der Kompositkathode zurückzuführen. Es wird erwartet, dass unter Verwendung von Kompositkathoden mit geringeren mittleren Partikelgrößen und einer engeren Partikelgrößenverteilung die Schwankungsbreiten reduziert werden können.

Die Verringerung der Laserpulsfrequenz von 80 kHz auf 20 kHz bewirkt, dass sich der Laserpulsversatz PV bei gleicher Bearbeitungsgeschwindigkeit von 200 mm/s von  $PV_{80 \text{ kHz}} = 2,5$  auf  $PV_{20 \text{ kHz}} = 10$  erhöht. Für eine bestimmte Bearbeitungsgeschwindigkeit sowie unter Verwendung einer konstanten Laserleistung wird ungefähr dieselbe Abtragstiefe erreicht. Dies ist auf die Pulsspitzenleistung zurückzuführen, die mit sinkender Laserpulsfrequenz zunimmt. Ein Beispiel verdeutlicht diesen Sachverhalt: Für eine Laserleistung von 8,5 W und eine Laserpulsfrequenz von 80 kHz ergibt sich eine Pulsennergie von  $1,06 \cdot 10^{-4} \text{ J}$ , für eine Laserpulsfrequenz von  $f = 20 \text{ kHz}$  ergibt sich eine Pulsennergie von  $4,25 \cdot 10^{-4} \text{ J}$ . Aus den Abtragsstiefenbestimmungen aus Abbildung 6-42 ist ersichtlich, dass sich für eine Laserscangeschwindigkeit von  $v = 200 \text{ mm/s}$  und eine Laserleistung von  $P = 8,5 \text{ W}$  Kanaltiefen von  $h \approx 100 \mu\text{m}$  ergeben. Berücksichtigt man einen theoretischen Strahldurchmesser im Fokus von  $2 w_0 = 22,6 \mu\text{m}$ , so ergeben sich für  $f = 20 \text{ kHz}$  ca. 2,3 Laserpulse pro bestrahlter Fläche, für  $f = 80 \text{ kHz}$  sind es neun Laserpulse pro bestrahlter Fläche. Dies hat Abtragsraten von  $43,5 \mu\text{m/Puls}$  ( $f = 20 \text{ kHz}$ ) bzw.  $11,1 \mu\text{m/Puls}$  ( $f = 80 \text{ kHz}$ ) zur Folge. Dies wirkt sich vor allem auf die Abmaße der oberen Kanalbreite  $B_O$  aus.

Die obere Kanalbreite  $B_O$  stellt einen weiteren Parameter zur Einstellung von optimalen Strukturaspektverhältnissen dar, denn diese beeinflusst, wie sich die Breite einer kapillaren Struktur bei konstantem Laserscanversatz ausbildet.

In Abbildung 6-45 sind die Ergebnisse aus Messungen der oberen Kanalbreite  $B_O$  für verschiedene Laserleistungen und Laserpulsfrequenzen dargestellt. Von besonderem Interesse für die großformatige Strukturierung von LMO-Kathoden war die Ausbildung der oberen Kanalbreite  $B_O$  bei  $v = 200 \text{ mm/s}$ , 80 kHz und  $P = 8,5 \text{ W}$ . Diese konnte zu  $B_O = 79 \mu\text{m}$  bestimmt werden.

Der Einfluss einer Laserpulsfrequenz von  $f = 20 \text{ kHz}$  auf die Abmaße der oberen Kanalbreite  $B_O$  ist deutlich. Während unterschiedliche Laserpulsfrequenzen die Kanaltiefe nicht beeinflussen, vergrößert sich die Kanalbreite bei gleicher Laserleistung und Laserscangeschwindigkeit auf bis zu  $B_O = 105 \mu\text{m}$  (Abbildung 6-45, a). Dies entspricht einer Strukturverbreiterung um 33 %. Für dieselbe Laserscangeschwindigkeit von  $v = 200 \text{ mm/s}$  und Laserleistungen von  $P = 14,0 \text{ W}$  -  $14,3 \text{ W}$  beträgt der Unterschied in der Kanalbreite zwischen  $f = 20 \text{ kHz}$  und  $f = 80 \text{ kHz}$  ebenfalls 33 % (Abbildung 6-45, b).

## Abtragsgeometrie

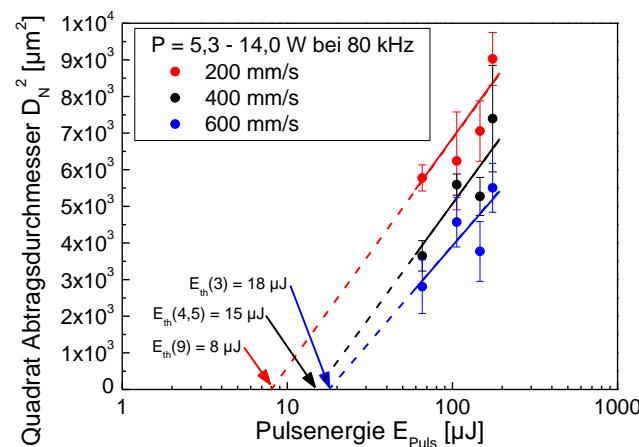
Generell kann festgestellt werden, dass sich die obere Kanalbreite mit zunehmender Laserleistung verbreitert. Des Weiteren wird die obere Kanalbreite bei konstanter Laserleistung durch geringere Laserpulsfrequenzen und damit durch höhere Pulsspitzenleistungen beeinflusst. Mit zunehmender oberer Kanalbreite verbreitern sich auch die mittlere Kanalbreiten und damit auch der mittlere Kapillarradius. Der Einfluss des Kapillarradius auf die Elektrolytsteighöhe in LMO-Kathoden wird in Kapitel 7.2.3 beschrieben. Der gemessene  $B_O$ -Wert von 79 µm stimmt zudem gut mit den Beobachtungen aus REM-Querschnittaufnahmen überein (Abbildung 6-76, a).

Der infolge Strukturierung erzielte Abtragsdurchmesser kann ausgemessen und nach Liu [132] über Gleichung 3.41 zur Ermittlung der Energieschwelle  $E_{th}(N)$  genutzt werden. Trägt man das Quadrat des Abtragsdurchmessers  $D_N$  logarithmisch über die eingesetzten Pulsenergien  $E_{Puls}$  auf und extrapoliert den Verlauf der Datenpunkte bis  $D_N = 0$ , dann erhält man die Energieschwelle  $E_{th}(N)$  für Abtrag. Dabei muss beachtet werden, dass das Quadrat des Abtragsdurchmessers für einen Abtragskrater aufgetragen wird, der durch eine Pulsanzahl  $N$  und bei einer Bearbeitungsgeschwindigkeit  $v$  entstanden ist.

Es wurde die obere Kanalbreite  $B_O$  ausgemessen und zur Berechnung von  $D_N^2$  verwendet. Dies war notwendig, da die Messung der unteren Kanalbreite nur für Laserleistungen von 5,3 W und 8,5 W möglich war. Für höhere Laserleistungen und geringe Bearbeitungsgeschwindigkeiten wurde die Substratfolie durchtrennt. Durch Extrapolieren der Datenpunkte konnte für  $v = 200$  mm/s eine Energieschwelle von  $E_{th,200\text{ mm/s}}(9) = 8 \mu\text{J}$  bestimmt werden (Abbildung 7-13). Für  $v = 200$  mm/s, einem Fokussdurchmesser von  $w_0 = 22,6 \mu\text{m}$  und unter Verwendung von Gleichung 3.42 konnte die Schwellenfluenz nach Xiao et al. [131] zu

$$F_{th}(8 \mu\text{J}) = \frac{2 \cdot E_{th}(N)}{\pi \cdot w_0^2} = \frac{2 \cdot 8 \cdot 10^{-6} \text{ J}}{\pi \cdot (0,00113 \text{ cm})^2} \approx 4,0 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \quad (\text{Gleichung 7.6})$$

bestimmt werden. Die Schwellenfluenz konnte zudem für  $v = 400$  mm/s und  $v = 600$  mm/s mit  $F_{th}(15 \mu\text{J}) \approx 7,5 \text{ J/cm}^2$  und  $F_{th}(18 \mu\text{J}) \approx 9,0 \text{ J/cm}^2$  angegeben werden.



**Abbildung 7-13:** Quadrat des Abtragsdurchmessers  $D_N$  in Abhängigkeit der Pulsenergie  $E_{Puls}$ .

Dies zeigt, dass die Schwellenfluenz mit zunehmender Bearbeitungsgeschwindigkeit steigt, da folglich weniger Pulse pro Fläche für den Materialabtrag zur Verfügung stehen. Zudem ist

ersichtlich, dass für geringere Bearbeitungsgeschwindigkeiten und folglich einem größeren Pulsüberlapp das Schichtvolumen stärker thermalisiert wird, weshalb geringe Schwellenfluenzen für einen Materialabtrag als ausreichend erscheinen.

Der Fokusdurchmesser wurde zu  $2 w_0 = 22,6 \mu\text{m}$  bestimmt. Die untere Kanalbreite  $B_U$  konnte für  $P = 8,5 \text{ W}$  und  $v = 200 \text{ mm/s}$  zu  $44,4 \mu\text{m}$  und für  $P = 5,3 \text{ W}$  und  $v = 200 \text{ mm/s}$  zu  $21,8 \mu\text{m}$  bestimmt werden (Abbildung 7-14). Somit konnten Strukturgeometrien in der Größenordnung des aus optischen Daten abgeschätzten Fokusdurchmessers nur im Kanalgrund und bei erhöhten Geschwindigkeiten bzw. geringeren Laserleistungen erzielt werden.

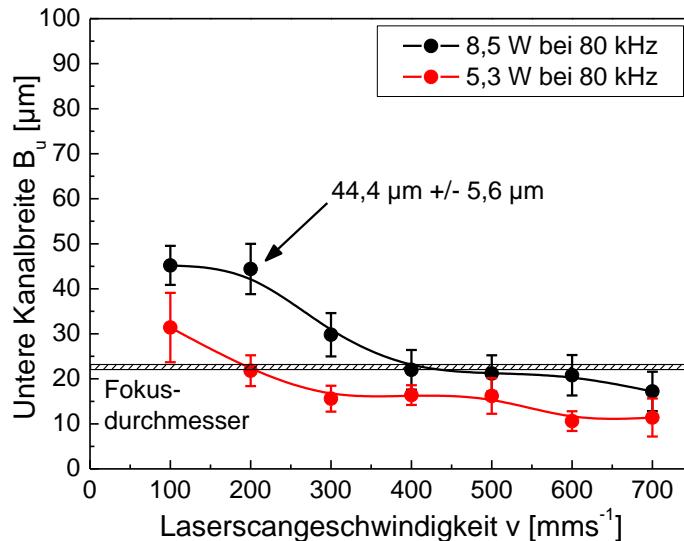


Abbildung 7-14: Untere Kanalbreite  $B_U$  in Abhängigkeit der Laserscangeschwindigkeit  $v$ .

Die Abweichung zwischen den unteren Kanalbreiten  $B_U$  ist auf die Charakteristik des thermischen Abtragsprozesses zurückzuführen. Die Pulsenegie wird im Materialvolumen absorbiert und heizt dieses auf (Abbildung 7-15, a).

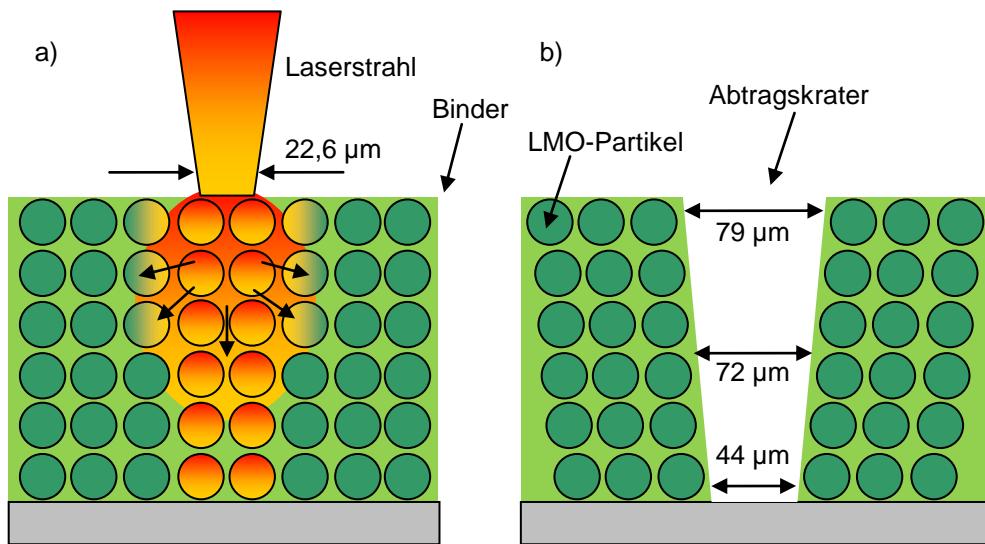


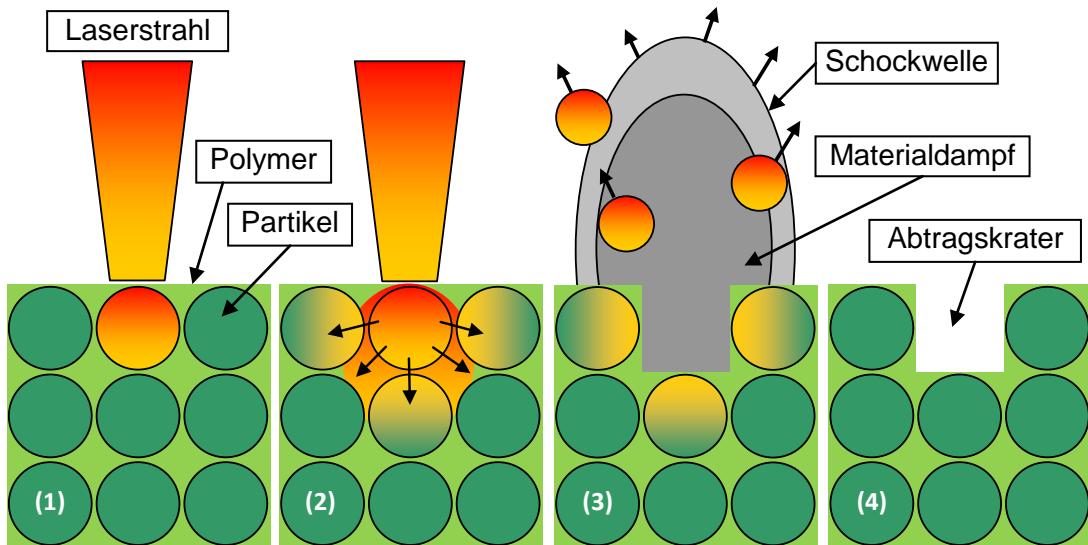
Abbildung 7-15: Schematische Darstellung zur Entstehung von oberer, mittlerer und unterer Kanalbreite für  $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$  und  $v = 200 \text{ mm/s}$  (Luft).

Infolge Wärmeleitung in das umgebende Materialvolumen (mit Pfeilen gekennzeichnet) wird die PVDF-Bindermatrix schnell erhitzt und verdampft. Die Expansion des Materialdampfes entfernt somit Partikel, die nicht direkt der Wirkungsfläche des Laserstrahls ausgesetzt sind,

aus der Bearbeitungszone. Der Abtragskrater verjüngt sich in Richtung des Substrats. Es verbleibt ein Abtragskrater mit einer oberen, einer mittleren sowie einer unteren Kanalbreite (Abbildung 7-15, b).

Nach Abbildung 7-14 können untere Kanalbreiten  $B_U$  mit Werten im Bereich des theoretischen Strahldurchmessers nur dann erreicht werden, wenn die Bearbeitungsgeschwindigkeiten entsprechend angepasst werden. Durch Wahl der Prozessparameter Laserleistung, Bearbeitungsgeschwindigkeit und Pulsfrequenz kann folglich die Kanalgeometrie für einen Fluidtransport in der Elektrode ausgelegt und aus den Abtragsdaten rekonstruiert werden (z.B. für 200 mm/s,  $P = 8,5$  W und  $f = 80$  kHz: Vgl. Abbildung 6-45, Abbildung 6-76, Abbildung 7-14 und Abbildung 7-15).

Während des Laserabtragens laufen eine Vielzahl an Prozessen gleichzeitig ab. Nach Breitling [129] können diese sein: Absorption der Laserstrahlung, Ausbildung und Ausbreitung eines Materialdampfes und einer gasdynamischen Schockwelle, Schmelzbildung und Schmelzaustrieb, Wärmeleitung in das umgebende Material und die Ausbildung einer Druckwelle in das Materialvolumen. Für das Laserabtragen von Kompositsschichten konnte, im Gegensatz zum Laserabtragen von LMO-Pulverpresslingen, kein Schmelzaustrieb an die Strukturränder beobachtet werden. Der Abtrag für Kompositsschichten wird daher von der PVDF-Bindermatrix unterstützt und wurde in ähnlicher Weise von Slocombe et al. [153] für den Abtrag von Metall/Polymer-Komposite beschrieben. Die Pulsennergie wird über optische Absorption auf das Pulvermaterial übertragen (1) und über Wärmeleitung schließlich auf die Polymermatrix (2). Diese heizt sich auf und verdampft. LMO-Partikel können aus der Bearbeitungszone abtransportiert werden (3) und ein Abtragskrater verbleibt (4) (Abbildung 7-16).



**Abbildung 7-16:** Schematische Darstellung des Laserabtragens von keramischen oder metallischen Partikeln in einer Polymermatrix. Eigene Darstellung gemäß [153].

Während des Laserabtragens kann sich ein Materialdampfplasma ausbilden, wenn eine kritische Intensität überschritten wird. Beträgt diese z.B.  $I > 2 \cdot 10^7$  W/cm<sup>2</sup> bei der Bestrahlung von Stahl mit CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung, dann wird das Plasma beschleunigt und löst sich von der Materialoberfläche ab [238], wobei LSC-Wellen (*Laser-Supported Combustion Wave*, LSCW) im Materialdampf entstehen [239]. Für eine Pulsenegie von 106 µJ, eine Pulsdauer von 200 ns und eine Strahlfläche von  $4 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> im Fokus beträgt die Intensität

$I \approx 1,3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ . Daher wird angenommen, dass sich bei der Bearbeitung von LMO-Kathoden das Materialdampfplasma von der Materialoberfläche lösen und den Laserstrahl teilweise sogar während der Bearbeitung abschirmen kann.

Bei der Mikromaterialbearbeitung mit geringeren Intensitäten findet der Materialabtrag erst gegen Ende des Laserpulses statt und der Großteil der Pulsenergie geht durch Wärmeleitung in das Materialvolumen, die aufgrund der kurzen Pulsdauer als eindimensional betrachtet werden kann, verloren [240]. Materialabtrag findet dann statt, wenn die Temperatur auf der Materialoberfläche deren Verdampfungstemperatur erreicht [240]. PVDF kann z.B. bereits bei Temperaturen um  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  verdampfen [241], weshalb angenommen wird, dass der laserinduzierte und expandierende Materialdampf während des Abtragens von LMO-Dickschichten ganze LMO-Partikel aus der Bearbeitungszone abtransportieren kann. Song und Xu [242] konnten bspw. nachweisen, dass sich der Materialdampf bei der Bearbeitung von Nickel mit Excimer-Laserstrahlung ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\tau = 26 \text{ ns}$ ) in Abhängigkeit der Energiedichte mit bis zu  $8000 \text{ m/s}$  ausbreiten kann. Rückstoßdrücke können um die  $10^5 \text{ MPa}$  betragen [243]. Zudem wurde berichtet, dass für Intensitäten im Bereich von  $10^6 \text{ W/cm}^2$  -  $10^9 \text{ W/cm}^2$  laserinduziertes Verdampfen und/oder Abtragen auftreten kann, ebenso wie weitere komplexe Prozesse wie z.B. Schmelzen, Phasenänderungen, Plasmazündung, Plasmaheizen durch Wärmestrahlung, gas- und hydrodynamische Ausbreitungen sowie Schock- und Druckwellen [244]. Daher wird nicht ausgeschlossen, dass das Laserabtragen von LMO-Dickschichten auch eine Kombination mehrerer Teilprozesse sein kann. Es wird angenommen, dass das Schmelzen von LMO-Partikelrandzonen beim Laserabtragen von LMO-Dickschichten, im Gegensatz zum Laserabtragen von LMO-Pulverpresslingen, eine untergeordnete Rolle spielt, da infolge PVDF-Verdampfung bei geringeren Temperaturen der Abtragsprozess unterstützt wird.

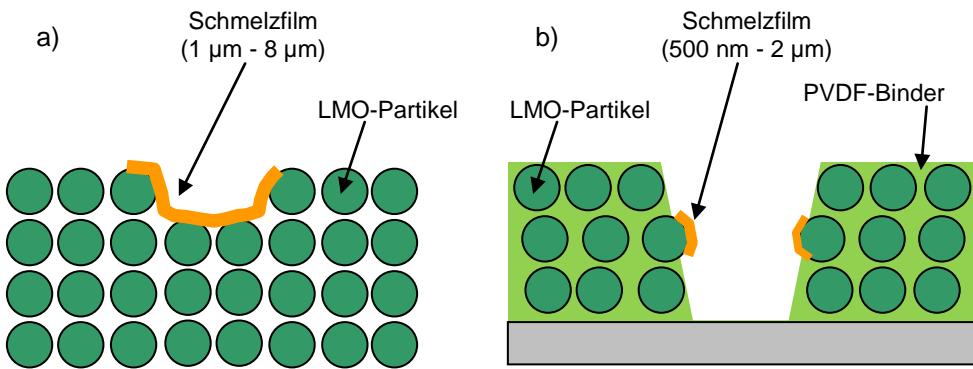
### **7.2.2. Vergleich von Temperaturfeldsimulation und Randschicht-modifizierung**

Durch Schmelzbildung und Wärmeleitung kann das Material lokal beeinflusst oder sogar in seiner Phase verändert werden [129]. Im Rahmen der Untersuchungen wurden zwei Ansätze zur Analyse der laserinduzierten Materialmodifikation verfolgt:

- (1) Röntgenographische Untersuchungen zu Phasenänderungen im Aktivmaterial nach Laserenergieeintrag in gepresstes LMO-Pulver ohne PVDF-Bindermatrix
- (2) Abschätzung der Dicke von Randschichtmodifikationen in Partikeln von LMO-Kompositsschichten mit numerischen Methoden

Nach dem Laserabtrag von LMO-Pulverproben kann erstarrter Schmelzaustrieb am Strukturrand beobachtet werden (Abbildung 6-58, b). Die laserinduzierte Temperatur muss demzufolge hoch genug gewesen sein, um das Material zu schmelzen. Es konnte Materialabtrag gemessen werden (Abbildung 6-47). Der Prozess folgt dem Modell des thermischen Abtragens und Schmelzaufwürfe konnten beobachtet werden (Abbildung 6-59), hervorgerufen durch die Rückstoßkraft des expandierenden Materialdampfes, wobei mehrere Kilobar auf den Schmelzfilm wirken können [129].

Es wurden Versuche durchgeführt, um Phasenänderungen im Aktivmaterial hervorzurufen und diese zu detektieren. Mit röntgenographischen Analysen an strukturierten LMO-Dickschichten (Luft und Argonatmosphäre) konnten keine Fremdphasen detektiert werden (Abbildung 6-57). Dies spricht dafür, dass der Wärmeeintrag sehr lokal stattfindet und der Abtrag nahezu schädigungsfrei ist, da hauptsächlich die Verdampfung der PVDF-Bindermatrix den Abtrag bewirkt (Abbildung 7-17, b).



