

**Ultrakurzpuls laserstrukturierung von  
LiFePO<sub>4</sub>- und LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-  
Dickschichtelektroden für  
Lithium-Ionen-Zellen**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer  
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

bei der KIT-Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Melanie Mangang

Tag der mündlichen Prüfung: 02.03.2018

Hauptreferent: Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Horn

<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>V</b>
<b>KURZZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>VIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>IX</b>
<b>ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN.....</b>	<b>X</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2 ZIELSETZUNG UND VORGEHENSWEISE .....</b>	<b>4</b>
<b>3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND STAND DER FORSCHUNG.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 Laserprozesstechnik .....</b>	<b>5</b>
3.1.1 Ultrakurzpuls laser .....	6
3.1.2 Theorie zur Laserablation .....	11
3.1.3 Wärmeleitungsmodelle .....	13
3.1.4 Einsatz von Laserprozessen für erneuerbare Energien .....	17
<b>3.2 Lithium-Ionen-Zelle .....</b>	<b>18</b>
3.2.1 Aufbau, Funktionsweise und Zellkomponenten .....	18
3.2.2 Elektrodenmaterialien .....	22
3.2.3 Elektrolyte und Separatoren .....	32
<b>3.3 Herstellung von Dickschichtkathoden.....</b>	<b>34</b>
3.3.1 Foliengießverfahren .....	34
<b>3.4 3D-Zellarchitektur.....</b>	<b>41</b>
3.4.1 Motivation für eine 3D-Zellarchitektur .....	41
3.4.2 Methoden zur Einstellung einer 3D-Zellarchitektur.....	44
3.4.3 Beschreibung der Diffusionskinetik und Methoden zu deren Bestimmung .....	46
<b>4 VERSUCHSMATERIALIEN UND EXPERIMENTELLE METHODEN .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1 Versuchsmaterialien .....</b>	<b>55</b>
4.1.1 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .....	55
4.1.2 $\text{LiFePO}_4$ .....	55
4.1.3 Anoden, Separatoren und Elektrolyte.....	56
<b>4.2 Beschichtungsprozess .....</b>	<b>57</b>



4.2.1	Schlickerherstellung und Viskosimetrie .....	57
4.2.2	Foliengießen .....	60
4.2.3	Trocknung .....	62
4.2.4	Kalandrieren.....	62
<b>4.3</b>	<b>Lasersystem .....</b>	<b>63</b>
4.3.1	Aufbau und Funktionsweise.....	63
4.3.2	Laserparameter.....	68
<b>4.4</b>	<b>Analytische Methoden .....</b>	<b>69</b>
4.4.1	Charakterisierung des Versuchsmaterials .....	69
4.4.2	Weisslichtprofilometrie .....	73
4.4.3	Auger-Elektronenspektroskopie.....	74
<b>4.5</b>	<b>Elektrochemische Charakterisierung .....</b>	<b>75</b>
4.5.1	Galvanostatische Messungen.....	76
4.5.2	Zyklische Voltammetrie.....	77
4.5.3	Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik .....	78
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>79</b>
<b>5.1</b>	<b>Ausgangscharakterisierung der Pulver.....</b>	<b>79</b>
5.1.1	Chemische Zusammensetzung der Aktivmaterialien .....	79
<b>5.2</b>	<b>Schlickercharakterisierung .....</b>	<b>81</b>
<b>5.3</b>	<b>Bestimmung der Elektrodenoberfläche und des Porenvolumens.....</b>	<b>87</b>
<b>5.4</b>	<b>Laserstrukturierung von LiFePO<sub>4</sub>-Kathodenschichten.....</b>	<b>92</b>
5.4.1	Variation der Laserparameter .....	92
5.4.2	Ausgewählte Laserparameter zur 3D-Strukturierung .....	96
<b>5.5</b>	<b>Elektrochemische Analyse.....</b>	<b>98</b>
5.5.1	Einfluss des Schichtaufbaus auf die praktische Kapazität und Zyklenstabilität .....	99
5.5.2	Abhängigkeiten von den Messeinstellungen .....	103
5.5.3	Abhängigkeiten der elektrochemischen Eigenschaften von der 3D-Zellarchitektur	109
5.5.4	Abhängigkeiten des chemischen Diffusionskoeffizienten von einer 3D-Struktur ....	122
<b>5.6</b>	<b>Fehlerbetrachtung.....</b>	<b>134</b>
<b>6</b>	<b>DISKUSSION.....</b>	<b>138</b>

<b>6.1</b>	<b>Einfluss der Laserparameter auf das Ablationsverhalten von LiFePO<sub>4</sub>-Kathodenschichten .....</b>	<b>139</b>
<b>6.2</b>	<b>Vergleich von verschiedenen Aktivmaterialien .....</b>	<b>147</b>
6.2.1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Einfluss der Partikelgröße des Aktivmaterials .....	147
6.2.2	LiFePO <sub>4</sub> : Einfluss des Kohlenstoffadditivs .....	150
<b>6.3</b>	<b>Einfluss der Elektrodenoberfläche auf die Lithium-Ionen-Diffusion .....</b>	<b>157</b>
6.3.1	Zyklische Voltammetrie .....	157
6.3.2	Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik .....	160
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>165</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>XV</b>

## **Danksagung**

Ich möchte mich hiermit bei allen beteiligten Personen herzlich bedanken, die mich beim Promotionsvorhaben unterstützt haben. Insbesondere gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert für die Ermöglichung dieser Arbeit und für die fachlichen Diskussionen. Des Weiteren möchte ich mich für die eröffneten Möglichkeiten bedanken, mich fachlich und persönlich im Rahmen nationaler und internationaler Fachvorträge weiterentwickeln zu können.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Horn für die Bereitschaft der Übernahme des Korreferats,

Herrn Dr. Wilhelm Pfleging möchte ich für die Freiheiten und das damit entgegengebrachte Vertrauen, die Begleitung meiner Arbeit und die Unterstützung, Anregungen und fachlichen Diskussionen bedanken.

Allen Kollegen aus der Gruppe Laserprozesstechnik möchte ich für die tolle Atmosphäre und Zusammenarbeit danken. Insbesondere:

Herrn Dipl.-Ing. Heino Besser für seine wertvolle Unterstützung an der Laseranlage, zum einen bei der Bearbeitung von Werkstoffen und zum anderen bei der Betreuung des Sorgenkindes PS450-TO. Ich möchte mich bedanken für seine unbedingte Hilfsbereitschaft, sein offenes Ohr und seine unermüdliche Geduld (auch bei den Laufrunden).

Herrn Dr.-Ing. Johannes Pröll und Herrn Dr.-Ing. Robert Kohler für ihre Verlässlichkeit sowie tatkräftige Unterstützung und Ratschläge bei der Durchführung experimenteller Verfahren. Des Weiteren möchte ich mich für die zahlreichen fachlichen Gespräche und Anregungen bedanken.

Frau Dipl.-Ing. Maika Torge für ihre Hilfsbereitschaft bei der Weisslichtprofilometrie und die freundlichen Worte.

Frau Nadine Kandora und Frau Petra Severloh für die Hilfe bei der Probenpräparation und Mikroskopie, die zahlreichen REM-Aufnahmen sowie anregenden und auch vergnüglichen Gespräche.

Frau M.-Sc. Yijing Zheng, Herrn Dipl.-Ing. Jan-Hendric Rakebrandt und Herrn Dipl.-Ing. Peter Smyrek für die Hilfe bei experimentellen Verfahren, die reibungslose Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsumgebung.

Des Weiteren gilt mein Dank den studentischen Hilfskräften für ihren wertvollen Einsatz, insbesondere Herrn Hanno Giehl, Herrn Paul Sieffert und Herrn Julian Gebauer.

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

Frau Dr. Petronela Gotcu-Freis für ihre unbedingte Hilfsbereitschaft und Ratschläge in elektrochemischen Messungen, bei der Herstellung von Pulverpresslingen und bei jeglichen fachlichen Fragen und daraus entstehenden Diskussionen.

Herrn Dr. Thomas Bergfeldt, Frau Tatjana Kaiser und Herrn Tobias Weingärtner für die Durchführung und Einbeziehung bei der Probenpräparation und chemischen Analytik (ICP-OES, O-N-Analyse, AES) und die Diskussion der Ergebnisse.

Frau Dipl.-Min. Dorit Nötzel für ihre fachliche Unterstützung im Bereich der Elektrodenschichtherstellung und dem Pouchzellbau. Des Weiteren möchte ich mich bei ihr für die Organisation der BET- und Partikelgrößenmessungen bedanken.

Herrn Dr. Matthias Schwotzer und Herrn Thomas Sollich für die Durchführung der Porositätsmessungen, Herrn Prof. Dr. Matthias Franzreb und Herrn Dipl.-Biol. Peter Krolla-Sidenstein für die Nutzung des Rheometers und Hilfe bei den Messungen.

Herrn Marco Klotz und Herrn Sascha Enke für ihre Hilfsbereitschaft und Geduld bei Computerangelegenheiten.

Für den wissenschaftlichen Austausch und die schöne Zeit am Institut und während Konferenzen gilt mein besonderer Dank Frau Dr.-Ing. Maren Lepple.

Den Mitarbeitern des IAM-AWP für die wirklich angenehme Arbeitsatmosphäre und die bereitwillige Hilfsbereitschaft. Im Besonderen gilt mein Dank:

Frau Alexandra Reif für ihr offenes Ohr, ihre fröhliche Art und vielen aufmunternden Worte.

Meinen weiteren Bürokollegen Frau Dr.-Ing. Valentina Avincola, Herrn Dr. Dajian Li, Herrn Christoph Gebert und Frau Dr. Yanhui Zhang für die sehr schöne gemeinsame Zeit.

Frau Dipl.-Ing. Ulrike Stegmeier und Herrn Dipl.-Ing. Marcel Milich für deren Hilfsbereitschaft und die aufheiternden Gespräche.

Den Mitarbeitern der Firma Optec möchte ich mich für die Unterstützung bei der Laseranlage bedanken, insbesondere Herrn Charles Duterte und Herrn Adrien Di Cristofaro.

Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank meiner Familie, die mir alles erst ermöglicht hat, und Herrn Marvin Kick für seine Geduld und seinen Zuspruch!

## Kurzzusammenfassung

Die elektrochemischen Eigenschaften von Lithium-Ionen-Zellen können durch eine Laser-Mikrostrukturierung der  $\text{LiFePO}_4$ -Kompositschicht verbessert werden. Durch eine Verkürzung der Laserpulsdauer von Nanosekunden zu Pikosekunden bzw. Femtosekunden können thermische Verluste verringert werden. Die Abtragsrate wird dadurch deutlich gesteigert. Dies zeigte sich in einer Vervierfachung des Aspektverhältnisses. Es wurde daher Ultrakurzpuls-Laserstrahlung verwendet, um Mikrostrukturen in kommerziellen und selbst hergestellten  $\text{LiFePO}_4$ -Kompositschichten zu generieren. Die angefertigten Elektrodenschlicker wurden zunächst charakterisiert und der Einfluss der Viskosität auf den Schichtherstellungsprozess untersucht. Für alle Zellen mit strukturierten Kathoden konnte gezeigt werden, dass die Kapazitätsvorhaltung für Lade-/Entladeraten  $\geq C/2$  verbessert sowie der Strom in den Zyklovoltammogrammen um bis zu einem 4fachen Wert erhöht werden konnte. Zurückzuführen war dies unter anderem auf eine verbesserte Lithium-Ionen-Diffusion durch die laser-generierte Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und flüssigem Elektrolyt. Zur Beschreibung der Lithium-Ionen-Diffusion wurde der chemische Diffusionskoeffizient herangezogen und dieser mittels elektrochemischer Methoden bestimmt. Hierbei wurde der Einfluss der Elektrodenfläche diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine Strukturierung der Kathodenoberfläche der über die Stöchiometrie gemittelte Diffusionskoeffizient um eine Größenordnung vergrößert wurde.

## Abstract

Laser-microstructuring of  $\text{LiFePO}_4$  composite layer improves the electrochemical properties of lithium-ion cells. By decreasing the laser pulse duration from nanoseconds to picoseconds or femtoseconds, heat losses are reduced. The aspect ratio was enhanced by a factor of four and a significant increase of the ablation efficiency was obtained. For this reason, microstructures were generated into commercial and manufactured  $\text{LiFePO}_4$  electrode layer using ultrashort laser pulse durations. For all cells with a laser-structured cathode, the capacity retention was improved for a C-rate  $\geq C/2$  and the current was increased by a factor of four. A reason for this is the improvement of the lithium-ion diffusion due to the laser-generated interface between active material and liquid electrolyte. Chemical diffusion coefficients obtained by electro-chemical methods were used to describe the lithium-ion diffusion. In this context, the influence of the electrode surface was investigated. The overall diffusion coefficient of a cell with a laser-structured cathode was increased even up to one order of magnitude in comparison to a cell with an unstructured cathode.

## Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen und chemische Symbole	Beschreibung
AA	Aktivanteil
AB	Acetylene Black
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
BET	Brunauer-Emmet-Teller-Methode
C-LFP	ratenstabiles Lithium-Eisen-Phosphat-Pulver
CPA	engl. chirped pulse amplification
CV	zyklische Voltammetrie, engl. cyclic voltammetry
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylcarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
Fs	Femtosekunde
FWHM	volle Halbwertsbreite, engl. full width half maximum
GITT	galvanostatische intermittierende Titrationstechnik, engl. galvanostatic intermittent titration technique
HCl	Salzsäure
HClO <sub>4</sub>	Perchlorsäure
HF	Flusssäure
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure



ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, engl. inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy
K-LFP	mit Kohlenstoff beschichtetes Lithium-Eisen-Phosphat-Pulver
LFT	Schwellfluenz, engl. laser fluence threshold
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiFePO <sub>4</sub> , LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , LMO	Lithium-Mangan-Oxid
Li(NiMnCo)O <sub>2</sub> , NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
LiPF <sub>6</sub>	Lithiumhexafluorphosphat
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
Ns	Nanosekunde
Ps	Pikosekunde
sech <sup>2</sup>	quadratischer Sekans Hyperbolicus
SEI	engl. solid electrolyte interface
SHG	Frequenzverdopplung, engl. second harmonic generation
THE	Trägergas-Heißextraktion
THG	Frequenzverdreifung, engl. third harmonic generation
U-LFP	unbehandeltes Lithium-Eisen-Phosphat-Pulver
VC	Vinylencarbonat
2T-Modell	Zwei-Temperatur-Modell

Formelzeichen	[Einheit]	Beschreibung
A	[-]	Absorptionsgrad
A <sub>B</sub>	[m]	Beschriftungsfeld
A <sub>CV</sub>	[m <sup>2</sup> ]	Fläche unter Strom-Spannungskurve
A <sub>E</sub>	[m <sup>2</sup> ]	Elektrodenfläche
A <sub>EE</sub>	[m <sup>2</sup> ]	Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt
A <sub>i,geo</sub> , A <sub>i,BET</sub> , A <sub>i,Hg</sub>	[m <sup>2</sup> ]	innere Elektrodenfläche bzw. Aktivmaterialoberfläche (bestimmt über geo: Elektrodengeometrie, BET: Brunauer-Emmet-Teller-Methode, Hg: Quecksilberporosimetrie)
A <sub>Li+x</sub> B	[-]	Zusammensetzung der Elektrode
A <sub>M,struk</sub> , A <sub>M,unstruk</sub>	[m <sup>2</sup> ]	Mantelfläche (einer struk: strukturierten, unstruk: unstrukturierten Kathode)
A <sub>spez</sub>	[m <sup>2</sup> ]	spezifische Oberfläche
A <sub>struk</sub> , A <sub>unstruk</sub>	[m <sup>2</sup> ]	Fläche (einer struk: strukturierten, unstruk: unstrukturierten Kathode)
<AS <sub>I,T</sub> >	[Ω·cm <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	flächenspezifische Impedanz, engl. area specific impedance
α	[m <sup>-1</sup> ]	Absorptionskoeffizient
α <sub>i</sub>	[-]	Aktivität eines Stoffes
B	[-]	Aktivmaterial
b <sub>A</sub> , b <sub>A,u</sub> , b <sub>A,o</sub>	[m]	Abtragsbreite (u: untere, o: obere)
b <sub>K</sub>	[m]	Breite Kathode

$b_s$	[m]	Stegbreite
$C$	[-]	C-Rate
$C'$	[mol·m <sup>-3</sup> ]	Konzentration
$C'_i$	[mol·m <sup>-3</sup> ]	Konzentration der Komponente i
$\bar{C}$	[-]	durchschnittliche C-Rate
$C^*$	[mol·m <sup>-3</sup> ]	Konzentration im Materialinnern
$c, c_e, c_i$	[J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	spezifische Wärmekapazität (e: Elektron, i: Gitter)
$D, D_{CV}, D_{GITT}$	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	chemische Diffusionskoeffizient (ermittelt über die zyklische Voltammetrie: CV, die galvanostatische intermittierende Titrations-technik: GITT)
$D_L$	[m]	Laserstrahldurchmesser im Fokuspunkt
$d$	[m]	Wärmeeindringtiefe
$d_K$	[m]	Kathodenschichtdicke
$d_{Puls}$	[m]	Laserpulsabstand
$\delta$	[m]	optische Eindringtiefe
$E$	[J]	Energie
$E_o, E_u$	[J]	Energie (o: obere, u:untere)
$E_{Puls}$	[J]	Pulsenergie
$E_1, E_2$	[V·m <sup>-1</sup> ]	elektrische Feldstärke
$\eta$	[Pa·s]	(Scher-) Viskosität
$\eta_c$	[V]	Konzentrationspolarisation
$\eta_{ct}$	[V]	Aktivierungspolarisation bzw. Ladungsdurchtrittsüberspannung
$F$	[C·mol <sup>-1</sup> ]	Faraday-Konstante

$F'$	[N]	Kraft
$f$	[s <sup>-1</sup> ]	Laserpulsfrequenz
$f_l$	[m]	Brennweite Linse
$\Delta f$	[s <sup>-1</sup> ]	Frequenzbreite
$g$	[W·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	Elektronen-Phononen- Kopplungskonstante
$\dot{\gamma}$	[s <sup>-1</sup> ]	Schergeschwindigkeit
$H$	[m]	Plattenabstand
$h$	[J·s]	Planksches Wirkungsquantum
$h_A$	[m]	Abtragtiefe
$h_K$	[m]	Höhe Kathode
$h_S$	[J·mol <sup>-1</sup> ]	Schmelzenthalpie
$I, I(t), I_0, I_{12}$	[W·m <sup>2</sup> ]	Laserintensität
$i, i_0$	[A]	Strom
$i_P$	[A]	Strommaximum
$K, K_e, K_i$	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	Wärmeleitfähigkeit (e: Elektron, i: Gitter)
$\kappa$	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	Temperaturleitfähigkeit
$L_C$	[m]	Länge Kompressor
$L_g$	[m]	Abstand der Gitter im Stretcher
$L_S$	[m]	Länge Stretcher
$l_S$	[m]	Strukturlänge
$\lambda$	[m]	Laserstrahlwellenlänge
$M_B$	[kg]	atomare Masse der Komponente B
$M^2$	[-]	Beugungsmaßzahl
$\dot{M}$	[g·s <sup>-1</sup> ]	pro Zeiteinheit ablatierte Masse

$m_{\text{aktiv}}$	[kg]	Masse Aktivmaterial
$m_{\text{Alu}}$	[kg]	Masse Aluminiumsubstrat
$m_{\text{B}}$	[kg]	Masse der Komponente B
$m_{\text{Elektrode}}$	[kg]	Elektrodenmasse
$m_{\text{K}}$	[kg]	Masse Kathode
$N$	[mol]	Stoffmenge
$n$	[U·s <sup>-1</sup> ]	Drehzahl
$n_e$	[-]	Anzahl absorbierter Elektronen
$n_{\text{P}}$	[-]	Anzahl Partikel im Aktivmaterial
$v$	[V·s <sup>-1</sup> ]	Scanrate
$O$	[-]	Aktivmaterial
$o$	[-]	Komponente mit vorherrschender Leitfähigkeit
$\omega$	[rad·s <sup>-1</sup> ]	Winkelgeschwindigkeit
$P$	[W]	mittlere Laserleistung
$P_{\text{V}}$	[W]	durch Wärmeleitung im Material auftretende Verluste
$p$	[Pa]	Druck
$Q$	[A·h·kg <sup>-1</sup> ]	Kapazität bzw. Ladung
$Q_{\text{nenn}}, Q_{\text{prakt}}$	[A·h·kg <sup>-1</sup> ]	praktische Kapazität
$Q_{\text{theor}}$	[A·h·kg <sup>-1</sup> ]	theoretische Kapazität
$Q_{\text{Zelle}}$	[A·h·kg <sup>-1</sup> ]	Kapazität der Zelle
$q$	[C]	Elementarladung
$R$	[-]	Reflexionsgrad
$R_i$	[Ω]	ohmsche Polarisierung
$r$	[J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	Universelle Gaskonstante

$r_K$	[m]	Radius Kathode
$r_{\text{Platte}}$	[m]	Plattenradius
$r_{\text{Pore}}$	[m]	Porenradius
$\rho$	[kg·m <sup>-3</sup> ]	Dichte
$\rho_{\text{aktiv}}$	[kg·m <sup>-3</sup> ]	Dichte Aktivmaterial
$S$	[J·m <sup>-1</sup> ]	Streckenenergie
$S_{\text{opt}}$	[W·m <sup>-3</sup> ]	optische Anregung der Elektronen durch den Laserpuls
$\sigma$	[N·m <sup>-1</sup> ]	Oberflächenspannung
$T$	[-]	Transmissionsgrad
$T_a$	[K]	Prozesstemperatur
$T_e, T_i$	[K]	Temperatur (e: Elektron, i: Gitter)
$T_s$	[K]	Schmelztemperatur
$T_{\text{WW}}$	[K]	Temperatur in der Wechselwirkungszone
$t, t_c$	[s]	Zeit bzw. Zeitdauer
$\Delta t$	[s]	volle Halbwertsbreite, engl. full width half maximum
$\tau$	[s]	Zeitintervall
$\tau_{\text{ep}}$	[s]	Elektronen-Phononen-Relaxationszeit
$T_f$	[Pa]	Fließgrenze
$T_P$	[s]	Laserpulsdauer
$T_{\text{SS}}$	[N·m <sup>-1</sup> ]	Schubspannung
$\Delta T_{\text{Strompuls}}$	[s]	Strompulszeit
$\Delta T_{\text{Unterbrechungszeit}}$	[s]	Unterbrechungszeit
$\Theta$	°[]	Divergenz-, Benetzungswinkel