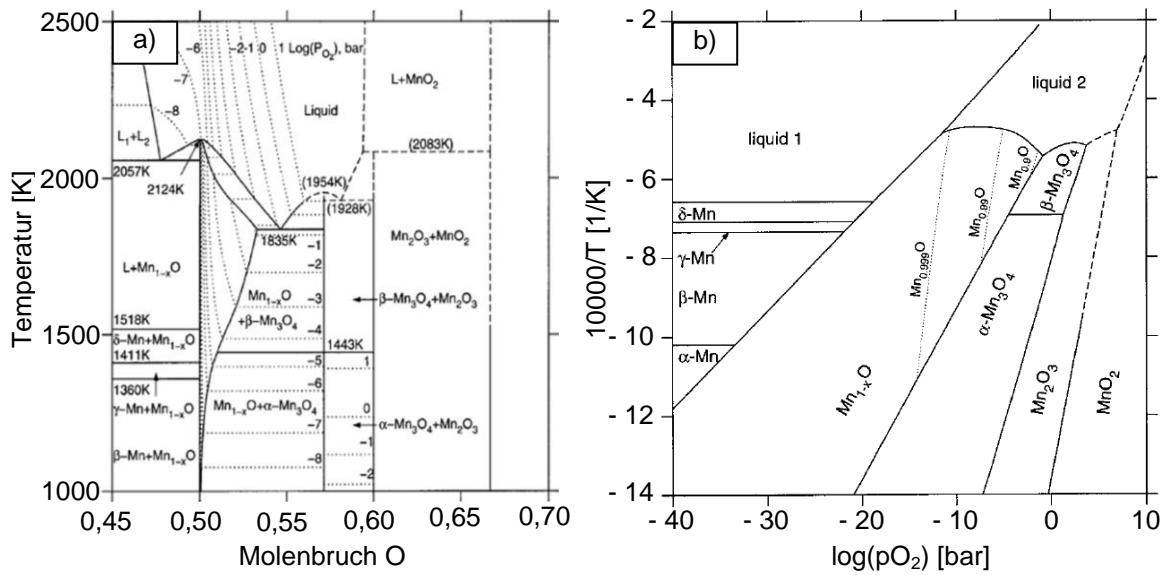
**Abbildung 7-17:** Abtragskrater mit Schmelzfilm für (a) gepresste LMO-Pulverproben und (b) LMO-Dickschichten.

Nach der Strukturierung von LMO-Dickschichten sind Schmelzfilme nur an wenigen Partikeln vorhanden. Die Anzahl beeinflusster Partikel pro Kathode zu bestimmen ist sehr schwierig und aufwendig. Es konnte jedoch beobachtet werden, dass bevorzugt Partikelrandzonen von Partikeln  $\geq 20 \mu\text{m}$  beeinflusst werden, die in den Abtragskrater hineinragen (Abbildung 6-69, Abbildung 7-17, b) und nicht durch die verdampfende PVDF-Bindermatrix aus der Bearbeitungszone entfernt werden konnten.

Um eine Aussage über Phasenänderungen randschichtmodifizierter LMO-Partikel in Dickschichten treffen zu können, wurden LMO-Pulverproben laserstrukturiert und anschließend röntgenographisch untersucht, denn die modifizierten Randschichtzonen in LMO-Dickschichten waren vermutlich unterhalb der mit röntgenographischen Analysen erzielbaren Nachweisgrenze. Infolge der Strukturierung von gepressten LMO-Pulverproben ohne PVDF-Bindermatrix mit einem Laserscanversatz von 200 µm konnten neben der kubischen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase zusätzlich  $\text{o-LiMnO}_2$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmannit) detektiert werden (Abbildung 6-62). Anhand von Abbildung 6-58, b ist ersichtlich, dass das LMO-Aktivmaterial teilweise geschmolzen wurde und rekristallisiert vorliegt, da Korngrenzen zu erkennen sind (Abbildung 6-59, b). Nach Tsuji et al. [33] und Paulsen und Dahn [28] bildet sich  $\text{o-LiMnO}_2$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  für  $T > 1000^\circ\text{C}$ , jedoch ist das Material infolge der Durchführung dieser Versuche teilweise auch geschmolzen. Es müssen folglich noch höhere Temperaturen induziert worden sein.

Um dies experimentell zu testen, wurde der Wärmeeintrag in das Aktivmaterial erhöht, indem der Versatz zwischen zwei Laserscans auf 30 µm reduziert wurde (Abbildung 6-61). Über röntgenographische Analysen konnte neben der kubischen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase,  $\text{o-LiMnO}_2$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmannit) noch kubisches  $\text{MnO}$  nachgewiesen werden (Abbildung 6-63). Nach Darul et al. [36] kann  $\text{MnO}$  unter hohem Druck bis zu 4 GPa und demzufolge bei geringeren Temperaturen ( $773 \text{ K}$ ) auftreten. Nach Paulsen und Dahn [28] ist bei höheren Temperaturen oder geringeren Sauerstoffpartialdrücken zuerst  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , dann  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und schließlich  $\text{MnO}$  stabil, wobei generell der mittlere Manganoxidationszustand mit abnehmender Temperatur

und zunehmendem Sauerstoffpartialdruck ansteigt. Das Material wurde teilweise geschmolzen, das Phasendiagramm des Systems Li-Mn-O [28] liefert aber keine Informationen zu Schmelzphasen. Wechselt man in das binäre Randsystem Mn-O, dann weist Manganosit  $Mn_{1-x}O$  einen Homogenitätsbereich hin zu höheren Sauerstoffmolenbrüchen auf (Abbildung 7-18, a) [245].  $MnO$  kann nach Grundy et al. [245] kongruent Schmelzen nach  $MnO \rightarrow \text{Liquid}$ , wobei eine oxidische Manganschmelze entsteht. Grundy et al. [245] haben die ermittelten Schmelztemperaturen verschiedener Autoren zusammengestellt und konnten die Schmelztemperatur bei  $\log_{10}p(O_2)/\text{bar} = -7,25$  zu 2124 K bestimmen (Abbildung 7-18, a). Die Hochtemperaturphasen bleiben infolge hoher Abkühlraten beim Laserabtragen erhalten. Zusätzlich zu den neuen Phasen wurde immer kubisches  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  detektiert. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Informationstiefe mit röntgenographischen Analysen groß genug ist, um unbeeinflusstes  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Volumenmaterial dicker Pulverpresslinge zu detektieren. Die Fremdphasen o-LiMnO<sub>2</sub> und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (200 µm Scanversatz, Abbildung 6-62) bzw. o-LiMnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und MnO (30 µm Scanversatz, Abbildung 6-63) wurden jeweils für das Laserabtragen von LMO-Pulverproben an Luft und Argonatmosphäre detektiert. Anhand des Potentialphasendiagramms für das Mn-O-System wird deutlich, dass MnO und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $\alpha$ -Modifikation oder  $\beta$ -Modifikation) durchaus im Gleichgewicht existieren können, jeweils in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur (Abbildung 7-18, b)



**Abbildung 7-18:** Ausschnitt aus dem berechneten Mn-O-Phasendiagramm (a) und berechnetes Potentialphasendiagramm des Mn-O-Systems (b) nach Grundy et al. [245].

Für die Strukturierung mit einem 200 µm-Versatz unter Argon konnte mehr Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und o-LiMnO<sub>2</sub> detektiert werden als an Luft. Dies könnte auf die irreversible Zersetzungreaktion des Spinells unter Argon nach  $3\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow 3\text{LiMnO}_2 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$  zurückzuführen sein. Diese irreversible Reaktion wurde bspw. von Massarotti et al. [32] unter Stickstoffatmosphäre zwischen 600 °C - 800 °C nachgewiesen, wobei die Autoren auch Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o-LiMnO<sub>2</sub> und kubisches MnO nach Abkühlen von > 1000 °C auf 35 °C erkannten. Die Rückreaktion kann unter Luft stattfinden, wenn der Abkühlvorgang nicht schnell genug abläuft [28]. Infolge des Laserabtragens mit einem Scanversatz von 30 µm bildet sich Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o-LiMnO<sub>2</sub> und MnO,

wobei tendenziell mehr MnO nach Strukturierung unter Argon als an Luft detektiert wurde und die Phasenanteile für  $Mn_3O_4$  und o-LiMnO<sub>2</sub> leicht zurückgingen.

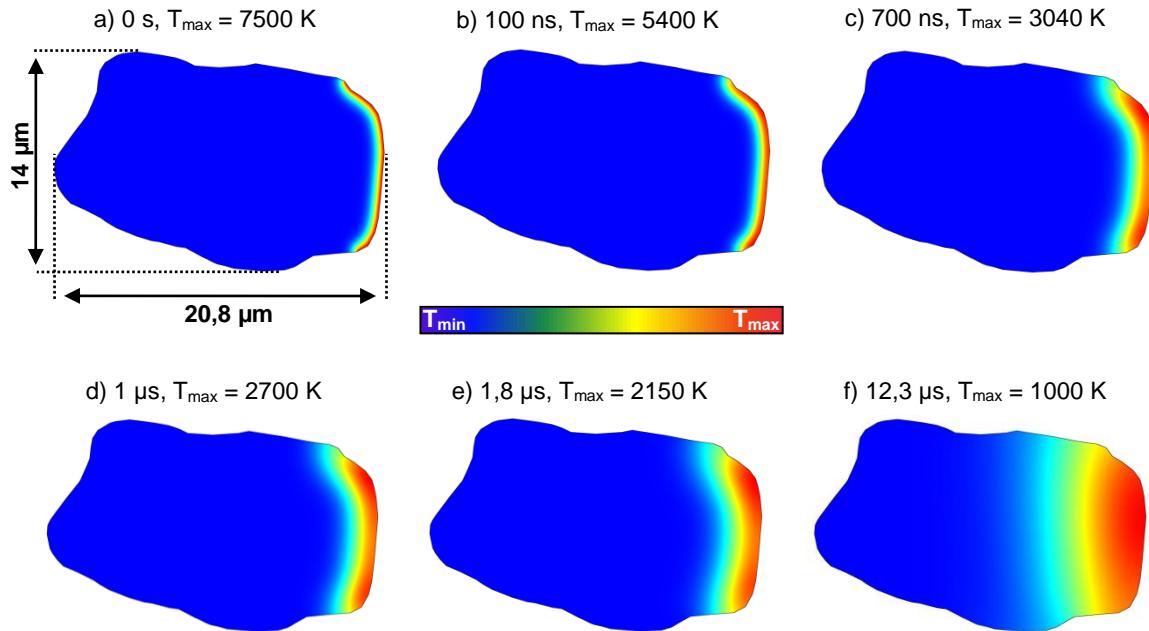
Es konnten Temperaturen von  $T \approx 7779$  K mit einer Temperaturabschätzung bestimmt werden, die in der Bearbeitungszone kurzzeitig auftreten können. Numerische Berechnungen ergaben, dass dann die Dicke der beeinflussten LMO-Partikelrandzone nach 200 ns bei 761 °C ca. 900 nm beträgt (Abbildung 6-70, b), innerhalb derer Phasentransformationen möglich sind (unter Vernachlässigung verdampfender Materie aus der LMO-Partikelrandzone). Die Wärmeindringtiefe  $\delta$  kann vergleichsweise aus Gleichung 3.40 abgeschätzt werden, wenn die Pulsdauer  $\tau$  größer als die Thermalisierung des Phononensystems ist. Diese berechnet sich für LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit  $k = 2$  W/(m·K),  $\rho = 4040$  kg/m<sup>3</sup>,  $C_p = 786,7$  J/(kg·K) und  $\tau = 200$  ns zu  $\delta \approx 710$  nm.

Die modifizierte LMO-Partikelrandzone konnte mit den Umwandlungstemperaturen und der Schmelztemperatur von MnO [245] weiter unterteilt werden. Es wurden DTA-Analysen durchgeführt und die Umwandlungstemperaturen waren 760,8 °C, 941,5 °C und 1054,4 °C (Abbildung 6-71). Mit Temperversuchen oberhalb dieser Temperaturen und nachfolgendem Abschrecken der gepressten LMO-Pulverproben in Flüssigstickstoff, konnten z.B. für 900 °C eine monokline Phase, zwei tetragonale Phasen sowie die kubische Spinellphase nachgewiesen werden (Abbildung 6-74, a). Letztere wurde ebenso für Abschreckversuche von 1000 °C (Abbildung 6-74, b) und 1150 °C (Abbildung 6-74, c) nachgewiesen, so dass der Abschreckvorgang vermutlich nicht schnell genug durchgeführt werden konnte, um diese Reaktion zu unterdrücken, wobei die Rückreaktion nach Paulsen und Dahn [28] bspw. nach  $LiMnO_2 + (1/3)Mn_3O_4 + (1/3)O_2 \rightarrow LiMn_2O_4$  ablaufen kann. Im Rahmen dieser Arbeit sollte kein Pulvermaterial im thermodynamischen Gleichgewicht hergestellt werden, vielmehr dienten diese Untersuchungen dazu, das in der Literatur kontrovers diskutierte Hochtemperaturverhalten von LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> für das hier eingesetzte LMO-Referenzpulver zu untersuchen, um mögliche Phasenänderungen infolge Laserabtragen vorhersagen zu können.

Die Ergebnisse aus dieser Arbeit stimmen gut mit den Erkenntnissen aus den Untersuchungen von Luo und Martin [34] und Cupid et al. [37] überein, wobei mit *in-situ* röntgenographischen Untersuchungen die Ausbildung einer tetragonalen Phase nicht detektiert wurde (Abbildung 6-73, a), jedoch infolge Abschreckens des LMO-Pulvers von 900 °C (Abbildung 6-74, a) und 1000 °C (Abbildung 6-74, b). Dies muss berücksichtigt werden, da der Laserabtragsprozess kein thermodynamischer Gleichgewichtsprozess ist, während Proben bei *in-situ* röntgenographischen Analysen oder mit DTA-Techniken moderat aufgeheizt werden. Neue Phasen nach einem DTA-Zyklus von RT - 1200 °C - RT wurden zudem nicht detektiert (Abbildung 6-74, d), was ebenso durch *in-situ* Raman-Messungen im Temperaturbereich von RT - 1150 °C - RT bestätigt werden konnte (Abbildung 6-72, b).

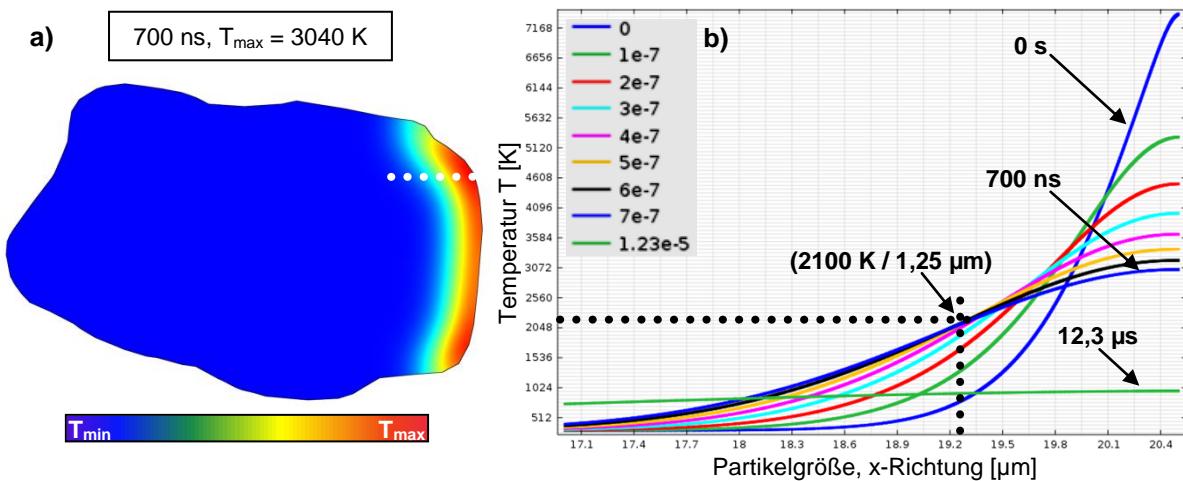
Berechnet man das Temperaturfeld für  $t \geq 200$  ns, dann kühlte die Randzone sukzessive ab, da der Laserpuls nicht mehr wirkt. Das berechnete Temperaturfeld nach  $t = 200$  ns wurde als Anfangswert für eine zweite Simulation gewählt, wobei  $t_0 = 200$  ns = 0 s (Abbildung 7-19, a). Die Randtemperatur sinkt mit steigender Simulationsdauer zunehmend ab und nach 12,3 µs beträgt die maximale Temperatur im Partikel  $\approx 1000$  K (Abbildung 7-19, f). Es ist zu erkennen, dass in Bereichen starker Partikelkrümmungen erhöhte Temperaturen auftreten können (Abbildung 7-19, c - f). 700 ns nach Ende des Laserpulses beträgt die maximale

Temperatur im Partikel noch ca. 3040 K (Abbildung 7-19, c und Abbildung 7-20, a). Es können in 1,25 µm Entfernung vom LMO-Partikelrand Temperaturen von  $\approx$  2100 K auftreten (Abbildung 7-20, b), die folglich hoch genug sind, um gebildetes MnO zu schmelzen. Rekristallisierte Schmelzonen dieser Dicke an Partikelrandbereichen lasermodifizierter LMO-Pulverproben sind in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus Abbildung 6-59, a.



**Abbildung 7-19:** Temperaturrentwicklung im LMO-Partikel mit abklingender Randtemperatur nach Ende des Laserpulses.

700 ns nach dem Laserpuls und entsprechend Abbildung 7-20, b könnte die Schmelzdicke 1,25 µm betragen. Ausgehend davon beträgt die Dicke der Zone, bis zu der noch Temperaturen  $> 761$  °C und somit Phasenänderungen möglich wären, weitere 1 µm. Bei diesen Betrachtungen wird die Dicke der Materialrandzone, die aufgrund hoher Temperaturen von ca. 7779 K verdampft, vernachlässigt.



**Abbildung 7-20:** Temperaturfeld nach 700 ns nach Ende des Laserpulses mit der anfänglichen Randtemperatur von 7779 K (a) und Temperaturverlauf in x-Richtung (b).

Zeng et al. [246] konnten bspw. die zeitliche Entwicklung der Oberflächentemperatur bei der Bearbeitung von Kupfer mit UV Nd:YAG-Laserstrahlung für 60 ns Pulsdauern berechnen und

dabei in Abhängigkeit von der Energiedichte Oberflächentemperaturen bis zu 8600 °C abschätzen, die oberhalb der Verdampfungstemperatur von Kupfer liegen. Zur Berechnung dieser Temperaturen haben die Autoren eine Wärmeleitungsgleichung in eindimensionaler Form (unter Berücksichtigung der Laserstrahlintensität auf der Oberfläche) mit der Finiten-Differenzen-Methode gelöst. Die Werte für  $C_p$ ,  $k$  und  $\rho$  für Kupfer wurden dabei als konstant angenommen.

Im Rahmen der Temperaturfeldsimulation zur Abschätzung der Wärmeeindringtiefe wurde die Maximaltemperatur berechnet und anschließend zur Darstellung der Temperaturverteilung im LMO-Partikel durch Lösen der Wärmeleitungsgleichung (ohne Berücksichtigung der Laserstrahlintensität) eingesetzt, wobei  $C_p$ ,  $k$  und  $\rho$  für LMO-Partikel ebenfalls als konstant angenommen wurden.

### 7.2.3. Zusammenhang von Mikrostruktur und Kapillarwirkung

Anhand der in Kapitel 6.4.2 und 6.4.3 vorgestellten Steighöhenergebnisse in Abhängigkeit der Kanalbreite und Abtragstiefe ist zu erkennen, dass die Kanalstruktur die Kapillarwirkung signifikant beeinflusst. Die Kapillarwirkung ist von der Geometrie der laserinduzierten Kapillare, dem Benetzungsmedium, dem benetztem Material sowie dem Kathodengefüge (Porengröße, Schichtdicke, Porosität) abhängig. Anhand der erzielten Steighöhenergebnisse für NMC- und LMO-Kathoden werden die Ergebnisse beurteilt. Dazu wird im Folgenden jeweils eine untere Kanalbreite von 47 µm für NMC- (Abbildung 6-78 und Abbildung 7-23) und eine mittlere Kanalbreite von 72 µm für LMO-Kathoden (Abbildung 6-75, Abbildung 6-76, Abbildung 6-77 und Abbildung 7-22) betrachtet, wobei der Schichtabtrag jeweils bis auf das Al-Substrat erfolgte. Die Verwendung einer unteren Kanalbreite von 47 µm für NMC erscheint aufgrund der geringen Schwankungsbreite von ≈ 2 µm als gerechtfertigt für die Kapillarberechnung.

Nach Washburn (Gleichung 3.46) kann die Steighöhe in einer Kapillare berechnet werden. Sind die dynamische Viskosität und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bekannt und geht man davon aus, dass sich diese Kenngrößen nicht ändern – z.B. aufgrund von Entmischungsvorgängen – und erfolgt die vollständige Benetzung ( $\theta_K \approx 0^\circ$ ) des Lösemittelgemisches oder des Elektrolyten mit der porösen Strukturflanke des laserinduzierten Kanals, dann folgt:

$$h_F \propto \sqrt{t_F} \quad (\text{Gleichung 7.7})$$

Entsprechend Gleichung 7.7 wird erwartet, dass sich die Steighöhe  $h_F$  proportional zur Wurzel der Steigzeit  $t_F^{0,5}$  erhöht. Die experimentell ermittelten Steighöhen für NMC- und LMO-Kathoden (Exp. ( $r_m$ ), NMC+DMC bzw. LMO+LP30) in Abhängigkeit der Steigzeit sind in Abbildung 7-21 dargestellt. Für die beiden Kathodentypen liegen unterschiedliche Kanalbreiten vor. DMC wurde als Benetzungsflüssigkeit für NMC-Kathoden gewählt, Batterielektrolyt EC/DMC 1:1, 1M LiPF<sub>6</sub> (LP30) wurde für die Versuche mit LMO-Kathoden verwendet. Die Versuche wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Vergleichsweise wurden die Versuche ebenso an Luft durchgeführt. Ein Unterschied in der Steighöhe wurde nicht beo-

bachtet, weshalb im weiteren Verlauf Einflüsse unterschiedlicher Umgebungsatmosphären vernachlässigt werden. Die Datenpunkte wurden mit einer Funktion gemäß

$$h_F = a \cdot t_F^b, \text{ wobei } a > 0 \text{ und } 0 < b < 1 \quad (\text{Gleichung 7.8})$$

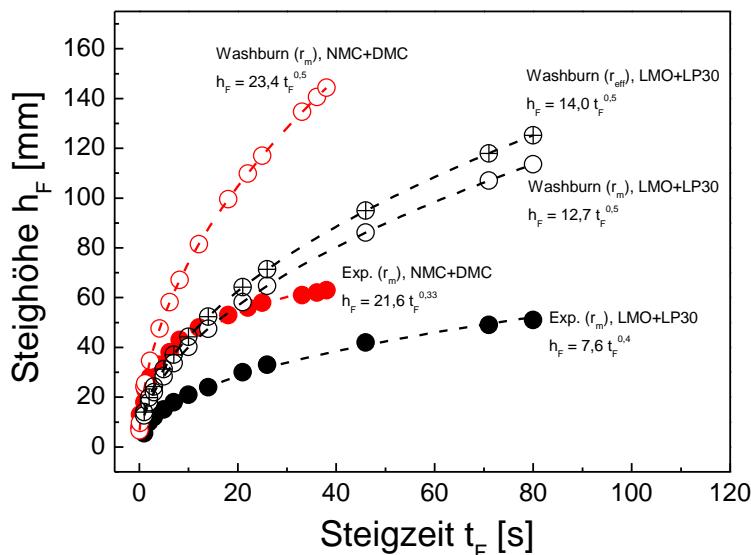
angepasst. Für die NMC-Kathode mit DMC als Benetzungsflüssigkeit ergibt sich folglich

$$h_F = 21,6 \cdot t_F^{0,33} \quad (\text{Gleichung 7.9})$$

und für die LMO-Kathode mit LP30 als Benetzungsmedium erhält man

$$h_F = 7,6 \cdot t_F^{0,4}. \quad (\text{Gleichung 7.10})$$

Das Wachstumsverhalten beider Steighöhenexperimente weicht demnach von dem von  $t_F^{0,5}$  ab (Gleichung 7.7). Setzt man die Gültigkeit der ermittelten Wachstumsgesetze für LMO- und NMC-Kathoden für sehr große  $t_F$  voraus, dann erreicht die Steighöhe der LMO-Kathode die der NMC-Kathode nach  $\approx 9,5$  h und steigt zudem für  $t_F > 9,5$  h stärker an.



**Abbildung 7-21:** Experimentell ermittelte Steighöhen in Abhängigkeit der Steigzeit für NMC-Kathoden mit mittlerer Kanalbreite von 47 µm und LMO-Kathoden mit mittlerer Kanalbreite von 72 µm. Zum Vergleich: Berechnung von  $h_F(t_F)$  nach Gleichung 3.46.

Die erwarteten Steighöhen nach Washburn (Gleichung 3.46) wurden berechnet und sind vergleichsweise in Abbildung 7-21 dargestellt (Washburn ( $r_m$ ), NMC+DMC bzw. LMO+LP30). Zur Berechnung wurden für NMC- und LMO-Kathoden sowie für DMC und LP30 die Werte aus Tabelle 7-2 angenommen (Literatur- bzw. Spezifikationsangaben der Hersteller).

**Tabelle 7-2:** Werte zur Berechnung der Steighöhen nach Washburn (Gleichung 3.46).

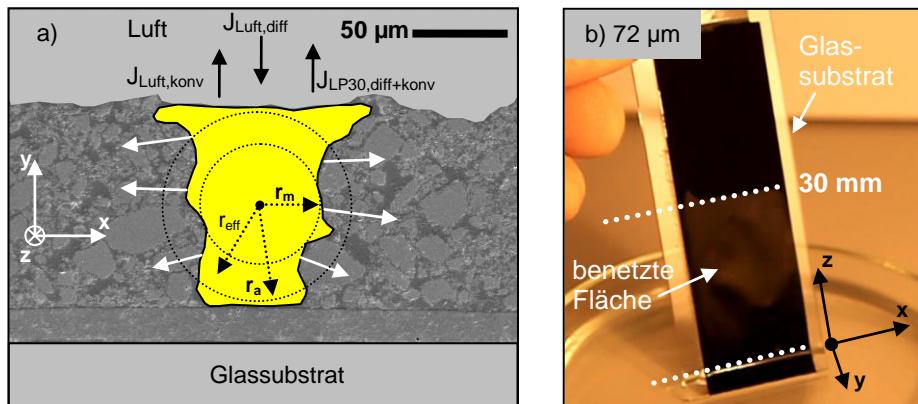
NMC und DMC	LMO und EC/DMC 1:1, 1M LiPF <sub>6</sub>
$r_m = 23,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ (Abbildung 7-23)	$r_m = 36,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ (Abbildung 7-22)
$\sigma_{I,DMC} = 0,0288 \text{ kg/s}^2$ bei 20,96 °C [247]	$\sigma_{I,EC/DMC, LiPF_6} = 0,0303 \text{ kg/s}^2$ [248]
$\mu_{DMC} = 0,000625 \text{ kg/(m·s)}$ bei 20 °C [249]	$\mu_{EC/DMC, LiPF_6} = 0,00338 \text{ kg/(m·s)}$ [250]

Dabei bezeichnet  $r_m$  den aus der jeweiligen Kanalbreite abgeschätzten Kapillarradius, wobei angenommen wurde, dass  $2 r_m$  dem mittleren Kanaldurchmesser entspricht (Abbildung 7-22 und Abbildung 7-23). Durch Anpassen der Datenpunkte entsprechend Gleichung 7.7 konnte  $b$  zu 0,5 bestimmt werden, woraus sich  $h_F \propto t_F^{0,5}$  ergibt (Washburn ( $r_m$ ), NMC+DMC bzw. LMO+LP30 in Abbildung 7-21). Dies entspricht dem Verlauf nach Gleichung 3.46. Für Gleichung 3.46 liegt jedoch unbeschränktes Wachstum vor für  $t_F \rightarrow \infty$ . Dies bedeutet, dass die Steighöhe unendlich hohe Werte annehmen kann. Die physikalische Steighöhe ist jedoch begrenzt und zwar über die maximal mögliche Steighöhe in der Zelle selbst, die den Abmaßen des Zelltrockenstapels entspricht, oder über die Zeit, die für den vertikalen Befüllvorgang zur Verfügung steht. Gleichung 3.46 ist daher unter Berücksichtigung dieser Punkte zu verwenden.

Gleichung 3.44 berücksichtigt hingegen noch den Druck, denn mit Aufsteigen der Flüssigkeit wächst die Flüssigkeitssäule, die einen hydrostatischen Druck ausübt. Aus Gleichung 3.44 geht das Jurin-Gesetz hervor, wonach die maximale Steighöhe berechnet werden kann. Dabei wird  $dh_F/dt_F = 0$  (kein weiteres Aufsteigen) angenommen und es ergibt sich:

$$h_{\max} = \frac{2 \cdot \sigma_l \cdot \cos \theta_K}{r_m \cdot \rho \cdot g} \quad (\text{Gleichung 7.11})$$

Mit  $\rho = \rho_{(\text{DMC})} = 1070 \text{ kg/m}^3$  bzw.  $\rho = \rho_{(\text{LP30})} = 1280 \text{ kg/m}^3$  kann die maximal mögliche Steighöhe  $h_{\max}$  für NMC und DMC zu  $h_{\max,\text{NMC+DMC}} \approx 23 \text{ cm}$  und für LMO und LP30 zu  $h_{\max,\text{LMO+LP30}} \approx 14 \text{ cm}$  abgeschätzt werden. Die maximalen Steighöhen wären folglich ausreichend für die Befüllung von bspw. 20 Ah-Zellen im DIN A5-Format.

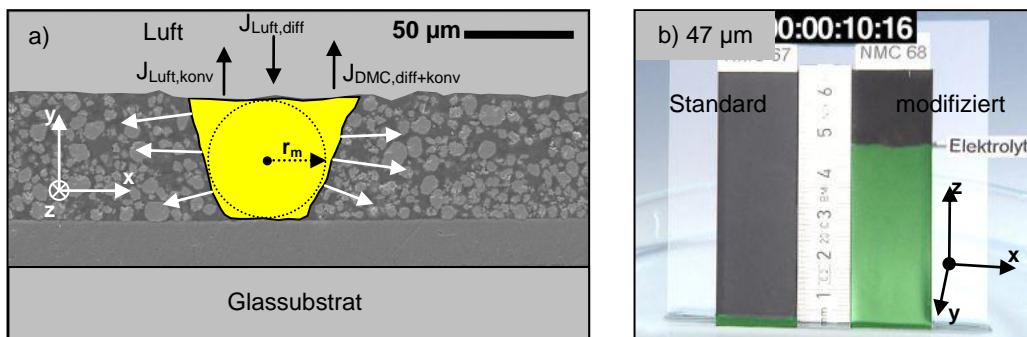


**Abbildung 7-22:** Mit LP30 aufgefüllte Kanalstruktur und Modellvorstellung zu Mechanismen bei der vertikalen Benetzung von LMO-Kathoden (a) und photographische Aufnahme aus einem Benetzungsexperiment mit einer LMO-Kathode (2 cm · 6,5 cm) und LP30 nach  $\approx 20 \text{ s}$  (b).

Unterschiede in den Steighöhen für NMC/DMC und LMO/LP30 aus Abbildung 7-21 sind in unterschiedlichen Werten für die dynamische Viskosität von LP30 und DMC zu finden. Die dynamische Viskosität von LP30 ist bspw. 5,4mal so hoch wie die für DMC, was den Washburn-Faktor  $k_{\text{Washburn}} = [(r_{\text{eff}} \cdot \sigma_l \cdot \cos \theta_K) / 2 \mu]^{0,5}$  beeinflusst. Zudem unterscheiden sich die laserinduzierten Porenradien (Abbildung 7-22 und Abbildung 7-23). Vergleicht man den

Radius einer LMO- mit dem einer NMC-Kanalstruktur dann wird deutlich, dass das Modell für eine laserinduzierte Kanalstruktur in NMC die Kanalgeometrie besser abbildet.

Die Abweichung in der Steighöhe zwischen Experiment und Theorie kann auch auf andere Einflussfaktoren zurückgeführt werden: Es liegt keine geschlossene Kapillare vor, daher kann der Elektrolyt oder das Lösemittelgemisch verdunsten. Geht man davon aus, dass lokal isotherme Verhältnisse vorliegen und der Elektrolytfüllstand (oder DMC-Füllstand) in der Kapillare stationär ist, da bspw. stets Elektrolyt durch die Kapillaren gefördert wird, dann wird durch Verdunsten ein Stoffmengenstrom an Elektrolyt freigesetzt (einseitige Diffusion). Der Partialdichtegradient von Elektrolyt verursacht einen Diffusionsstrom  $J_{\text{DMC/LP30,diff}}$  (Abbildung 7-22 und Abbildung 7-23). Es stellt sich ebenso ein Partialdichtegradient von Luft ein, wobei die Luft entgegengesetzt diffundiert ( $J_{\text{Luft,diff}}$ ). Die Elektrolytoberfläche ist für Luft nicht durchlässig, daher entsteht ein konvektiver Strom  $J_{\text{Luft,konv}}$ , der den Diffusionsstrom kompensiert. Dieser Vorgang führt dazu, dass ein konstanter Elektrolytmassenstrom über die Oberfläche abgegeben wird. Mit einem entsprechenden Experiment konnten hierzu Hinweise gewonnen werden. Eine mit 500 µl EC/DMC/DEC 1:1:1, 1M LiPF<sub>6</sub> aufgefüllte Petrischale wurde in der Glovebox gewogen und der Masseverlust infolge Elektrolytverdunstung mit der Zeit detektiert. Es konnte festgestellt werden, dass ca. 10 µl/min verdampfen. Die verdampfte Elektrolytmenge war dabei proportional zur Messzeit.



**Abbildung 7-23:** Mit DMC aufgefüllte Kanalstruktur und Modellvorstellung zu Mechanismen bei der vertikalen Benetzung von NMC-Kathoden (a) und fotografische Aufnahme aus einem Benetzungsexperiment mit einer NMC-Kathode ( $2 \cdot 6,5 \text{ cm}^2$ ) und DMC nach  $\approx 10 \text{ s}$  (b).

Der Elektrolyt kann sich während des Benetzungsvorgangs entlang der Kapillare (z-Richtung), aber ebenso senkrecht dazu in x-Richtung ausbreiten (Pfeile in Abbildung 7-22 und Abbildung 7-23). Das Fluid kann somit über Kapillarkräfte der natürlichen Mikro- und Nanoporen in das Volumenmaterial eindringen. Dieser Konvektionsstrom in x-Richtung, also quer zur Hauptfließrichtung (z-Richtung) der Kapillaren, könnte den Flüssigkeitstransport entlang der z-Richtung in benachbarten Kanalstrukturen hemmen.

Die maximale Steighöhe wird zudem nur dann erreicht, wenn der Materialabtrag bis auf das Aluminiumsubstrat erfolgt (Abbildung 6-85, Abbildung 6-86 und Abbildung 6-87). Für LMO-Kathoden wurde beobachtet, dass sich für Kanalbreiten von 72 µm und 128 µm identische Steighöhen einstellen (Abbildung 6-87). Bisher wurde für die Steighöhenberechnungen nach Washburn  $r = r_{\text{eff}} = r_m$  vorausgesetzt. Anhand Abbildung 7-22 ist ersichtlich, dass  $r_m$  die Kanalgeometrie nicht optimal abbildet.

Berechnet man den effektiven Radius  $r_{\text{eff}}$  demnach zu

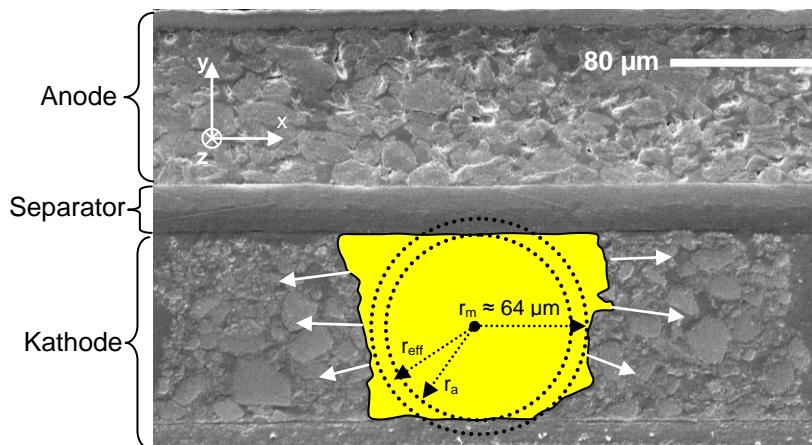
$$r_{\text{eff}} = \frac{r_m + r_a}{2} = \frac{36,0 \mu\text{m} + 51,5 \mu\text{m}}{2} = 43,8 \mu\text{m}, \quad (\text{Gleichung 7.12})$$

dann erhöhen sich die berechneten Steighöhen nach Washburn (Gleichung 3.46) (Washburn ( $r_{\text{eff}}$ ), LMO+LP30) und sind in Abbildung 7-21 eingetragen. Für eine LMO-Kathode mit einer mittleren Kanalbreite von 128  $\mu\text{m}$  ( $r_m = 64 \mu\text{m}$ ) beträgt  $r_{\text{eff}}$  zudem (Abbildung 7-24):

$$r_{\text{eff}} = \frac{r_m + r_a}{2} = \frac{64,0 \mu\text{m} + 51,5 \mu\text{m}}{2} = 57,8 \mu\text{m} \quad (\text{Gleichung 7.13})$$

Demnach erscheinen effektive Porenradien im Bereich von 40  $\mu\text{m}$  - 60  $\mu\text{m}$  als optimal für LMO-Kathoden mit Schichtdicken von  $\approx 100 \mu\text{m}$ . Dies wiederum entspricht Aspektverhältnissen von 0,8 - 1,3. LMO-Kathoden mit Kanalaspektverhältnissen in der Größenordnung nahe an bzw. größer 1 erreichen günstigerweise auch die höchsten Kapazitätswerte bei hohen C-Raten (Kapitel 6.5.1).

Nach Gleichung 7.11 reduzieren sich die maximalen Steighöhen zu 11 cm bzw. 8 cm, weshalb bevorzugt Kanalstrukturen mit Aspektverhältnis  $> 1$  anzustreben sind. Das Aspektverhältnis kann bspw. durch Einsatz einer Laserstrahlquelle mit kleinerem Fokusdurchmesser erreicht werden sowie über den Einsatz von Ultrakurzpuls-laserstrahlung, um thermische Effekte zu vermeiden. Letztere führen zu einer Verbreiterung der messbaren Kanalbreite durch lokales Aufheizen und Verdampfen der umgebenden PVDF-Bindermatrix.



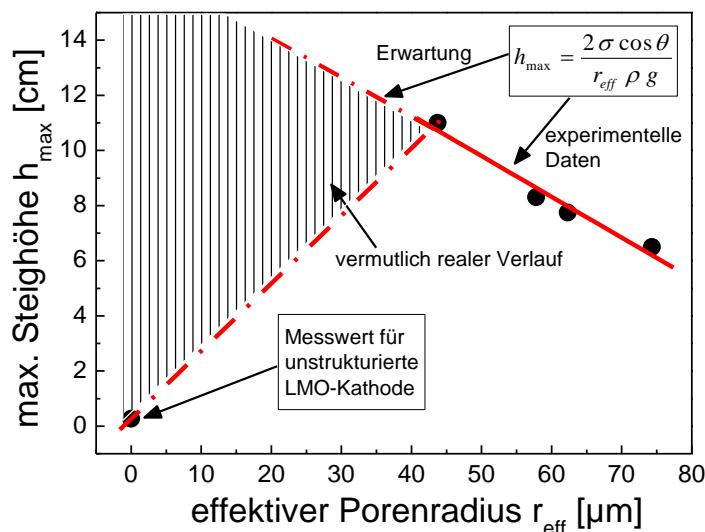
**Abbildung 7-24:** Querschnitt einer einlagigen Lithium-Ionen-Zelle mit LMO-Kathode (128  $\mu\text{m}$  Kanalbreite), Elektrolytreservoir (gelb hinterlegt), PE-Separator und Graphit-Anode.

Das Aspektverhältnis bei NMC-Kathoden mit mittlerer Kanalbreite von 47  $\mu\text{m}$  beträgt ca. 1,2. Dafür kann ebenso eine maximale Steighöhe und eine gute Zyklenfestigkeit bei hohen C-Raten beobachtet werden (Kapitel 6.4.2 und 6.5.2). Betrachtet man den Querschnitt eines einlagigen Trockenstapels (Abbildung 7-24), dann liegt nun eine geschlossene Kapillare vor. Demnach reduziert sich vermutlich auch der einseitige Diffusionsstrom, der die maximale Steighöhe in der Kapillare beeinflussen kann. Die Oberflächenspannung kann an einer zusätzlichen kapillaren Berandung (Separatoroberfläche) wirken. Mit der Weiterentwicklung der mathematischen Beschreibung der Kapillarität in Elektrodenmaterialien könnten zukünftig

tig Elektrolytbefüllzeiten in Abhängigkeit der Strukturgeometrie und der Materialeigenschaften vorhergesagt werden.

Abschließend sei bemerkt, dass sich die Steighöhe mit zunehmender LMO-Kanalbreite verringert und zwar für mittlere Kanalbreiten von 146 µm und 194 µm. Für diese Kanalbreiten wurden die effektiven Radien zu  $r_{\text{eff}} = 62,3 \mu\text{m}$  und  $r_{\text{eff}} = 74,3 \mu\text{m}$  bestimmt. Einsetzen von  $r_{\text{eff}}$  anstatt  $r_m$  in Gleichung 7.11 liefert, dass die maximale Steighöhe (LMO/LP30) abnimmt. Dies korreliert gut mit den Beobachtungen aus dem Experiment (Abbildung 6-87). Nach dem Jurin-Gesetz würde die maximale Steighöhe in der Kapillare (im Gleichgewicht) mit kleiner werdendem effektiven Porenradius zunehmen, da sich die maximale Steighöhe umgekehrt proportional zum Porenradius verhält.

Für eine unstrukturierte LMO-Kathode mit vielen kleinen natürlichen Poren hat sich jedoch ergeben, dass die Steighöhe (im Rahmen dieser Versuchsdurchführung) lediglich wenige Millimeter beträgt. Dies kann folgende Gründe haben: Es liegen Porenradien von wenigen Nano- bis Mikrometern vor, jedoch keine Kapillaren oder Kanäle, die größere Mengen an Elektrolyt entlang der Porenwege transportieren können, wie dies für laserinduzierte Kanalstrukturen der Fall ist. Die verzweigte Porenstruktur (Grad der Gewundenheit, Tortuosität) der Kathode verlangsamt den Elektrolyttransport.

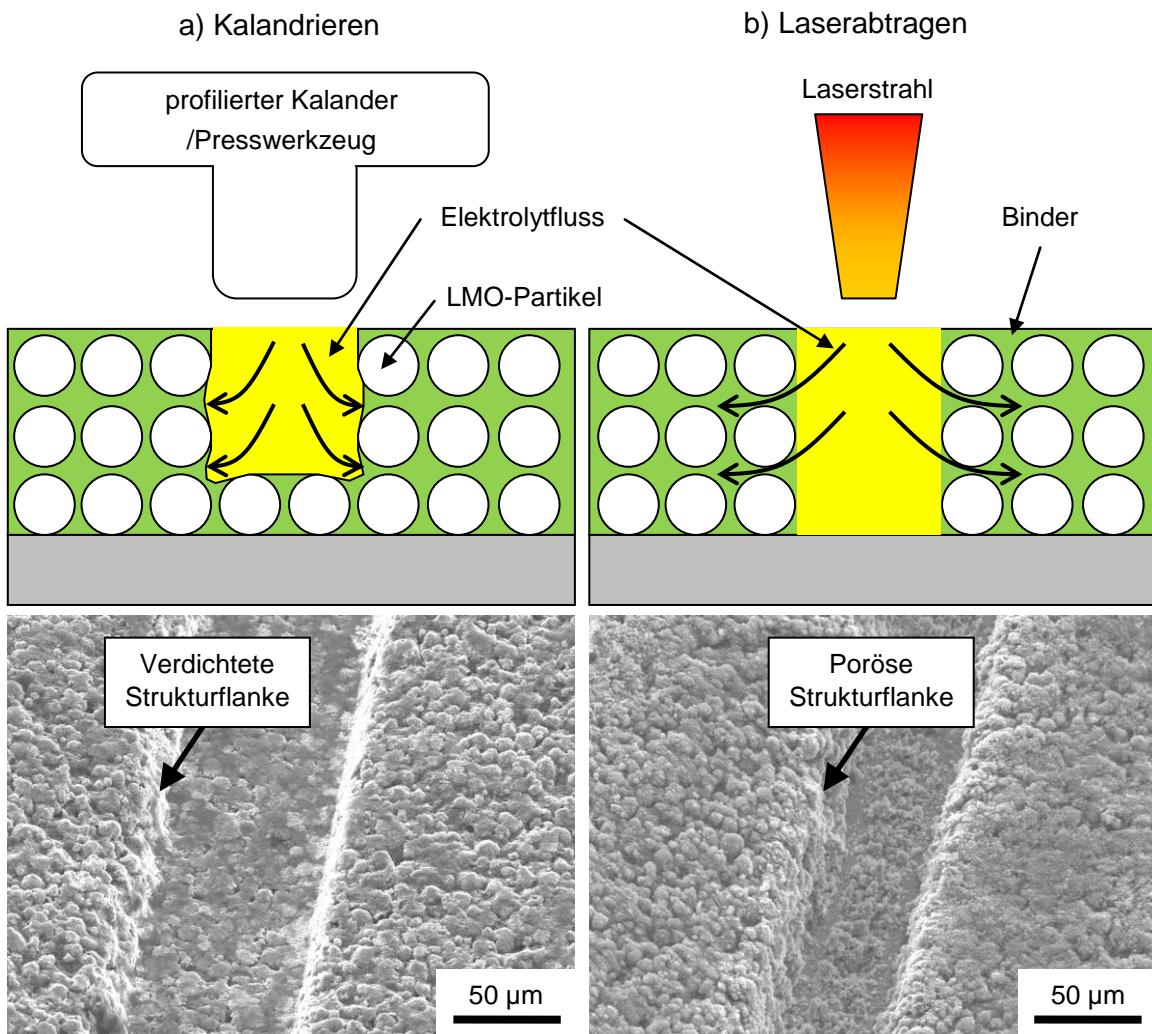


**Abbildung 7-25:** Berechnete maximale Steighöhen für effektive LMO-Porenradien im Bereich von  $r_{\text{eff}} = 44 \mu\text{m} - 75 \mu\text{m}$  und LP30 nach Jurin-Gesetz.