$U$	[V]	(Zell-) Spannung
$U_i$	[V]	Spannung nach Zu-/Abschalten eines Stroms
$U_{O'}$	[V]	formale Potential der Elektrode
$U_P$	[V]	Spannung am Strommaximum
$U_{P/2}$	[V]	Halb-Maximum-Spannung
$U_{PK}, U_{PA}$	[V]	Spannung am Strommaximum (während des K: Ladevorgangs, A: Entladevorgangs)
$U_S, U_1, U_2$	[V]	Gleichgewichtsspannung
$U_0$	[V]	Zellspannung im offenen Stromkreis (Leerlaufspannung/ Ruhespannung)
$U_{0S}$	[V]	Standardpotential
$\bar{U}$	[V]	Spannung, an der keine Reaktion an der Elektrode auftritt
$U(t)$	[V]	Spannungsverlauf
$\Delta U_i$	[V]	Spannungsdifferenz
$\Delta U_P$	[V]	Spannungsverschiebung an den Strommaxima
$\Delta U_S$	[V]	Änderung der Gleichgewichtsspannung, engl. steady state voltage change
$\Delta U_t$	[V]	Änderung der Zellspannung während eines Strompulses, engl. transient voltage change
$V_{aktiv}$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen des Aktivmaterials
$V_{geo}$	[m <sup>3</sup> ]	über Elektrodengeometrie bestimmtes Volumen

$V_K$	$[m^3]$	Volumen der Kathodenschicht
$V_m$	$[cm^3 \cdot mol^{-1}]$	molare Volumen
$V_{Pore}, V_{Pore,Hg}, V_{Pore,BET},$ $V_{Pore,geo}$	$[m^3]$	Porenvolumen (bestimmt über Hg: Quecksilberporosimetrie, BET: Brunauer-Emmet-Teller-Methode, geo: Elektrodengeometrie)
$\dot{V}$	$[V \cdot s^{-1}]$	pro Zeiteinheit ablatierte Volumen
$v$	$[m \cdot s^{-1}]$	(Scan-) Geschwindigkeit
$2w_0$	$[m]$	Durchmesser in der Strahltaile
$\Delta x$	$[-]$	Stöchiometrieänderung
$Z_{Zelle}$	$[\Omega]$	scheinbare Zellwiderstand



# 1 Einleitung

136 Jahre nach dem ersten Elektroauto hat sich nicht nur deren Aussehen verändert (Abbildung 1.1).

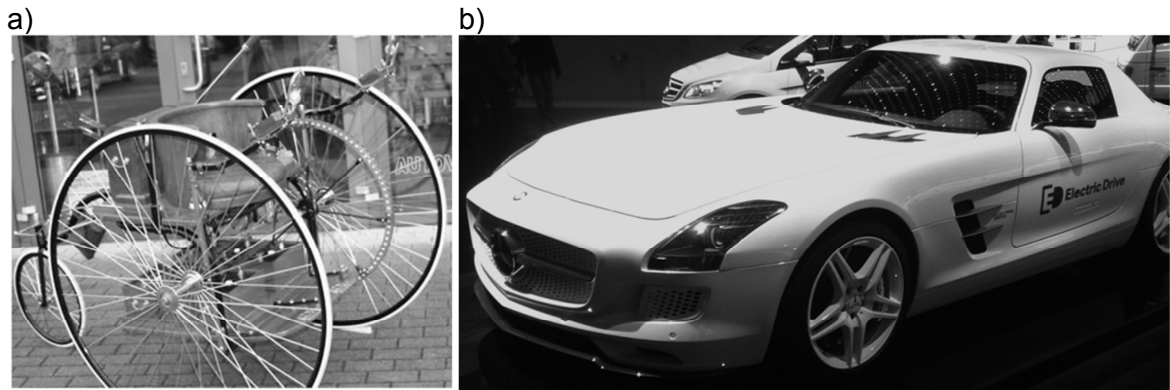


Abbildung 1.1: Beispiele zum Aussehen von Elektroautos anhand a) eines Nachbaus eines der ersten straßentauglichen Elektroautos von 1882 [1] und b) einer photographischen Aufnahme eines Mercedes SLS mit elektrischem Antrieb [2].

In Zeiten des Umweltschutzes und der Ressourcenschonung ist auch die Überführung von Elektrofahrzeugen in die alltägliche Nutzung ein weltweites Bestreben. Für den Eintritt in den Massenmarkt müssen elektrische Autos über eine Reichweite von 483 Kilometer verfügen [3]. Hierfür muss die Energiedichte und die spezifische Leistung von Batterien gesteigert werden. Darüber hinaus dürfen Faktoren wie beispielsweise Kosten, Sicherheit und Lebensdauer nicht vernachlässigt werden. In Abbildung 1.2 ist ein Netzdiagramm dargestellt, welches aktuelle und zukünftige Zielvorgaben bei der Elektromobilität auf dem Zelllevel zusammenfasst.

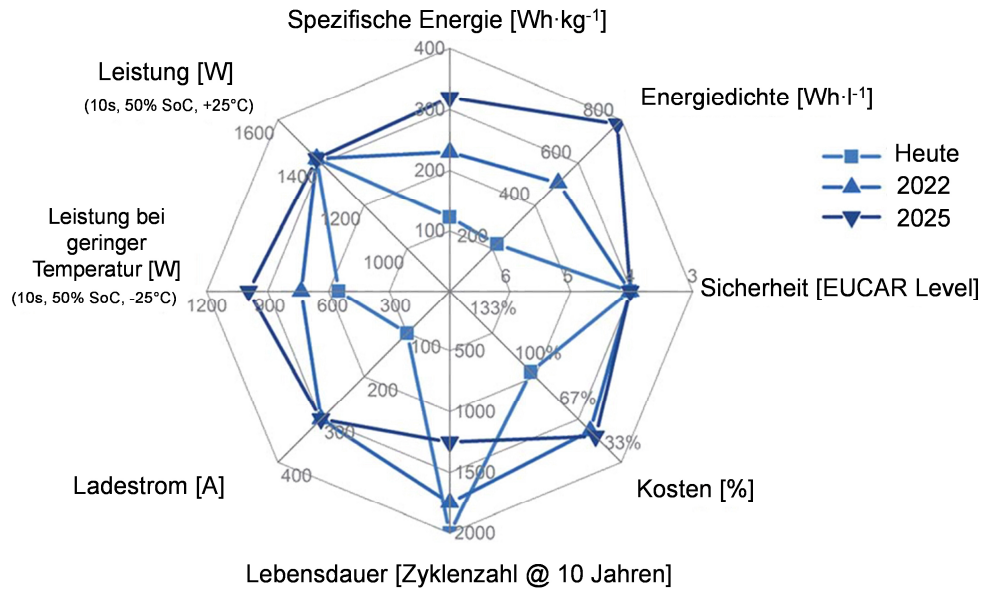


Abbildung 1.2: Netzdiagramm-Darstellung aktueller und zukünftiger Zielvorgaben für vollelektrische Fahrzeuge auf dem Zelllevel. Die heutigen Daten basieren auf dem BMW i3 [3].

Um die geforderte Reichweite von 483 Kilometern zu erreichen, wird eine spezifische Energie von  $300 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$  auf Zelllevel und von  $700 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$  auf Materiallevel benötigt. Die Energiedichtedifferenz von Zell- zu Materiallevel ist unter anderem auf die elektrochemisch inaktiven Zellkomponenten wie Separatoren, Stromableiter und Elektrolyt zurückzuführen. Um die entsprechende Energiedichte auf Zelllevel zu erzielen, kann zum einen die Beladung, also die Menge an Aktivmaterial pro Elektrodenfläche, erhöht werden. Diese kann durch die Schichtdicke oder Porosität eingestellt werden, wobei sie nicht beliebig erhöht werden kann. Bei zu hohen Schichtdicken oder zu geringer Porosität können aufgrund eingeschränkter Transporteigenschaften der elektroaktiven Komponenten (Lithium-Ionen, Elektronen) Widerstände in der Zelle auftreten. Zum anderen kann die Energiedichte durch Zunahme des Aktivmaterialanteils in der Elektrode erhöht werden. Infolgedessen wird der Anteil an Leitfähigkeitsadditiv verringert und es treten, wie für höhere Elektrodenschichtdicken auch, Leitfähigkeitsprobleme der elektroaktiven Komponenten auf. Die Transporteigenschaften in den Materialien und in den Elektrodenschichten müssen also verbessert werden. Dies kann beispielsweise durch Nanoskalierung des Aktivmaterialpulvers und/oder Nanostrukturierung der Aktivmaterial-Elektroden-Struktur realisiert werden [3, 4]. Hierbei wird die Grenzfläche zwischen Partikel und

Elektrolyt erhöht, um die Lithium-Ionen-Diffusionswege vom Aktivmaterial in den flüssigen Elektrolyten und umgekehrt zu verkürzen. Mit abnehmendem Partikeldurchmesser sinkt jedoch die Gewichtskraft der Partikel dreimal schneller als die Adhäsionskraft (van der Waals Kräfte). Somit überwiegen die van der Waals Kräfte mit abnehmender Partikelgröße und es tritt vermehrt Agglomeration auf [5, 6]. Des Weiteren muss der Anteil an Leitfähigkeitsadditiven erhöht werden, um ein elektrisches Leitfähigkeitsnetzwerk innerhalb der Elektrodenschicht auszubilden. Die Aggregate aus Nanopartikeln und ein erhöhter Anteil an inaktivem Material (Leitfähigkeitsadditiv) führen zu einer Verringerung der Packungsdichte in der Elektrode und damit zu einer Abnahme der Energiedichte auf Zelllevel [4, 7, 8]. Ebenfalls führt eine erhöhte Grenzfläche zwischen Partikel und Elektrolyt zu einer erhöhten Grenzflächenreaktivität. Ein modifizierter Ansatz der Nanoskalierung ist die Mikro-/Nanostrukturierung. Dabei wird nicht das Partikel verändert, sondern die Partikel-Elektroden-Struktur angepasst. Realisiert werden kann dies beispielsweise durch die Herstellung von dreidimensionalen (3D) Elektroden, die mit weicher Lithographie hergestellt werden [3]. Ein anderer Lösungsansatz, ohne die Notwendigkeit zur Änderung des Elektrodenherstellungsprozesses, ist das Einstellen einer 3D-Elektrodengeometrie direkt in die Elektrodenoberfläche mittels Laserprozesstechnik. Im Hinblick auf erneuerbare Energien ist die Lasertechnik eine schon längst verwendete konkurrenzfähige Option bei der Herstellung von Solarmodulen. Zur Strukturierung und zum Schneiden von Silizium-Wafern, Löten und Schweißen von Solarmodulen oder Beschriften der Solarzellen zur Chargenverfolgung werden verschiedenste Lasersysteme eingesetzt [9]. Bei Dünn- und Dickschichtelektroden ( $\text{SnO}_x$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ ) wurde bereits gezeigt, dass die Einstellung einer 3D-Struktur durch Laserprozesse die Kapazitätsvorhaltung vor allem bei höheren Lade-/Entladeraten  $\geq C/2$  verbessert sowie die Lebensdauer von Zellen verlängert [10-16].

## 2 Zielsetzung und Vorgehensweise

In dieser Arbeit sollen Mikrostrukturen in  $\text{LiFePO}_4$ -Kompositdickschichten mittels Ultrakurzpuls-Laserstrahlung eingestellt werden. Durch die Generierung einer 3D-Struktur wird die Elektrodenmantelfläche vergrößert, was eine Verkürzung der Lithium-Ionen-Diffusionswege aus der Elektrode in den flüssigen Elektrolyten und umgekehrt bewirkt. Dadurch kann die Transporteffizienz der Lithium-Ionen gesteigert werden. Durch eine Verkürzung der Laserpulsdauer von Nanosekunden (ns) zu Pikosekunden (ps) oder Femtosekunden (fs) ändert sich grundlegend die Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Materie. In einem idealen Prozess würde die räumliche Verteilung der Interaktion zwischen Laserstrahlung und Material der optischen Eindringtiefe des Laserstrahls entsprechen. Bei Pulsdauern im Nanosekunden-Bereich stellt sich jedoch Wärmediffusion im Material ein. Thermische Nebeneffekte wie Aufschmelzen und Wiedererstarren treten auf. Bei ultrakurzen Laserpulsdauern kann die Laserenergie sehr schnell in einem lokalen Bereich in das Material abgegeben und thermische Einflüsse deutlich minimiert werden. Der Einfluss der Ultrakurzpuls-Laserstrahlung im Vergleich zu ns-Laserpulsdauern auf die Abtragsgeometrie und -effizienz der Kathodenmaterialien sowie auf das Kathodenmaterial soll daher selbst bestimmt werden. Kommerzielle und selbst hergestellte Kathodenschichten mit Dicken von 50 bis 100  $\mu\text{m}$  werden untersucht. Ein Teil der Dissertation beschäftigt sich daher mit der Herstellung und Charakterisierung von Elektroden-schlickern sowie dem Beschichtungs- und Kalandrierprozess. Hierfür werden  $\text{LiFePO}_4$ - sowie  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Schlicker hergestellt. Zur Charakterisierung der Zelleigenschaften werden die unstrukturierten mit laser-strukturierten Elektroden in unterschiedlichen Zellgeometrien (Swagelok<sup>®</sup>, Pouch) verbaut. Die elektrochemischen Eigenschaften der Zellen werden dann miteinander verglichen. Zur Beschreibung der Transporteigenschaften werden chemische Diffusionskoeffizienten herangezogen. Zu deren Bestimmung werden elektrochemische Methoden wie die zyklische Voltammetrie (englisch: cyclic voltammetry, CV) und galvanostatisch intermittierende Titrationstechnik (englisch: galvanostatic intermittent titration technique, GITT) verwendet und die Ergebnisse von Zellen mit unstrukturierten und laser-strukturierten Kathoden miteinander verglichen.

### **3 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung**

Zum Laserschneiden und zur Laser-Mikrostrukturierung der Kathodenschichten wurden ultrakurze Laserpulse verwendet. Daher sollen in diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen der Ultrakurzpulslasertechnik dargestellt werden. Zwischen Lasertechniken, die bereits Anwendung in der industriellen Produktion von erneuerbaren Energien finden, und zukünftigen Produktionsbereichen bei der Herstellung von Lithium-Ionen-Zellen soll ein Bogen gespannt werden. Ein solches Aufgabenfeld der Laserprozesstechnik könnte beispielsweise die Überführung der Lithium-Ionen-Zelle in eine dreidimensionale Zelle bzw. Batterie sein. Die Vorteile von Zellen mit strukturierten Kathoden gegenüber Zellen mit unstrukturierten Kathoden sollen aufgezeigt werden. Dies soll über den Vergleich des Transportvermögens von elektroaktiven Komponenten – Lithium-Ionen, Elektronen – realisiert werden. Hierfür soll der chemische Diffusionskoeffizient durch verschiedene elektrochemische Methoden bestimmt und die Ergebnisse miteinander verglichen werden. Modelle zur Beschreibung der Laserablation von Elektrodenmaterial zur Erzeugung der 3D-Oberflächen werden präsentiert. Weiterhin wird der Aufbau von Lithium-Ionen-Zellen grundlegend beschrieben und die Elektrodenherstellung sowie deren Charakterisierung vorgestellt. Der Fokus wird dabei auf dem Kathodenmaterial liegen, welches in der Arbeit hergestellt und laser-strukturiert wurde.

#### **3.1 Laserprozesstechnik**

Lasersysteme finden seit ihrer Entwicklung in den 60er Jahren [17] durch ihre vielfältigen Bauweisen (z.B. Gaslaser, Festkörperlaser) und umfangreichen Bearbeitungsmöglichkeiten (z.B. Schweißen, Schneiden, Beschriften) immer mehr Einsatz in der Materialbearbeitung und Produktion. Vorteile der Laserprozessierung sind eine berührungsfreie Materialbearbeitung, eine hohe Flexibilität im Hinblick auf den zu bearbeitenden Werkstoff sowie auf die Bauteilgeometrie, eine hohe Bearbeitungsgeschwindigkeit und eine sehr gute Bearbeitungsqualität. Die Laserenergie kann räumlich und zeitlich im Werkstück sehr genau de-

poniert werden [18]. Mitte der 60er Jahre wurden bereits Laserpulse mit Pulsdauern im Pikosekundenbereich erzeugt. Durch die anfangs sehr geringe durchschnittliche Ausgangsleistung und den komplexen Aufbau des Systems gelang der Durchbruch von Ultrakurzpulslasern im industriellen Einsatz erst 1987 [19]. Vorteile bei der Bearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen ist eine deutliche Verminderung der Wärmeeinflusszone sowie Verringerung der Abtragsschwelle [20]. Der Aufbau von Ultrakurzpulslasersystemen soll in den folgenden Unterkapiteln erläutert werden. Ebenso soll geklärt werden, wann ein Puls als „ultrakurz“ bezeichnet wird. Die unterschiedlichen Abtragsmechanismen, die in Abhängigkeit von der Laserpulsdauer auftreten, sollen vorgestellt werden. Der Stand der Technik und Forschung bei der Bearbeitung mit solchen Lasersystemen wird insbesondere an Beispielen aus der Materialbearbeitung im Bereich erneuerbarer Energien aufgezeigt.

### 3.1.1 Ultrakurzpulslaser

#### Aufbau von Ultrakurzpulslasersystemen

Zur Erzeugung von Laserpulsdauern im Piko- und Femtosekundenbereich wird das Prinzip der Modenkopplung verwendet. Voraussetzung ist ein Lasermedium mit einer großen spektralen Bandbreite und das Anschwingen von vielen Longitudinalmoden im Resonator, denn die Laserpulsdauer  $\tau_P$  ist umgekehrt proportional zur Frequenzbreite  $\Delta f$  und damit auch zur Anzahl der Moden. Für einen gaussförmigen Puls gilt [21]

$$\tau_P = \frac{2 \ln 2}{\pi \cdot \Delta f}. \quad (3.1)$$

Um eine Pikosekunde zu erzeugen, benötigt es demzufolge eine Frequenzbreite von 441 GHz und für eine Femtosekunde eine Frequenzbreite von 441 THz. Da bis zu  $10^4$  Moden mit einer großen Vielfalt an möglichen Amplituden und Phasen zueinander schwingen, muss mittels Modenkopplung eine feste Beziehung zwischen diesen hergestellt werden [22]. Die Resonatorverluste werden daher so moduliert, dass höhere Intensitäten mit geringeren Verlusten im Vergleich zu niedrigeren Intensitäten anschwingen bis die Moden synchron laufen und ein einzelnes Intensitätsmaximum entsteht. Dies geschieht entweder aktiv durch externe Modulation (z.B. durch einen Güteschalter im Resonator) oder

passiv durch nicht-lineare optische Elemente. Die passive Modenkopplung kann durch intensitätsabhängige Absorption, z.B. mit Kerr-Linsen-Modenkopplung oder sättigbaren Absorberspiegeln realisiert werden. Bei sättigbaren Absorberspiegeln wird ausgenutzt, dass der Absorptionskoeffizient mit steigender Intensität abnimmt. Somit findet Absorption bei einem gaussförmigen Puls an den Rändern statt, wo die Intensitäten gering sind, wobei kaum eine Änderung an der Spitze bei höheren Intensitäten erfolgt. Dadurch verringert sich die Pulsbreite [20, 22-24]. Um anschließend die geringen Pulsenergien im nJ-Bereich [21] zu erhöhen, erfolgt eine Verstärkung. Dies kann unter anderem mittels faserbasierter „chirped pulse amplification“ (CPA) realisiert werden. Hierbei wird die Laserpulsbreite zuerst im Stretcher vergrößert und nach der Verstärkung im Kompressor wieder verringert [20, 21, 25]. Der Aufbau kann beispielsweise durch eine Kombination von optischen Gittern erfolgen. Nach der Verbreiterung der Laserpulsdauer und somit Verringerung der Intensität wird die Laserenergie erhöht [21]. Bei der Verstärkung wird das laseraktive Medium angeregt, z.B. durch optisches Pumpen [22, 26, 27]. Nach der Verstärkung wird abschließend die Laserpulsdauer im sogenannten Kompressor wieder verringert. Der Aufbau kann z.B. ebenfalls durch ein optisches Gitterpaar erfolgen. In Abbildung 3.1 ist beispielhaft ein Stretcher- und Kompressoraufbau dargestellt. Die Länge des Stretchers  $L_S$  ist bestimmt durch

$$L_S = 4f_l - L_g, \quad (3.2)$$

wobei  $f_l$  die Brennweite der Linsen und  $L_g$  den Abstand der Gitter im Stretcher beschreibt. Die Länge des Kompressors  $L_C$  entspricht dem Abstand der Gitter. Die kürzeste Pulsdauer wird erreicht, wenn die Länge des Stretchers und des Kompressors übereinstimmen ( $L_S = L_C$ ). Wird das Verhältnis der beiden Längen verändert, kann die Pulsdauer variiert werden [21].

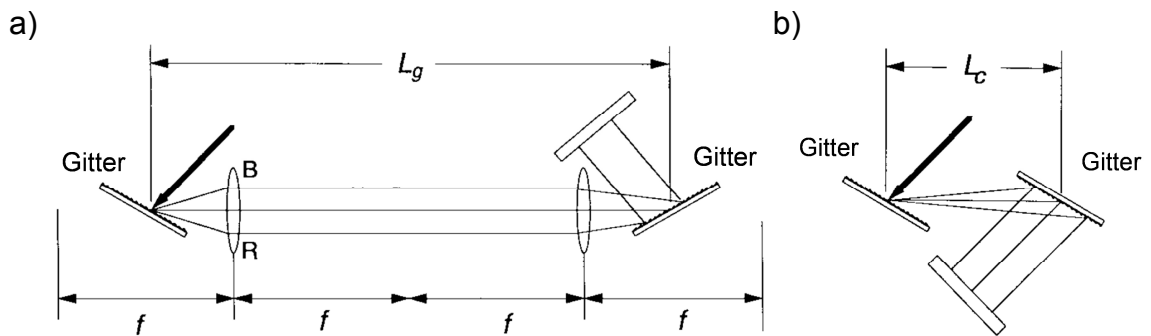


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus eines a) Stretchers und b) Kompressors [21].

Nach der Entwicklung der CPA-Technik wurde nunmehr der Einsatz von Ultrakurzpulslasersystemen auch im industriellen Einsatz möglich.

### Messung von ultrakurzen Laserpulsen

Bei der Verwendung eines Ultrakurzpulslasersystems ist die Charakterisierung von Systemparametern wie beispielsweise der Pulsdauer notwendig. Dies ist für Pulse im Pikosekundenbereich bis zu mehreren hundert Femtosekunden durch z.B. Photodioden oder Streak-Kameras möglich. Zur Bestimmung von Pulsen kleiner als 100 fs können indirekte Methoden verwendet werden, wie z.B. die Autokorrelation.

Sind zwei zeitabhängige Funktionen  $F(t)$  und  $F'(t)$  gegeben und ist  $F'(t)$  bekannt, kann durch Messung der Funktion  $G(\tau)$  die Funktion  $F(t)$  bestimmt werden.  $G(\tau)$  ist dabei definiert durch [22]

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} F'(t)F(t - \tau)dt . \quad (3.3)$$

Bei sehr kurzen Laserpulsen ist es jedoch nicht möglich, eine Testfunktion  $F'(t)$  zu erzeugen, sodass der Puls selbst als Testfunktion verwendet wird. Um dies zu realisieren, wird mittels eines Michelson-Interferometers der Laserstrahl zuerst in einem Strahlteiler in zwei Teilstrahlen mit den elektrischen Feldstärken  $E_1$  und  $E_2$  aufgesplittet. Je ein Teilstrahl wird in je einem Arm des Interferometers reflektiert, wobei ein Teilstrahl eine zeitliche Verschiebung  $\tau$  durch die Längenänderung eines Armes erfährt. Abschließend werden die beiden Teilpulse bei einer kollinearen Anordnung im Strahlteiler überlappt und dann in einen Frequenzverdoppler-Kristall (englisch: second harmonic generation crystal, SHG) geleitet. Bei einer nicht-kollinearen Anordnung werden die Teilstrahlen



erst im SHG-Kristall überlappt. Mit der Überlappung der Teilstrahlen werden die beiden elektrischen Feldstärken wieder überlagert. Die beiden Anordnungen sind schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt [22, 28].

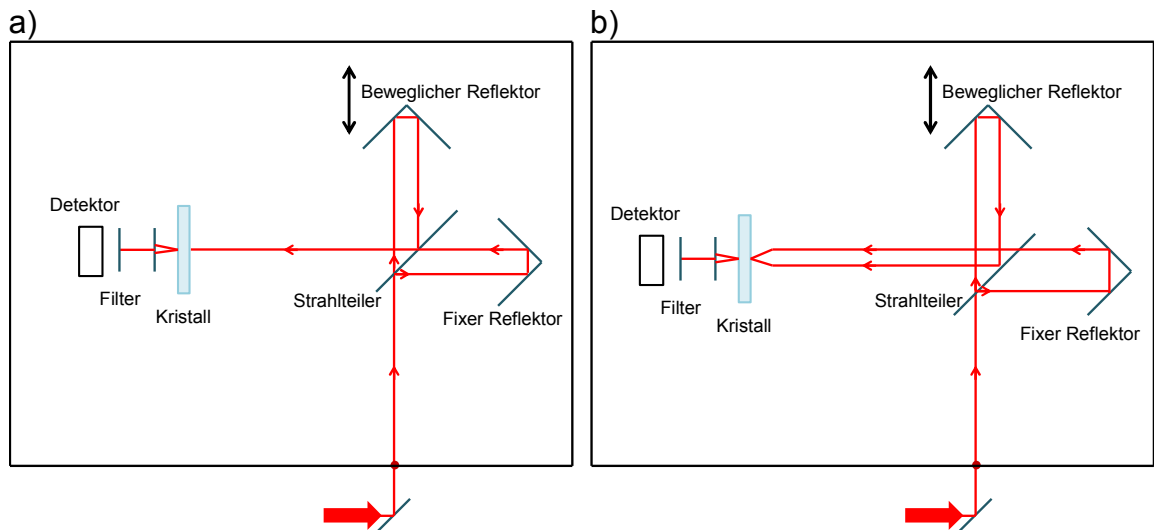


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines a) kollinearen und b) nicht-kollinearen Aufbaus zur Messung von ultrakurzen Laserpulsen [22, 28].

Die Intensität des SHG-Signals wird als Funktion der Verschiebung gemessen. Diese ist am höchsten, wenn beide Armlängen sich entsprechen und beide Teilstrahlen direkt übereinander liegen [22, 28-30]. Unter der Annahme eines kollinearen Versuchsaufbaus und Phasenanpassung Typ I ist das gemessene SHG-Signal proportional zur Intensität  $I_{12}$ , welche durch  $|E_1 + E_2|^2$  beschrieben ist. Bei einer Autokorrelation entspricht  $E_2(t) = E_1(t - \tau)$ . Somit kann die Intensität  $I_{12}$  beschrieben werden durch [28]

$$I_{12} = \frac{1}{2T} \int_{-T}^T |E_1(t) + E_1(t - \tau)|^2 dt, \quad (3.4)$$

wobei  $T$  der betrachtete Zeitraum,  $\tau$  die zeitliche Verschiebung und  $t$  die Zeit ist.

Zur letztendlichen Bestimmung der Pulsdauer muss eine Annahme der Pulsform getroffen werden. Hierfür wird die volle Halbwertsbreite  $\Delta t$  (englisch: full width half maximum, FWHM) aus der Autokorrelationsfunktion durch einen sogenannten Dekonvolutionsfaktor  $\Delta t / \tau_P$  geteilt, wobei  $\tau_P$  der FWHM des gefitteten Pulses entspricht. Solche Annahmen werden meist mit bekannten Pulsformen, wie z.B. einer gaussförmigen Pulsform, getroffen. Die Dekonvolutionsfaktoren für die gebräuchlichsten Pulsformen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Üblicher-

weise wird das Autokorrelationssignal von ultrakurzen Laserpulsen an eine  $\text{sech}^2$ -Funktion ( $\text{sech}(x) = 1/\cosh(x)$ ) angepasst [22].

Tabelle 3.1: Dekonvolutionsfaktoren von verschiedenen Pulsformen.

Pulsform	$\Delta t/\tau_P$
Gauss	1,414
Sech <sup>2</sup>	1,543

Beispielhaft sind in Abbildung 3.3 ein gemessenes Autokorrelatorsignal und eine gaussförmige Pulsform dargestellt. Die Ursache der Nebenmaxima können wahrscheinlich der chromatischen Dispersion („pulse chirp“) zugeordnet werden. Die Werte der Pulsdauer des Autokorrelatorsignals  $\Delta t$  und des gefitteten Pulses  $\tau_P$  bei FWHM sind ebenfalls eingezeichnet, wobei sich eine Pulsdauer  $\tau_P$  von 488 ps ergibt. Wird entsprechend Tabelle 3.1 der aus dem Autokorrelatorsignal ermittelte Wert  $\Delta t=0,647$  ps bei FWHM durch den Dekonvolutionsfaktor 1,414 für eine gaussförmige Pulsform geteilt, ergibt sich ein Wert von 0,457 ps für die Laserpulsdauer  $\tau_P$ . Dies entspricht nahezu dem Wert der angepassten Pulsform. Abweichungen zwischen dem gemessenen und errechneten Wert können durch das Ablesen der Höhe des Pulses oder der Halbwertsbreite erklärt werden.

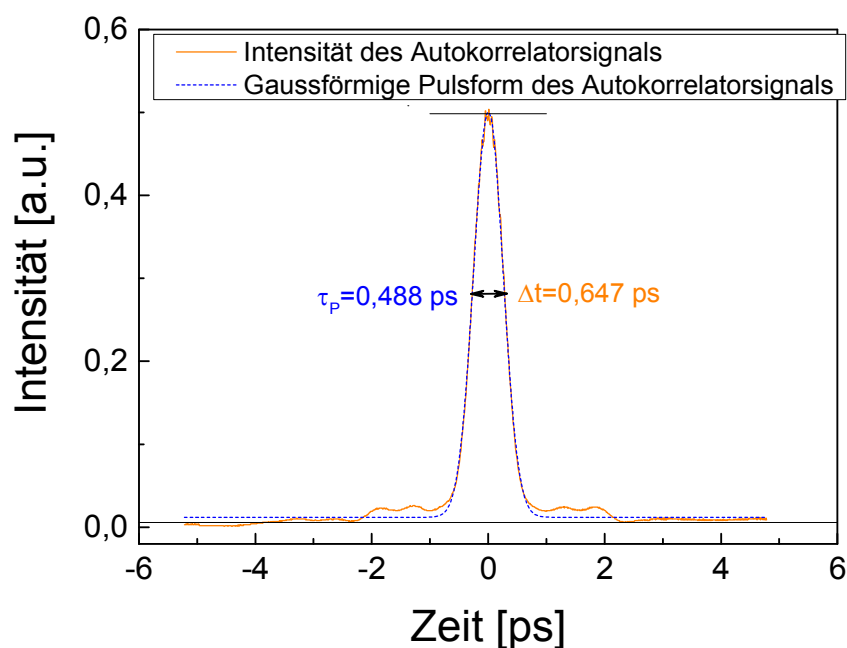


Abbildung 3.3: Intensität als Funktion der Zeit bei einer Autokorrelationsmessung.

### 3.1.2 Theorie zur Laserablation

Laserstrahlung wird beim Auftreffen auf eine Materialschicht teilweise absorbiert. Nun wird der Vorgang der Absorption auf atomarer Ebene betrachtet. Im Zustand niedrigster Energie befinden sich z. B. die Elektronen im Grundzustand mit der Energie  $E_u$  (unteres Energieniveau). Trifft Laserstrahlung mit einer Frequenz  $f$  auf ein Elektron, so kann dies von seinem Grundzustand  $E_u$  auf ein höheres Energieniveau  $E_o$  (oberes Energieniveau) angehoben werden, wenn gilt:  $E_o - E_u = h \cdot f$  (Bohrsches Gesetz) ( $h$ : Plancksches Wirkungsquantum,  $f$ : Frequenz). Materialabtrag findet statt, wenn die Energiedifferenz  $E_o - E_u$  überschritten wird. Um diese Energie aufzubringen, kann das Material schrittweise erwärmt werden. Dies ist ein sogenannter thermischer bzw. pyrolytischer Prozess. Die absorbierte Laserenergie führt zu einer Temperaturerhöhung, zum Aufschmelzen und je nach Laserprozessparameter zum Verdampfen des Materials. Der Materialabtrag kann jedoch auch photochemisch erfolgen. Dies wird als kalter Abtrag bezeichnet und kann durch eine Einphotonen- oder Multiphotonenabsorption geschehen [17, 20, 23]. Eine schematische Darstellung der beiden Absorptionsarten ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

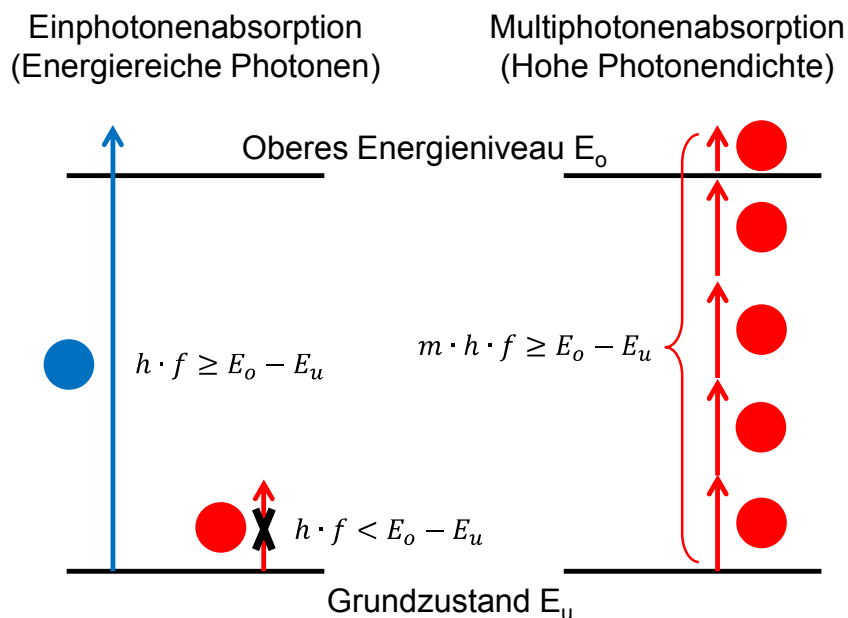


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Ein- und Multiphotonenabsorption [31].

### 3.1.2.1 Einphotonenabsorption

Um ein Elektron von seinem Grundzustand  $E_u$  in einen höheren Zustand  $E_o$  zu befördern, können energiereiche Photonen verwendet werden. Deren Energien sind größer oder gleich der Energiedifferenz  $E_o - E_u$ . Die lineare Absorption der energiereichen Photonen wird gemäß dem Beerschen Gesetz [17, 18]

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (3.5)$$

durch den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  bestimmt [32]. Hierbei ist  $I(z)$  die Intensität an der Stelle  $z$  und  $I_0$  die eingebrachte Intensität. Zur Erzeugung von energiereichen Photonen werden sehr kurze Wellenlängen im ultravioletten Bereich benötigt, wie dies z.B. bei Excimer-Laser oder bei Frequenzverdreifung oder -vervierfachung von Nd:YAG-Laserstrahlung der Fall ist [21, 23].

### 3.1.2.2 Multiphotonenabsorption

Eine weitere Möglichkeit, die Energiedifferenz zu überbrücken, ist die simultane Absorption von mehreren Photonen. Dabei absorbiert das Atom oder Molekül ausreichend Photonen, sodass die Anzahl  $m$  an absorbierten Photonen multipliziert mit der Photonenergie  $h \cdot f$  gleich oder größer ist als die Energiedifferenz  $E_o - E_u$  [21, 33]

$$mhf \geq E_o - E_u. \quad (3.6)$$

Bei der Multiphotonenabsorption handelt es sich um einen nicht-linearen Absorptionsmechanismus. Zusätzlich zu meist im Material vorhandene freie Elektronen können hierbei weiter erzeugt werden. Ein Plasma mit einer sehr hohen Dichte entsteht, wodurch die weitere Absorption von Laserenergie ermöglicht wird. Die bei ultrakurzen Laserpulsdauern auftretenden hohen optischen Intensitäten bewirken einen laser-induzierten optischen Durchbruch, wodurch die Bearbeitung von für die Laserwellenlänge transparenten Materialien möglich wird. Die kritische Plasmadichte für den optischen Durchbruch wird als Schwellfluenz (englisch: laser fluence threshold, LFT) bezeichnet. Bei Pulsen im ns-Bereich wird der optische Durchbruch durch Ladungsträger initiiert, die bereits im Material vorhanden sind, wie z.B. Verunreinigungen oder Defekte. Dadurch besitzt der LFT einen nicht deterministischen Charakter. Der LFT kann in diesem Bereich mit der Wurzel der Laserpulsdauer korreliert werden. Mit reduzier-

ter Laserpulsdauer und der Erzeugung von Ladungsträgern durch Multiphotonenabsorption ändert sich das Grenzwertverhalten von statistisch zu deterministisch [21, 31, 34, 35]. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Schwellfluenz bei Laserpulsdauern  $< 10$  ps für viele Materialien unabhängig von der Laserpulsdauer ist [35].

### 3.1.3 Wärmeleitungsmodelle

Nachdem die kritische Plasmadichte erreicht und damit ein optischer Durchbruch erzeugt wurde, wird die von der Laserstrahlung eingebrachte Energie auf das Elektronensystem übertragen. Die Energie wird dort eine gewisse Zeit, der sogenannten Relaxationszeit, gespeichert. Dieser Wert liegt im ps-Bereich [25, 36]. Anschließend findet Energietransfer über Elektronen-Phononen-Wechselwirkung statt und die eingebrachte Energie wird in thermische Energie umgewandelt. Wie viel Energie effektiv übertragen wird hängt von der Laserpulsdauer  $\tau_P$  und den Materialparametern, z.B. der Elektronen-Phononen-Kopplungskonstante, sowie dem Verhältnis von  $\tau_P$  zur Elektronen-Phononen-Relaxationszeit  $\tau_{ep}$  ab.

Ist  $\tau_{ep} \ll \tau_P$  ( $\tau_P > 10$  ps), findet der Energietransfer von den durch die Absorption von Photonen angeregten Elektronen zum Gitter statt, während die Reststrahlung noch andauert. Zwischen dem Elektronen- und Gittersystem stellt sich ein lokales thermisches Gleichgewicht ein. Der Temperaturverlauf kann mit der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung beschrieben werden [36, 37]

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial T}{\partial z} \right) + (1 - R) I_0(t) \alpha e^{-\alpha z} . \quad (3.7)$$

Hierbei sind  $\rho$  die Dichte,  $c$  die spezifische Wärmekapazität,  $T$  die Temperatur,  $t$  die Zeit,  $z$  der Abstand von der Materialoberfläche,  $K$  die Wärmeleitfähigkeit,  $R$  der Reflexionsgrad,  $I_0(t)$  die Laserintensität und  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient.

Ein Abtrag findet statt, wenn die Temperatur im Material die Schmelz- oder Verdampfungstemperatur erreicht bzw. überschreitet, wobei ebenfalls Energieverluste durch Wärmeleitung in das Material auftreten. Dabei entstehen Wärmeeinflusszonen sowie thermisch induzierte Defekte, wie z.B. Risse. Des Weiteren wird Material durch den Verdampfungsdruck ausgetrieben, es entsteht ein Rückstoß, welcher den Ablationsprozess instabil macht. Bei längeren Pulsdauern

ern kann der Laserpuls mit dem entstandenen Plasma interagieren, Laserstrahlung wird im Plasma absorbiert und somit wird die effektiv zur Ablation verwendbare Laserenergie verringert [21, 33, 35, 36].

Ist  $\tau_{ep} \geq \tau_P$  ( $\tau_P \leq 10$  ps), wird die optische Absorption der Laserenergie im Elektronensystem von der Erwärmung des Phononensystems entkoppelt. Die Interaktion zwischen einfallender Laserstrahlung und Plasma kann zudem vermieden werden. Der Energietransfer vom Elektronen- zum Phononensystem findet erst nach Beendigung des Laserpulses statt, da die Pulsdauer kürzer ist als die Relaxationszeit [25, 33, 35, 36]. Der Bereich der Wärmeleitungsverluste kann durch die Wärmeeindringtiefe  $d$  beschrieben werden [20, 21, 24]

$$d = \sqrt{4\kappa\tau_P}, \quad (3.8)$$

wobei  $\kappa$ : der Temperaturleitfähigkeit und  $\tau_P$ : der Laserpulsdauer entsprechen. Wird der Bereich der optischen Absorption durch die optische Eindringtiefe  $\delta$  mit Gleichung 3.9 bestimmt [20, 21, 24]

$$\delta = \frac{2}{\alpha}, \quad (3.9)$$

wobei  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient ist, kann der Übergang zu ultrakurzen Pulsen wie folgt definiert werden: Ist die Wärmeeindringtiefe  $d$  kleiner oder gleich der optischen Eindringtiefe  $\delta$ , also  $d \leq \delta$ , kann der Puls als ultrakurz klassifiziert werden. Die Wärmeeindringtiefe ist abhängig von den Materialeigenschaften, die optische Eindringtiefe von der Laserstrahlwellenlänge. Somit ist diese Definition für ultrakurze Pulse werkstoff- und materialabhängig. Die aus den Gleichungen 3.8 und 3.9 ermittelten Übergangswerte zu ultrakurzen Pulsen sind in Tabelle 3.2 für verschiedene Werkstoffe aufgelistet [24].

Tabelle 3.2: Übergangswerte zu ultrakurzen Laserpulsdauern für verschiedene Werkstoffe [24].

Werkstoff	Übergangswert
Metall	1 ps
Keramik	10 ps
Kunststoff	1 ns

Die eingebrachte Laserenergie wird zunächst auf die Elektronen übertragen, wobei die Elektronentemperatur sehr stark ansteigt. Während das Gitter noch Raumtemperatur aufweist, steigt die Temperatur des Elektronensystems auf mehrere 10000 K. Die anschließende Erwärmung des Gitters erfolgt entkoppelt von der Einwirkung der Laserstrahlung. Die Schmelztemperatur wird dann sehr schnell mit Zeiten innerhalb des ps-Bereichs erreicht bzw. überschritten und das Material abgetragen [21, 25, 33, 35, 38]. In Abbildung 3.5 ist die Temperaturverteilung der Elektronen sowie des Gitters bei einer Bestrahlung von Gold mit einer Laserpulsdauer von 200 fs dargestellt. Nach Absorption der Laserstrahlenergie im Elektronensystem steigt dessen Temperatur unterhalb von 1 ps auf 9000 K an. Erst nach ca. 40 ps, deutlich nach Beendigung des Laserpulses, stellt sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen- und Phononensystem ein [38].

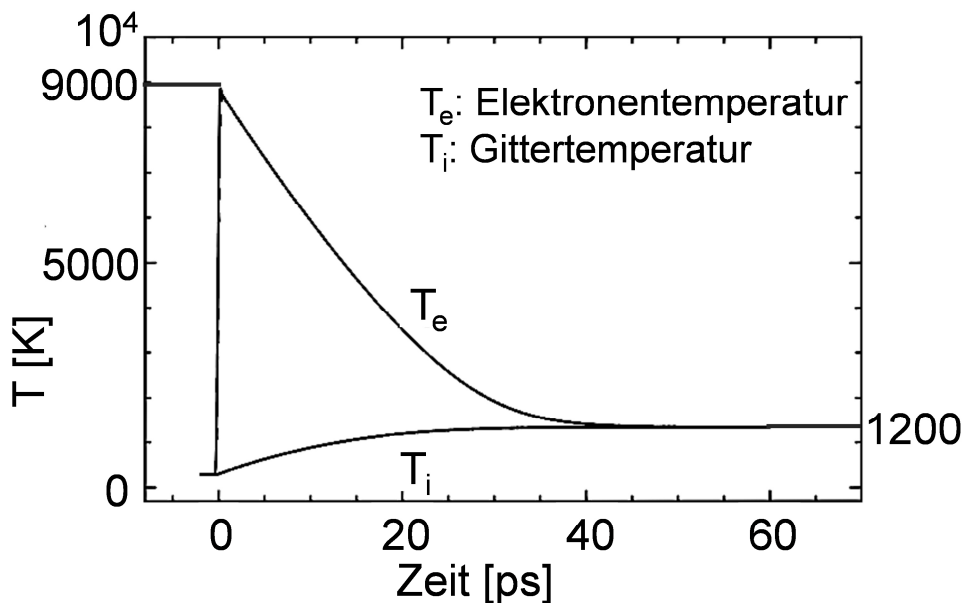


Abbildung 3.5: Temperaturverlauf des Elektronen- und Gittersystems in Gold als Funktion der Zeit ( $\tau_P=200$  fs,  $\lambda=400$  nm,  $F=23$  mJ·cm<sup>-2</sup>) [38].