Nach der Washburn-Gleichung werden entsprechend lange Benetzungszeiten benötigt, um eine hohe Steighöhe für kleine Kapillarradien zu erhalten. Für technische Anwendungen ist dies jedoch nicht sinnvoll. Für Steighöhenversuche an bspw. NMC-Kathoden hat sich ergeben, dass Kanalbreiten von  $\approx 25 \mu\text{m}$  eine geringe Steighöhe zur Folge haben. Es konnte dabei aber kein Materialabtrag bis auf das Substrat erzielt werden. Die maximal erzielbare Steighöhe für kleinere Kapillarradien wird daher entsprechend Abbildung 7-25 innerhalb des schraffierten Bereichs vermutet.

Für die Elektrolytbefüllung von Lithium-Ionen-Zellen sind also Poren und Porenstrukturen notwendig. Die Eindringung des Elektrolyten in die Kathode kann offensichtlich durch laserinduzierte kapillare Strukturen beschleunigt werden. Dieser Vorgang ist in Abbildung 7-26, b

schematisch dargestellt. Durch eine Strukturierung kann vor allem der Transport des Flüssig-elektrolyten an die Aktivpartikel in der Kathodenstruktur deutlich verbessert werden. Der Vorteil der Laserstrukturierung gegenüber der Struktureinbringung über bspw. profilierte Kalanderwalzen besteht darin, dass die natürlichen Poren in tiefen Schichtbereichen freigelegt und für den Elektrolyten zugänglich werden. Elektrolyt kann entlang der künstlichen Kapillare sowie quer dazu die Elektrode benetzen und somit das Elektrodenmaterial elektrochemisch aktivieren.



**Abbildung 7-26:** Schematische Darstellung und REM-Aufnahmen von strukturierten NMC-Kathoden mit profiliertem Walze und verdichteten Strukturflanken (a) sowie nach Laserabtragen mit offenen Strukturflanken (b).

Wird die Strukturierung mit einem profilierten Kalander oder einem Presswerkzeug durchgeführt, dann werden die Strukturflanken verdichtet, da bei diesem Prozess kein Aktivmaterial abgetragen sondern verdrängt wird. Dies könnte dazu führen, dass einerseits das Material nicht bis auf den Stromsammel器 verdrängt werden kann (maximale Steighöhe) und andererseits die natürlichen Poren an den Strukturflanken für den Elektrolyttransport senkrecht zur Kapillarfließrichtung geschlossen werden (Abbildung 7-26, a). Mit dem Laserabtragen kann das Material präzise entfernt und Strukturgeometrien flexibel eingestellt werden, ohne das Werkzeug wechseln zu müssen. Der Aktivmasseverlust kann durch geeignete Wahl des Laserscanversatzes gering gehalten und auf das jeweilige Zelldesign abgestimmt werden.

## 7.2.4. Einfluss unterschiedlicher Benetzungsstrategien auf die Zyklisierfähigkeit

Die Benetzungsstrategie beeinflusst die elektrochemische Zyklisierfähigkeit von LMO- und NMC-Kathoden in Pouchzellen (Kapitel 6.5). Entscheidend für die Zyklisierbarkeit bei hohen C-Raten sowie für die Zyklisierung für große Zyklenzahlen, ist die vollständige Benetzung aller Zellkomponenten mit Flüssigelektrolyt. Im Folgenden soll die Bewertung der Zelleistungsfähigkeit für LMO- und NMC-Kathoden unter Verwendung von Abbildung 7-28 erfolgen.

### LMO-Kathoden in Pouchzellen

Es hat sich herausgestellt, dass strukturierte Kathoden mit einem Kanalaspektverhältnis von 1,4 (Kanalbreite 72 µm) die höchsten Entladekapazitäten bei 1 C und 2 C aufweisen (Abbildung 6-93, b), wenn die vertikale Elektrolytbefüllungsmethode angewendet wird. Der Grund dafür ist u.a. in der Benetzung der Zellkomponenten zu finden. Trockene Bereiche in unstrukturierten Kathoden wirken der Hochstromfähigkeit entgegen. Für ein Aspektverhältnis von 1,4 (72 µm) betrug die spezifische Entladekapazität bei 1 C 60 mAh/g im 125. Zyklus. Die spezifische Entladekapazität im 125. Zyklus für eine unstrukturierte LMO-Dickschicht betrug im Mittel jedoch nur 38 mAh/g. Folglich konnte unter Verwendung von Kanalstrukturen mit einem Aspektverhältnis von 1,4 die Entladekapazität im 125. Zyklus ca. um den Faktor 1,6 gesteigert werden. Es konnte der Kapazitätsrückgang über 100 Zyklen bei 1 C für eine strukturierte Schicht reduziert werden, wobei dieser 18 % für eine strukturierte LMO-Schicht (72 µm) und 21 % für eine unstrukturierte LMO-Schicht betrug.

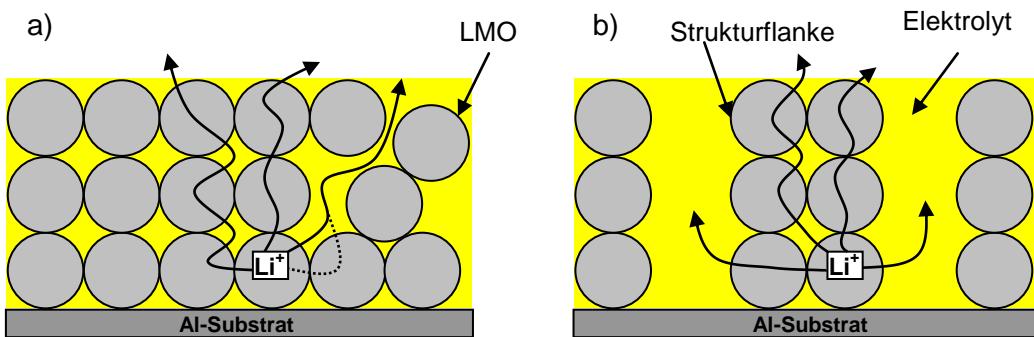
Betrachtet man den Verlauf der Entladekapazitäten für unstrukturierte und laserstrukturierte Kathoden, wobei alle Zellkomponenten in einem Elektrolytbad ausreichend mit Elektrolyt imprägniert wurden, dann sind die Unterschiede zwischen laserstrukturierten Kathoden (72 µm) und unstrukturierten Kathoden deutlich geringer (Abbildung 6-91, b). Die spezifische Entladekapazität beträgt im 125. Zyklus im Mittel 71 mAh/g für laserstrukturierte Kathoden (72 µm) und 61 mAh/g für unstrukturierte Kathoden. Die Kapazität konnte somit ca. um den Faktor 1,2 – im Vergleich zum Faktor von ca. 1,6 bei nicht ausgelagerten Zellen – für den 125. Zyklus gesteigert werden. Bei einer Entladerate von 2 C konnte für laserstrukturierte Kathoden eine Entladekapazität von 28 mAh/g im 225. Zyklus erzielt werden, für unstrukturierte Kathoden betrug diese im Mittel 18 mAh/g (Abbildung 6-91, b). Die Entladekapazität konnte folglich um 56 % erhöht werden.

Damit wird deutlich, dass neben der Benetzung noch andere Faktoren die Hochstromfestigkeit beeinflussen, wie z.B. die Änderung der äußeren Mantelfläche, wodurch LMO-Partikel im Volumenmaterial direkt mit dem Elektrolyten in Kontakt stehen (Abbildung 7-27, b). Die Leitfähigkeit für EC/DMC 1:1, 1M LiPF<sub>6</sub> beträgt bspw. 10,7 mS/cm [251], der chemische Lithium-Ionen-Diffusionskoeffizient von LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> liegt in der Größenordnung von 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>/s - 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>/s [252,253] und ist damit gering.

Würde ein Lithium-Ion aus einem Partikel einer unstrukturierten Kathode ausgelagert werden und im Elektrolyten solvatisieren, dann könnte es sich leicht entlang der Elektrolytleitpfade in der porösen Kathodenschicht bewegen (Fest/Flüssig-Grenzsicht, Abbildung 7-27, a). Lägen abgeschlossene Poren vor, dann müsste das Lithium-Ion wieder in das Aktivpartikel

eingelagert (Kristallisation) werden und durch die Struktur diffundieren (Fest/Flüssig/Fest-Grenzschicht, Abbildung 7-27, a), wobei davon ausgegangen wird, dass Diffusionsprozesse im Elektrolyten schneller ablaufen können.

Bei laserstrukturierten LMO-Kathoden weisen die Partikel an den Strukturflanken Kontakt mit dem Elektrolyten auf (Abbildung 7-27, b), weshalb Lithium-Ionen leichter in diesen überführt und an die Oberfläche der Anodenpartikel diffundieren können. In laserstrukturierten LMO-Kathoden müssen Lithium-Ionen daher vermutlich seltener Fest/Flüssig/Fest-Grenzflächen durchdringen, die einen Beitrag zum inneren Zellwiderstand liefern und Polarisationseffekte verstärken können.



**Abbildung 7-27:** Schematische Darstellung möglicher Lithium-Ionen-Diffusionspfade in Zellen mit (a) unstrukturierten und (b) laserstrukturierten LMO-Kathoden.

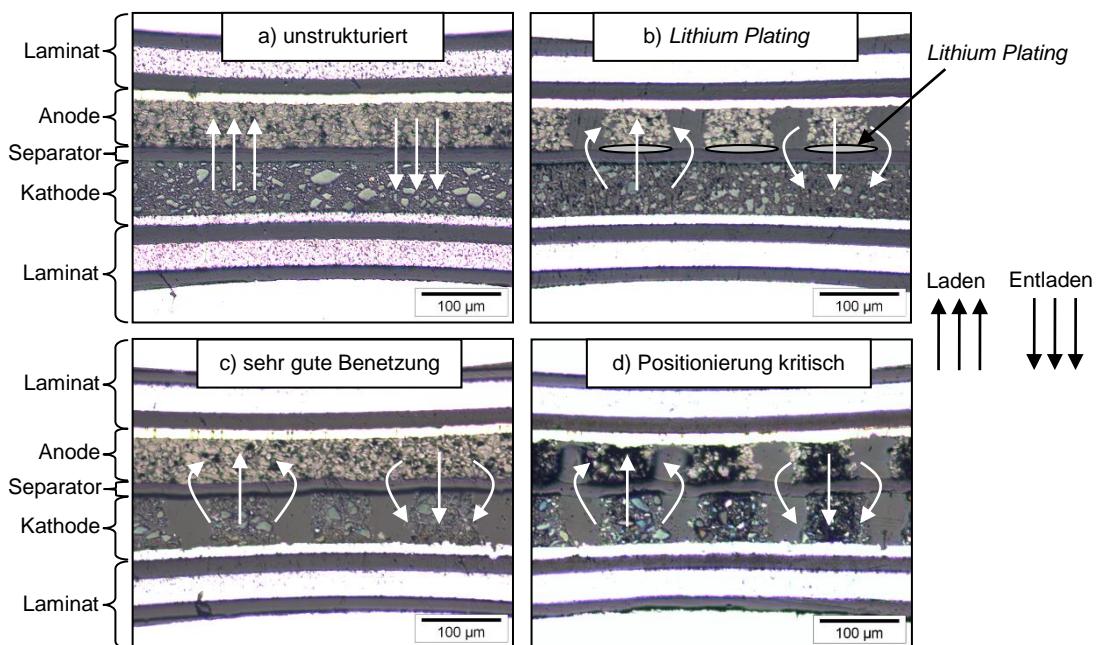
Zheng et al. [254] haben zudem berichtet, dass eine schlechte Benetzung, resultierend aus einer geringen Porosität von bspw. NMC-Kathoden, dazu führen kann, dass das aktive Material nur unvollständig mit Elektrolyt benetzt wird und teilweise elektrochemisch inaktiv vorliegt. Laserstrukturierte Kathoden weisen jedoch eine künstliche Porosität auf (Kanalstrukturen), die den Elektrolyt/Partikel-Kontakt ermöglicht.

### NMC-Kathoden in Pouchzellen

NMC-Kathoden in Pouchzellen wurden in verschiedenen Zellkonfigurationen getestet. Dabei hat sich entsprechend den Ergebnissen aus Abbildung 6-100, b herausgestellt, dass unstrukturierte Kathoden in Zellen mit unstrukturierten Anoden sowie laserstrukturierte Kathoden in Zellen mit unstrukturierten Anoden die beste elektrochemische Zyklisierfähigkeit aufweisen und zwar genau dann, wenn die Zellen nach der Elektrolytbefüllung für 24 h bei Raumtemperatur ausgelagert werden. Der Kapazitätsverlust über 1000 Zyklen beträgt für laserstrukturierte NMC-Kathoden dabei  $\approx 9\%$  und für unstrukturierte NMC-Kathoden  $\approx 5\%$ . Beide Elektrodenkonfigurationen weisen demnach nach 1000 Zyklen mehr als 90 % ihrer Anfangskapazität bei 1 C auf, was einer sehr guten Zyklfestigkeit entspricht.

Laserstrukturierte Kathoden weisen im Mittel geringfügig erhöhte spezifische Entladekapazitäten auf. Letzteres Verhalten wurde ebenso für mit Elektrolyt imprägnierte LMO-Kathoden beobachtet. Zellen mit strukturierten Kathoden und strukturierten Anoden hingegen verlieren rund zwei Drittel ihrer Anfangskapazität nach 1000 Zyklen. Für Zellen mit unstrukturierten Kathoden und laserstrukturierten Anoden fällt die Kapazität bereits nach wenigen Zyklen stark ab und beträgt noch ca. 10 mAh/g nach 250 Zyklen.

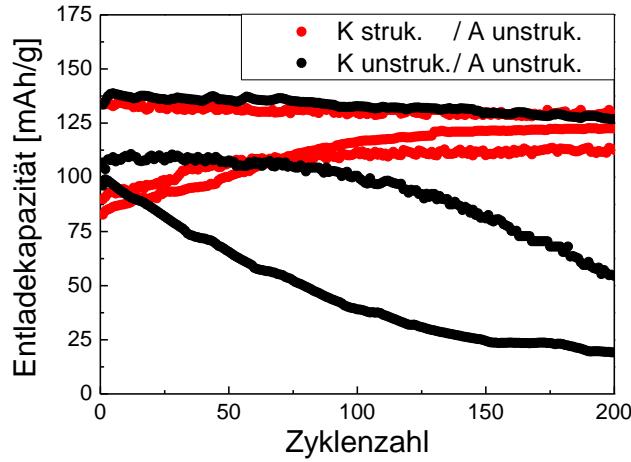
Dies kann auf folgende Effekte zurückgeführt werden: Es wird angenommen, dass für alle Zellen unzureichend benetzte Elektrodenbereiche als Grund für das Kapazitätsverhalten in Abbildung 6-100, b ausgeschlossen werden können. Anhand von Querschnitten an LMO/PE/Graphit-Zellen (Abbildung 7-28) kann der Einfluss unterschiedlicher Elektrodenkonfigurationen exemplarisch nachvollzogen werden. Die Unterschiede im Zyklisierverhalten zwischen strukturierten Kathoden und unstrukturierten Kathoden (jeweils unstrukturierte Anoden) über 1000 Zyklen sind gering (Abbildung 7-28, a und c). Strukturierte Kathoden weisen geringfügig höhere Entladekapazitäten über den gesamten Verlauf von 1000 Zyklen auf, was auf die Vorgänge entsprechend dem Modell aus Abbildung 7-27 zurückzuführen ist. Die Strukturierung der Anode (unstrukturierte Kahode) bewirkt, dass die Lithium-Ionen aus der Kathode von der Anode nicht vollständig aufgenommen werden können, da infolge Laserstrukturierung von Graphit-Anoden Aktivmasse entfernt und somit die Zellbalance gestört wird. Lithium scheidet sich metallisch an der Oberfläche der Graphitpartikel ab (Abbildung 6-101). Dies kann zu irreversiblem Kapazitätsverlust und zu *Lithium Plating* mit Dendritenwachstum führen (Abbildung 7-28, b).



**Abbildung 7-28:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten an Lithium-Ionen-Zellen mit LMO-Dickschichtkathode, PE-Separator, Graphit-Anode und Aluminiumlaminat.

Zellen mit strukturierten Anoden und strukturierten Kathoden können für 1000 Zyklen galvanostatisch zyklisiert werden, jedoch fällt die Kapazität auf rund ein Drittel des anfänglichen Kapazitätswertes bei 1 C. Grund hierfür mag in der Positionierung der Graphit-Anode gegenüber der NMC-Kathode zu finden sein. In Abbildung 7-28, d ist zu erkennen, dass die Anodenstruktur nicht exakt über der Kathodenstruktur positioniert ist. Dies kann zur Ausbildung unterschiedlicher Stromdichten an den Strukturkanten führen, wodurch einzelne Zellbereiche stärker belastet werden. Lithiumabscheidung an der Anode sowie Dendritenwachstum können auch hier die Ursache für einen starken Kapazitätsabfall sein. Infolge Zyklisierung von vertikal befüllten und nicht ausgelagerten Zellen mit strukturierten und unstrukturierten Kathoden (jeweils unstrukturierte Anode) sind die Unterschiede im Kapazitätsverlauf deutlich (Abbildung 6-103). Dies ist exemplarisch für 200 Zyklen in Abbildung 7-29 dar-

gestellt. Bereits nach wenigen Zyklen sinkt die Entladekapazität für zwei aus drei Zellen mit unstrukturierten Kathoden ab. Dies bedeutet, dass die Zellen mit unstrukturierten Kathoden aufgrund unzureichender Benetzung früh versagen und bspw. inhomogene Stromdichten nur über wenige Zyklenzahlen hinweg verarbeiten können, bevor die Struktur der Elektrodenmaterialien irreversibel geschädigt wird.



**Abbildung 7-29:** Spezifische Entladekapazitäten von Zellen mit unstrukturierten (K unstruk.) und laserstrukturierten (K struk.) NMC-Kathoden, jeweils gegen unstrukturierte Anoden (A unstruk.).

Ausheizen der Elektroden bei 60 °C für 24 h und Formation (drei Zyklen bei C/10) der Zellen direkt nach der Elektrolytbefüllung, Zellassembly in der Glovebox, Zyklisierung bei 1 C / 1 C, ohne Halteplateau.

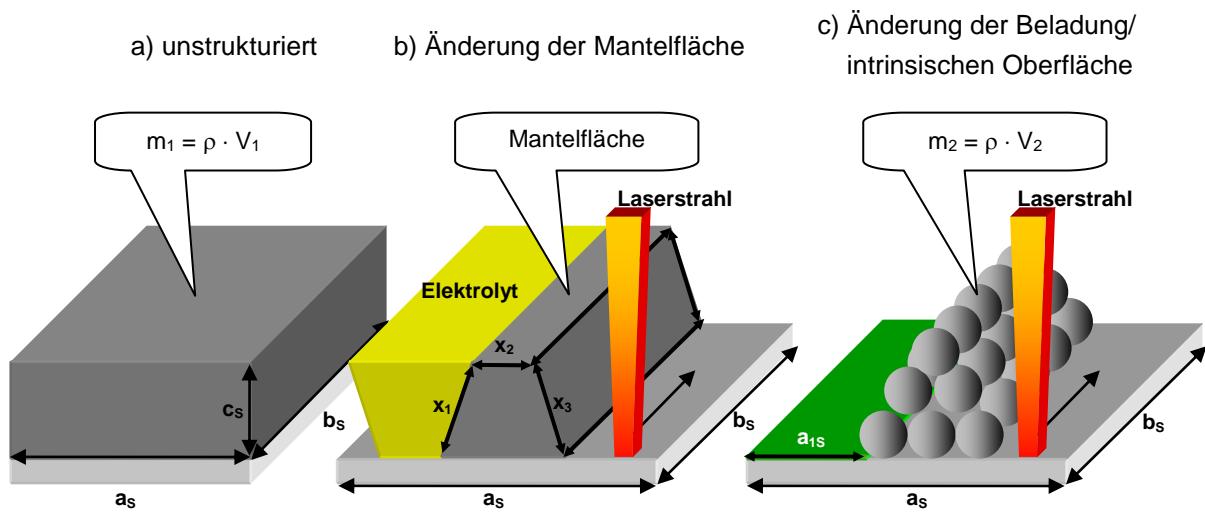
In Tabelle 7-3 sind die mittleren Innenwiderstände  $I_R$  von Lithium-Ionen-Zellen direkt nach der Zellbefüllung mit Flüssigelektrolyt sowie nach einer 24-stündigen Auslagerung der Zellen bei Raumtemperatur aufgelistet. Es lässt sich erkennen, dass die Innenwiderstände für die Elektrodenpaarungen „unstrukturierte Kathode gegen unstrukturierte Anode“ (K un / A un) sowie „unstrukturierte Kathode gegen strukturierte Anode“ (K un / A str), Werte im Bereich von  $10^6 \Omega$  aufzeigen, was auf eine schlechte Benetzung der Zellkomponenten mit dem Flüssigelektrolyten direkt nach der Elektrolytbefüllung hindeutet. Für Elektrodenpaare mit strukturierten Kathoden (K str / A un, K str / A str) befinden sich die Innenwiderstände im Bereich von  $0,25 \Omega$  -  $0,28 \Omega$ , was auf eine gute Benetzung schließen lässt. Gao et al. [255] geben den Innenwiderstand von Zellen bspw. mit  $\approx 0,15 \Omega$  an.

**Tabelle 7-3:** Innenwiderstände  $I_R$  [ $\Omega$ ] von Lithium-Ionen-Zellen direkt nach der Elektrolytbefüllung sowie nach 24-stündiger Auslagerung bei Raumtemperatur (Werte aus Messungen an jeweils drei Testzellen).

Elektrodenkombination	Zellinnenwiderstand $I_R$ [ $\Omega$ ]	
	Nach Befüllung	Nach 24-stündiger Auslagerung
K un / A un	$4,3 \cdot 10^6 \pm 2,5 \cdot 10^5$	$0,225 \pm 0,001$
K un / A str	$4,0 \cdot 10^6 \pm 1,2 \cdot 10^5$	$0,252 \pm 0,002$
K str / A un	$0,247 \pm 0,008$	$0,270 \pm 0,010$
K str / A str	$0,260 \pm 0,005$	$0,280 \pm 0,007$

### 7.2.5. Korrelation von Oberflächentopographie und Strombelastbarkeit

Neben der intrinsischen Aktivoberfläche beeinflusst die Beladung die Hochstromfestigkeit der Kathodenschicht. In Lithium-Ionen-Zellen mit dicken Schichten kann die Lithium-Ionen-Freigabe durch Lasermikrostrukturierung erhöht werden. Die Elektrolytdurchdringung dicker Schichten ist schwer zu erreichen [256], was durch kapillare Mikrostrukturen ausgeglichen werden kann. Im Folgenden wird daher der Einfluss der laserinduzierten Änderung der Mantelfläche, der Beladung und der intrinsischen Oberfläche auf die elektrochemische Zyklierfähigkeit bei einer 1 C-Rate diskutiert (Abbildung 7-30).



**Abbildung 7-30:** Modellvorstellungen zu (a) der Beladung, (b) der laserinduzierten Mantelfläche sowie (c) der intrinsischen Oberfläche.