Die Temperaturverläufe der beiden Systeme werden also getrennt betrachtet und können durch ein Zwei-Temperatur-Modell (2T-Modell) bestimmt werden. Die Gleichung des 2T-Modells lautet wie folgt [38-41]

$$\begin{aligned}
 c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \nabla(K_e \nabla T_e) - g(T_e - T_i) + S_{opt} \\
 c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} &= g(T_e - T_i) \\
 S_{opt} &= I(t) A \alpha e^{-\alpha z}
 \end{aligned}
 \tag{3.10}$$

$c_e$  bzw.  $c_i$  sind die Wärmekapazitäten,  $T_e$  bzw.  $T_i$  sind die Temperaturen und  $K_e$  ist die Wärmeleitfähigkeit, wobei die Indizes e und i für das Elektronen- bzw. Gittersystem stehen,  $g$  beschreibt die Elektronen-Phononen-Kopplung,  $S_{opt}$  beschreibt die absorbierte Energie,  $I(t)$  die Laserintensität,  $A$  den Absorptionsgrad und  $\alpha$  den Absorptionskoeffizienten. Die beiden Gleichungen in 3.10 beschreiben die Absorption von Laserstrahlenergie im Elektronensystem und die anschließende Übertragung der Energie auf das Gitter. Sie sind durch die Elektronen-Phononen-Kopplung  $g$  multipliziert mit der Temperaturdifferenz zwischen Elektronen- und Phononensystem miteinander verbunden. Das 2T-Modell findet Anwendung, sobald sich unterschiedliche Temperaturen im Elektronen- und Gittersystem einstellen [38, 42].

Bei Verwendung von Pulsdauern im Nanosekundenbereich wird wie oben beschrieben ein thermisches Gleichgewicht erreicht und es gilt:  $T_e = T_i$ . Der Elektronen-Phononen-Kopplungsterm entfällt ebenfalls. Das 2T-Modell kann so zur einfachen Wärmeleitungsgleichung reduziert werden [38, 40-42]

$$c_i \frac{\partial T}{\partial t} = K \nabla^2 T + S_{opt} .
 \tag{3.11}$$

In Abbildung 3.6 ist beispielhaft die mit dem 2T-Modell bestimmte Temperaturverteilung des Gitters in Gold nach der Anregung mit einer Laserstrahlung mit a) Nano - und b) Femtosekunden-Laserpulsdauern dargestellt. Bei Verwendung von fs-Laserpulsdauern wird das Gitter in 0,03 ns anstelle von 9 ns bei Verwendung von ns-Laserpulsdauern auf doppelt so hohe Temperaturen erwärmt. Eine Wärmeeindringtiefe von 3  $\mu\text{m}$  wird berechnet bei der Benutzung von ultrakurzen Laserpulsdauern im Vergleich zu 15  $\mu\text{m}$  bei ns-Laserpulsdauern [38].



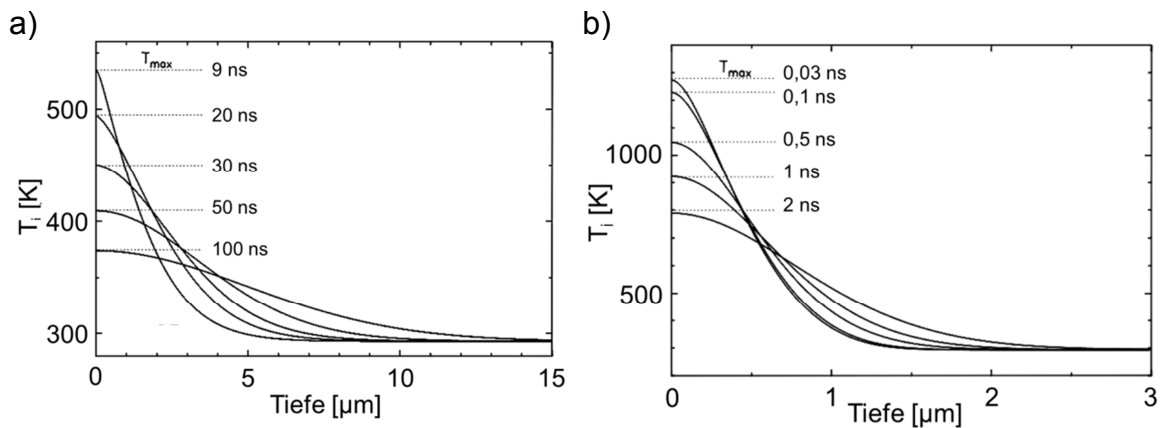


Abbildung 3.6: Temperatur des Gitters in Gold nach einer Anregung mit Laserstrahlung mit a) Nanosekunden- und b) Femtosekunden- Laserpulsdauern als Funktion der Eindringtiefe ( $\lambda=400$  nm,  $F=130$  mJ·cm<sup>-2</sup>) [38].

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass durch die Verwendung von ultrakurzen Laserpulsdauern die Wärmeeinflusszone deutlich verringert werden kann. Durch die sehr kurzen Interaktionszeiten zwischen Laserstrahlung und Material können die thermischen Verluste verringert und die dadurch entstehenden Materialdefekte sowie Aufschmelzungen minimiert werden. Die Abtragseffizienz wird verbessert, da die Laserenergie lokal im Material eingebracht wird. Dies ermöglicht eine präzise Ablation des Materials. Aufgrund dieser Vorteile werden Ultrakurzpulslasersysteme zunehmend bei der Fertigung von sensiblen Systemen, wie z.B. bei der Photovoltaik, verwendet [19, 31].

### 3.1.4 Einsatz von Laserprozessen für erneuerbare Energien

In der industriellen Fertigung von Dünnschichtsolarmodulen werden Laserprozesse zur Strukturierung der verschiedenen Dünnschichtlagen und zur Kantenisolierung verwendet. Vorteilhaft sind zum einen ein kraftloser Kontakt und zum anderen eine gute verbleibende Oberflächenqualität mit geringer Rauheit ohne Risse. Wird Laserstrahlung mit Pulsdauern im Sub-Nanosekunden-Bereich verwendet, ist ein selektiver Materialabtrag mit hohen Aspektverhältnissen von beispielsweise 20, ohne thermische Beeinflussung oder Rissbildung im umgebenden Material, möglich. Somit kann die Reproduzierbarkeit und die Lebensdauer der Module verbessert werden. Bei kristallinen Siliziumwafern werden Laserprozesse zum Schneiden und Vereinzeln der Wafer verwendet [43, 44]. Um die Effektivität und damit die Abmaße und Kosten der Solarzellen zu verbessern, können ebenfalls Lasertechniken eingesetzt werden. Ziel ist unter anderem die Verminderung der Reflektion [45]. Hierfür werden Strukturen in die

Silizium-Oberfläche eingebracht. Diese erhöhen die Rauheit und es entsteht eine geometrische Lichtfalle [45-49]. Mazur et al. [50] haben gezeigt, dass durch die wiederholte Bestrahlung mit ultrakurzen Laserpulsen konische Strukturen auf einer Silizium-Oberfläche entstehen. Diese Technik ermöglicht die Entwicklung von kleineren und kostengünstigeren photonischen Elementen mit verbesserter Performanz [51].

Photovoltaik ist ein Anwendungsgebiet aus dem Bereich der erneuerbaren Energien, bei dem sich Laserprozesse bzw. Ultrakurzpuls-Laserprozesse etablieren konnten. Ein weiteres zukünftiges Anwendungsgebiet könnte der Energiespeicher Lithium-Ionen-Batterie (LIB) sein. Dieser wird verwendet, um die Zeitdifferenz zwischen Energieerzeugung und Verbrauch zu überbrücken. Im Folgenden sollen der Aufbau und die Komponenten sowie deren Herstellung beschrieben werden. Des Weiteren soll gezeigt werden, inwiefern sich in diesem Bereich Laserprozesse zukünftig einsetzen lassen und warum diese von Vorteil sind.

## **3.2 Lithium-Ionen-Zelle**

Lithium-Ionen-Batterien bestehen aus einer Reihen- und/oder Parallelschaltung von mehreren einzelnen Lithium-Ionen-Zellen, je nach gewünschter Zellspannung und Kapazität. Im Elektroauto Nissan Leaf werden z.B. 192 Zellen mit je einer Kapazität von 33 A·h zusammengeschaltet. Bei stationären Speichern werden sogar mehrere  $10^4$  Zellen kombiniert [52].

### **3.2.1 Aufbau, Funktionsweise und Zellkomponenten**

Volta entdeckte, dass ein kontinuierlicher Strom zwischen zwei metallischen Elektroden stattfindet, wenn diese in einer Flüssigkeit – dem Elektrolyten – eingetaucht sind. In der dabei stattfindenden Reaktion wird eine Elektrode oxidiert – diese wird als Anode bezeichnet, die andere reduziert – diese wird als Kathode bezeichnet (Entladevorgang). Beim Laden dreht sich der Vorgang um. Zur Vereinfachung wurde daher folgendes festgelegt: „Anode und Kathode entsprechen bei Batterien und Akkumulatoren – unabhängig von der Richtung des tatsächlich fließenden Stroms – immer dem Fall der Entladung. Die Anode ist also die negative Elektrode, die Kathode die positive Elektrode.“ [53] In Abbildung 3.7 ist der schematische Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle dargestellt.

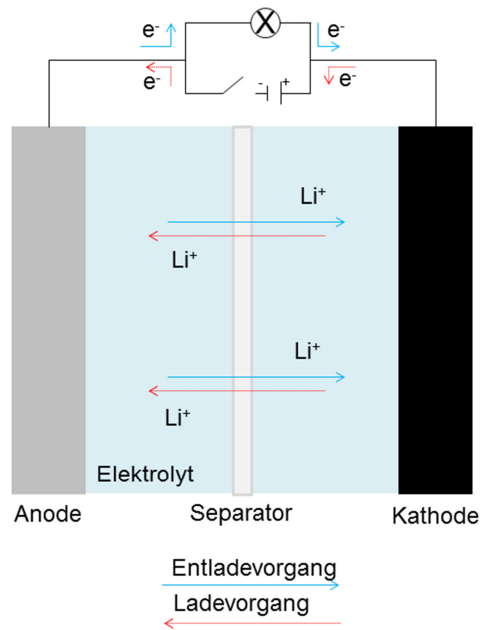
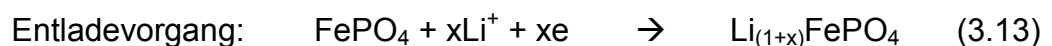
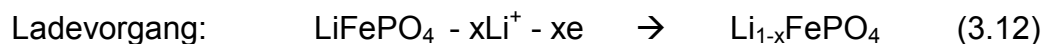


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle.

Wird von einer Batterie gesprochen, können die Zellen (Primärzellen) nur einmalig verwendet werden. Ein Akkumulator hingegen ist aus mehreren wiederaufladbaren Zellen (Sekundärzellen) aufgebaut. Die bei der Redox-Reaktion abgegebenen Elektronen fließen über einen externen Stromkreis und die für den Ladungsausgleich benötigten Kationen bewegen sich durch den Elektrolyten von der Anode zur Kathode. Der Elektrolyt ist meist eine Flüssigkeit, in welcher Salze gelöst sind, um die Ionenleitung zu gewährleisten. Um einen internen elektrischen Kurzschluss zu vermeiden, werden die Elektroden durch einen Separator getrennt [53, 54].

Die Reaktionsgleichungen ergeben sich jeweils für den Lade- bzw. Entladevorgang mit beispielsweise  $\text{LiFePO}_4$  als Kathodenmaterial zu [55]



Gewollte Eigenschaften einer Lithium-Ionen-Zelle sind eine hohe Energie- und Leistungsdichte sowie eine hohe Ratenstabilität. Die Energiedichte gibt die Menge an Energie an, welche pro Volumen in der Elektrode gespeichert werden kann, und ist abhängig vom Produkt der Zellspannung und der Kapazität. Die Leistungsdichte gibt an, wie schnell die Energie aus dem Zellvolumen be-

reitgestellt werden kann [56]. Im Folgenden sollen die Kenngrößen einer Zelle erläutert werden.

### *Ruhspannung $U_0$*

Die Zellspannung im offenen Stromkreis (Leerlaufspannung, Ruhspannung) kann durch die Nernst-Gleichung bestimmt werden

$$U_0 = U_{0S} - \frac{rT}{n_e F} \ln \frac{\alpha_{i,Ox}}{\alpha_{i,Red}}. \quad (3.14)$$

Hierbei ist  $U_{0S}$  das Standardpotential,  $r$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $n_e$  die Anzahl der ausgetauschten Elektronen,  $F$  die Faraday-Konstante und  $\alpha_i$  die Aktivität der an der Redox-Reaktion teilnehmenden Spezies  $i$ . Das Standardpotential  $U_{0S}$  der Zelle berechnet sich durch die Differenz der Standardpotentiale der einzelnen Elektroden

$$U_{0S} = |Potential(Anode)| - |Potential(Kathode)|. \quad (3.15)$$

Die direkte Messung des Standardpotentials der einzelnen Elemente ist nicht möglich. Daher wird es mit einem Referenzpotential bestimmt, z.B. gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode (SHE).

### *Kapazität $Q$*

Die Kapazität gibt die Menge an Ladung an, die einer Zelle entnommen werden kann. Sie ist abhängig vom betrachteten Zeitintervall und damit auch vom gewählten Spannungsbereich und berechnet sich aus dem Integral der Strom-Zeitkurve  $i(t)$

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} i(t) dt. \quad (3.16)$$

Wird die Kapazität auf die Masse bezogen, wird dies als spezifische Kapazität bezeichnet.

### *Theoretische Kapazität $Q_{theo}$*

Der proportionale Zusammenhang zwischen der Stoffmenge  $N$  und der elektrischen Ladung  $Q$  ist im Faradayschen Gesetz beschrieben

$$Q_{theo} = N \cdot n_e \cdot F. \quad (3.17)$$

Ausgehend von dieser Gleichung kann die Menge an Ladung berechnet werden, die maximal aus dem Wirtsgitter des verwendeten Kathoden- oder Anodenmaterials entnommen werden kann, folglich die theoretische Kapazität.

### *Nennkapazität $Q_{nenn}$*

Die Nennkapazität (praktische Kapazität) bezeichnet die Kapazität, die einem Zellsystem effektiv bei den vorgegebenen Bedingungen (Spannungsfenster, Temperatur, etc.) entnommen werden kann. Sie ist ein Maß für die Strombelastung.

### *Energie $E$*

Die Energie der Zelle wird durch das Produkt der Zellspannung  $U_0$  und der Kapazität  $Q$  bestimmt

$$E = Q \cdot U_0. \quad (3.18)$$

Wird diese auf die Masse oder das Volumen bezogen, ergibt sich daraus die spezifische Energie oder die Energiedichte.

### *Leistung $P$*

Welche Leistung einer Zelle entnommen werden kann, ergibt sich aus dem Produkt des Stroms  $i$  und der Zellspannung  $U_0$

$$P = U_0 \cdot i. \quad (3.19)$$

Die spezifische Leistung oder die Leistungsdichte errechnet sich durch den Quotienten aus Leistung und Masse oder Volumen.

### *C-Rate*

Zum Vergleich von Zellsystemen mit unterschiedlichen Kapazitäten wird der Lade-/Entladestrom durch die Einführung der C-Rate normiert. Zur Bestimmung der C-Rate wird die Nennkapazität  $Q_{nenn}$  durch die Zeitdauer  $t_c$  geteilt, die für einen vollständigen Lade- bzw. Entladezyklus benötigt wird. [53, 54]

$$C = \frac{Q_{nenn}}{t_c} \quad (3.20)$$

Wird z.B. eine Zelle mit einer Nennkapazität von 100 mA·h mit einer C-Rate von 1C geladen, so fließt 1 h lang ein Strom von 100 mA. Folglich fließt bei einer C-

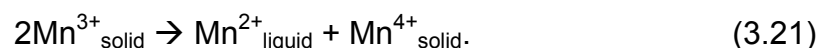
Rate von C/2 bzw. 2C ein Ladestrom von 50 mA für 2 h bzw. 200 mA für 1/2 h, um die Zelle vollständig zu entladen.

### 3.2.2 Elektrodenmaterialien

Die in der Arbeit verwendeten Kathodenmaterialien sind Interkalationsmaterialien. Allgemein besteht ein Interkalationsmaterial aus einer Wirtsstruktur und einem Gastatom oder Gastmolekül. In Kathodenmaterialien ist das Gastatom ein Lithiumatom. Das Gastatom kann sich in den Gitterplätzen (Leerstellen) des Wirtsgitters bewegen und in das Wirtsgitter eingefügt bzw. aus dem Wirtsgitter wieder entfernt werden (Interkalation bzw. Deinterkalation). Hierbei ändert sich die Konzentration des Gastatoms. Die Leerstellen des Wirtsgitters ergeben eine Struktur mit einem je nach Art der Verbindung untereinander ein- (unidirektionale Tunnelstruktur), zwei- (gestapelte Struktur) oder dreidimensionalen Aufbau (3D-Anordnung der Tunnelstruktur) der Leitfähigkeitspfade [57, 58]. So können beispielsweise die Elektrodenmaterialien eingeteilt werden. Im Folgenden sollen Kathodenmaterialien mit dreidimensionalen und eindimensionalen Leitfähigkeitspfaden für die Lithium-Ionen vorgestellt werden:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$ . Des Weiteren soll ein kurzer Überblick über Anodenmaterialien, Separatoren und Elektrolyte gegeben werden mit Fokus auf den in der Arbeit verwendeten Materialien.

#### 3.2.2.1 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Die reversible De-/Interkalation von Lithium-Ionen aus der/ in die Wirtsstruktur von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und somit dessen Verwendung als Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Zellen wurde erstmals 1983 von M. Thackeray beschrieben [59]. Positive Eigenschaften im Vergleich zu dem herkömmlich verwendeten Elektrodenmaterial Lithium-Cobalt-Oxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) sind Umweltverträglichkeit und geringere Kosten. Nachteilig ist jedoch der Kapazitätsabfall vor allem bei höheren Temperaturen ( $> 50\text{ }^\circ\text{C}$ ) durch die Disproportionierung von  $\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$ .  $\text{Mn}^{2+}$  ist im Elektrolyten löslich, was zu einem Abbau von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  führt. Die Reaktionsgleichung der Disproportionierung lautet [56, 59, 60]



Des Weiteren kann das im Elektrolyt gelöste  $\text{Mn}^{2+}$  zur Kohlenstoff-Anode diffundieren.



Diese Reaktion führt zur Abscheidung von metallischem Lithium an der Anodenoberfläche und somit zu Kapazitätsverlust sowie langfristig zu einem Versagen der Zelle [56, 60].

### Kristallstruktur

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ist ein kubischer Spinell mit der Raumgruppe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ .  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder sind über ihre Ecken verknüpft, wodurch sich ein dreidimensionaler Aufbau zur Lithium-Ionen-Diffusion ergibt (Abbildung 3.8). Eine andere Betrachtungsweise zeigt, dass die Sauerstoff-Atome eine kubisch dichtest gepackte Anordnung bilden und diese die 32e-Plätze besetzen. Die Lithium-Atome befinden sich hierbei in den 8a-Tetraederlücken und die Mangan-Atome in den 16d-Oktaederlücken [59]. Die 16c-Oktaederplätze bleiben leer.

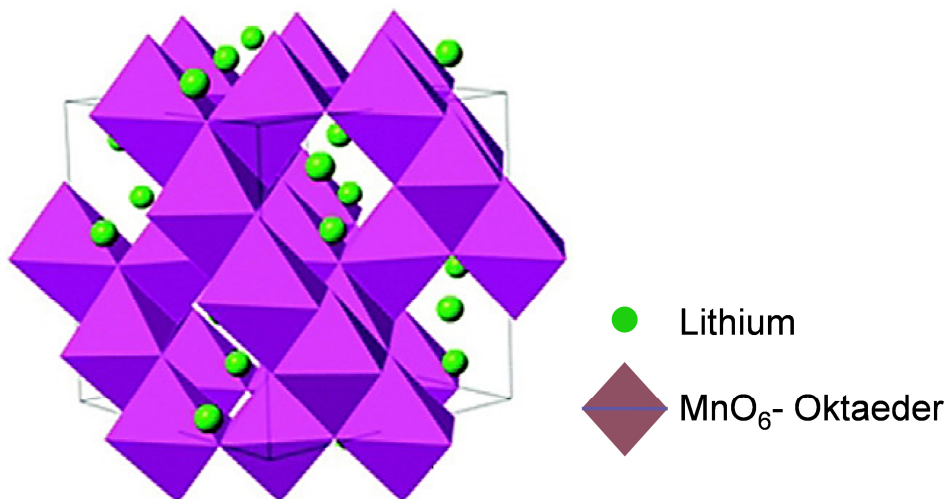


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung einer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kristallstruktur [61].

### De-/Interkalation von Lithium-Ionen

Bei der Ladung einer Zelle mit  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  als Kathodenmaterial werden Lithium-Ionen bei einer Spannung von ca. 4 V in einem Zweistufenprozess aus den 8a-Tetraederlücken ausgelagert, wobei dessen Spannungsdifferenz 150 mV beträgt. Die Diffusion der Lithium-Ionen erfolgt dabei über die freien 16c-Oktaederplätze [56, 59, 60]. So lässt sich auch die hohe Spannung bzw. hohe Aktivierungsenergie erklären, die benötigt wird, um Lithium-Ionen aus den energetisch bevorzugten 8a-Lücken über die energetisch ungünstigen 16c-

Lücken zu bewegen. Beim Entladevorgang werden Lithium-Ionen bei einer Spannung von ca. 3 V zuerst in die 16c-Oktaederlücken eingelagert. Da sich die 16c-Oktaederlücken neben den mit Lithium-Ionen besetzten 8a-Tetraederlücken befinden, bewirkt die Einlagerung der Lithium-Ionen durch elektrostatische Interaktion eine Verschiebung der benachbarten Lithium-Ionen in die nächsten freien 16c-Oktaederlücken. Somit entsteht zunächst  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  an der Oberfläche der  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Partikel. Der Entladeprozess entspricht nun einer Zwei-Phasen-Reaktion, wobei sich die Reaktionsfront von  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  von der Oberfläche in das Partikel bewegt. In der  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Struktur ist zur Überbrückung der Energiedifferenz zwischen den 16c- und 8a-Lücken eine geringere Aktivierungsenergie notwendig, wodurch sich Lithium-Ionen von 16c-Plätzen in die 8a-Lücken bewegen können.