Ausgehend von einer unstrukturierten LMO-Kathode kann die Bestimmung der Schichtmasse durch Wägung einer Kathode mit Stromableiter und nachfolgender Subtraktion der Masse eines Referenzstromableiters erfolgen. Die Beladung  $L$  [ $10^{-3} \cdot \text{g}/\text{cm}^2$ ] ergibt sich durch Bezug der Schichtmasse  $m_1$  auf die Stromableiterfläche  $a_s \cdot b_s$  [256] (Abbildung 7-30, a):

$$L = \frac{m_1}{a_s \cdot b_s} \left[ \frac{10^{-3} \cdot \text{g}}{\text{cm}^2} \right] \quad (\text{Gleichung 7.14})$$

Infolge Lasermaterialabtrag wird ein Teil der Schichtmasse entfernt und die Beladung ändert sich. Aufgrund von Kanalstrukturen entstehen Stromableiterbereiche ( $a_{1s} \cdot b_s$ ), auf denen kein Aktivmaterial vorhanden ist (Abbildung 7-30, c). Bezieht man die Schichtmasse  $m_2$  nach Strukturierung (bestimmt durch Wägung) auf dieselbe Stromableiterfläche, dann kann eine mittlere Beladung  $L_m$  angegeben werden (Abbildung 7-30, c):

$$L_m = \frac{m_2}{a_s \cdot b_s} \left[ \frac{10^{-3} \cdot \text{g}}{\text{cm}^2} \right] \quad (\text{Gleichung 7.15})$$

Im Folgenden wird die Beladung unstrukturierter und laserstrukturierter Schichten mit  $L_m$  bezeichnet. Die Änderung der äußeren Mantelfläche  $A_M$  wurde jeweils berechnet, indem die

Mantelfläche der durch Laserabtrag erzeugten LMO-Mikrostruktur mit der Fläche eines unstrukturierten LMO-Schichtbereichs ins Verhältnis gesetzt wurde (Abbildung 7-30, b):

$$A_M = \frac{x_1 \cdot b_S + x_2 \cdot b_S + x_3 \cdot b_S}{a_S \cdot b_S} = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{a_S} \quad (\text{Gleichung 7.16})$$

Die äußere Mantelfläche bezeichnet die Summe der äußeren Flächen der Mikrostruktur in  $b_S$ -Richtung, da davon ausgegangen wird, dass diese mit dem Elektrolyten direkt in Kontakt steht und wesentlich zur Verbesserung der Diffusionseigenschaften und der Benetzung beiträgt. Die intrinsische Oberfläche bezeichnet die Summe aller Partikeloberflächen in der LMO-Dickschicht. Für eine unstrukturierte Schicht wurde angenommen, dass diese gerade der BET-Oberfläche  $A_{BET}$  [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] des LMO-Referenzpulvers multipliziert mit der Aktivmasse der Kathode entspricht. Infolge des Laserabtrags verringert sich die Schichtmasse und demzufolge ändert sich auch die intrinsische Oberfläche. Letztere kann durch Multiplikation der BET-Oberfläche mit der Schichtmasse  $m_2$  berechnet werden (Abbildung 7-30, c).

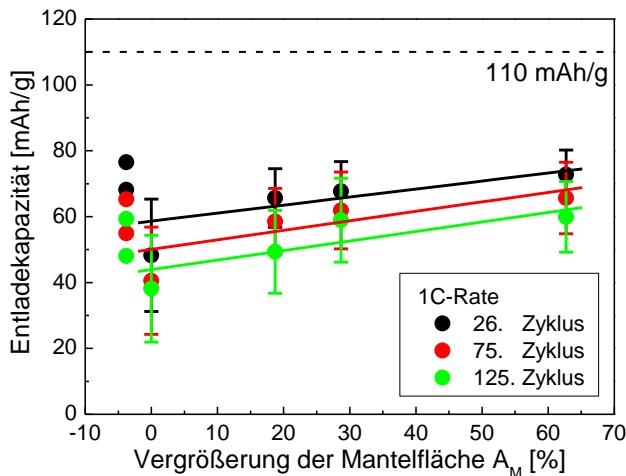
### **Einfluss der Strukturmantelfläche auf die Zyklenstabilität**

Offensichtlich kann bereits mit geringen Kanalaspektverhältnissen eine Stabilisierung der Entladekapazitäten für C-Raten von C/2 und 1 C im Vergleich zu unstrukturierten Kathoden erreicht werden. Erhöhte Kapazitäten konnten für Entladeraten von 2 C nur mit Aspektverhältnissen von 0,5, 0,8 und 1,4 erreicht werden (Abbildung 6-93, b). Die Vergrößerung der äußeren Mantelflächen von laserstrukturierten LMO-Dickschichten in Abhängigkeit verschiedener Kanalbreiten beträgt für  $B_m = 72 \mu\text{m}$  ca. 63 %, für  $B_m = 128 \mu\text{m}$  ca. 29 % und für  $B_m = 146 \mu\text{m}$  ca. 19 %. Die Verbreiterung der mittleren Kanalbreite auf  $B_m = 194 \mu\text{m}$  hat eine Verkleinerung der Mantelfläche von ca. 4 % zur Folge (Abbildung 6-76, a - d).

Der Einfluss der Vergrößerung der Mantelfläche auf die spezifischen Entladekapazitäten für eine 1 C-Rate ist in Abbildung 7-31 dargestellt und zwar für den 26., den 75. sowie den 125. Zyklus. Dies entspricht dem ersten, 49. und 100. Zyklus bei einer 1 C-Rate (Abbildung 6-93). Durch Vergleich der Entladekapazitäten von Zellen mit unterschiedlichen Mikrostrukturen sowie von Zellen mit unstrukturierten Kathoden (48 mAh/g im 26. Zyklus) ergibt sich, dass z.B. mit einer 19 %igen Vergrößerung der äußeren Mantelfläche eine Kapazitätserhöhung um 36 % im 26. Zyklus einhergeht, im Vergleich zu einer unstrukturierten Kathode.

Für eine um 29 %ige Vergrößerung von  $A_M$  beträgt die Kapazitätserhöhung 40 %. Für den Fall, dass die Mantelfläche um 63 % gegenüber einer unstrukturierten Kathode erhöht wird, beträgt die Kapazitätserhöhung sogar 51 % im 26. Zyklus. Im Vergleich zu einer unstrukturierten Kathode konnte die Entladekapazität im 125. Zyklus um 57 % erhöht werden, wobei die Vergrößerung der Mantelfläche 63 % betrug.

Für eine um 29 %ige Vergrößerung der Mantelfläche betrug die Kapazitätserhöhung 55 %, für eine um 19 % größere Mantelfläche 29 % und für eine um 4 % geringere Mantelfläche betrug die Kapazitätserhöhung 41 % im 125. Zyklus.



**Abbildung 7-31:** Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Vergrößerung der Mantelfläche  $A_M$  für verschiedene Zyklenzahlen bei einer 1 C-Rate.

Die Auswertung der Testdaten hat ergeben, dass eine maximale Vergrößerung der Mantelfläche um 63 % im 75. Zyklus zu einer maximalen Erhöhung der Entladekapazität um 62 % führt (Tabelle 7-4).

**Tabelle 7-4:** Kapazitätserhöhung in Abhängigkeit der Vergrößerung der Mantelfläche  $A_M$  und der mittleren Kanalbreite  $B_m$  bei einer 1 C-Rate.

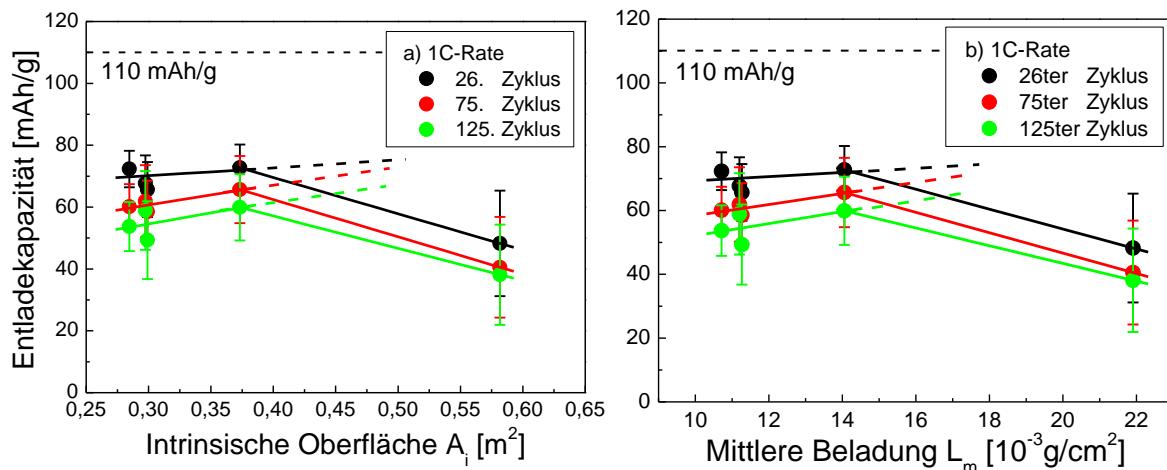
Mittlere Kanalbreite $B_m$ [ $\mu\text{m}$ ]	Mantelfläche $A_M$ [%]	Kapazitätserhöhung [%]		
		26. Zyklus	75. Zyklus	125. Zyklus
194	-4	50	48	41
unstrukturiert	unstukturiert	-	-	-
146	19	36	44	29
128	29	40	53	55
72	63	51	62	57

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass maximale Kanalaspektverhältnisse von 1,4 und folglich minimale Kanalbreiten von  $B_m = 72 \mu\text{m}$  zu einer deutlichen Verbesserung der Hochstromfähigkeit von Kathoden mit einer Schichtdicke von ca. 100  $\mu\text{m}$  führen, vor allem dann, wenn die vertikale Elektrolybefüllung mit anschließender Formation ohne Auslagerungsschritt angewendet wird.

### Einfluss der intrinsischen Oberfläche und der Beladung auf die Zyklenstabilität

Mit der Strukturierung geht der Verlust an Aktivmaterial durch Laserabtrag einher. Folglich verringert sich, im Gegensatz zur äußeren Mantelfläche, die intrinsische Aktivoberfläche. Diese bezeichnet die Summe aller LMO-Partikeloberflächen, die am elektrochemischen Prozess teilnehmen und daher direkten Kontakt zum Elektrolyten aufweisen. Die intrinsische Oberfläche wurde durch Multiplikation der BET-Oberfläche  $A_{BET}$  [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] des LMO-Pulvers mit der Aktivmasse  $m_{aktiv}$  [ $\text{g}$ ] der LMO-Kompositsschicht gebildet. Des Weiteren wird vorausgesetzt, dass der Aktivoberflächenanteil, welcher durch Leitruße oder Binderanteile umgeben ist, vernachlässigbar klein ist oder der Partikel/Elektrolyt-Kontakt nicht gestört wird. Die BET-

Oberfläche für LMO-Referenzpulver konnte zu  $A_{\text{BET}} = 1,124 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,007 \text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt werden (Tabelle 4-2). Unter der Annahme, dass Binder-, Leitruß- und Aktivpartikelanteile gleichermaßen mit dem Laser abgetragen werden und der Schichtverbund, ebenso wie die Ausgangsschicht, 94,5 Masse% LMO-Aktivanteil enthält, konnte die Abnahme der intrinsischen Oberfläche durch Wägung der Kathoden unterschiedlicher Geometrien vor und nach Strukturierung bestimmt werden. Es wird erwartet, dass Kathoden mit hoher intrinsischer Oberfläche bei hohen Lade- und Entladeraten eine hohe Entladekapazität aufweisen, da z.B. Lithium-Ionen-Diffusionswege für kleine Partikel kurz sind [257]. Für  $A_i = 0,28 \text{ m}^2 - 0,37 \text{ m}^2$  steigt die Entladekapazität. Unstrukturierte Kathoden weisen hingegen die geringste Entladekapazität auf, obwohl die intrinsische Oberfläche mit  $A_i = 0,58 \text{ m}^2$  den höchsten Wert aufweist (Abbildung 7-32, a). Der erwartete Verlauf für  $A_i > 0,37 \text{ m}^2$  ist in Abbildung 7-32, a gestrichelt angedeutet.



**Abbildung 7-32:** Entladekapazitäten in Abhängigkeit der intrinsischen Oberfläche  $A_i$  (a) und der mittleren Beladung  $L_m$  (b). Der erwartete Verlauf ist gestrichelt gekennzeichnet.

Neben einer hohen intrinsischen Aktivoberfläche sind folglich auch eine gute Benetzung sowie eine große Strukturmantelfläche notwendig, um die Zyklenfestigkeit bei erhöhten C-Raten zu gewährleisten. Für  $A_i = 0,37 \text{ m}^2$  wurden bei einer 1 C-Rate die höchsten Entladekapazitäten gemessen. Ein hohes Kanalaspektverhältnis fördert demnach die Hochstromfähigkeit, da zum einen zusätzliche Lithium-Ionen-Diffusionspfade durch Erhöhung der Partikel/Elektrolyt-Kontaktfläche eingestellt werden (Abbildung 7-27, b) und zum anderen der Aktivmasseverlust gering ausfällt (hohe intrinsische Oberfläche bei gleichzeitig hoher Mantelfläche). Des Weiteren ändert sich infolge Laserstrukturierung die Beladung  $L_m$  [ $10^{-3} \cdot \text{g}/\text{cm}^2$ ], wobei geringere Beladungen bei identischer Schichtzusammensetzung im Mittel dünneren Schichten entsprechen. Die LMO-Kompositsschicht wurde für die Kanalbreitenvariation bis auf den Stromableiter abgetragen (Abbildung 6-75 und Abbildung 6-76) und die verbleibende Schichtmasse wurde mit der Stromableiterfläche von  $25 \text{ cm}^2$  ins Verhältnis gesetzt, um die mittlere Beladung  $L_m$  zu bestimmen (Abbildung 7-32, b). Für Beladungen von  $10,7 \text{ mg}/\text{cm}^2 - 14,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$  konnten Entladekapazitäten von  $66 \text{ mAh/g} - 73 \text{ mAh/g}$  für den 26. Zyklus bestimmt werden, wobei sich das Maximum bei  $14,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$  befindet. Für eine Beladung von  $21,9 \text{ mg}/\text{cm}^2$  beträgt die Entladekapazität  $48 \text{ mAh/g}$  im 26. Zyklus. Die Beladung nimmt von  $14,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$  auf  $21,9 \text{ mg}/\text{cm}^2$  um 55 % zu. Die Entladekapazität nimmt dabei im 26. Zyklus von  $73 \text{ mAh/g}$  auf  $48 \text{ mAh/g}$  ab (Kapazitätsabnahme um 34 %).

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Untersuchungen war die Entwicklung lasergestützter Prozesse zur Modifikation von Elektrodenmateriaien für den Einsatz in Lithium-Ionen-Zellen mit optimierten elektrochemischen Eigenschaften. Eingesetzt wurden Lithiummanganoxid-(LMO-) Dünnschichtkathoden, Lithiummanganoxid-(LMO-) Dickschichtkathoden sowie Lithiumnickelmangankobaltoxid-(NMC-) Dickschichtkathoden, wobei sowohl die Laserstrahl-Material-Wechselwirkung als auch die Auswirkung dreidimensionaler Elektrodenarchitekturen auf die elektrochemische Zyklisierfähigkeit untersucht wurde. In Abhängigkeit der Kathodenkonstitution wurden unterschiedliche Teilziele definiert und auf die prägnantesten Ergebnisse wird eingegangen.

### Lithiummanganoxid-Dünnschichtkathoden

LMO-Dünnschichtkathoden mit Schichtdicken im Bereich von  $1,5 \mu\text{m} - 3,3 \mu\text{m}$  standen zur Verfügung. Dreidimensionale (3D) Oberflächentopographien wurden mit Excimer-Laserstrahlung ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 0,1 \text{ J/cm}^2 - 5 \text{ J/cm}^2$ ,  $\tau = 5 \text{ ns}$ ) eingestellt. Konische Mikrostrukturen konnten in einem Energiedichtebereich von  $\varepsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2 - 3,0 \text{ J/cm}^2$  und mit Pulsanzahlen von  $N = 20 - 30$  eingestellt werden. Linienstrukturen wurden in einem Energiedichtebereich von  $\varepsilon = 2,9 \text{ J/cm}^2 - 3,0 \text{ J/cm}^2$  und mit Pulsanzahlen von  $N = 30 - 50$  hergestellt, wobei erhöhte Strukturbereiche mit Abmessungen von  $700 \text{ nm} - 900 \text{ nm}$ , im Vergleich zur Ausgangsschichtdicke, entstanden. Für die Einbringung von Linienstrukturen waren folglich höhere Energiedosen ( $87 \text{ J/cm}^2 - 150 \text{ J/cm}^2$ ) notwendig als für konische Mikrostrukturen ( $40 \text{ J/cm}^2 - 90 \text{ J/cm}^2$ ).

Die kubische Spinellphase ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 227) in unstrukturierten und laserstrukturierten LMO-Dünnschichten wurde mit Diodenlaserstrahlung ( $\lambda = 940 \text{ nm}$ ,  $P = 50 \text{ W}$ ) eingestellt. LMO-Dünnschichten konnten mit Temperzeiten von  $100 \text{ s} - 2000 \text{ s}$  und Wärmebehandlungstemperaturen von  $600 \text{ }^\circ\text{C} - 680 \text{ }^\circ\text{C}$  an Luft in die kubische Spinellphase überführt werden. Bemerkenswert dabei ist, dass ein Lasertemperprozess entwickelt wurde, mit dem LMO-Dünnschichtkathoden für  $100 \text{ s}$  bei  $680 \text{ }^\circ\text{C}$  getempert werden konnten, wobei mit elektrochemischen Experimenten im Swagelok®-Format die für den zweistufigen Lithium-Ionen-Auslagerungsprozess und -Einlagerungsprozess typischen Spannungslagen (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) detektiert wurden.

Mit röntgenographischen Analysen wurde jedoch ein geringer, nicht quantifizierbarer Anteil der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Phase (Hausmannit) in der Schicht nach Lasertempern nachgewiesen.

Die galvanostatische Zyklisierung von Zellen mit lasermodifizierten Kathoden ergab, dass konische Mikrostrukturen im ersten Zyklus und einer C/5-Rate  $28 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  Entladekapazität aufwiesen und nach zehn Zyklen sogar  $29 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$ . Nach weiteren zehn Zyklen mit einer C/2-Rate wiesen diese noch rund  $20 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  Entladekapazität auf. Für Zellen mit linienstrukturierten Kathoden betrug die Entladekapazität für den ersten Zyklus bei einer C/5-Rate  $29 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  und  $24 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  für den zehnten Zyklus (C/5-Rate). Für eine C/2-Rate und weitere zehn Zyklen betrug die Entladekapazität  $8 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$ . Unstrukturierte Schichten wiesen im ersten Zyklus  $31 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  und  $11 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  im

zehnten Zyklus auf (jeweils C/5). Dieser Schichttyp wies zudem mit  $2 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  nach weiteren zehn Zyklen bei C/2 die geringste Kapazität auf.

Dies wurde hauptsächlich auf die Schichtdelamination vom Substrat als Versagensmechanismus zurückgeführt. Weiterhin wurden chemische Veränderungen an der Kathodenoberfläche infolge Zyklisierung mit XPS- und ToF-SIMS-Untersuchungen nachgewiesen. Diese konnten auf die Ausbildung einer Fest-Flüssig-Grenzphase (SEI) zurückgeführt werden, wobei die Dicke zu rund 10 nm bestimmt werden konnte.

Es konnte ein geeignetes Spannungsfenster (3,0 V - 4,2 V) für die elektrochemische Zyklisierung von LMO-Kathoden mit Cyclovoltammetrie bestimmt werden. Die für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  typischen und elektrochemisch induzierten Redoxreaktionen und Phasentransformationen unterhalb von 3,0 V konnten nachgewiesen werden. Diese Erkenntnisse dienten auch zum Nachweis der eingestellten Spinelphase.

Zum Schutz der LMO-Kathodenoberflächen vor chemischen Reaktionen mit dem Flüssigelektrolyten wurden 3D-Mikrostrukturen mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtet. Lithium-Ionen-Zellen mit konischen Mikrostrukturen und ITO-Schichtdicken im Bereich von 10 nm - 50 nm konnten reversibel mit galvanostatischen und cyclovoltammetrischen Methoden zyklisiert werden. Die höchsten spezifischen Entladekapazitäten von ca. 110 mAh/g wurden für unbeschichtete konische Mikrostrukturen und einer C/10-Rate erzielt. Die höchsten prozentualen Kapazitäten für C-Raten von 1 C konnten für konische Mikrostrukturen mit 10 nm ITO nachgewiesen werden, wobei noch rund 86 % (15. Zyklus) der anfänglichen Entladekapazität bei einer C/5-, 72 % (25. Zyklus) bei einer C/2- und 55 % (35. Zyklus) bei einer 1 C-Rate erzielt wurden.

### Lithiummanganoxid-Dickschichtkathoden

LMO-Dickschichtkathoden mit einer Schichtdicke von ca. 100 µm wurden für die Entwicklung lasergestützter Strukturierungsprozesse für großformatige Zellen eingesetzt. Die Mikrostrukturierung erfolgte mit Faserlaserstrahlung ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ,  $P = 15 \text{ W}$ ,  $\tau = 200 \text{ ns}$ ). Angestrebt wurde der Materialabtrag bis auf das Aluminiumsubstrat. Dies konnte bei einer Streckenenergie von  $S = 42,5 \text{ J/m}$  ( $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ , Luft) und einer Laserpulsfrequenz von  $f = 80 \text{ kHz}$  erreicht werden.

Kanalstrukturen konnten mit einem Versatz von 200 µm zwischen einzelnen Laserscans großflächig (5 cm · 5 cm) in das Material eingebracht werden. Die abgetragene Querschnittsgeometrie konnte rekonstruiert und mit einer oberen Breite von 79 µm, einer mittleren Breite von 72 µm sowie einer unteren Breite von 44 µm angegeben werden.

Für die Strukturierung unter Argonatmosphäre wurde die Streckenenergie auf  $S = 66,5 \text{ J/m}$  ( $P = 13,3 \text{ W}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ,  $f = 80 \text{ kHz}$ ) erhöht, um einen Materialabtrag bis auf das Substrat zu erzielen. Für diese Streckenenergie konnte die untere Kanalbreite zu  $B_U = 63 \text{ µm}$ , die mittlere Kanalbreite zu  $B_m = 105 \text{ µm}$  und die obere Kanalbreite zu  $B_O = 147 \text{ µm}$  bestimmt werden.

Es wurden randschichtmodifizierte Partikelbereiche untersucht, die infolge Laserabtragens von LMO-Dickschichtkathoden an vereinzelten Partikeln mit REM-Aufnahmen festgestellt wurden. Fremdphasen nach Laserstrukturierung konnten mit röntgenographischen Analysen nicht festgestellt werden. Daher wurde gepresstes LMO-Referenzpulver mit  $P = 8,5 \text{ W}$  (Luft),

$P = 13,3 \text{ W}$  (Argonatmosphäre),  $v = 200 \text{ mm/s}$  und  $f = 80 \text{ kHz}$  abgetragen und anschließend analysiert. Es konnten rekristallisierte Randzonen erkannt und  $\text{Mn}_3\text{O}_4^-$ ,  $\text{o-LiMnO}_2^-$  sowie  $\text{MnO}$ -Phasen mit röntgenographischen Analysen identifiziert werden.

Die Temperaturverteilung in einem LMO-Partikel wurde numerisch berechnet und nach einer Simulationsdauer von 200 ns konnte die Dicke der modifizierten Randschicht zu  $\approx 900 \text{ nm}$  abgeschätzt werden, innerhalb der Temperaturen größer als 1034 K und somit Phasenänderungen auftreten können. Die Randschichtdicke, innerhalb der Temperaturen von  $\approx 2100 \text{ K}$  (Schmelzen von MnO) möglich sind, wurde zu  $\approx 630 \text{ nm}$  abgeschätzt. Die Wärmeeindringtiefe konnte für  $\tau = 200 \text{ ns}$  zu  $\approx 710 \text{ nm}$  abgeschätzt werden und liegt somit in der Größenordnung der Werte aus den Simulationsergebnissen.