Bei einer Spannung von  $U \leq 3 \text{ V}$  kann ein weiteres Lithium-Ion in die  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur eingebaut werden und es entsteht  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Dabei ändert sich die Kristallstruktur von kubisch zu tetragonal. Durch die große Volumenänderung von 16 %, die so genannte Jahn-Teller Verzerrung, entstehen bei fortlaufender Zyklisierung Risse in den Partikeln und ein deutlicher Abfall in der Kapazität tritt auf [59].

### Elektrochemische Eigenschaften

Wird ein Lithium-Ion beim Ladevorgang vollständig aus dem Wirtsgitter von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ausgelagert, wird die theoretische spezifische Kapazität von  $148 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  erreicht. Dabei entsteht  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ , welches von J. C. Hunter [62] als  $\lambda\text{-MnO}_2$  bezeichnet wurde. Das Volumen ändert sich isotrop um (-7,6) % [56, 59, 60].

### Phasendiagramm

Im Teilausschnitt des Li-Mn-O-Phasendiagramm an Luft (Abbildung 3.9 a) von Paulsen und Dahn [63] ist der kubische Spinell  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,33$ ) im Temperaturbereich von 400 bis 880 °C stabil. Luo und Martin [64] haben mittels Röntgendiffraktometrie und thermogravimetrischer Analyse den Stabilitätsbereich des Li-Mn-O-Spinells als Funktion der Temperatur, der Kationenzusammensetzung und des Sauerstoffpartialdrucks untersucht. Die kritischen Temperaturen, welche den Stabilitätsbereich begrenzen, sind abhängig vom Lithium-Anteil und Sauerstoffpartialdruck. In Abbildung 3.9 b sind die von Luo und Mar-



tin und die von Paulsen und Dahn erstellten Temperatur-Kationenzusammensetzungs-Diagramm dargestellt. Der von Luo und Martin ermittelte Temperaturbereich, in dem der kubische Spinell stabil ist, ist größer und die Zersetzungstemperatur für den Spinell geringer im Vergleich zu den von Paulsen und Dahn bestimmten Werten. Des Weiteren konnten Luo und Martin keine Diskontinuitäten im Übergangsbereich bei  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}=0,5$  zwischen Lithium-Überschuss und Lithium-Defizit beobachten.

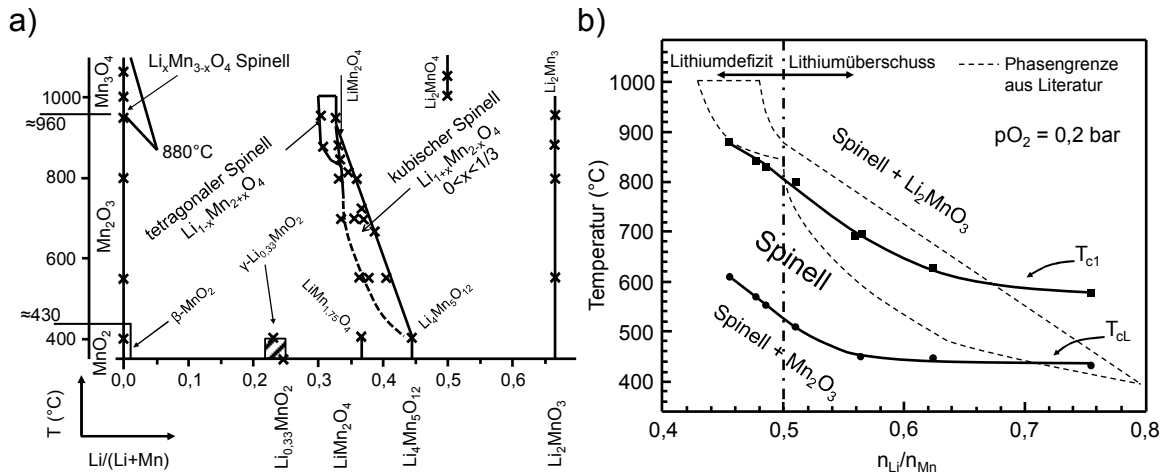


Abbildung 3.9: Darstellung a) des Phasendiagramms des Li-Mn-O-Systems zwischen 350°C und 1060°C an Luft [63] und b) der Temperatur als Funktion der Kationenzusammensetzung des kubischen Spinells [64].

Weitere Untersuchungen des Stabilitätsbereichs im Li-Mn-O-System wurden von Cupid et al. [65] durchgeführt und mit der Literatur verglichen. Die hierbei festgestellte Zersetzungstemperatur von 800 °C stimmt mit den Werten von Luo und Martin überein, die einen Wert von 798 °C bei einem Li/Mn-Verhältnis von 0,51 und 828 °C bei einem Li/Mn-Verhältnis von 0,493 angeben. Die Abweichungen in den ermittelten Werten wurden mit experimentellen Fehlern, Auswertung der Daten und Fehler durch Wärmebehandlung erklärt.

### 3.2.2.2 LiFePO<sub>4</sub>

Die reversible De-/Interkalation von Lithium-Ionen aus der/ in die LiFePO<sub>4</sub>-Wirtsstruktur und somit dessen Verwendung als Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Zellen wurde 1997 von Padhi et al. [55] beschrieben [66]. Vorteile dieses Kathodenmaterials sind, auch wie bei LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ein geringer Grundpreis und dessen Umweltfreundlichkeit. Weitere Vorteile von LiFePO<sub>4</sub> sind eine gute Zyklenbeständigkeit (tausende von Zyklen sind möglich ohne Kapazitätsabfall) und thermische Beständigkeit im Vergleich zu anderen Kathodenmaterialien. Dies

macht den Einsatz in elektrischen Antrieben besonders attraktiv [56, 60, 67, 68]. Nachteilig ist die geringe Kinetik aufgrund geringer elektrischer Leitfähigkeit und geringem Diffusionsvermögen des Lithium-Ions im Material. In Tabelle 3.3 sind die elektrische Leitfähigkeit und der Lithium-Ionen-Diffusionskoeffizient von  $\text{LiFePO}_4$  im Vergleich zu denen von  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dargestellt.

Tabelle 3.3: Elektrische Leitfähigkeiten und Lithium-Ionen-Diffusions-koeffizienten von verschiedenen Kathodenmaterialien [58].

Kathodenmaterial	Elektrische Leitfähigkeit [S·cm <sup>-1</sup> ]	Diffusionskoeffizient [cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$\text{LiFePO}_4$	$10^{-9}$	$10^{-15} - 10^{-14}$
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$10^{-6}$	$10^{-11} - 10^{-9}$
$\text{LiCoO}_2$	$10^{-4}$	$10^{-10} - 10^{-8}$

Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit ist ein genereller Ansatz die Beschichtung der  $\text{LiFePO}_4$ -Partikel mit Kohlenstoff [69]. Eine weitere weniger verbreitete Möglichkeit ist das Dotieren mit metallischen Elementen [70]. Aufgrund der Ladungsneutralität muss ebenfalls das Diffusionsvermögen der Lithium-Ionen verbessert werden. Hierfür wird z.B. eine  $\text{Li}^+$ -leitfähige Schicht auf das  $\text{LiFePO}_4$ -Partikel aufgebracht [71] oder die Partikelgröße verringert [72]. Zur Verbesserung der Ratenstabilität von  $\text{LiFePO}_4$  ist immer eine Kombination der verschiedenen Strategien notwendig. Meist wird eine Kohlenstoffbeschichtung auf  $\text{LiFePO}_4$ -Nanopartikel aufgebracht [56, 67, 68, 73].

### Kristallstruktur

$\text{LiFePO}_4$  besitzt eine orthorhombische Olivinstruktur und ist der Raumgruppe  $\text{Pnma}$  zuzuordnen. Aufgebaut ist  $\text{LiFePO}_4$  aus  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern, die über ihre Ecken und  $\text{LiO}_6$ -Oktaedern, die über ihre Kanten miteinander verbunden sind. Die verschiedenen Oktaeder sind über  $\text{PO}_4$ -Tetraeder verbunden (Abbildung 3.10). Eine andere Betrachtungsweise der Kristallstruktur zeigt, dass die Sauerstoff-Atome eine leicht verzerrte hexagonal dichtest gepackte Anordnung bilden. Die Phosphor-Atome besetzen die Tetraederplätze, die Eisen-Atome die 4a- und die Lithium-Atome die 4c-Oktaederplätze. Die Lithium-Ionen bewegen sich eindimensional entlang der [010] Richtung.

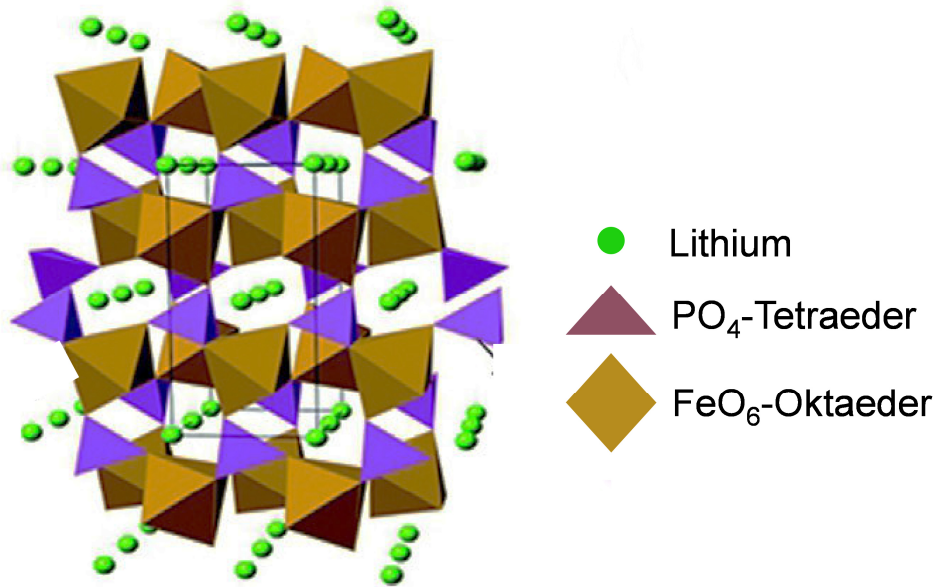


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung einer  $\text{LiFePO}_4$ -Kristallstruktur [61].

### De-/Interkalation von Lithium-Ionen

Die Ein- bzw. Auslagerung von Lithium-Ionen aus dem  $\text{LiFePO}_4$ -Wirtsgitter geschieht durch eine Zwei-Phasen-Reaktion. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem bei der Zyklisierung von  $\text{LiFePO}_4$  auftretenden Spannungsplateau (3,45 V vs  $\text{Li/Li}^+$ ). Jedoch gibt es weiterhin eine offene Fragestellung hinsichtlich der Eigenschaften dieser Zwei-Phasen-Reaktion. Beispielsweise stellt sich die Frage, ob sich ein Mischkristall  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  in der Grenzfläche zwischen der  $\text{FePO}_4$ - und  $\text{LiFePO}_4$ -Phase bildet oder nicht. In der Literatur werden vier Modelle zur Beschreibung der Zwei-Phasen-Reaktion vorgestellt und diskutiert: „Shrinking core“-Modell oder auch „Core-Shell“-Modell genannt (Abbildung 3.11 a), Mosaik-Modell (Abbildung 3.11 b), neue „Core-Shell“-Modell, „Domino-Cascade“-Modell [68]. Diese Modelle werden im Folgenden kurz erläutert, wobei für das „Shrinking core“-Modell nur dieser Name verwendet wird:

„Shrinking core“- bzw. „Core-Shell“-Modell: Während des Entladevorgangs werden Lithium-Ionen über die Partikeloberfläche in das  $\text{FePO}_4$ -Wirtsgitter interkaliert. Die dabei entstehende  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ -Grenzfläche bewegt sich in das Partikel, wobei dessen nominelle Größe abnimmt. Bei einer sogenannten kritischen Grenzfläche übersteigt die angelegte Stromrate die Menge an Lithium-Ionen, welche über die Grenzfläche in den noch bestehenden  $\text{FePO}_4$ -Kern interkaliert werden können. Abhängig von der Stromrate wird so die reversible Kapazität verringert, da eine nicht umgewandelte Restphase von

$\text{FePO}_4$  im Innern des Partikels verbleibt. Bei einer hohen Stromrate ist beispielsweise der Anteil an verbleibendem  $\text{FePO}_4$  deutlich höher als bei geringeren Stromraten. So ließ sich der Kapazitätsverlust vor allem bei der Zyklierung mit höheren C-Raten erklären. Der Prozess kehrt sich beim Ladevorgang um und die  $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ -Grenzfläche bewegt sich vom Partikelinnern in Richtung Oberfläche [55, 68].

Das Mosaik-Modell ähnelt dem „Core Shell“-Modell, wobei die De-/Interkalation der Lithium-Ionen an unterschiedlichen Stellen in einem Partikel auftreten kann. In den Partikeln verbleiben ebenfalls nicht umgewandelte Anteile von  $\text{FePO}_4$ - und  $\text{LiFePO}_4$ -Phasen [68, 74].

Neue „Core-Shell“-Modell: Beim Lade-/Entladevorgang werden die eindimensionalen Pfade für die Lithium-Ionen-Bewegung sukzessive mit Lithium-Ionen geleert/gefüllt. Während des Entladevorgangs werden die Lithium-Ionen ausgehend vom Randbereich interkaliert und beim Ladevorgang vom Innern des Partikels de-interkaliert. Die Grenzfläche besteht aus den beiden Phasen  $\text{FePO}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$  und nicht aus einem Mischkristall  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  [68, 75].

„Domino-Cascade“-Modell: Während des Lade- bzw. Entladevorgangs entsteht ein Konzentrationsgefälle von Ladungsträgern zwischen der  $\text{FePO}_4$ - und  $\text{LiFePO}_4$ -Phase. Dadurch ist die Kinetik des Lithiums in der Grenzfläche höher als in den reinen Phasen. Eine Phase wächst auf Kosten der anderen. Im Gegensatz zum „Core Shell“-Modell existieren entweder  $\text{FePO}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$  als einzelne Phasen in einem Partikel, da das Wachstum einer Phase vor dem Entstehen einer neuen Grenzfläche bevorzugt wird [68, 72].

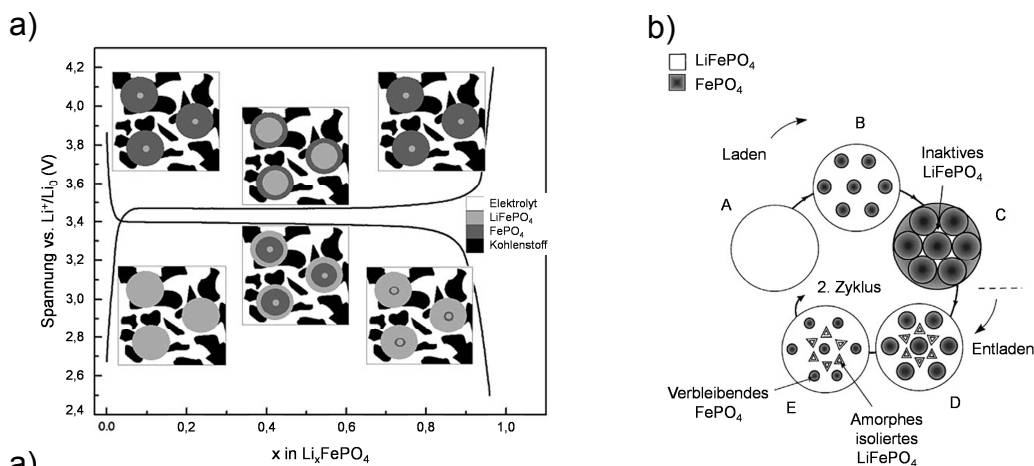


Abbildung 3.11: Darstellung a) des „Core-Shell“- und b) des Mosaik-Modells [68, 74].

### Elektrochemisches Verhalten

Die theoretische Kapazität von  $\text{LiFePO}_4$  ist  $170 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Bei der Auslagerung eines Lithium-Ions verzerrt sich die  $\text{LiFePO}_4$ -Kristallstruktur nur gering zur delithiierten orthorhombischen Struktur  $\text{FePO}_4$ . Durch die Ähnlichkeiten der beiden Strukturen ist die Volumenänderung gering (-6,81 %) [56, 68].

### Temperaturverhalten

Ein experimentelles Phasendiagramm des quaternären Systems Li-Fe-P-O<sub>2</sub> ist bisher nicht verfügbar [76]. Delacourt et al. [77] untersuchten das thermische Verhalten von  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  bzw.  $(1-x)\text{FePO}_4$ , wobei  $0 \leq x \leq 1$  ist, mit einem Röntgendiffraktometer und erstellten basierend auf den ermittelten Daten ein Temperatur-Phasen-Verteilungsdiagramm für einen Aufheiz- und Abkühlvorgang. Die hierfür benötigten Diffraktogramme wurden in einem Temperaturbereich von 50 bis 350 °C aufgenommen. Ab einer Temperatur von 500 °C zersetzt sich  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  in eine Mischung von Nicht-Olivin-Komponenten, wobei deren Zusammensetzungen abhängig vom Wert x sind. Beim Abkühlvorgang ist die entstandene Zusammensetzung nicht nur abhängig vom Wert x, sondern ebenfalls von der thermischen Vorgeschichte der Proben. Im Temperatur-Phasen-Verteilungsdiagramm von Dodd et al. [78] konnte ebenfalls durch Röntgendiffraktometrie die Stabilität der Endphasen  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{FePO}_4$  bis 400 °C gezeigt werden. Jedoch weicht der Temperaturverlauf für die Zwischenphasen  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  mit  $0 < x < 1$  ab. Zhou et al. [79] bestimmten das Temperaturverhalten von  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  nicht experimentell, sondern mittels „Monte Carlo“-Simulation. Hierbei ergaben sich Widersprüche mit den ermittelten Temperatur-Phasen-Verteilungen von Delacourt et al. und Dodd et al.. Ong et al. [76] stellten ein Phasendiagramm für das quaternäre System Li-Fe-P-O<sub>2</sub> mittels „first principle“-Berechnungen auf. Problematisch ist bei der Bestimmung des Phasendiagramms die zur Herstellung von  $\text{LiFePO}_4$  notwendige reduzierende Umgebungsbedingung zur Vermeidung der Bildung von  $\text{Fe}^{3+}$ . Dies kann entweder durch höhere Temperaturen (600 – 850 °C) oder eine Umgebung mit wenig Sauerstoff (Argon- oder Stickstoffatmosphäre) realisiert werden. Somit kann aus dem ermittelten Phasendiagramm nicht das für die tatsächliche Anwendung notwendige Verhalten der verschiedenen Phasen abgelesen werden. Abbildung 3.12 sind exemplarisch vier von Ong et al. ermittelte Phasendiagramme bei je-

weils einem konstanten chemischen Potential  $\mu_{\text{O}_2}$  dargestellt. Je niedriger das chemische Potential ist, desto stärker reduzierend ist die Umgebung durch entweder erhöhte Temperatur und/oder niedrigeren Sauerstoffgehalt und/oder die Anwesenheit von reduzierenden Komponenten. Ab einem chemischen Potential  $\mu_{\text{O}_2}$  von  $(-11,52)$  eV ist  $\text{LiFePO}_4$  stabil bis zu einem Wert von  $(-16,74)$  eV. Darüber hinaus werden die Eisenphosphate zu metallischen Eisenphosphiden (z.B.  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiO}_2$ ) reduziert.

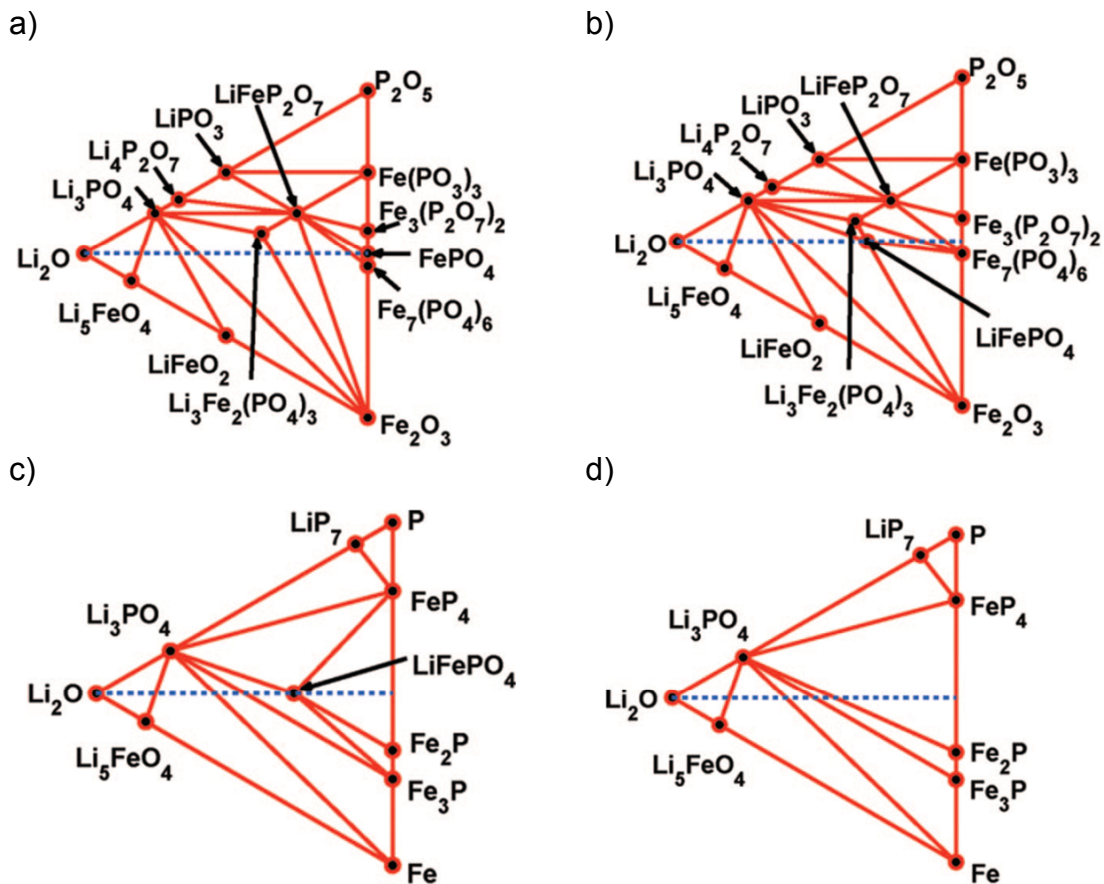


Abbildung 3.12: Phasendiagramm des quaternären Li-Fe-P-O<sub>2</sub>-Systems bei den chemischen Potentialen a)  $\mu_{\text{O}_2}=(-10,50)$  eV, b)  $\mu_{\text{O}_2}=(-11,52)$  eV, c)  $\mu_{\text{O}_2}=(-16,70)$  eV, d)  $\mu_{\text{O}_2}=(-16,74)$  eV [76].

Im Vergleich von experimentellen Untersuchungen zu dem ebenfalls von Ong et al. ermittelten Ellingham-Diagramm ist die stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{LiFePO}_4$  bis 1500 K stabil. Bei der Anwesenheit von Kohlenstoff, welches zu den reduzierenden Komponenten zählt, verringert sich die Stabilität von  $\text{LiFePO}_4$  und dessen Zersetzung findet bereits bei 1100 K statt.

### 3.2.2.3 Anodenmaterialien

Als Gegenelektrode in den elektrochemischen Untersuchungen wurde zum einen Lithium-Metall und zum anderen Graphit verwendet. Diese sollen nun nacheinander vorgestellt werden.

#### Lithium-Metall

Lithium-Metall ist das elektronegativste Metall ( $-3,1$  V vs SHE), wodurch höchste Zellspannungen erreicht werden können. Lithium-Metall hat eine hohe spezifische Kapazität ( $3860 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ) und eine geringe Dichte ( $5,4\cdot 10^2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), wodurch hohe gravimetrische Energiedichten (z.B.  $600 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) möglich sind [80]. Jedoch wird es als Anodenmaterial in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen aufgrund geringer Zyklenstabilitäten und der Sicherheitsaspekte derzeit nicht eingesetzt. Lithium-Metall reagiert mit dem Flüssigelektrolyten und es bildet sich eine Reaktionsschicht auf der Elektrodenoberfläche aus. Diese Schicht wird als „solid electrolyte interphase“ (SEI) bezeichnet. Durch deren Bildung entstehen irreversible Verluste an Lithium und Elektrolyt, wodurch die Kapazität der Zelle verringert wird. Die entstandene Reaktionsschicht ist nur für Lithium-Ionen durchlässig und dient damit als Schutzschicht, so dass keine weiteren Reaktionen von der Lithium-Elektrode mit dem Elektrolyten stattfinden können. Die Schicht kann sich jedoch bei weiterer Zyklierung ablösen, wodurch sich immer wieder eine neue Reaktionsschicht ausbildet und die irreversiblen Verluste weiter erhöht werden. Um also eine ausreichend hohe Lebensdauer bei Zellen mit Lithium zu gewährleisten, muss die Elektrodendicke entsprechend groß dimensioniert werden. Des Weiteren ist die ausgebildete Schutzschicht nicht homogen und so liegen unterschiedliche Stromdichten an der Elektrodenoberfläche an. Da sich Lithium bevorzugt an Stellen mit geringeren Schutzschichtdicken bzw. höheren Stromdichten abscheidet, bildet sich an diesen Stellen Lithium in dendritischer Form aus. Zum einen werden hierdurch die Elektrodenoberfläche und damit die Reaktionsschicht vergrößert und so die Verluste an Lithium und Elektrolyt weiter erhöht. Zum anderen können stark exotherme Reaktionen an der vergrößerten Elektrodenoberfläche auftreten. Des Weiteren können die Dendriten bis zur Kathode wachsen und einen Kurzschluss verursachen [54, 80, 81].

## Graphit

Das Potential von Graphit ist ähnlich niedrig wie das von Lithium (0,2-0,3 V vs Li [54, 80]) und die theoretische Kapazität ist angegeben mit  $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Dieser Wert wird erreicht, wenn die maximale Anzahl an Lithium-Ionen zwischen die Graphenschichten des Wirtsgitters interkaliert ist. Die zugehörige Zusammensetzung ist  $\text{LiC}_6$ . Beim ersten Ladevorgang der Zelle entsteht eine SEI auf der Graphitoberfläche, die aus Reaktionsprodukten von Graphit und Elektrolyt aufgebaut ist. Hat diese Reaktionsschicht eine ausreichende Schichtdicke erreicht und ist homogen ausgebildet, werden bei fortlaufender Zyklierung die Reaktion von Graphit mit dem Elektrolyten und somit weitere irreversible Kapazitätsverluste vermieden [54, 82, 83]. Die Formation von Lithium-Ionen-Zellen, also die ersten Lade-/Entladezyklen, ist ein wichtiger und kritischer Schritt bei der Lithium-Ionen-Zellfertigung. Die Ausbildung einer homogenen Passivierungsschicht ist notwendig, um die Dissoziierung der Anode und irreversible Kapazitätsverluste sowie Gasbildung während der weiteren Zyklierung zu verhindern.

### **3.2.3 Elektrolyte und Separatoren**

Im Folgenden sollen die weiteren Zellkomponenten Elektrolyt und Separator hinsichtlich ihrer Eigenschaften und des Aufbaus vorgestellt werden.

## Elektrolyt

Die in Lithium-Ionen-Zellen verwendeten Flüssigelektrolyte bestehen aus zwei Hauptkomponenten, welche die Lithium-Ionen-Leitfähigkeit sowie elektrochemische Stabilität bestimmen: Einem Lösemittel und einem darin gelösten Salz. Das Lösemittel ist eine Mischung aus organischen Komponenten, die aus zyklischen Kohlenstoffen, wie z.B. Ethylcarbonat (EC) oder Polypropylencarbonat (PC) sowie linearen Kohlenstoffen, wie z.B. Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) oder Diethylcarbonat (DEC) bestehen. Bei Lithium-Ionen-Zellen mit einer Graphitanode wird meist ein Elektrolyt mit EC verwendet, da hiermit die schützende SEI ausgebildet werden kann. Die Leitsalze wie z.B. Lithiumhexafluorphosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) müssen im Lösemittel vollkommen löslich sein, wobei die Anionen stabil gegenüber Reaktionen an den Elektrodenoberflächen sind. Ein großer Nachteil der Lithium-Salze ist deren Feuchtigkeitsempfindlich-



keit sowie ihre Reaktivität bei hohen Temperaturen. Zudem zersetzt sich  $\text{LiPF}_6$  bei Temperaturen größer als  $70\text{ °C}$  aufgrund der schwachen Phosphor-Fluor-Bindungen in  $\text{LiF}$  und  $\text{PF}_5$ .  $\text{PF}_5$  reagiert mit Wasser weiter zu  $\text{HF}$  und  $\text{POF}_3$ . Die beiden entstandenen Reaktionsprodukte sind stark reaktiv und führen zu Kapazitätsverlusten aufgrund von Reaktionen mit dem Elektrodenmaterial. Des Weiteren kann sich bei Kontakt von  $\text{HF}$  mit Wasser Flusssäure bilden, die stark ätzend ist. Zur Verbesserung der Eigenschaften bzw. zum Erreichen von spezifischen Funktionen werden den Elektrolyten Additive zugegeben [54, 80]. Vinylencarbonat (VC) wird beispielsweise zugemischt, da es das weitere Wachstum der Reaktionsschicht auf der Anode verhindert, vor allem bei erhöhten Temperaturen [82].

### Separatoren

Separatoren können hinsichtlich ihrer Struktur und Zusammensetzung in beispielsweise mikroporöse Polymermembrane und Vliesmatten unterschieden werden [84].

Mikroporöse Polymermembrane bestehen meistens aus semikristallinen Polyolefinen, wie z.B. Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) oder einer Mischung aus PP und PE. Sie haben eine geringe Dichte und erhöhen die Sicherheit in den Zellen durch die Eigenschaft eines „thermal shutdown“. Hierbei besteht der Separator aus mehrlagigen PE- oder PP-Schichten oder einer Mischung aus PE und PP. Steigt die Temperatur auf Werte noch unterhalb der Temperatur eines „thermal runaway“ in der Zelle, schmilzt die PE-Schicht. Dadurch sind keine weiteren Redox-Reaktionen mehr möglich. Die bestehenden PP-Schichten dienen der Vermeidung des Kontakts der beiden Elektroden. Da ein Polyolefinseparator hydrophob und somit die Benetzung mit polaren Elektrolyten wie EC erschwert ist, wird seine Oberfläche mit z.B. hydrophilen Funktionsgruppen modifiziert [84].

Vliesmatten bestehen aus faserigen Matten, in denen die Fasern über chemische, physikalische oder mechanische Methoden verbunden sind. Verwendete Materialien können hierbei aus Naturstoffen wie beispielsweise Zellulose oder aus synthetischen Produkten wie z.B. Polyamid (PA), Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyvinylchlorid (PVC) bestehen. Sie weisen hohe Porositäten mit großen Poren auf. Aufgrund ihrer offenen Struktur und Rauheit werden sie eher

weniger in Lithium-Ionen-Zellen verwendet. Eingesetzt werden sie z.B. in Nickel-Metall-Hydrid Zellen oder zur mechanischen Unterstützung von Gelpolymeren [84].

### **3.3 Herstellung von Dickschichtkathoden**

Zur Herstellung der Kathodenschichten für Lithium-Ionen-Zellen können verschiedene Techniken verwendet werden. Die erzeugten Kathoden können dann in Dünnschicht- und Kompositdickschichtkathoden unterteilt werden. Dünnschichtkathoden werden beispielsweise durch chemische Gasphasenabscheidung oder Hochfrequenzsputtern hergestellt. Die abgeschiedenen Schichten haben einen dichten Schichtaufbau mit einer hohen Packungsdichte. Der Einsatz von teuren Geräten wird jedoch benötigt und die Schichtdicke ist aus wirtschaftlichen Gründen begrenzt. Dünnschichtkathoden werden hauptsächlich in Mikrobatterien eingesetzt. Für größere Elektrodenflächen eignen sich Kompositdickschichtkathoden. Hierfür wird das Aktivmaterial mit einem Leitfähigkeitsadditiv, Binder und Lösemittel zu einem sogenannten Schlicker vermischt und beispielsweise mittels Foliengießen oder Düsenbeschichtung auf den Stromableiter aufgetragen. Im Vergleich zu den Dünnschichtkathoden ist die Packungsdichte geringer. Um die Verdichtung zu verbessern, werden die Elektroden-schichten abschließend heiß gewalzt (kalandriert) [85, 86]. Die in dieser Arbeit hergestellten Elektrodenschichten wurden durch den Prozess des Foliengießens hergestellt, welcher im Folgenden vorgestellt wird. Des Weiteren soll auf den anschließenden Trocknungs- und Kalandrierschritt eingegangen werden.

#### **3.3.1 Foliengießverfahren**

Für die Herstellung von Kathodenkompositdickschichten wird der Schlicker mit einem Rakel auf den Stromableiter aufgebracht (Abbildung 3.13). Die im Falle einer Kathode verwendete Aluminiumfolie wird auf eine Vakuumplatte gespannt und der Schlicker anschließend mit einem Rakel darauf verteilt. Der Spaltabstand des Rakels und die Rakelgeschwindigkeit sowie die Schlickereigenschaften beeinflussen den Elektrodenschichtaufbau.

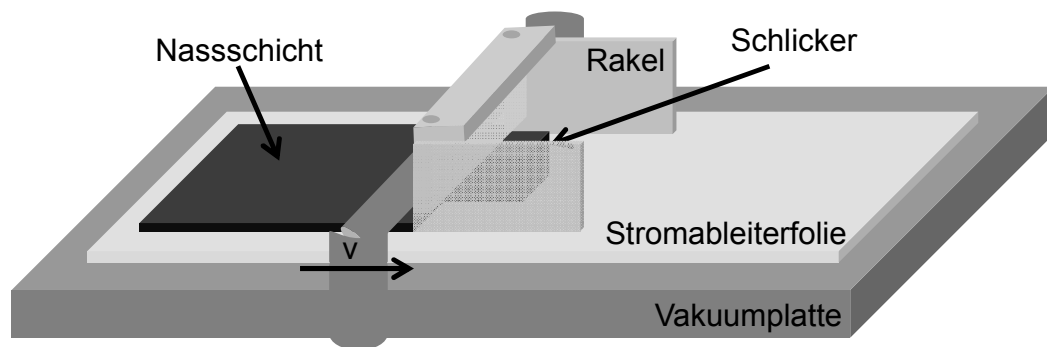


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des Beschichtens einer Elektrode mit dem Foliengießverfahren.

### 3.3.1.1 Schlickerzusammensetzung und -herstellung

Schlicker können in wässrige und nicht-wässrige (auf Lösemittel basierende) Systeme eingeteilt werden. Vorteile eines wasserbasierten Schlickers sind dessen Umweltverträglichkeit und geringe Kosten. Nachteilig bei der Verwendung von Wasser ist die erhöhte Agglomerationsneigung der Partikel aufgrund der starken Wasserstoffbindungen und elektrostatischen Kräfte. Zur Verringerung der Agglomerationsneigung müssen entsprechende Additive hinzugegeben werden [87]. Zudem ist die Spannung in einer Lithium-Ionen-Zelle höher als die Zersetzungsspannung von Wasser (1,23 V) [88]. Somit muss vor Zyklierung der Zelle die Feuchtigkeit vollständig aus den Elektrodenmaterialien entfernt werden. In einer Lithium-Ionen-Zelle wird typischerweise ein nicht-wässriges System mit N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösemittel verwendet [85, 89]. In Verbindung mit NMP wird meist PVDF als Binder eingesetzt. Dessen Vorteile sind die elektrochemische und chemische Stabilität, eine gute Benetzbarkeit und ausreichende Adhäsion zu den Elektrodenmaterialien sowie zum Stromableiter. Der Binder stellt den mechanischen Kontakt zwischen den Partikeln in der Elektrodenschicht sowie zwischen den Partikeln und dem Stromableiter sicher. Weiterhin bewirkt er die Flexibilität und mechanische Stabilität der Elektrode. Da der Binder elektrisch isolierend ist und an der Redox-Reaktion nicht teilnimmt, wird der Anteil so gewählt, dass gerade ausreichend Adhäsion in der Elektrodenschicht gewährleistet ist [90-92].

Das Aktivmaterial de-/interkaliert reversibel Lithium-Ionen und ist Hauptbestandteil in der Elektrodenschicht. Je höher die Aktivmaterialdichte, desto höher ist die erreichbare Energiedichte.

Aufgrund der geringen intrinsischen elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials wird ein Leitfähigkeitsadditiv zur Verringerung des internen elektrischen Zellwiderstandes hinzugegeben. Das Leitfähigkeitsadditiv bestimmt die elektrisch leitfähige Matrix in der Elektrodenschicht. Je komplexer die Struktur des Additivs selbst ist, umso komplexer ist der Aufbau der Matrix und damit der Leitfähigkeitspfade. Das Leitfähigkeitsadditiv nimmt nicht an der Redox-Reaktion teil, sodass für eine optimale Energiedichte nur so viel Leitfähigkeitsadditiv zugegeben werden sollte, um gerade die Ausbildung eines Leitfähigkeitsnetzwerkes zu ermöglichen. Dies befindet sich im Widerspruch zu einer optimalen Leistungsdichte in der Lithium-Ionen-Zelle. Denn es existiert ein kritischer Volumenanteil, ab dessen Wert erst ein deutlicher Abfall des elektrischen Widerstandes in der Elektrode erreicht werden kann. Meist werden Kohlenstoffmaterialien auf Basis von Ruß oder Graphit als Additiv verwendet. Der generelle Unterschied liegt in deren Struktur, Dichte und Partikelgröße. Für Ruß ist ein geringerer Anteil zur Ausbildung einer elektrisch leitfähigen Matrix notwendig als dies für Graphit der Fall wäre, da es ein sehr strukturiertes Kohlenstoffnetzwerk und eine geringe Partikelgröße aufweist. Graphit hingegen hat eine verbesserte Kompressibilität, wodurch die Komprimierung und damit die Kohäsion innerhalb der gesamten Elektrodenschicht verbessert werden kann. Durch die geringere spezifische Oberfläche von Graphit kann die Menge an Lösemittel und dadurch auch die Trocknungszeit der Elektrodenschichten reduziert werden. Vorteilhaft ist ebenso die erhöhte thermische Leitfähigkeit von Graphit im Vergleich zu Ruß. Welches Leitfähigkeitsadditiv gewählt oder ob eine Mischung der verschiedenen Zusätze verwendet wird, entscheidet sich mit den jeweiligen Zellanforderungen [90, 91, 93]. Zur Schlickerherstellung wird das Aktivmaterial, Leitfähigkeitsadditiv und der Binder in geeigneter Weise vermischt und anschließend im Lösemittel dispergiert. Typische Anteile Aktivmaterial, Leitfähigkeitsadditiv und Binder sind im Bereich von 75 – 90 Masse%, 5 – 10 Masse% und 5 - 15 Masse%. Das Verhältnis des Trockenmaterials zu Lösemittel variiert zwischen 2 und 10 ml·g<sup>-1</sup> [86]. Die elektrochemischen Eigenschaften der Kathode sind deutlich abhängig von der Stabilität und den rheologischen Eigenschaften des Schlickers, welche wiederum durch die Partikelgröße, spezifische Oberfläche und Beladung der einzelnen Komponenten sowie die Mischmethode und Reihenfolge der Komponentenzugabe beeinflusst wird [85, 86]. Wird beispielsweise Ruß, welcher eine

hohe spezifische Oberfläche hat, vor der Zugabe von Aktivmaterial hinzugegeben, kann er große Teile des Lösemittels aufnehmen und die Viskosität des Schlickers wird deutlich erhöht. Bei der nachfolgenden Zugabe von Aktivmaterial wird keine homogene Verteilung der Partikel in der Dispersion erreicht [94]. Eine homogene Verteilung der Komponenten in der Dispersion und in der Elektroden-schicht ist jedoch eine Voraussetzung für eine Verbesserung der Zyklen- und Ratenstabilität in der Zelle [94, 95]. Ein weiterer Einflussfaktor auf die Schlickereigenschaften ist die Lösemittelkonzentration. Je niedriger sie ist, umso höher ist die mechanische Energie, die für eine homogene Partikelverteilung benötigt wird. Im Gegensatz dazu kann Sedimentation eintreten, wenn die Konzentration an Lösemittel zu hoch ist [96].

### **3.3.1.2 Schlickercharakterisierung**

Um den optimalen Dispersionsgrad im Schlicker festzustellen, ist es notwendig, die Viskosität der Schlicker zu bestimmen [94]. Die Viskosität ist eine der wichtigsten Eigenschaften zur Beschreibung des Schlickers. Sie wird beeinflusst durch die Schlickerzusammensetzung – Art und Menge des Lösemittels, Eigenschaften der Aktivmaterialien, wie z.B. Partikelgröße, Partikelverteilung und spezifische Oberfläche, Art und Menge des Binders, Art und Menge des Leitfähigkeitsadditivs – sowie durch die Schlickerherstellung – Mischprozess, Mischdauer, Entlüftungsprozesse [86]. Nach DIN 1342-1 [97] ist die Viskosität ein Begriff der Rheologie und wird beschrieben als die „Eigenschaft eines Stoffes unter Einwirkung einer Spannung zu fließen und irreversibel deformiert zu werden“. Anschaulich beschreibt sie den Fließwiderstand in einem Fluid, welcher durch die Relativbewegung der Moleküle zueinander erzeugt wird. Die Viskosität bzw. die dynamische Scherviskosität  $\eta$  wird mit Hilfe des Zwei-Platten-Modells definiert (Abbildung 3.14). Hierbei befindet sich eine Flüssigkeit zwischen zwei Platten mit einem Abstand  $H$ , wobei eine Platte fest ist und die andere Platte durch eine Kraft  $F'$  mit einer Geschwindigkeit  $v$  bewegt wird. Voraussetzung ist, dass die Flüssigkeit an beiden Platten haftet und sich eine laminare Fließströmung einstellt.

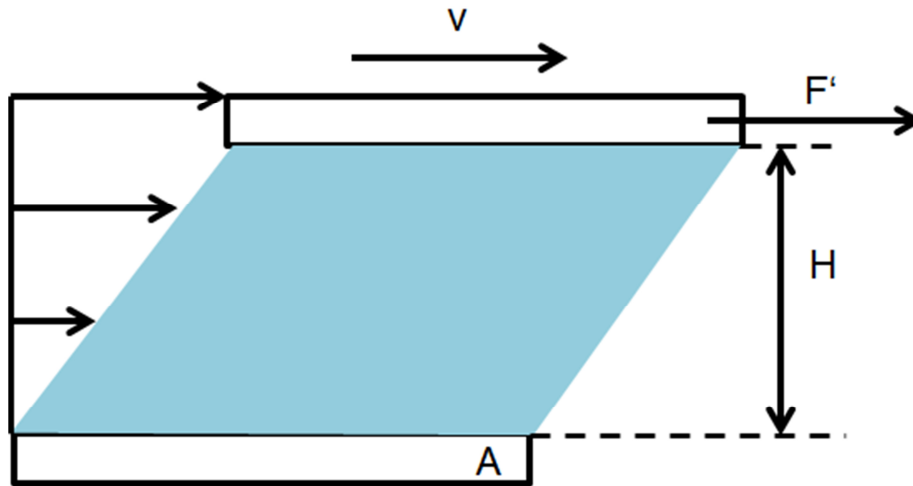


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells.

Die Scherkomponente des Tensors der zeitbezogenen Änderung der Verformung, also die Scherrate  $\dot{\gamma}$ , ergibt sich aus [97, 98]

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{H}. \quad (3.23)$$

Die Scherviskosität  $\eta$  wird dann bestimmt aus dem Verhältnis der Schubspannung  $\tau_{SS}$  und der Scherrate bei konstanter Temperatur und konstantem Druck [97, 98]

$$\eta = \frac{\tau_{SS}}{\dot{\gamma}}. \quad (3.24)$$

In den folgenden Kapiteln wird für  $\eta$  der Ausdruck Viskosität verwendet und nicht Scherviskosität. In der Fließkurve, bei der die Schubspannung als Funktion der Scherrate aufgezeichnet wird, können verschiedene Verläufe für unterschiedliche Flüssigkeiten beobachtet werden. Hierbei entspricht der Proportionalitätsfaktor der Viskosität. Flüssigkeiten, bei denen die Schubspannung proportional zur Schergeschwindigkeit ist, werden als Newtonsche Flüssigkeiten bezeichnet. Beispiele hierfür sind Wasser ( $\eta = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) oder Öl (Bsp. Motoröl:  $\eta = 50\text{--}1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Aus den Fließkurven können die Viskositätskurven abgeleitet werden. Hierbei wird die Viskosität als Funktion der Scherrate dargestellt. In Abbildung 3.15 sind beispielhaft die Fließkurve und die Viskositätskurve von Newtonschen, dilatanten und strukturviskosen Flüssigkeiten dargestellt. Für Newtonsche Flüssigkeiten stellt sich in dieser Darstellung ein konstanter Verlauf der Viskosität als Funktion der Scherrate ein. Steigt hin-

gegen die Viskosität mit der Scherrate an, handelt es sich um dilatante Flüssigkeiten wie dies beispielsweise bei Dispersionen oder Emulsionen der Fall ist. Bei hochkonzentrierten Dispersionen hingegen sinkt die Viskosität mit zunehmender Scherrate, was als strukturviskoses Verhalten bezeichnet wird.