Die Berechnung des Temperaturfeldes für Zeiten größer als die Laserpulsdauer ergab, dass nach weiteren 700 ns eine Temperatur von 2100 K in einem Abstand von  $1,25 \mu\text{m}$  vom Partikelrand auftreten kann.

Es wurden Benetzungsversuche mit laserstrukturierten LMO-Kathoden und Flüssigelektrolyt durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass mittlere Kanalbreiten von  $72 \mu\text{m}$  in LMO-Dickschichten vorteilhaft für die vertikale Benetzung mit Flüssigelektrolyt sind. Es konnte eine Steighöhe von 51,0 mm nach 120 s erzielt werden. Für Kanalbreiten von  $146 \mu\text{m}$  und  $194 \mu\text{m}$  sank die Steighöhe auf 42,7 mm und 39,3 mm ab.

Die elektrochemische Zyklisierung lasermodifizierter LMO-Dickschichten wurde im Pouch-Format und in Abhängigkeit der Elektrolytbefüllmethode untersucht. Dabei wiesen Zellen mit strukturierten Kathoden ( $72 \mu\text{m}$  Kanalbreite) ein hochstromfestes Zykliserverhalten im Gegensatz zu unstrukturierten Kathoden auf, wenn alle Zellkomponenten ausreichend mit Flüssigelektrolyt benetzt wurden. Bei einer 1 C-Rate betrug die Entladekapazität im Mittel 71 mAh/g nach 125 Zyklen (100. Zyklus bei 1 C) und 61 mAh/g für unstrukturierte Kathoden. Infolge der Erhöhung der Entladerate von 1 C auf 2 C konnten für laserstrukturierte Kathoden im Mittel 28 mAh/g (225. Zyklus) und für unstrukturierte Kathoden 18 mAh/g erzielt werden.

Für den Fall, dass die Zellen mit einer Elektrolytmenge von  $250 \mu\text{l}$  befüllt und anschließend sofort formiert und zyklisiert wurden, wiesen Zellen mit strukturierten Kathoden ( $72 \mu\text{m}$  Kanalbreite) im Mittel eine Entladekapazität von 60 mAh/g (strukturiert an Luft) und 62 mAh/g (strukturiert unter Argonatmosphäre) im 125. Zyklus (100. Zyklus bei 1 C) auf. Für Zellen mit unstrukturierten Kathoden betrug die Entladekapazität nur 38 mAh/g.

Es wurde festgestellt, dass sich die Entladekapazität im 125. Zyklus (100. Zyklus bei 1 C) für geringe Kanalaspektverhältnisse verringert und zwar von 60 mAh/g für ein Aspektverhältnis von 1,4 auf 49 mAh/g - 54 mAh/g für Aspektverhältnisse von 0,5 - 0,7. Die Abnahme der Hochstromfähigkeit korrelierte dabei im Wesentlichen mit der Abnahme des Kanalaspektverhältnisses und den geringeren Elektrolytsteighöhen.

Zellen mit strukturierten Kathoden ( $72 \mu\text{m}$  Kanalbreite) wiesen verbesserte Diffusionseigenschaften und erhöhte Reversibilität nach C-ratenabhängiger Zyklisierung auf. Für Zellen mit strukturierten Kathoden ergaben sich bspw. chemische Diffusionskoeffizienten von  $1,1 - 2,9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  für die Oxidations- und  $1,4 - 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  für die Reduktionsreaktionen. Zellen mit unstrukturierten Kathoden wiesen Werte im Bereich von  $1,3 - 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  für die Oxidations- und  $1,0 - 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  für die Reduktionsreaktionen auf.

### Lithiumnickelmangankobaltoxid-Dickschichtkathoden

NMC-Dickschichtkathoden mit Schichtdicken von 55 µm wurden für die Übertragung lasergestützter Strukturierungsprozesse auf Hochleistungsmaterial eingesetzt.

Die Mikrostrukturierung erfolgte mit Faserlaserstrahlung ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ,  $P = 15 \text{ W}$ ,  $\tau = 200 \text{ ns}$ ) und an Luft. Infolge einer Streckenenergie von  $S = 42,5 \text{ J/m}$  ( $P = 8,5 \text{ W}$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ ), einer Laserpulsfrequenz von  $f = 80 \text{ kHz}$  sowie mit einem Versatz von 200 µm zwischen einzelnen Laserscans konnten Kanalstrukturen großflächig (5 cm · 5 cm) in die Kathoden eingebracht werden. Für elektrochemische Pouchzellentests wurden Graphit-Dickschichtanoden mit denselben Parametern strukturiert.

Zur Untersuchung der Elektrolytbenetzung lasermodifizierter NMC-Dickschichten wurden Kanalstrukturen mit unteren Kanalbreiten im Bereich von  $B_U = 40 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$  eingestellt, wobei der Schichtabtrag bis auf den Stromsampler erfolgte (100 % Strukturtiefe). Diese wiesen eine maximale Steighöhe mit DMC als Benetzungsmedium auf. Mit der Verringerung der Strukturtiefe von 100 % auf 96 %, 92 %, 80 %, 68 % und 14 %, wobei die untere Kanalbreite im Bereich von  $B_U = 40 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$  erhalten blieb, verringerte sich die maximale Steighöhe von 60 mm (100 % Strukturtiefe) auf 7 mm (14 % Strukturtiefe). Daher werden Kapillargeometrien in NMC-Dickschichten mit einer Breite im Bereich von  $B_U = 40 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$  vorgeschlagen, wobei der Materialabtrag bis auf den Stromsampler erfolgen sollte.

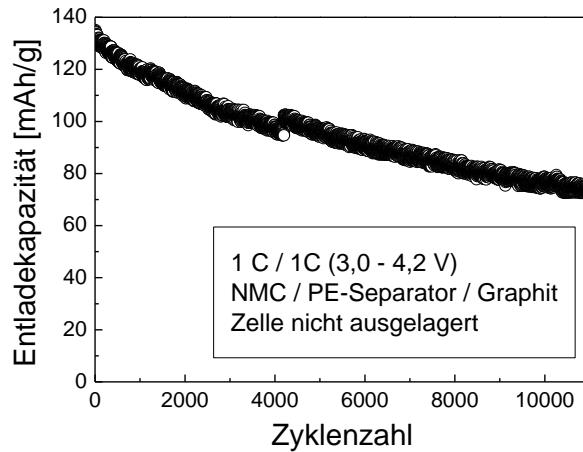
Elektrochemische Pouchzellentests mit lasermodifizierten NMC-Dickschichtkathoden und Graphit-Dickschichtanoden wurden in Abhängigkeit der Benetzungsstrategie durchgeführt. Zur Untersuchung optimaler Elektrodenkombinationen für die Zyklisierung von Pouchzellen bei einer 1 C-Rate wurden unstrukturierte und laserstrukturierte NMC-Kathoden und Graphit-Anoden in verschiedenen Kombinationen in Pouchzellen getestet, wobei die Zellen vor der elektrochemischen Formation für 24 h ausgelagert wurden. Dies sollte eine homogene Elektrolytverteilung in allen Zellkomponenten garantieren.

Es stellte sich heraus, dass Zellen mit unstrukturierten Kathoden und strukturierten Anoden nach ca. 250 Zyklen spezifische Entladekapazitäten < 10 mAh/g aufwiesen. Als Versagensgrund wurde Lithiumabscheidung auf der Graphit-Anode identifiziert. Für Zellen mit strukturierten Kathoden und strukturierten Anoden wurden nach 1000 Zyklen nur noch 35 % der Anfangskapazität gemessen, Zellen mit unstrukturierten Kathoden und unstrukturierten Anoden wiesen einen Kapazitätsabfall von ca. 5 % nach 1000 Zyklen auf. Nach 1000 Zyklen konnte für Zellen mit strukturierten Kathoden und unstrukturierten Anoden ein Kapazitätsabfall von 9 % berechnet werden.

Mit der Änderung der Benetzungsstrategie wurden die Unterschiede in der elektrochemischen Zyklisierung von Zellen mit unstrukturierten und laserstrukturierten Kathoden (jeweils unstrukturierte Anoden) deutlich. Wurde auf eine 24-stündige Zellauslagerung nach Elektrolytbefüllung und Assemblierung verzichtet, so wiesen zwei von drei Testzellen mit unstrukturierten Kathoden einen starken Kapazitätsabfall innerhalb der ersten 200 Zyklen auf. Lediglich für eine von drei Testzellen betrug der Kapazitätsabfall nach 1000 Zyklen 15 %. Für eine Testzelle mit strukturierter Kathode betrug der Kapazitätsabfall nach 1000 Zyklen 11 %. Zwei weitere Testzellen wiesen Entladekapazitäten von 83 mAh/g bzw. 90 mAh/g im ersten Zyklus und 120 mAh/g bzw. 104 mAh/g im 1000. Zyklus auf. Die Entladekapazität stieg sogar innerhalb der ersten 200 Zyklen an.

Anhand von vier Zellen mit strukturierter Kathode und unstrukturierter Anode konnte festgestellt werden (alle Zellen für 24 h ausgelagert), dass die Zyklisierung für 5000 Zyklen mit 2 C Laden und 3 C Entladen (CCCV) möglich ist. Eine von zwei Testzellen mit unstrukturierter Kathode fiel nach ca. 1050 Zyklen aus. Eine zweite Testzelle dieser Art wies 80 % der anfänglichen Entladekapazität nach 4702 Zyklen auf, jedoch schwankte der Entladekapazitätsverlauf über der Zyklenzahl. Testzellen mit strukturierten Kathoden wiesen 80 % Entladekapazität nach 2339 und 2400 Zyklen auf und die Kapazitätsverläufe sanken kontinuierlich. Spontaner Zellausfall konnte nicht beobachtet werden. Unterschiede zwischen beiden Testzellen zeigten sich erst für > 3000 Zyklen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Laserstrukturierung von Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen mit hoher Reproduzierbarkeit durchgeführt werden kann. Neben der Verbesserung der Lithium-Ionen-Verfügbarkeit, speziell bei erhöhten Lade- und Entladeraten, kann die Benetzung der Zellkomponenten mit Flüssigelektrolyt deutlich verbessert werden, was eine Stabilisierung der elektrochemischen Zyklisierfähigkeit bewirkt. Spontaner Zellausfall, wie dieser bspw. für Zellen mit unstrukturierten NMC-Kathoden für große Zyklenzahlen beobachtet wurde, konnte für Zellen mit laserstrukturierten NMC-Kathoden im Rahmen dieser Untersuchungen nicht festgestellt werden. Vielmehr konnte der Kapazitätsverlauf so eingestellt werden, dass die Kapazität auch für Zyklenzahlen > 10000 kontinuierlich abnimmt (Abbildung 8-1), was zukünftig Möglichkeiten in der Zellauslegung (Lebensdauer und Einsatzfähigkeit) neuer und innovativer Lithium-Ionen-Zellsysteme eröffnet.



**Abbildung 8-1:** Spezifische Entladekapazität einer Lithium-Ionen-Zelle mit laserstrukturierter NMC-Dickschichtkathode, PE-Separator und unstrukturierter Graphit-Dickschichtanode, gefüllt mit 250 µl EC/DMC 1:1, 1M LiPF<sub>6</sub>. Auf eine Zellauslagerung nach der Assemblierung wurde, aufgrund der laserinduzierten kapillaren Strukturen, verzichtet. Zellassemblierung in der Glovebox. Laden/Entladen jeweils mit 1 C, ohne Halteplateau.

Im Rahmen der durchgeführten Experimente konnte gezeigt werden, dass profilierte Elektroden die Benetzung derart beschleunigten, dass nach der Zellassembly auf eine zeitintensive Lagerung zur homogenen Elektrolytbenetzung verzichtet werden konnte. Zukünftig könnten diese Erkenntnisse dazu beitragen Modelle zu entwerfen, mit denen die Steighöhe in Elektrodenmaterialien beschrieben werden könnte. Mit dem Einsatz von Ultrakurzpulsstrahlung könnte der thermische Eintrag in das Aktivmaterial weiter reduziert und folglich noch gezielter auf die Geometrien elektrolytfördernder Strukturen in Dickschicht-elektroden eingewirkt werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y.S. Meng: Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, *Mater. Sci. Eng., R*, 73 (2012) 51-65.
- [2] M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa: *Lithium-Ion Batteries*. Springer Science+Business Media LLC, New York, 2009.
- [3] P. Verma, P. Maire, P. Novák: A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6332-6341.
- [4] C.M. Hayner, X. Zhao, H.H. Kung: Materials for rechargeable lithium-Ion batteries, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 3 (2012) 445-471.
- [5] C. Daniel, J.O. Besenhard: *Handbook of Battery Materials*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2011.
- [6] P.V. Braun, J. Cho, J.H. Pikul, W.P. King, H. Zhang: High power rechargeable batteries, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 16 (2012) 186-198.
- [7] M.B. Pinson, M.Z. Bazant: Theory of SEI formation in rechargeable batteries: Capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) A243-A250.
- [8] C.M. Julien, M. Massot: Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries III. Lithium manganese oxides, *Mater. Sci. Eng., B*, 100 (2003) 69-78.
- [9] C.M. Julien, M. Massot: Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel, *Mater. Sci. Eng., B*, 97 (2003) 217-230.
- [10] G. Amatucci, J.-M. Tarascon: Optimization of insertion compounds such as  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) K31-K46.
- [11] M.M. Thackeray, A. de Kock, M.H. Rossouw, D. Liles, R. Bittihn, D. Hoge: Spinel electrodes from the Li-Mn-O system for rechargeable lithium battery applications, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 363-366.
- [12] H.A. Jahn, E. Teller: Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 161 (1937) 220-235.
- [13] C.M. Julien, M.A. Camacho-Lopez: Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries II. Lithium extraction-insertion in spinel structures, *Mater. Sci. Eng., B*, 108 (2004) 179-186.
- [14] T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai: Electrochemistry of manganese dioxide in lithium nonaqueous cell: III. X-ray diffractional study on the reduction of spinel-related manganese dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 769-775.
- [15] M.M. Thackeray: Manganese oxides for lithium batteries, *Prog. Solid State Chem.*, 25 (1997) 1-71.
- [16] J.C. Hunter: Preparation of a new crystal form of manganese dioxide:  $\lambda\text{-MnO}_2$ , *J. Solid State Chem.*, 39 (1981) 142-147.
- [17] J.M. Tarascon, D. Guyomard: Li metal-free rechargeable batteries based on  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  cathodes ( $0 \leq x \leq 1$ ) and carbon anodes, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2864-2868.
- [18] S.B. Tang, M.O. Lai, L. Lu: Properties of nano-crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films deposited by pulsed laser deposition, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 1161-1168.
- [19] B. Ammundsen, G.R. Burns, M.S. Islam, H. Kanoh, J. Rozière: Lattice dynamics and vibrational spectra of lithium manganese oxides: A computer simulation and spectroscopic study, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 5175-5180.
- [20] S.B. Tang, H. Xia, M.O. Lai, L. Lu: Characterization of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films grown on Si substrates by pulsed laser deposition, *J. Alloys Compd.*, 449 (2008) 322-325.
- [21] S.B. Tang, M.O. Lai, L. Lu: Characterization of crystallized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films grown by pulsed laser deposition, *Philos. Mag.*, 87 (2007) 3249-3258.
- [22] T. Fukutsuka, K. Sakamoto, Y. Matsuo, Y. Sugie, T. Abe, Z. Ogumi: Preparation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin-film electrode by the oxygen plasma-assisted sol-gel method, *Electrochim. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A481-A483.

- [23] M. Molenda, R. Dziembaj, E. Podstawka, L.M. Proniewicz: Changes in local structure of lithium manganese spinels ( $\text{Li}:\text{Mn} = 1:2$ ) characterised by XRD, DSC, TGA, IR, and Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. Solids*, 66 (2005) 1761-1768.
- [24] K.-F. Chiu, H.C. Lin, K.M. Lin, C.H. Tsai: Modification of sputter-deposited nanocrystalline  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  thin-film cathodes by in situ substrate bias and postanneal, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A2058-A2062.
- [25] Y. Matsuo, R. Kostecki, F. McLarnon: Surface layer formation on thin-film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes at elevated temperatures, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A687-A692.
- [26] R.J. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray: Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 59-67.
- [27] Y. Gao, J.R. Dahn: The High Temperature Phase Diagram of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  and its Implications, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1783-1788.
- [28] J.M. Paulsen, J.R. Dahn: Phase diagram of Li-Mn-O spinel in air, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3065-3079.
- [29] M.M. Thackeray, M.F. Mansuetto, D.W. Dees, D.R. Vissers: The thermal stability of lithium-manganese-oxide spinel phases, *Mater. Res. Bull.*, 31 (1996) 133-140.
- [30] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, F. Coowar, T.N. Bowmer, G. Amatucci, D. Guyomard: Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1421-1431.
- [31] A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma, M. Tanaka: Synthesis and structural aspects of  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$  as a cathode for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2149-2156.
- [32] V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini: Stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and new high temperature phases in air,  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$ , *Solid State Commun.*, 122 (2002) 317-322.
- [33] T. Tsuji, H. Umakoshi, Y. Yamamura: Thermodynamic properties of undoped and Fe-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  at high temperature, *J. Phys. Chem. Solids*, 66 (2005) 283-287.
- [34] C. Luo, M. Martin: Stability and defect structure of spinels  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ : I. in situ investigations on the stability field of the spinel phase, *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 1955-1964.
- [35] N. Sonoyama, K. Iwase, H. Takatsuka, T. Matsumura, N. Imanishi, Y. Takeda, R. Kanno: Electrochemistry of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  epitaxial films deposited on various single crystal substrates, *J. Power Sources*, 189 (2009) 561-565.
- [36] J. Darul, W. Nowicki, C. Lathe, P. Piszora: Observation of phase transformations in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  under high pressure and at high temperature by in situ X-ray diffraction measurements, *Radiat. Phys. Chem.*, 80 (2011) 1014-1018.
- [37] D.M. Cupid, T. Lehmann, T. Bergfeldt, H. Berndt, H.J. Seifert: Investigation of the lithium-rich boundary of the  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  cubic spinel phase in air, *J. Mater. Sci.*, 48 (2013) 3395-3403.
- [38] 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 (2010) 871-875.
- [39] P. Gao, Y. Li, H. Liu, J. Pinto, X. Jiang, G. Yang: Improved high rate capacity and lithium diffusion ability of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  with ordered crystal structure, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) A506-A513.
- [40] 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.
- [41] J.-M. Tarascon, M. Armand: Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 414 (2001) 359-367.
- [42] K. Yin, W. Fang, B. Zhong, X. Guo, Y. Tang, X. Nie: The effects of precipitant agent on structure and performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode material via a carbonate co-precipitation method, *Electrochim. Acta*, 85 (2012) 99-103.
- [43] S.-L. Wu, W. Zhang, X. Song, A.K. Shukla, G. Liu, V. Battaglia, V. Srinivasan: High rate capability of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  electrode for Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) A438-A444.

- [44] X. Li, Y.J. Wei, H. Ehrenberg, F. Du, C.Z. Wang, G. Chen: Characterizations on the structural and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  prepared by a wet-chemical process, *Solid State Ionics*, 178 (2008) 1969-1974.
- [45] C. de las Casas, W. Li: A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material, *J. Power Sources*, 208 (2012) 74-85.
- [46] D.L. Caldwell, K.A. Poush, 1984: Porous separators for electrolytic processes. United States Patent. 4,464,238. Date of Patent: Aug. 7, 1984.
- [47] R.B. MacMullin, G.A. Muccini: Characteristics of porous beds and structures, *AIChE J.*, 2 (1956) 393-403.
- [48] P. Arora, Z. Zhang: Battery separators, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4419-4462.
- [49] S.S. Zhang: A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 162 (2006) 1379-1394.
- [50] G.E. Blomgren: Liquid electrolytes for lithium and lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 326-329.
- [51] B. Ravdel, K.M. Abraham, R. Gitzendanner, J. DiCarlo, B. Lucht, C. Campion: Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 805-810.
- [52] C.G. Zoski: *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier B.V., Amsterdam, 2007.
- [53] W. Plieth: *Electrochemistry for Materials Science*. Elsevier B.V., Amsterdam, 2008.
- [54] W. Poppendieck: Untersuchungen zum Einsatz neuer Elektrodenmaterialien und deren Evaluation als Reiz- und Ableitelektrode, Dissertation, Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät II - Physik und Mechatronik - Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2009.
- [55] D.C. Grahame: The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, *Chem. Rev.*, 41 (1947) 441-501.
- [56] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche: Aging mechanisms of lithium cathode materials, *J. Power Sources*, 127 (2004) 58-64.
- [57] X. Wu, M. Ma, Z. Xiao, Z. He, J. Liu, M. Xu: Comparative Study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films heat-treated by conventional and rapid thermal annealing, *J. Mater. Sci. Technol.*, 22 (2006) 349-352.
- [58] L.J. Fu, H. Liu, C. Li, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu: Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries, *Solid State Sci.*, 8 (2006) 113-128.
- [59] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods - Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [60] A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, L. Waliszewski: Solid electrolyte interphase formation on metallic lithium, *J. Solid State Electrochem.*, 16 (2012) 3391-3397.
- [61] K. Edström, T. Gustafsson, J.O. Thomas: The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery, *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 397-403.
- [62] J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher: Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes, *J. Power Sources*, 54 (1995) 228-231.
- [63] D.H. Jang, S.M. Oh: Electrolyte effects on spinel dissolution and cathodic capacity losses in 4 V  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  rechargeable cells, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 3342-3348.
- [64] T. Eriksson, T. Gustafsson, J.O. Thomas: Surface structure of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (2002) A35-A38.
- [65] K.-H. Hwang, S.-H. Lee, S.-K. Joo: Characterization of sputter-deposited  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films for rechargeable microbatteries, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 3296-3299.
- [66] K.-H. Hwang, S.-H. Lee, S.-K. Joo: Fabrication and characterization of an Li-Mn-O thin-film cathode for rechargeable lithium microbatteries, *J. Power Sources*, 54 (1995) 224-227.
- [67] S. Komaba, N. Kumagai, M. Baba, F. Miura, N. Fujita, H. Grout, D. Devilliers, B. Kaplan: Preparation of Li-Mn-O thin films by r.f.-sputtering method and its application to rechargeable batteries, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 1179-1182.

- [68] H.-S. Moon, K.-S. Ji, J.-W. Park, W.I. Cho, Y.S. Yoon: Electrochemical characteristics of sputtered lithium manganese oxide thin film for micropower systems, *J. Korean Phys. Soc.*, 40 (2002) 22-25.
- [69] K.-F. Chiu, H.H. Hsiao, G.S. Chen, H.L. Liu, J.L. Her, H.C. Lin: Structural evolution and stability of rf sputter deposited  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  thin film cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A452-A455.
- [70] J. Xie, T. Tanaka, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto: Li-ion transport kinetics in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *J. Power Sources*, 180 (2008) 576-581.
- [71] T. Okumura, T. Fukutsuka, Y. Uchimoto, N. Sakai, K. Yamaji, H. Yokokawa: Determination of lithium ion diffusion in lithium-manganese-oxide-spinel thin films by secondary-ion mass spectrometry, *J. Power Sources*, 189 (2009) 643-645.
- [72] Y. Zhang, L.Z. Ouyang, C.Y. Chung, M. Zhu: Sputtered Al-doped lithium manganese oxide films for the cathode of lithium ion battery: The post-deposition annealing temperature effect, *J. Alloys Compd.*, 480 (2009) 981-986.
- [73] B.-J. Hwang, C.-Y. Wang, M.-Y. Cheng, R. Santhanam: Structure, morphology, and electrochemical investigation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathodes deposited by radio frequency sputtering for lithium microbatteries, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 11373-11380.
- [74] H. Otsuji, K. Kawahara, T. Ikegami, K. Ebihara:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by pulsed laser deposition for rechargeable batteries, *Thin Solid Films*, 506-507 (2006) 120-122.
- [75] D. O'Mahony, J. Lunney, T. Dumont, S. Canulescu, T. Lippert, A. Wokaun: Laser-produced plasma ion characteristics in laser ablation of lithium manganate, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2007) 811-815.
- [76] F. Simmen, T. Lippert, P. Novák, B. Neuenschwander, M. Döbeli, M. Mallepell, A. Wokaun: The influence of lithium excess in the target on the properties and compositions of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  thin films prepared by PLD, *Appl. Phys. A*, 93 (2008) 711-716.
- [77] T. Doi, M. Inaba, H. Tsuchiya, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi: Electrochemical AFM study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film electrodes exposed to elevated temperatures, *J. Power Sources*, 180 (2008) 539-545.
- [78] J. Xie, K. Kohno, T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto: Li-ion diffusion kinetics in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by pulsed laser deposition, *Electrochim. Acta*, 54 (2008) 376-381.
- [79] F. Simmen, T. Lippert, P. Novák, B. Neuenschwander, M. Döbeli, M. Mallepell, A. Wokaun: Influence of the substrate material on the properties of pulsed laser deposited thin  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  films, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 5303-5306.
- [80] F. Simmen, A. Hintennach, M. Horisberger, T. Lippert, P. Novák, C.W. Schneider, A. Wokaun: Aspects of the surface layer formation on  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  during electrochemical cycling, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A1026-A1029.
- [81] F. Simmen, T. Lippert, P. Novák, M. Horisberger, M. Döbeli, M. Mallepell, A. Wokaun: Influence of metal layer coated glassy carbon substrates on the properties of PLD deposited  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  films, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 12 (2010) 523-527.
- [82] F. Simmen, A. Foelske-Schmitz, P. Verma, M. Horisberger, T. Lippert, P. Novák, C.W. Schneider, A. Wokaun: Surface layer formation on  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  thin film electrodes during electrochemical cycling, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 8539-8544.
- [83] Y.J. Park, J.G. Kim, M.K. Kim, H.G. Kim, H.T. Chung, Y. Park: Electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films: suggestion of factors for excellent rechargeability, *J. Power Sources*, 87 (2000) 69-77.
- [84] K. Dokko, J.-i. Sugaya, H. Nakano, T. Yasukawa, T. Matsue, K. Kanamura: Sol-gel fabrication of lithium-ion microarray battery, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 857-862.
- [85] B.G. Park, J.H. Ryu, W.Y. Choi, Y.J. Park: Fabrication of 3-dimensional  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30 (2009) 653-656.

- [86] A. Subramania, S.N. Karthick, N. Angayarkanni: Preparation and electrochemical behaviour of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film by spray pyrolysis method, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 8295-8298.
- [87] S.N. Karthick, S.R.P. Gnanakan, A. Subramania, H.-J. Kim: Nanocrystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathode material prepared by polymer spray pyrolysis method for Li-ion battery, *J. Alloys Compd.*, 489 (2010) 674-677.
- [88] S.Y. Chew, T.J. Patey, O. Waser, S.H. Ng, R. Büchel, A. Tricoli, F. Krumeich, J. Wang, H.K. Liu, S.E. Pratsinis, P. Novák: Thin nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  films by flame spray deposition and in situ annealing method, *J. Power Sources*, 189 (2009) 449-453.
- [89] C. Wan, M. Wu, D. Wu: Synthesis of spherical  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material by dynamic sintering of spray-dried precursors, *Powder Technol.*, 199 (2010) 154-158.
- [90] X.-q. Li, Z.-x. Wang, R.-f. Liang, H.-j. Guo, X.-h. Li, Q.-y. Chen: Electrochemical properties of high-power lithium ion batteries made from modified spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 19 (2009) 1494-1498.
- [91] T. Cui, N. Hua, Y. Han, X. Kang: Preparation and electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by a rheological-phase-assisted microwave synthesis method, *Inorg. Mater.*, 44 (2008) 542-548.
- [92] X. Li, R. Xiang, T. Su, Y. Qian: Synthesis and electrochemical properties of nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 3597-3600.
- [93] B.-L. He, W.-J. Zhou, Y.-Y. Liang, S.-J. Bao, H.-L. Li: Synthesis and electrochemical properties of chemically substituted  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by a solution-based gel method, *J. Colloid Interface Sci.*, 300 (2006) 633-639.
- [94] S. Takai, H. Sakaguchi, K. Tanaka, Y. Nagao, T. Esaka: Cathode performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thick films prepared by gas-deposition for lithium rechargeable battery, *Electrochemistry*, 76 (2008) 293-296.
- [95] J. Li, C. Daniel, D. Wood: Materials processing for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 196 (2011) 2452-2460.
- [96] T.J. Patey, R. Büchel, S.H. Ng, F. Krumeich, S.E. Pratsinis, P. Novák: Flame co-synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and carbon nanocomposites for high power batteries, *J. Power Sources*, 189 (2009) 149-154.
- [97] Z. Bakenov, M. Wakihara, I. Taniguchi: Battery performance of nanostructured lithium manganese oxide synthesized by ultrasonic spray pyrolysis at elevated temperature, *J. Solid State Electrochem.*, 12 (2008) 57-62.
- [98] E. Hosono, T. Kudo, I. Honma, H. Matsuda, H. Zhou: Synthesis of single crystalline Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanowires for a lithium ion battery with high power density, *Nano Lett.*, 9 (2009) 1045-1051.
- [99] N. Kitamura, H. Iwatsuki, Y. Idemoto: Improvement of cathode performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a cathode active material for Li ion battery by step-by-step supersonic-wave treatments, *J. Power Sources*, 189 (2009) 114-120.
- [100] H.-L. Zhu, Z.-Y. Chen, S. Ji, V. Linkov: Influence of different morphologies on electrochemical performance of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1788-1793.
- [101] K.M. Shaju, P.G. Bruce: A stoichiometric nano- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel electrode exhibiting high power and stable cycling, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 5557-5562.
- [102] C. Wan, Y. Nuli, J. Zhuang, Z. Jiang: Synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  using direct solid state reaction, *Mater. Lett.*, 56 (2002) 357-363.
- [103] S.-T. Lee, H.-J. Kim, S.-D. Choi, S.-M. Lee: The production of  $\text{LiCoO}_2$  cathode thick films for an all-solid-state microbattery, *J. Ceram. Process. Res.*, 8 (2007) 106-109.
- [104] M.S. Park, S.H. Hyun, S.C. Nam: Characterization of a  $\text{LiCoO}_2$  thick film by screen-printing for a lithium ion micro-battery, *J. Power Sources*, 159 (2006) 1416-1421.
- [105] H. Kim, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué: Laser-printed thick-film electrodes for solid-state rechargeable Li-ion microbatteries, *J. Power Sources*, 165 (2007) 413-419.
- [106] A. Piqué, C.B. Arnold, H. Kim, M. Ollinger, T.E. Sutto: Rapid prototyping of micropower sources by laser direct-write, *Appl. Phys. A*, 79 (2004) 783-786.

- [107] T.E. Sutto, M. Ollinger, H. Kim, C.B. Arnold, A. Piqué: Laser transferable polymer-ionic liquid separator/electrolytes for solid-state rechargeable lithium-ion microbatteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 (2006) A69-A71.
- [108] J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, H.S. White: Three-dimensional battery architectures, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4463-4492.
- [109] 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 (2008) 1057-1066.
- [110] P.H.L. Notten, F. Roozeboom, R.A.H. Niessen, L. Baggetto: 3-D integrated all-solid-state rechargeable batteries, *Adv. Mater.*, 19 (2007) 4564-4567.
- [111] J.F.M. Oudenhoven, L. Baggetto, P.H.L. Notten: All-solid-state lithium-ion microbatteries: A review of various three-dimensional concepts, *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 10-33.
- [112] C.Z. Wu, W. Luo, B. Ning, Y. Xie: A simple solution route to assemble three-dimensional (3D) carbon nanotube networks, *Chin. Sci. Bull.*, 54 (2009) 1894-1900.
- [113] X. Zhu, Z. Guo, P. Zhang, G. Du, R. Zeng, Z. Chen, H. Liu: Tin oxide thin film with three-dimensional ordered reticular morphology as a lithium ion battery anode, *ChemPhysChem*, 10 (2009) 3101-3104.
- [114] S.K. Cheah, E. Perre, M. Rooth, M. Fondell, A. Härsta, L. Nyholm, M. Boman, T. Gustafsson, J. Lu, P. Simon, K. Edström: Self-supported three-dimensional nanoelectrodes for microbattery applications, *Nano Lett.*, 9 (2009) 3230-3233.
- [115] M. Roberts, P. Johns, J. Owen, D. Brandell, K. Edstrom, G. El Enany, C. Guery, D. Golodnitsky, M. Lacey, C. Lecoeur, H. Mazor, E. Peled, E. Perre, M.M. Shaijumon, P. Simon, P.-L. Taberna: 3D lithium ion batteries - from fundamentals to fabrication, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 9876-9890.
- [116] X. Chen, Y. Du, N.Q. Zhang, K.N. Sun: 3D self-supported nanoarchitected arrays electrodes for lithium-ion batteries, *J. Nanomater.*, 2012 (2012) 1-19.
- [117] T. Ito, S. Okazaki: Pushing the limits of lithography, *Nature*, 406 (2000) 1027-1031.
- [118] D. Basting, G. Marowsky: *Excimer Laser Technology*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.
- [119] R. Poprawe: *Lasertechnik für die Fertigung*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [120] D.S. Shin, J.H. Lee, J. Suh, T.H. Kim: Correction of a coherent image during KrF excimer laser ablation using a mask projection, *Opt. Lasers Eng.*, 44 (2006) 615-622.
- [121] G.H. Pettit, R. Sauerbrey: Pulsed ultraviolet laser ablation, *Appl. Phys. A*, 56 (1993) 51-63.
- [122] J.D. Majumdar, I. Manna: *Laser-assisted fabrication of materials*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [123] Y.L. Yao, H. Chen, W. Zhang: Time scale effects in laser material removal: a review, *Int. J. Adv. Manuf. Tech.*, 26 (2005) 598-608.
- [124] J.K. Chen, J.E. Beraun: Numerical study of ultrashort laser pulse interactions with metal films, *Numer. Heat Transfer, Part A*, 40 (2001) 1-20.
- [125] J. Cheng, C.-s. Liu, S. Shang, D. Liu, W. Perrie, G. Dearden, K. Watkins: A review of ultrafast laser materials micromachining, *Opt. Laser Technol.*, 46 (2013) 88-102.
- [126] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann: Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Appl. Phys. A*, 63 (1996) 109-115.
- [127] F. Klocke, W. König: *Fertigungsverfahren 3*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [128] J.J. Chang, B.E. Warner: Laser-plasma interaction during visible-laser ablation of methods, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 473-475.
- [129] D. Breitling: *Gasphaseneinflüsse beim Abtragen und Bohren mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung*. Herbert Utz Verlag GmbH, München, 2010.
- [130] T. Kunz, V. Gazuz, M.T. Hessmann, N. Gawehtns, I. Burkert, C.J. Brabec: Laser structuring of crystalline silicon thin-film solar cells on opaque foreign substrates, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2011) 2454-2458.

- [131] S. Xiao, E.L. Gurevich, A. Ostendorf: Incubation effect and its influence on laser patterning of ITO thin film, *Appl. Phys. A*, 107 (2012) 333-338.
- [132] J.M. Liu: Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes, *Opt. Lett.*, 7 (1982) 196-198.
- [133] G. Heise, M. Englmaier, C. Hellwig, T. Kuznicki, S. Sarrach, H.P. Huber: Laser ablation of thin molybdenum films on transparent substrates at low fluences, *Appl. Phys. A*, 102 (2011) 173-178.
- [134] G. Račiukaitis, P. Gečys: Picosecond-laser structuring of thin films for CIGS solar cells, *J. Laser Micro/Nanoeng.*, 5 (2010) 10-15.
- [135] A. Schoonderbeek, V. Schütz, O. Haupt, U. Stute: Laser processing of thin films for photovoltaic applications, *J. Laser Micro/Nanoeng.*, 5 (2010) 248-255.
- [136] H. Booth: Laser processing in industrial solar module manufacturing, *J. Laser Micro/Nanoeng.*, 5 (2010) 183-191.
- [137] P. Gečys, G. Račiukaitis, M. Gedvilas, A. Selskis: Laser structuring of thin-film solar cells on polymers, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 46 (2009) 12508-p1-p6.
- [138] P.-O. Westin, U. Zimmermann, M. Edoff: Laser patterning of P2 interconnect via in thin-film CIGS PV modules, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92 (2008) 1230-1235.
- [139] A. Buzás, Z. Geretovszky: Patterning ZnO layers with frequency doubled and quadrupled Nd:YAG laser for PV application, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 8495-8499.
- [140] P. Rumsby, E. Harvey, D. Thomas, N. Rizvi: Excimer laser patterning of thick and thin films for high density packaging, *Proc. SPIE*, 3184 (1997) 176-185.
- [141] W. Pfleging, A. Ludwig, K. Seemann, R. Preu, H. Mäckel, S.W. Glunz: Laser micromachining for applications in thin film technology, *Appl. Surf. Sci.*, 154-155 (2000) 633-639.
- [142] B. Ketterer, H. Vasilchina, K. Seemann, S. Ulrich, H. Besser, W. Pfleging, T. Kaiser, C. Adelhelm: Development of high power density cathode materials for Li-ion batteries, *Int. J. Mater. Res.*, 99 (2008) 1171-1176.
- [143] R. Kohler, P. Smyrek, S. Ulrich, M. Bruns, V. Trouillet, W. Pfleging: Patterning and annealing of nanocrystalline  $\text{LiCoO}_2$  thin films, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 12 (2010) 547-552.
- [144] R. Kohler, M. Bruns, P. Smyrek, S. Ulrich, M. Przybylski, W. Pfleging: Laser annealing of textured thin film cathode material for lithium ion batteries, *Proc. of SPIE*, 7585 (2010) 75850O-01-11.
- [145] R. Kohler, J. Proell, S. Ulrich, V. Trouillet, S. Indris, M. Przybylski, W. Pfleging: Laser-assisted structuring and modification of  $\text{LiCoO}_2$  thin films, *Proc. of SPIE*, 7202 (2009) 720207-01-11.
- [146] W. Pfleging, R. Kohler, M. Torge, V. Trouillet, F. Danneil, M. Stüber: Control of wettability of hydrogenated amorphous carbon thin films by laser-assisted micro- and nanostructuring, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 7907-7912.
- [147] C.W. Cheng, I.M. Lee, W.C. Shen, C.Y. Lin, J.S. Chen: Micro/Nano-structures formation on ITO thin film irradiated by different femtosecond laser wavelengths, *J. Laser Micro/Nanoeng.*, 5 (2010) 213-217.
- [148] J. Koch, F. Korte, T. Bauer, C. Fallnich, A. Ostendorf, B.N. Chichkov: Nanotexturing of gold films by femtosecond laser-induced melt dynamics, *Appl. Phys. A*, 81 (2005) 325-328.
- [149] F. Korte, J. Serbin, J. Koch, A. Egbert, C. Fallnich, A. Ostendorf, B.N. Chichkov: Towards nanostructuring with femtosecond laser pulses, *Appl. Phys. A*, 77 (2003) 229-235.
- [150] M. Park, B.H. Chon, H.S. Kim, S.C. Jeoung, D. Kim, J.-I. Lee, H.Y. Chu, H.R. Kim: Ultrafast laser ablation of indium tin oxide thin films for organic light-emitting diode application, *Opt. Lasers Eng.*, 44 (2006) 138-146.
- [151] J. Ihlemann: Ultraviolet laser ablation patterning of oxide films for optical applications, *Opt. Eng.*, 44 (2005) 051108-1-5.
- [152] A. Slocombe, A. Taufik, L. Li: Diode laser ablation machining of 316L stainless steel powder/polymer composite material - Effect of powder geometry, *Appl. Surf. Sci.*, 168 (2000) 17-20.

- [153] A. Slocumbe, L. Li: Laser ablation machining of metal/polymer composite materials, *Appl. Surf. Sci.*, 154-155 (2000) 617-621.
- [154] A. Slocumbe, J. Clarke, L. Li: The effect of pigment addition in diode laser ablation machining of ceramic/polymer composite material, *Appl. Surf. Sci.*, 168 (2000) 21-24.
- [155] V. Oliveira, J.C. Orlanges, A. Catherinot, O. Conde, R. Vilar: Laser ablation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC: a spectroscopic investigation, *Appl. Surf. Sci.*, 186 (2002) 309-314.
- [156] D. Young, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué, D.B. Chrisey, D.D. Dlott: Time-resolved optical microscopy of a laser-based forward transfer process, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 3169-3171.
- [157] M. Okubo, E. Hosono, T. Kudo, H.S. Zhou, I. Honma: Size effect on electrochemical property of nanocrystalline  $\text{LiCoO}_2$  synthesized from rapid thermal annealing method, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 612-615.
- [158] H.Y. Park, S.C. Nam, Y.C. Lim, K.G. Choi, K.C. Lee, G.B. Park, J.B. Kim, H.P. Kim, S.B. Cho:  $\text{LiCoO}_2$  thin film cathode fabrication by rapid thermal annealing for micro power sources, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 2062-2067.
- [159] M.-y. Ma, Z.-b. Xiao, X.-h. Li, X.-m. Wu, Z.-q. He, S. Chen: Characterization of rapid thermally processed  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films derived from solution deposition, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 16 (2006) 545-550.
- [160] X.M. Wu, X.H. Li, Z. Wang, Z.B. Xiao, J. Liu, W.B. Yan: Characterization of solution-derived  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films heat-treated by rapid thermal annealing, *Mater. Chem. Phys.*, 83 (2004) 78-81.
- [161] K.W. Kim, S.-W. Lee, K.-S. Han, H.J. Chung, S.I. Woo: Characterization of Al-doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathode electrodes prepared by liquid source misted chemical deposition (LSMCD) technique, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 4223-4231.
- [162] S.S.N. Bharadwaja, F. Griggio, J. Kulik, S. Trolier-McKinstry: Highly textured laser annealed  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 99 (2011) 042903-1-3.
- [163] J.-J. Chang, K.-S. Chang-Liao, T.-K. Wang, Y.-C. Wu, K.-C. Lin, C.-Y. Chen, Y.-M. Chen, J.-P. Tseng, M.-F. Hung: Electrical degradation and recovery of low-temperature polycrystalline silicon thin-film transistors in polycrystalline silicon plasma process, *IEEE Trans. Electron Devices*, 58 (2011) 2448-2455.
- [164] A. Kohno, T. Sameshima, N. Sano, M. Sekiya, M. Hara: High-performance poly-Si TFTs fabricated using pulsed laser annealing and remote plasma CVD with low temperature processing, *IEEE Trans. Electron Devices*, 42 (1995) 251-257.
- [165] S.D. Brotherton, D.J. McCulloch, J.B. Clegg, J.P. Gowers: Excimer-laser-annealed poly-Si thin-film transistors, *IEEE Trans. Electron Devices*, 40 (1993) 407-413.
- [166] M. Bachurová, J. Wiener: Determination of contact angle hysteresis on polyamide surfaces, *J. Chem. Eng.*, 6 (2012) 27-30.
- [167] T. Young: An essay on the cohesion of fluids, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 95 (1805) 65-87.
- [168] D.K. Owens, R.C. Wendt: Estimation of surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 1741-1747.
- [169] W. Rabel: Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren, Farbe und Lack, 77 (1971) 997-1005.
- [170] D.H. Kaelble: Dispersion-polar surface tension properties of organic solids, *J. Adhes.*, 2 (1970) 66-81.
- [171] F.M. Fowkes: Attractive forces at interfaces, *J. Ind. Eng. Chem.*, 56 (1964) 40-52.
- [172] C.M. Chu, C.Y. Liu, Y.Y. Wang, C.C. Wan, C.R. Yang: On the evaluation of the factors influencing the rate capability of a  $\text{LiCoO}_2$  vertical bar Li battery, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 43 (2012) 201-206.
- [173] H.-S. Jeong, E.-S. Choi, S.-Y. Lee, J.H. Kim: Evaporation-induced, close-packed silica nanoparticle-embedded nonwoven composite separator membranes for high-voltage/high-rate lithium-ion batteries: Advantageous effect of highly percolated, electrolyte-philic microporous architecture, *J. Membr. Sci.*, 415-416 (2012) 513-519.

- [174] J. Zhang, Z. Liu, Q. Kong, C. Zhang, S. Pang, L. Yue, X. Wang, J. Yao, G. Cui: Renewable and superior thermal-resistant cellulose-based composite nonwoven as lithium-ion battery separator, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 128-134.
- [175] S. Zhou, H. Han, J. Nie, M. Armand, Z. Zhou, X. Huang: Improving the high-temperature resilience of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  based batteries: LiFNFSI an effective salt, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) A1158-A1164.
- [176] J.-R. Lee, J.-H. Won, J.H. Kim, K.J. Kim, S.-Y. Lee: Evaporation-induced self-assembled silica colloidal particle-assisted nanoporous structural evolution of poly(ethylene terephthalate) nonwoven composite separators for high-safety/high-rate lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 216 (2012) 42-47.
- [177] Y.S. Jung, A.S. Cavanagh, L. Gedvilas, N.E. Widjonarko, I.D. Scott, S.-H. Lee, G.-H. Kim, S.M. George, A.C. Dillon: Improved functionality of lithium-ion batteries enabled by atomic layer deposition on the porous microstructure of polymer separators and coating electrodes, *Adv. Energy Mater.*, 2 (2012) 1022-1027.
- [178] D. Wang, J. Xiao, W. Xu, J.-G. Zhang: High capacity pouch-type Li-air batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A760-A764.
- [179] J.Y. Kim, S.K. Kim, S.-J. Lee, S.Y. Lee, H.M. Lee, S. Ahn: Preparation of micro-porous gel polymer for lithium ion polymer battery, *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 363-366.
- [180] M.-S. Wu, T.-L. Liao, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan: Assessment of the wettability of porous electrodes for lithium-ion batteries, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 797-805.
- [181] E.W. Washburn: The dynamics of capillary flow, *Phys. Rev.*, 17 (1921) 273-283.
- [182] A. Lundblad, B. Bergman: Determination of contact angle in porous molten-carbonate fuel-cell electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 984-987.
- [183] L.R. Fisher, P.D. Lark: An experimental study of the Washburn equation for liquid flow in very fine capillaries, *J. Colloid Interface Sci.*, 69 (1979) 486-492.
- [184] A.Y. Vorobyev, C. Guo: Optical and wetting properties of femtosecond laser nanostructured materials, *J. Nano Res.*, 14 (2011) 57-67.
- [185] H. Hayashida, A. Yajima, 2013: Nonaqueous electrolyte secondary battery including positive electrode active material layers having parallel grooves. United States Patent. 8,530,081 B2. Date of Patent: Sep. 10, 2013.
- [186] K. Rieck, S. Theuerkauf, 2008: Modifizierte Elektroden für elektrische Energiespeicher. Publikationstyp: Anmeldung, Anmeldenummer: DE200610035468, Veröffentlichungsnummer: DE102006035468 A1, Veröffentlichungsdatum: 5. Juni 2008, Auch veröffentlicht unter: US20080124629.
- [187] M. Gampe, K. Rieck, S. Theuerkauf, 2009: Separatoren für Lithium-Polymer-Batterien, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Publikationstyp: Erteilung, Anmeldenummer: DE2003143535, Veröffentlichungsnummer: DE10343535 C5, Veröffentlichungsdatum: 29. Januar 2009, Auch veröffentlicht unter: DE10343535B3.
- [188] Y. Arima, H. Tsukamoto, S. Aihara, D. Takemura, H. Shioda, H. Urushihata, J. Arakane, S. Yoshioka, M. Kise, 1998: Electrode and battery. Publication number: WO/1998/048466, International Application number: PCT/JP1998/001844, Publication date: Oct. 29, 1998.
- [189] H. Kumakiri, S. Katou, 2011: Secondary cell and its manufacturing method. United States Patent. 7,960,050 B2. Date of Patent: Jun. 14, 2011.
- [190] M. Miyahisa, S. Kato, M. Yamashita, 2011: Positive Electrode for nonaqueous battery, electrode group for nonaqueous battery and method for producing the same, and rectangular nonaqueous secondary battery and method for producing the same. United States, Patent Application Publication, Publication number: US 2011/0039140 A1, Publication date: Feb. 17, 2011.
- [191] O. Yukihiro, 2003: Nonaqueous electrolytic solution battery. European Patent Office, Publication number: 2003197265, Publication date: Jul. 11, 2003.
- [192] K. Hironori, 2002: Battery, battery electrode forming method and electrode forming device. European Patent Office - Patent Abstracts of Japan, Publication number: 2002015764, Publication date: Jan. 18, 2002.