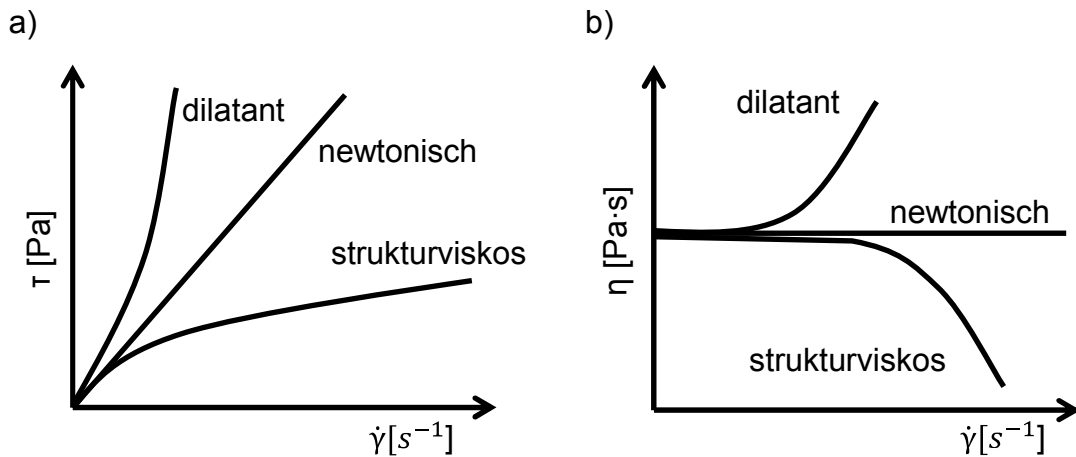


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der a) Fließkurve und b) Viskositätskurve von Flüssigkeiten mit unterschiedlichen rheologischen Eigenschaften.

Bei Schlickern ist ein strukturviskoses Verhalten von Vorteil. Beim Auftragen des Schlickers auf den Stromableiter wird durch den Rakel eine Scherung in der Dispersion erzeugt und dadurch dessen Viskosität verringert. Somit lässt er sich gut auf der Stromableiterfolie verteilen. Hingegen findet im Bereich der Nassschicht keine Scherung mehr statt, die Viskosität ist erhöht und dadurch kann ein Zerfließen der Schlickers vermieden werden [86].

Zur Bestimmung des Fließverhaltens einer Flüssigkeit werden Rheometer verwendet. Je nach Flüssigkeitseigenschaften oder Probenmenge sind unterschiedliche Bauarten, wie z.B. Torsions- oder Rotationsrheometer, und Messsysteme, wie z.B. Kegel-Platte oder Platte-Platte, geeignet. Prinzipiell wird die zu untersuchende Flüssigkeit zwischen zwei Flächen geschert. Eine Fläche bleibt starr und die andere Fläche wird mit einer bekannten Drehzahl bzw. einem bekannten Drehmoment bewegt und das Drehmoment bzw. die Drehzahl gemessen. Aus den bekannten Werten und den geometrischen Daten des Messsystems lassen sich so die in der Flüssigkeit herrschenden Schubspannungen und Schergeschwindigkeiten berechnen. Der kleinste einstellbare Spaltabstand sollte hierbei um mindestens 20 % größer sein als der maximale Feststoffpartikeldurchmesser [99].

### **3.3.1.3 Trocknung**

Nach der Beschichtung werden die Nassschichten getrocknet, um das Lösemittel aus der Schicht zu entfernen. Dabei bewegt sich das verdampfte Lösemittel direkt von der Oberfläche und zum anderen erst aus den Poren der Elektrode zur Oberfläche und dann weg [86]. Der Aufbau der finalen Elektrode bildet sich aus der Nassschicht aus. Somit gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen der Trocknungsrate und der Verteilung der Komponenten. Während der Trocknung sedimentieren die Partikel und in der Elektrode tritt eine Schrumpfung auf. Ist die Schrumpfung ungleichmäßig, können Spannungen in der Schicht auftreten und Risse entstehen. Die Trocknungsrate sollte also nicht zu hoch sein. Niedrigere Trocknungsraten führen jedoch zu längeren Trocknungsdauern und damit zu höheren Prozesskosten [100, 101].

### **3.3.1.4 Kalandrierprozess**

Nach dem Beschichtungs- und Trocknungsprozess wird die Elektrodenschicht abschließend kalandriert. Dieser Prozessschritt ist notwendig, um den Partikel-Partikel-Kontakt sowie die Adhäsion der Partikel an den Stromableiter zu verbessern. Des Weiteren wird durch die Verdichtung der Elektrode die Aktivmaterialdichte und somit die volumetrische Energiedichte erhöht. Nachteilig ist, dass ebenfalls die Porosität verringert und die Tortuosität erhöht wird. Die Tortuosität beschreibt den Grad der Gewundenheit der Poren, welche effektiv mit flüssigem Elektrolyt befüllt sind. Eine erhöhte Tortuosität erschwert eine homogene Befüllung des gesamten Porenvolumens in der Elektrode. Durch eine unvollständige Benetzung der Elektrode sowie ein vermindertes Porenvolumen wird die Grenzfläche zwischen flüssigem Elektrolyt und Aktivmaterial in der Elektrode, welche als aktive Oberfläche bezeichnet wird, verkleinert. Je größer die aktive Oberfläche ist, umso höhere Lithium-Ionen-Transportraten aus dem Elektrodenmaterial in den Elektrolyten und umgekehrt sind möglich. Die Kalandrierung der Elektrode ist ein notwendiger Prozessschritt bei der Elektrodenherstellung. Jedoch sollte ein Optimum in der Verdichtung für verbesserte Zelleigenschaften eingestellt werden [102].



## 3.4 3D-Zellarchitektur

### 3.4.1 Motivation für eine 3D-Zellarchitektur

Fließt ein Entladestrom durch eine Lithium-Ionen-Zelle, treten in der Zelle Verluste aufgrund verschiedener Polarisierungseffekte und des inneren Zellwiderstands. Die Zellspannung  $U$  ergibt sich dann aus der Ruhespannung  $U_0$  abzüglich der verschiedenen Polarisationsanteile [58]

$$U = U_0 - [(\eta_{ct})_A + (\eta_{ct})_K] - [(\eta_c)_A + (\eta_c)_K] - iR_i = iZ_{Zelle} \quad (3.25)$$

Der Spannungsabfall setzt sich zusammen aus der 1) Aktivierungspolarisation bzw. Ladungsdurchtrittsüberspannung  $\eta_{ct}$  und 2) der Konzentrationspolarisation  $\eta_c$  (2) an Kathode (K) und Anode (A) sowie 3) des inneren Widerstands  $R_i$ . Zusammengefasst ergibt sich die Zellspannung aus dem Produkt des scheinbaren Zellwiderstandes  $Z_{Zelle}$  mit dem an die Zelle angelegten Strom  $i$  [53, 54, 58, 103].

(1) Die Ursachen für die Aktivierungspolarisation sind kinetische Hemmungen bei den verschiedenen Reaktionsschritten, beispielsweise bei der Oxidation bzw. Reduktion und bei Reaktionen an der Elektrodenoberfläche. Diese treten an der Grenzfläche von Elektrode zu Elektrolyt auf.

(2) Mit fortlaufender Redox-Reaktion wird die Verfügbarkeit an Lithium-Ionen an der Grenzfläche Elektrode zu Elektrolyt verändert, wodurch ein Konzentrationsunterschied zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Elektrodeninnern entsteht. Um diesen auszugleichen, muss ein Massetransfer stattfinden. Dieser ist jedoch z.B. durch Diffusion begrenzt, wodurch der Massetransfer behindert wird. Konzentrationspolarisation tritt auf.

(3) Die Widerstände der einzelnen Komponenten (Elektrolyt, Aktivmaterial, Stromableiter, Ableiterfahne) und der Kontaktwiderstand zwischen den Komponenten folgen dem ohmschen Gesetz und ergeben zusammen den inneren Widerstand. Dieser lässt sich vergleichsweise einfach bestimmen, indem die Spannungsänderung während eines Stromsprungs in einem festgelegten Intervall gemessen und durch die Stromänderung dividiert wird.

In Abbildung 3.16 ist der Einfluss der verschiedenen Polarisationsgrößen auf die Spannung als Funktion des Entladestroms dargestellt. Bei sehr geringen Stromraten entspricht die Zellspannung der Ruhespannung. Bei steigendem

Stromwert erhöhen sich die Polarisationswerte bzw. Überspannungswerte, wodurch die Zellspannung abfällt [68].

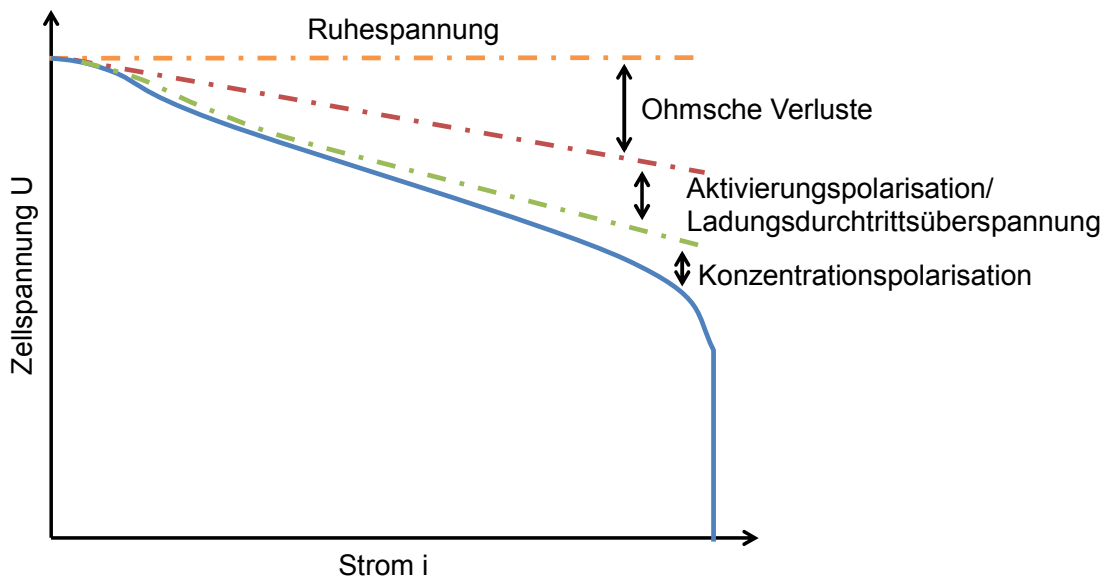


Abbildung 3.16: Spannungsverlauf in der Zelle als Funktion des Entladestroms [54].

Alle in Gleichung 3.25 beteiligten Anteile zum Abfall der Ruhespannung bei anliegendem Entladestrom können verschiedenen Leitfähigkeitsphänomenen zugeordnet werden. Aktivierungs- und Konzentrationspolarisation treten aufgrund der Kinetik von Ladungsträgern und Massetransfer auf. Der ohmsche Widerstand wird bestimmt durch die Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten und zwischen den einzelnen Komponenten. Diese lassen sich wie folgt aufteilen [58]:

- Ionischer Widerstand im Elektrolyten (Leitfähigkeit) und in der Elektrode (Porosität, Fläche)
- Elektrischer Widerstand des Aktivmaterials, Leitfähigkeitsadditivs, Stromableiters und der Ableiterfahne
- Kontaktwiderstand zwischen Elektrolyt und Elektrode, Aktivmaterial und Leitfähigkeitsadditiv, Elektrode bzw. Leitfähigkeitsadditiv und Stromableiterfolie.

Um so viel elektrische Energie wie möglich in kurzer Zeit der Zelle entnehmen zu können bzw. eine hohe Leistungsdichte zu erhalten, müssen die Polarisierungen verringert bzw. die Leitfähigkeiten in der Zelle verbessert werden. Hierfür werden ausreichend elektrische sowie ionische Transporteigenschaften benötigt [56, 58, 85, 90]. Aufgrund der Ladungsneutralität müssen beide gleichermaßen erhöht werden [58]. Zur Verbesserung der elektrischen Transporteigen-

schaften dienen die Leitfähigkeitsadditive in der Elektrodenschicht, wobei das Aktivmaterial zusätzlich mit einer leitfähigen Schicht umgeben werden kann [85]. Dies ist eine Standardmethode zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{LiFePO}_4$  [68].

Die ionischen Transporteigenschaften sind abhängig von der Diffusion und den Diffusionswegen der Lithium-Ionen im Aktivmaterial und in der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt (aktiven Oberfläche) [53, 56, 85, 90]. Die chemische Diffusion und Diffusionswege im Festkörper sind materialspezifische Werte. Die aktive Oberfläche und die Transportrate der Lithium-Ionen sind abhängig vom Porenvolumen und der Porenstruktur in der Elektrode. Ein ausreichendes Porenvolumen, welches ebenfalls als Elektrolytreservoir dient, ist daher ebenso wichtig wie eine geringe Tortuosität. So kann eine effiziente und homogene Befüllung der Elektrode mit flüssigem Elektrolyt ermöglicht werden. Zur Verkürzung der elektrischen Transportwege innerhalb der Elektrode und von Elektrode zur Stromableiterfolie kann die Elektrodendichte, z.B. mittels Kalandrieren, erhöht werden. Dies hat aber zur Folge, dass das Porenvolumen verringert und die Tortuosität erhöht wird. Des Weiteren steht ein hohes Porenvolumen mit geringer Tortuosität für verbesserte Leistungsdichten einer erhöhten Energiedichte bei hoher Aktivmaterialdichte entgegen [56, 90, 102]. Um bei hoher Verdichtung in der Elektrodenschicht eine große aktive Oberfläche bzw. kurze Lithium-Ionen-Transportwege zu gewährleisten, ist ein Ansatz dreidimensionale (3D) Geometrien in die Elektrodenoberfläche einzubringen. Ein anderer Ansatz ist die Anwendung von Nanopartikeln. Durch die sehr geringe Partikelgröße wird die Partikeloberfläche deutlich vergrößert. Nachteilig hierbei ist jedoch die damit erhöhte Agglomerationsneigung. Dadurch verringert sich die Packungsdichte des Aktivmaterials bzw. die Aktivmaterialdichte in der Elektrode. Des Weiteren bietet eine vergrößerte Partikeloberfläche eine vergrößerte Grenzfläche für Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten [4, 104]. Weiterhin wird bei einer reduzierten Partikelgröße ein höherer Anteil an Leitfähigkeitsadditiven benötigt, um eine ausreichende elektrische Kontaktierung innerhalb der Elektrode zu gewährleisten. Da bei der Elektrodenherstellung eine homogene Verteilung des Aktivmaterials und Leitfähigkeitsadditivs gewünscht ist, wird der Herstellungsprozess mit Nanopulvern anspruchsvoller und die Produktionskosten werden erhöht [7, 105-107]. Durch die Einstellung einer 3D-Zellarchitektur kann der

Herstellungsprozess beibehalten werden. Zudem lässt sich die Generierung von 3D-Strukturen im Vergleich zur Verwendung von Nanopulvern einfacher auf größere Schichtdicken ( $\geq 100 \mu\text{m}$ ) aufskalieren.

### 3.4.2 Methoden zur Einstellung einer 3D-Zellarchitektur

Eine 3D-Zellarchitektur kann durch Abscheiden der unterschiedlichen Zelllagen (Kathode, Anode, Elektrolyt) auf einer strukturierten Stromableiterfolie oder durch eine direkte Strukturierung der Elektrodenschicht eingebracht werden. Bei Dünnschichten wird meist eine 3D-Elektrodenoberfläche mit frei stehenden Strukturen z.B. mittels Photolithographie erzeugt. Für mechanisch stabilere Strukturen wird der Stromableiter durch beispielsweise Plasmaätzen perforiert. Die verschiedenen Zelllagen werden anschließend auf der strukturierten Folie durch chemische Gasphasenabscheidung oder Atomlagenabscheidung aufgebracht. Die Herausforderung bei diesen Methoden ist eine homogene Beschichtung der Zelllagen und ausreichend Kontakt zwischen den einzelnen Lagen sowie ausreichend Anhaftung an die Stromableiterfolie zu erreichen [108]. Weiterhin kann eine 3D-Zellarchitektur direkt in das Elektrodenmaterial eingebracht werden. Dies erfolgt durch den Aufbau der Elektrodenschicht mit Nanostrukturen wie beispielsweise Nanostäben oder einer geordneten mesoporösen Struktur. Bei der mesoporösen Struktur wird eine definierte Porenstruktur in der Elektrodenschicht erzeugt [4, 104]. In Abbildung 3.17 sind eine schematische Darstellung einer in das Substrat eingebrachten 3D-Struktur mit den darauf abgeschiedenen Zelllagen (a) und eine REM-Aufnahme von Nanostäben (b) gezeigt.

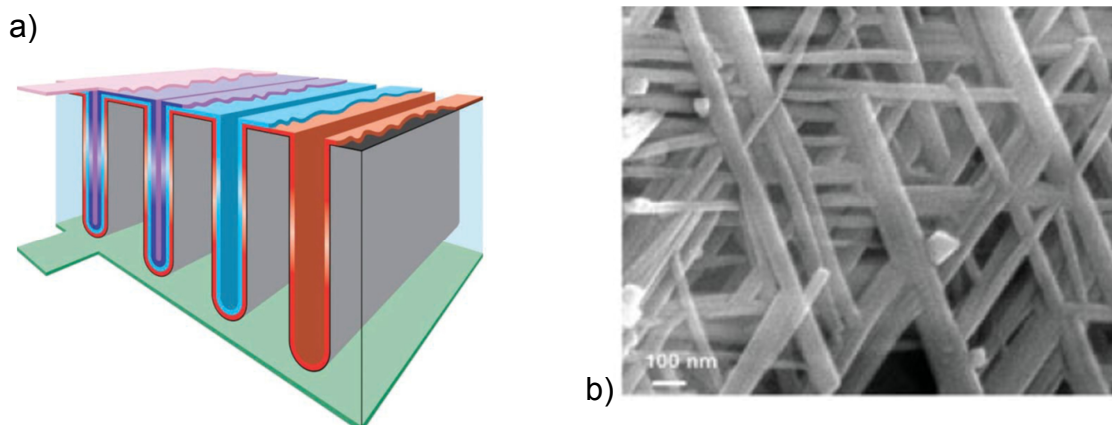


Abbildung 3.17: Darstellung von 3D-Zellarchitekturen: a) Strukturierung des Stromableiters und anschließende Abscheidung der Zelllagen [108], b) Nanostäbe [104].

Ziel war bei jeder Zellarchitektur eine Erhöhung der aktiven Oberfläche mit verkürzten Lithium-Ionen-Transportwegen.

### **Laserprozesse zur Einstellung einer 3D-Zellarchitektur**

Ein anderer Ansatz ist die Einstellung einer 3D-Zellarchitektur in der Elektrodenoberfläche durch die Verwendung von Laserprozessen. Vorteilhaft hierbei ist die Integration des Prozessschrittes „Strukturierung der Elektrodenoberfläche“ in die Zellfertigung ohne Änderung des herkömmlichen Herstellungsprozesses. Des Weiteren können Laserprozesse zusätzlich zur Elektrodenstrukturierung auch für Prozesse wie z.B. Ausschneiden der Elektroden, Anschweißen der Ableiterfahne oder Schweißen des Gehäuses sowie zur Fertigungsüberwachung eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung eines Lasersystems ist die flexible Anpassung an die Elektroden-schichtdicke und die zu schneidende Geometrie sowie die Prozessgeschwindigkeit [109-111]. Dass der Ansatz der laser-induzierten 3D-Zellarchitektur erfolgreich ist, wurde bereits bei  $\text{LiCoO}_2$ - und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichtkathoden [11-13] sowie  $\text{LiCoO}_2$ - [13], Nickel-Mangan-Cobaltoxid- ( $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ , NMC) [14] und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ - [15] Dickschichtkathoden gezeigt. Durch die Einstellung einer laser-gefertigten Oberflächenstruktur in die Elektrode konnte die Ratenstabilität und Lebensdauer der Zellen deutlich verbessert werden. Zurückzuführen ist dies auf die Erhöhung der aktiven Oberfläche und damit verkürzten Lithium-Ionen-Transportwege. Zusätzlich konnte eine Verbesserung der Elektrolytverteilung nachgewiesen werden, denn die laser-induzierten Strukturen wirken als Kapillare, welche der Elektrolytverteilung dienen [11-13, 15, 112]. Vor allem bei Dickschichtelektroden werden, wie bereits in Kapitel 3.3.2 diskutiert, durch den Kalandrierprozess die für die Benetzung notwendigen Poren teilweise geschlossen und die Tortuosität erhöht, sodass die vollständige Benetzung der Elektrode mit flüssigem Elektrolyt erschwert wird [14]. Verschiedenste Oberflächenstrukturen können in den Elektroden-schichten erzeugt werden. Bei Dünnschichten wurden die Strukturen einerseits mittels Maskenabbildung und andererseits mittels Selbstorganisationsprozessen erzeugt. Hierfür wurden KrF-Excimer-Laser mit einer Laserpulsdauer von 4 – 6 ns verwendet [11, 13]. Für Dickschichten wurden Linien- oder Gitterstrukturen direkt abgetragen. Hierfür wurde ein Ytterbium-Faserlaser mit einer Laserpulsdauer von 200 ns verwendet [14].