- [193] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller: Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [194] LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cub.: ICSD 261557.
- [195] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio: Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. Rep.*, 409 (2005) 47-99.
- [196] K.L. Parry, A.G. Shard, R.D. Short, R.G. White, J.D. Whittle, A. Wright: ARXPS characterisation of plasma polymerised surface chemical gradients, *Surf. Interface Anal.*, 38 (2006) 1497-1504.
- [197] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn: Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000eV range, *Surf. Interface Anal.*, 21 (1993) 165-176.
- [198] J.H. Scofield: Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8 (1976) 129-137.
- [199] R.A. Young: Introduction to the Rietveld method. - The Rietveld Method. Oxford University Press, 1993.
- [200] B. AXS, TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. - User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
- [201] R.W. Cheary, A. Coelho: A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting, *J. Appl. Crystallogr.*, 25 (1992) 109-121.
- [202] G.S. Pawley: Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Crystallogr.*, 14 (1981) 357-361.
- [203] G.D. Gatta, M.J. Richardson, S.M. Sarge, S. STØLEN: Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry, *Pure Appl. Chem.*, 78 (2006) 1455-1476.
- [204] M. Tachibana, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake: Heat capacity of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub>: Effect of oxygen content on charge and magnetic ordering, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 094421-1-5.
- [205] T.D. Sparks, A. Gurlo, D.R. Clarke: Enhanced n-type thermopower in distortion-free LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 4631-4636.
- [206] o-LiMnO<sub>2</sub> ht: ICSD 156501.
- [207] Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hausmannit: ICSD 77478.
- [208] MnO: AMCS 0011352.
- [209] Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> mono.: ICSD 166861.
- [210] LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tet.: ICSD 87774.
- [211] Li<sub>0,89</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3,84</sub> tet.: AMCS 0016925.
- [212] C.-R. Hohenthanner, A. Mecklenburg, Produktionsforschung für Hochleistungs-Lithium-Ionen-Batterien, Auf: 10. Karlsruher Arbeitsgespräche Produktionsforschung 2010, Karlsruhe, Deutschland, 2010, ISSN 1869-9006.
- [213] W. Demtröder, Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik. 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995, 1999, 2004.
- [214] W.L. He, Y.C. Zhang, X.X. Zhang, H. Wang, H. Yan: Low temperature preparation of nanocrystalline Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via ethanol-thermal reduction of MnO<sub>2</sub>, *J. Cryst. Growth*, 252 (2003) 285-288.
- [215] Z. Gui, R. Fan, X.-H. Chen, Y.-C. Wu: A simple direct preparation of nanocrystalline γ-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at ambient temperature, *Inorg. Chem. Commun.*, 4 (2001) 294-296.
- [216] S. Zhang, Z. Chen, S. Tan, J. Wang, S. Jin: Preparation and microstructure of nanometer-sized Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Nanostruct. Mater.*, 8 (1997) 719-723.
- [217] X. Chen, X. Li, Y. Jiang, C. Shi, X. Li: Rational synthesis of α-MnO<sub>2</sub> and γ-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires with the electrochemical characterization of α-MnO<sub>2</sub> nanowires for supercapacitor, *Solid State Commun.*, 136 (2005) 94-96.
- [218] X. Sun, C. Ma, Y. Wang, H. Li: Preparation and characterization of MnOOH and β-MnO<sub>2</sub> whiskers, *Inorg. Chem. Commun.*, 5 (2002) 747-750.
- [219] Y. Zhang, Y. Liu, F. Guo, Y. Hu, X. Liu, Y. Qian: Single-crystal growth of MnOOH and beta-MnO<sub>2</sub> microrods at lower temperatures, *Solid State Commun.*, 134 (2005) 523-527.

- [220] W. Zhang, Z. Yang, X. Wang, Y. Zhang, X. Wen, S. Yang: Large-scale synthesis of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods and their rapid and efficient catalytic oxidation of methylene blue dye, *Catal. Commun.*, 7 (2006) 408-412.
- [221] X.-M. Liu, S.-Y. Fu, C.-J. Huang: Synthesis, characterization and magnetic properties of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods, *Powder Technol.*, 154 (2005) 120-124.
- [222] X. Zhang, W. Yang, J. Yang, D.G. Evans: Synthesis and characterization of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires: Self-assembly and phase transformation to  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> microcrystals, *J. Cryst. Growth*, 310 (2008) 716-722.
- [223] X. Wang, X. Wang, W. Huang, P.J. Sebastian, S. Gamboa: Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO<sub>2</sub> nanowire arrays, *J. Power Sources*, 140 (2005) 211-215.
- [224] H. Yan, X. Huang, L. Chen: Microwave synthesis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode material, *J. Power Sources*, 81-82 (1999) 647-650.
- [225] N.N. Sinha, N. Munichandraiah: The effect of particle size on performance of cathode materials of Li-ion batteries, *J. Indian Inst. Sci.*, 89 (2009) 381-392.
- [226] A. Ahlawat, V.G. Sathe, V.R. Reddy, A. Gupta: Mossbauer, Raman and X-ray diffraction studies of superparamagnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by sol-gel auto-combustion method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 323 (2011) 2049-2054.
- [227] S. Yamamura, H. Koshika, M. Nishizawa, T. Matsue, I. Uchida: In situ conductivity measurements of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films during lithium insertion/extraction by using interdigitated microarray electrodes, *J. Solid State Electrochem.*, 2 (1998) 211-215.
- [228] H. Wang, L. Pilon: Accurate simulations of electric double layer capacitance of ultramicroelectrodes, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 16711-16719.
- [229] D. Linden, T.B. Reddy: *Handbook of batteries*. Third edition, McGraw-Hill, 2002.
- [230] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough: Lithium Insertion into Manganese Spinels, *Mater. Res. Bull.*, 18 (1983) 461-472.
- [231] J. Park, W. Lu, A.M. Sastry: Numerical simulation of stress evolution in lithium manganese dioxide particles due to coupled phase transition and intercalation, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) A201-A206.
- [232] H. Köstlin, R. Jost, W. Lems: Optical and electrical properties of doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films, *Phys. Status Solidi A*, 29 (1975) 87-93.
- [233] Y.S. Jung, A.S. Cavanagh, L.A. Riley, S.-H. Kang, A.C. Dillon, M.D. Groner, S.M. George, S.-H. Lee: Ultrathin direct atomic layer deposition on composite electrodes for highly durable and safe Li-ion batteries, *Adv. Mater.*, 22 (2010) 2172-2176.
- [234] Y. Oh, D. Ahn, S. Nam, B. Park: The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coating coverage on the electrochemical properties in LiCoO<sub>2</sub> thin films, *J. Solid State Electrochem.*, 14 (2010) 1235-1240.
- [235] M.M. Thackeray, C.S. Johnson, J.-S. Kim, K.C. Lauzze, J.T. Vaughey, N. Dietz, D. Abraham, S.A. Hackney, W. Zeltner, M.A. Anderson: ZrO<sub>2</sub>- and Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-stabilized spinel and layered electrodes for lithium batteries, *Electrochem. Commun.*, 5 (2003) 752-758.
- [236] J.H. Lee, Y.J. Kim, H.S. Moon, J.W. Park: Characteristics of SnO<sub>x</sub>-coated lithium manganese oxide thin film for MEMS power system, *Mater. Sci. Forum*, 486-487 (2005) 562-565.
- [237] D. Bäuerle, *Laser: Grundlagen und Anwendungen in Photonik, Technik, Medizin und Kunst*. WILEY-VHC Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [238] A.N. Pirri, R.G. Root, P.K.S. Wu: Plasma energy transfer to metal surfaces irradiated by pulsed lasers, *AIAA Journal*, 16 (1978) 1296-1304.
- [239] A.N. Pirri: Analytic solutions for laser-supported combustion wave ignition above surfaces, *AIAA Journal*, 15 (1977) 83-91.
- [240] L. Tunna, A. Kearns, W. O'Neill, C.J. Sutcliffe: Micromachining of copper using Nd: YAG laser radiation at 1064, 532, and 355 nm wavelengths, *Opt. Laser Technol.*, 33 (2001) 135-143.
- [241] J. Choi, E. Morikawa, S. Ducharme, P.A. Dowben: Comparison of crystalline thin poly(vinylidene (70%)-trifluoroethylene (30%)) copolymer films with short chain poly(vinylidene fluoride) films, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 3599-3603.

- [242] K.H. Song, X. Xu: Explosive phase transformation in excimer laser ablation, *Appl. Surf. Sci.*, 127-129 (1998) 111-116.
- [243] T.J. Goldsack, J.D. Kilkenny, B.J. MacGowan, S.A. Veats, P.F. Cunningham, C.L.S. Lewis, M.H. Key, P.T. Rumsby, W.T. Toner: The variation of mass ablation rate with laser wavelength and target geometry, *Opt. Commun.*, 42 (1982) 55-59.
- [244] R.E. Russo: Laser ablation, *Appl. Spectrosc.*, 49 (1995) 14A-28A.
- [245] A.N. Grundy, B. Hallstedt, L.J. Gauckler: Assessment of the Mn-O system, *J. Phase Equilib.*, 24 (2003) 21-39.
- [246] D.W. Zeng, K.C. Yung, C.S. Xie: UV Nd:YAG laser ablation of copper: chemical states in both crater and halo studied by XPS, *Appl. Surf. Sci.*, 217 (2003) 170-180.
- [247] F. Wang, J. Wu, Z. Liu: Surface tension of dimethyl carbonate ( $C_3H_6O_3$ ), *Fluid Phase Equilib.*, 220 (2004) 123-126.
- [248] M. Dahbi, D. Violleau, F. Ghamouss, J. Jacquemin, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti: Interfacial properties of LiTFSI and LiPF<sub>6</sub>-based electrolytes in binary and ternary mixtures of alkylcarbonates on graphite electrodes and Celgard separator, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012) 5240-5245.
- [249] Merck: Dimethylcarbonat zur Synthese, Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, Überarbeitet am 25.02.2011, Version 2.0.
- [250] K. Kwon, J. W. Evans: Viscosity changes of Li battery electrolytes and their long-term effect on the frequency of EQCM electrodes, *Electrochim. Solid-State Lett.*, 5 (2002) A59-A61.
- [251] M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev, P. Sartori: Lithium fluoroalkylphosphates: a new class of conducting salts for electrolytes for high energy lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 557-560.
- [252] J. Marzec, K. Świerczek, J. Przewoźnik, J. Molenda, D.R. Simon, E.M. Kelder, J. Schoonman: Conduction mechanism in operating a LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode, *Solid State Ionics*, 146 (2002) 225-237.
- [253] F. Cao, J. Prakash: A comparative electrochemical study of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel thin-film and porous laminate, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 1607-1613.
- [254] H. Zheng, L. Tan, G. Liu, X. Song, V.S. Battaglia: Calendering effects on the physical and electrochemical properties of Li[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> cathode, *J. Power Sources*, 208 (2012) 52-57.
- [255] L. Gao, S. Liu, R.A. Dougal: Dynamic lithium-ion battery model for system simulation, *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, 25 (2002) 495-505.
- [256] L. Hu, F. La Mantia, H. Wu, X. Xie, J. McDonough, M. Pasta, Y. Cui: Lithium-ion textile batteries with large areal mass loading, *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 1012-1017.
- [257] M.A. Kiani, M.F. Mousavi, M.S. Rahmanifar: Synthesis of nano- and micro-particles of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Electrochemical investigation and assessment as a cathode in Li battery, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 2581-2595.

# **Lebenslauf**

Name: Johannes Franz Pröll  
Geburtsdatum: 19/04/1984  
Geburtsort: Bad Friedrichshall  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## **Schulausbildung**

1990 – 1994: Grund- und Hauptschule (GHS), Heilbronn-Biberach  
1994 – 2003: Hohenstaufen-Gymnasium, Bad Wimpfen  
04/07/2003: Allgemeine Hochschulreife

## **Zivildienst**

09/2003 – 07/2004: Mobiler Sozialer Dienst bei  
Arbeiterwohlfahrt Heilbronn

## **Studium**

10/2004 – 03/2010: Studium des Maschinenbaus am  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe  
05/10/2006: Vordiplom  
10/2009 – 03/2010: Diplomarbeit im Maschinenbau am KIT  
„Numerische Berechnung einer brennkammertypischen Wirbelströmung mit dem URANS-Verfahren unter Berücksichtigung des Einflusses der Anströmung auf das Zerstäubersystem mit und ohne Vordiffusor“  
16/03/2010: Diplom

## **Promotionsstudium**

15/04/2010: Beginn der Dissertation am  
Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
14/05/2014: Mündliche Doktorprüfung am KIT  
Hauptreferent: Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert (IAM-AWP, KIT),  
Korreferent: Prof. Dr. Andreas Ostendorf (LAT, Ruhr-Universität Bochum)

# Veröffentlichungen

## Patente und Patentanmeldungen

- R. Kohler, W. Pfleging, J. Pröll, „Elektrodenmaterial für Li-Ionen-Batterien und Verfahren zu seiner Herstellung“, Deutsches Patent Nr. 10 2011 120 893, Tag der Anmeldung 29.10.2011, Tag der Erteilung 07.03.2013.
- W. Pfleging, R. Kohler, J. Pröll, „On improvements in electrolyte batteries“ („Über Verbesserungen an Elektrolytbatterien“), Internationales Aktenzeichen PCT/DE2012/000383, Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2012/139553 A2. Internationales Anmelde datum 12.04.2012.

## Preise

- 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, SPIE 2014 Green Photonics Award for Laser-assisted Manufacturing and Micro/Nano Fabrication, Award presented at SPIE Photonics West by Stephen J. Egash 2014 Green Photonics Symposium Chair.

## Publikationen in ISI Journalen

- J. Pröll, H. Kim, A. Piqué, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser-printing and femtosecond-laser structuring of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  composite cathodes for Li-ion microbatteries, Journal of Power Sources 255 (2014) 116-124.
- D. G. Lim, D.-W. Chung, R. Kohler, J. Proell, C. Scherr, W. Pfleging, R. E. García, Designing 3D Conical-Shaped Lithium-Ion Microelectrodes, Journal of the Electrochemical Society 161(3) (2014) A302-A307.
- J. Pröll, P.G. Weidler, R. Kohler, A. Mangang, S. Heißler, H.J. Seifert, W. Pfleging: Comparative studies of laser annealing technique and furnace annealing by X-ray diffraction and Raman analysis of lithium manganese oxide thin films for lithium-ion batteries, Thin Solid Films 531 (2013) 160-171.
- R. Kohler, J. Proell, M. Bruns, S. Ulrich, H.J. Seifert, W. Pfleging: Conical surface structures on model thin-film electrodes and tape-cast electrode materials for lithium-ion batteries, Applied Physics A 112 (2013) 77-85.
- H. Kim, J. Proell, R. Kohler, W. Pfleging, A. Piqué: Laser-Printed and Processed  $\text{LiCoO}_2$  Cathode Thick Films for Li-Ion Microbatteries, Journal of Laser Micro/Nanoengineering 7(3) (2012) 320-325.

- J. Pröll, R. Kohler, A. Mangang, S. Ulrich, M. Bruns, H.J. Seifert, W. Pfleging: Diode laser heat treatment of lithium manganese oxide films, *Applied Surface Science* 258 (2012) 5146-5152.
- J. Proell, R. Kohler, A. Mangang, S. Ulrich, C. Ziebert, W. Pfleging: 3D Structures in Battery Materials, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 7(1) (2012) 97-104.
- J. Pröll, R. Kohler, M. Torge, S. Ulrich, C. Ziebert, M. Bruns, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser microstructuring and annealing processes for lithium manganese oxide cathodes, *Applied Surface Science* 257 (2011) 9968-9976.
- R. Kohler, H. Besser, M. Hagen, J. Ye, C. Ziebert, S. Ulrich, J. Proell, W. Pfleging: Laser micro-structuring of magnetron-sputtered  $\text{SnO}_x$  thin films as anode material for lithium ion batteries, *Microsystem Technologies* 17 (2011) 225-232.

### **Proceedings, Vorträge und Poster**

- J. Pröll, R. Kohler, H.J. Seifert, W. Pfleging (eingeladener Vortrag): Laser-induced capillary microstructures in thick-film electrodes for improved electrolyte wetting behaviour and cycle life-time, 3rd Germany/Japan Seminar on Zero-Emission Energy, March 17-19, 2014, Seminar Room 4-5, Obaku Plaza, IAM-Karlsruhe Institute of Technology, Germany and IAE-Kyoto University, Japan.
- J. Pröll, H. Kim, M. Mangang, H.J. Seifert, A. Piqué, W. Pfleging, Fs-laser microstructuring of laser-printed  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes for manufacturing of 3D microbatteries, Proc. of SPIE Vol. 8968 (2014) 896805-1-896805-6, doi: 10.1117/12.2039902, ISBN: 978-0-8194-9881-6.
- 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 (*2014 Green Photonics Best Paper Award*), Proc. of SPIE Vol. 8968 (2014) 89680B-1-89680B-8, doi: 10.1117/12.2039635, ISBN: 978-0-8194-9881-6.
- M. Mangang, J. Pröll, C. Tarde, H. J. Seifert, W. Pfleging, Ultrafast laser microstructuring of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material, Proc. of SPIE Vol. 8968 (2014) 89680M-1-89680M-9, doi: 10.1117/12.2039604, ISBN: 978-0-8194-9881-6.
- H. Kim, T. E. Sutto, J. Pröll, R. Kohler, W. Pfleging, A. Piqué, Laser-printed/structured thick-film electrodes for Li-ion microbatteries, Proc. of SPIE Vol. 8968 (2014) 89680L-1-89680L-9, doi: 10.1117/12.2037287, ISBN: 978-0-8194-9881-6.
- R. Kohler, J. Proell, M. Bruns, T. Scherer, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser-induced self-organizing surface structures on cathode materials for lithium-ion batteries, Proc. of SPIE Vol. 8608 (2013) 860806-1-860806-6, doi: 10.1117/12.2006372, ISBN: 978-0-8194-9377-4.

- J. Pröll, R. Kohler, M. Bruns, V. Oberst, P.G. Weidler, S. Heißler, C. Kübel, T. Scherer, R. Prang, H.J. Seifert, W. Pfleging: Thin film passivation of laser generated 3D micro patterns in lithium manganese oxide cathodes, Proc. of SPIE Vol. 8608 (2013) 860807-1-860807-10, doi: 10.1117/12.2006373, ISBN: 978-0-8194-9377-4.
- W. Pfleging, J. Proell, R. Kohler, H.J. Seifert (eingeladener Vortrag): Laser processing and functionalization of battery materials, Conference on Frontiers of Manufacturing with Photons, Energetic Particles and Power fields (MP3 2012), 1.-2.11.2012, Wuhan, China, POEM/MP3 (LTST) Optical Society of America, Washington, DC, 2012, MF3C.2, ISBN: 978-1-55752-960-2.
- J. Proell, R. Kohler, M. Torge, M. Mangang, H. Besser, W. Pfleging (eingeladener Vortrag): Laser generated 3D microstructures in lithium manganese oxide cathodes, First KIST-KIT Workshop on Energy and Water, October 15-19, 2012, Seoul, South Korea.
- W. Pfleging, R. Kohler, M. Torge, M. Mangang, H. Besser, J. Proell (eingeladener Vortrag): Laser processing of thick film electrode materials for Li-ion batteries, First KIST-KIT Workshop on Energy and Water, October 15-19, 2012, Seoul, South Korea.
- R. Kohler, J. Proell, H. Besser, M. Torge, S. Scholz, T. Dobrev, S. Ulrich, W. Pfleging: Nanosecond and picosecond laser structuring of electrode materials for lithium-ion batteries, MRS Proceedings, Volume 1388 (2012), pages mrsf11-1388-f08-04, doi: 10.1557/opl.2012.1174.
- J. Pröll, R. Kohler, M. Bruns, P.G. Weidler, H.J. Seifert, W. Pfleging (eingeladener Vortrag): Laser microstructuring of cathodes for Li-ion-batteries, Ajou-KIT-Kyoto, Kyoto University Joint International Symposium 2012, Oral Session #4.
- J. Pröll, M. Bruns, S. Ulrich, P.G. Weidler, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser processing of lithium manganese oxide cathodes for Li-ion cells, Abstract Nr. 707, Poster, MSE-Tagung 2012, Darmstadt.
- R. Kohler, J. Proell, S. Ulrich, M. Przybylski, H.J. Seifert, W. Pfleging: Influence of laser-generated surface structures on electrochemical performance of lithium cobalt oxide, Proc. of SPIE Vol. 8244 (2012) 82440T-1-82440T-7, doi: 10.1117/12.906707, ISBN: 978-0-8194-8887-9.
- J. Pröll, R. Kohler, M. Torge, M. Bruns, M. Przybylski, S. Ulrich, H.J. Seifert, W. Pfleging: Laser adjusted three-dimensional Li-Mn-O cathode architectures for secondary lithium-ion cells, Proc. of SPIE Vol. 8244 (2012) 82440S-1-82440S-10, doi: 10.1117/12.906714, ISBN: 978-0-8194-8887-9.
- R. Kohler, J. Proell, S. Ulrich, M. Przybylski, W. Pfleging: Laser processing of SnO<sub>2</sub> electrode materials for manufacturing of 3D micro-batteries, Proc. of SPIE Vol. 7921 (2011) 79210P-1-79210P-11, doi: 10.1117/12.873686, ISBN: 978-0-8194-8458-1.

- J. Pröll, R. Kohler, C. Adelhelm, M. Bruns, M. Torge, S. Heißler, M. Przybylski, C. Ziebert, W. Pfleging: Laser modification and characterization of Li-Mn-O thin film cathodes for lithium-ion batteries, Proc. of SPIE Vol. 7921 (2011) 79210Q-1-79210Q-14, doi: 10.1117/12.873700, ISBN: 978-0-8194-8458-1.
- J. Pröll, R. Kohler, C. Adelhelm, M. Bruns, M. Przybylski, C. Ziebert, M. Rinke, S. Heißler, W. Pfleging, Laser structuring and annealing of thin film electrodes for lithium-ion batteries, 3rd International Symposium on Laser-Micromachining, 27. - 28. October 2010, 3D-Micromac AG, Chemnitz, Germany.