Den Abtrag eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kompositmaterials mit Pulsdauern im ns-Bereich wurde von Pröll [113] beschrieben. Da Dickschichten aus einer Kompositschicht aufgebaut sind, wechselwirken diese unterschiedlich mit der Laserstrahlung im Vergleich zu Dünnschichten. Im vorgestellten Modell wird die Laserenergie zunächst im Aktivmaterial absorbiert und anschließend über Wärmeleitungsprozesse in die Bindermatrix überführt. Der Abtransport des Aktivmaterialpulvers erfolgt dann über das entstehende und sich ausbreitende PVDF-Dampfplasma, da der verwendete Binder PVDF bereits in einem Temperaturbereich zwischen  $250 - 350\text{ °C}$  verdampft, wohingegen das Aktivmaterial  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bis  $880\text{ °C}$  stabil ist. Ein Schmelzen des Aktivmaterials wird nur vereinzelt in Partikelrandbereichen bis zu einer Tiefe von  $500\text{ nm}$  bis maximal  $2\text{ }\mu\text{m}$  detektiert [113].

### **3.4.3 Beschreibung der Diffusionskinetik und Methoden zu deren Bestimmung**

Wie bereits erläutert werden durch die Einstellung einer 3D-Zellarchitektur die elektrochemischen Eigenschaften verbessert. Um hohe Stromraten in einer Lithium-Ionen-Zelle zu erzielen, müssen die Lithium-Ionen vom Elektrodeninnern über den Elektrolyt zur anderen Elektrode ausreichend schnell gelangen. Dabei können, wie bereits diskutiert, elektrochemische Widerstände auftreten. Der Lithium-Ionen-Transport in der Elektrode ist der geschwindigkeitsbestimmende Prozess beim Lade-/Entladevorgang in einer elektrochemischen Zelle [114]. Um die Transportfähigkeit der unterschiedlichen Interkalationselektrodenmaterialien vergleichen zu können, kann die Beschreibung der Diffusionskinetik durch den chemischen Diffusionskoeffizienten herangezogen werden. Dieser kann durch elektrochemische Methoden wie beispielsweise zyklische Voltammetrie (englisch: cyclic voltammetry, CV) und galvanostatische intermittierende Titrations-technik (englisch: galvanostatic intermittent titration technique, GITT) bestimmt werden [115].

#### **3.4.3.1.1 Zyklische Voltammetrie (CV)**

Mittels der zyklischen Voltammetrie kann ein über den gesamten Stöchiometrierelauf der Elektrode gemittelter Diffusionskoeffizient  $D_{CV}$  bestimmt werden [115]. Dabei wird eine sich linear ändernde Spannung (Scanrate  $v = U/t$ ) an eine Elektrode angelegt (Potential-Sweep) und der daraus resultierende Strom

aufgezeichnet (Zyklovoltammogramm; Abbildung 3.18). Wird beispielsweise der Ladevorgang betrachtet, beginnt der Stromfluss mit der Oxidation des Aktivmaterials. Bei ansteigender Spannung nimmt die Lithium-Ionen-Konzentration an der Elektrodenoberfläche ab, wodurch der Lithium-Ionen-Fluss zur Elektrodenoberfläche und damit der Strom ansteigt bis ein Maximum erreicht wird. Anschließend verarmt das Aktivmaterial im Elektrodeninnern an Lithium-Ionen, der Lithium-Ionen-Massetransfer verringert sich und der Stromfluss verringert sich (Abbildung 3.18 b). Wird die Spannungsrichtung umgedreht (Entladeprozess), setzt die Reduktion des Aktivmaterials ein und ein Stromfluss in entgegengesetzter Richtung beginnt. Die dabei entstehende Entladekurve ist symmetrisch zur Ladekurve.

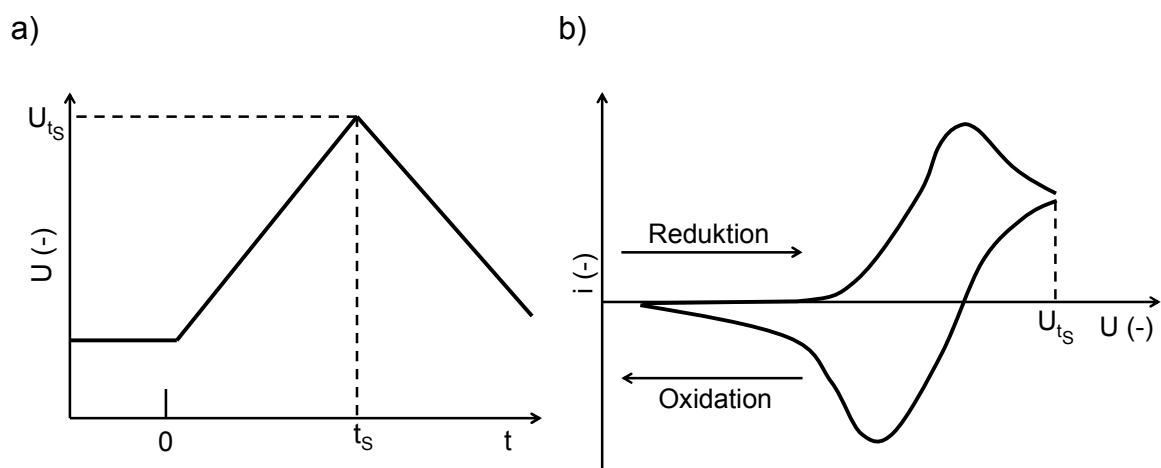


Abbildung 3.18: Beispielhafte Darstellung eines a) Potential-Sweeps und b) des daraus resultierenden Zyklovoltammograms.

Der Spannungsverlauf  $U(t)$  mit einer angelegten Scanrate  $\nu$  kann wie folgt dargestellt werden

$$U(t) = \bar{U} - \nu t, \quad (3.26)$$

wobei  $\bar{U}$  die Spannung ist, an der keine Reaktion an der Elektrode auftritt, und  $t$  ist die Zeit. Wird angenommen, dass der Ladungstransfer an der Elektrodenoberfläche schnell ist, sodass die Änderung der Komponenten ( $O + ne \leftrightarrow B$ ) mit der Nernstgleichung (3.14) beschrieben werden kann, können die Konzentrationsänderungen der Aktivmaterialien  $O$  und  $B$  (reversible Reaktion:  $O + n \cdot e \leftrightarrow B$ ) wie folgt aufgestellt werden

$$\frac{\partial C'_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C'_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.27)$$

mit  $C'_O(x,0) = C_O^*$  und  $\lim_{x \rightarrow \infty} C'_O(x,t) = C_O^*$ ,

$$\frac{\partial C'_B(x,t)}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C'_B(x,t)}{\partial x^2}$$

mit  $C'_B(x,0) = 0$  und  $\lim_{x \rightarrow \infty} C'_B(x,t) = 0$ , (3.28)

wobei  $C'$  der Konzentration,  $D$  dem Diffusionskoeffizient und  $C^*$  der Konzentration im Materialinnern der Komponenten O und B entspricht.

Die Materialflussbilanz ergibt sich durch

$$D_O \left( \frac{\partial C'_O(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_B \left( \frac{\partial C'_B(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0. \quad (3.29)$$

Die Nernstgleichung (3.14) kann folgendermaßen umgeschrieben werden, wobei ein zeitabhängiger Faktor hinzugefügt wird

$$\frac{C'_O(0,t)}{C'_B(0,t)} = f(t) = \exp \left[ \frac{n_e F}{rT} (\bar{U} - vt - U_{0S}) \right]. \quad (3.30)$$

$n_e$  ist die Ladungstransferzahl,  $F$  die Faradaykonstante,  $r$  die Gaskonstante und  $U_{0S}$  ist das Standardpotential der Elektrode.

Die Lösung von Gleichung (3.30) wurde zuerst von Randles und Sevcik und später von Nicholson und Shain beschrieben. Gleichung (3.30) ergibt nach Einsetzen entsprechender Randbedingungen und Laplacetransformation

$$C'_O(0,t) = C_O^* - [n_e F A_{EE} (\pi D_O)^{1/2}]^{-1} \int_0^t i(\tau) (t - \tau)^{-1/2} d\tau, \quad (3.31)$$

wobei  $A_{EE}$  die Elektrodenfläche ist.

Mit weiterer Umformung und anschließendem Lösen mittels numerischer Methoden kann folgender Zusammenhang erhalten werden

$$\int_0^{\sigma t} \frac{\chi(z) dz}{(\sigma t - z)^{1/2}} = \frac{1}{1 + \xi \theta S(\sigma t)}$$

$$\chi(z) = \frac{g(z)}{C_O^* (\pi D_O \sigma)^{1/2}} = \frac{i(\sigma t)}{z_0 F A_{EE} C_O^* (\pi D_O \sigma)^{1/2}} \quad (3.32)$$

$$\sigma = \frac{n_e F v}{rT}, \xi = \left( \frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2}, \theta = \exp \left[ \left( \frac{n_e F}{rT} \right) (\bar{U} - U_{0S}) \right].$$



Der Strom kann nun aus den aus dimensionslosen Variablen  $\xi$ ,  $\Theta$ ,  $S(\sigma, t)$ ,  $\sigma t$  aufgestellten Gleichungen berechnet werden

$$i = n_e F A_{EE} C_O^* (\pi D_O \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t) \quad (3.33)$$

und gibt einen funktionellen Zusammenhang zwischen dem Strom und den verschiedenen Variablen für jede Stelle im Zykelvoltammogramm, wobei der Strom  $i$  proportional zu  $C_O^*$  und  $\nu^{1/2}$  ist.

Die Funktion  $\pi^{1/2} \chi(\sigma t)$  und damit der Strom  $i$  erreichen ihr Maximum bei  $\pi^{1/2} \chi(\sigma t) = 0,4463$ . Somit ergibt sich für den Peakstrom  $i_P$

$$i_P = 0,4463 \left( \frac{F^3}{rT} \right)^{1/2} n_e^{3/2} A_{EE} D_O^{1/2} C_O^* \nu^{1/2}. \quad (3.34)$$

Bei einer Temperatur von 25 °C ergibt sich für den Peakstrom

$$i_P = (2,69 \cdot 10^5) n_e^{3/2} A_{EE} D_O^{1/2} C_O^* \nu^{1/2}. \quad (3.35)$$

Der Diffusionskoeffizient lässt sich so berechnen durch

$$D_O = \left( \frac{i_P}{\nu^{1/2} \frac{1}{2,69 \cdot 10^5 n_e^{3/2} A_{EE} C_O^*}} \right)^2 [116]. \quad (3.36)$$

$i_P / \nu^{1/2}$  ergibt sich aus der Steigung der Kurve des Peakstroms  $i_P$  als Funktion von  $\nu^{1/2}$ . Für ein reversibles System ist  $i_P$  proportional zur Wurzel der Scanrate  $\nu^{1/2}$ . Weiterhin deutet die Proportionalität von  $i_P$  und  $\nu^{1/2}$  auf ein diffusionskontrolliertes Verhalten hin [116]. In Abbildung 3.19 ist eine dimensionslose Stromfunktion als Funktion der Spannung bei einer Temperatur von 25 °C dargestellt. Dabei ist  $U_{1/2}$  die Halb-Maximum-Spannung.

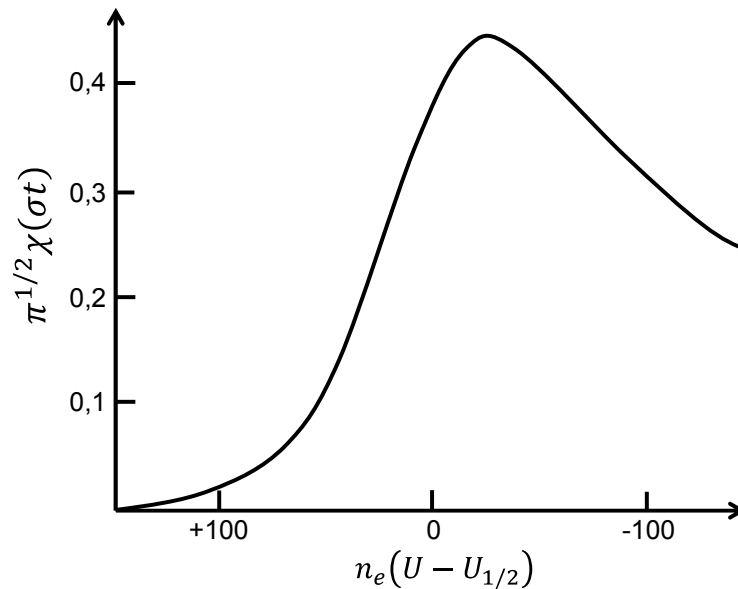


Abbildung 3.19: Beispiel einer dimensionslosen Stromkurve als Funktion der Spannung bei einer Temperatur von 25 °C [116].

#### 3.4.3.1.2 Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (GITT)

Im Vergleich zur zyklischen Voltammetrie, mit der Angabe eines über den kompletten Lade- bzw. Entladezyklus ermittelten durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten, kann mittels GITT der Diffusionskoeffizient als Funktion der Lithium-Konzentration bestimmt werden. Eingeführt wurde diese Methode von Weppner und Huggins am Beispiel des Systems  $\text{Li}_3\text{Sb}$  [114]. Hierbei wird ein konstanter Strom  $i_0$  an eine Lithium-Ionen-Zelle angelegt, welche sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet (entspricht einer homogenen Verteilung der elektroaktiven Komponenten), und die Spannung  $U_1$  aufweist. Die Zusammensetzung der Elektrode  $\text{A}_{\text{Li}+x}\text{B}$  ist bekannt. Sie ändert sich entsprechend dem Faradayschen Gesetz (3.17) beim Anlegen eines Stroms und es tritt ein Konzentrationsgradient  $\partial C'_o / \partial x$  in der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt auf. Der Strom entspricht der Bewegung der Lithium-Ionen in dieser Grenzfläche ( $x=0$ )

$$i = -A_{EE} n_e q D \frac{\partial C'_o}{\partial x}. \quad (3.37)$$

$A_{EE}$  gibt die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt an,  $n_e$  ist die Ladungstransferzahl,  $q$  die Elementarladung,  $D$  der chemische Diffusionskoeffizient,  $C'_o$  die Konzentration der Spezies o. Nach einem Zeitintervall  $\tau$  wird der

Strom  $i_0$  unterbrochen. Dann folgt eine Relaxationszeit, währenddessen sich durch Diffusion eine Zusammensetzung  $A_{Li+x}B$  einstellt. Dabei ändert sich auch die Zusammensetzung in der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt und eine neue Gleichgewichtsspannung  $U_2$  stellt sich ein. Die Änderung der Stöchiometrie  $\Delta x$  kann bestimmt werden über

$$\Delta x = \frac{i_0 \tau M_B}{n_e m_B F} [114]. \quad (3.38)$$

$M_B$  und  $m_B$  sind die atomare Masse und die Masse der Komponente B in der Elektrode und  $F$  ist die Faraday-Konstante. Anschließend wird erneut ein konstanter Strom angelegt, beginnend mit der Startspannung  $U_2$ , und unterbrochen sobald sich eine Gleichgewichtsspannung eingestellt hat. Dies wird fortgesetzt bis die Lithium-Ionen vollständig aus dem/in das Wirtsgitter der Elektrode de-/interkaliert wurden. Um die Spannung  $U$  während eines angelegten äußeren Stroms als Funktion der Zeit  $t$  zu beschreiben, wird die Konzentration  $C'_o$  bei  $x=0$  als Funktion der Zeit über Lösen des 2. Fick'schen Gesetzes ermittelt

$$\frac{\partial C'_o(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C'_o(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.39)$$

mit den anfänglichen Randbedingungen

$$C'_o(x, t = 0) = C'_o (0 \leq x \leq L)$$

$$-D \left. \frac{\partial C'_o}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{i_0}{A_{EE} n_e q} (t \geq 0). \quad (3.40)$$

$$\left. \frac{\partial C'_o}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 (t \geq 0).$$

$L$  ist hierbei die Probedimension und wird meist angenommen als Partikelradius. Die Differentialgleichung (3.41) kann mit Hilfe der Randbedingungen in (3.40) gelöst werden. Weiterhin wird angenommen, dass  $t \ll L^2/D$  und dass die Änderung des molaren Volumens mit der Stöchiometrie vernachlässigt werden kann. Mit einer Erweiterung um  $dU$  führt Gleichung (3.41) zu folgendem Zusammenhang

$$\frac{dU}{d\sqrt{t}} = \frac{2V_M i_0}{A_{EE} F n_e \sqrt{D\pi}} \frac{dU}{dx}. \quad (3.41)$$

$V_M$  entspricht dem molaren Volumen. Daraus kann nun der chemische Diffusionskoeffizient bestimmt werden, wobei die in der Gleichung vorhandenen Größen entweder bekannt oder messbar sind.

$$D = \frac{4}{\pi} \left( \frac{V_M}{A_{EE} F n_e} \right)^2 \left[ i_0 \left( \frac{dU}{dx} \right) / \left( \frac{dU}{d\sqrt{t}} \right) \right]^2 \quad (t \ll \frac{L^2}{D}). \quad (3.42)$$

Bei einem hinreichend kleinen Strom ist die Änderung der Gleichgewichtsspannung (englisch: steady state voltage change)  $(U_2 - U_1) = \Delta U_s$  während eines Titrations schritts klein. So kann  $dU/dx$  als konstant angenommen und das Verhältnis mit den endlichen Größen  $\Delta U_s / \Delta x$  angegeben werden. Ist weiterhin der Verlauf der Spannung  $U$  als Funktion von  $\sqrt{t}$  während eines Strompulses konstant und mit Einbringen der Gleichung (3.38), kann Gleichung (3.42) wie folgt geschrieben werden

$$D = \frac{4}{\pi \tau} \left( \frac{m_B V_M}{M_B A_{EE}} \right)^2 \left( \frac{\Delta U_s}{\Delta U_t} \right)^2 \quad (t \ll \frac{L^2}{D}). \quad (3.43)$$

$\Delta U_t$  (englisch: transient voltage change) entspricht der Änderung der Zellspannung  $U$  während des Strompulses, wobei die ohmsche Anteil vernachlässigt wird. [57, 114]

Eine schematische Darstellung des Prinzips von GITT ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Die Strompulse als Funktion der Zeit und der daraus resultierende Spannungsverlauf werden gezeigt. Des Weiteren sind die aus der Spannungs-Zeit-Kurve abgelesenen Werte  $U_t$  (englisch: transient voltage) als Funktion von  $t^{1/2}$  und  $U_s$  (englisch: steady state voltage) als Funktion von  $x$  dargestellt.

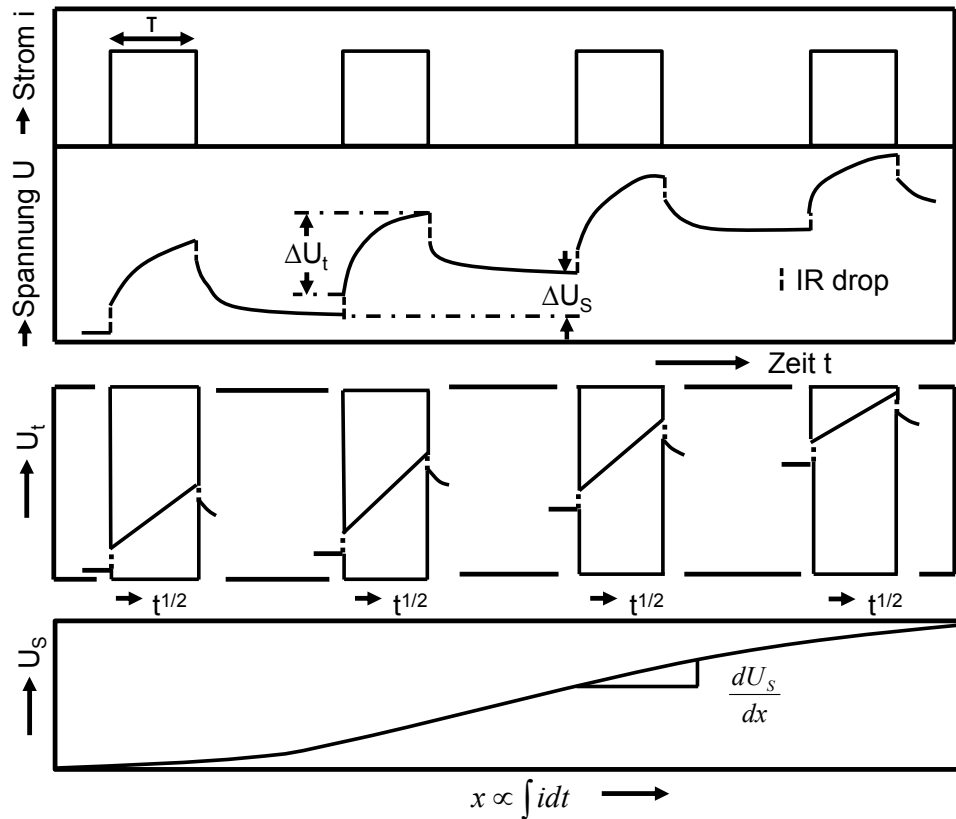


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung der GITT Methode. Gezeigt sind der Strom  $i$  und die Spannung  $U$  als Funktion der Zeit  $t$  sowie  $U_t$  als Funktion von  $t^{1/2}$  und  $U_s$  als Funktion von  $x$  [57].

Während des Strompulses steigt bzw. sinkt die Spannung beim Lade- bzw. Entladevorgang, um den Konzentrationsgradienten aufrecht zu erhalten. Der unmittelbar nach Zu- und Abschaltung des externen Stroms auftretende Sprung in der Spannung  $\Delta U_i$  kann zum größten Anteil der ohmschen Polarisation zugeordnet werden (IR Drop) [117]. Dieser ist im betrachteten Bereich unabhängig von der Zeit und kann aus dem Spannungs-Zeit-Verlauf ermittelt werden [57, 114]. Der gesamte scheinbare Widerstand der Zelle wird angegeben durch die flächenspezifische Impedanz  $\langle ASI \rangle$  (englisch: area-specific impedance) und wird beschrieben durch

$$\langle ASI \rangle = \frac{\Delta U_i}{i} = \frac{U_s - U_i}{i} \quad (3.44)$$

für den Entladevorgang und

$$\langle ASI \rangle = \frac{\Delta U_i}{i} = \frac{U_i - U_s}{i} \quad (3.45)$$

für den Ladevorgang.

$U_s$  ist die Gleichgewichtsspannung,  $U_i$  die Spannung, die sich nach Zu-/Abschaltung eines Stroms  $i$  einstellt und  $\Delta U_i$  ist die Spannungsdifferenz, welche sich aus den verschiedenen Polarisationsanteilen zusammensetzt. Die Gleichgewichtsspannung  $U_s$  hängt von der Relaxationszeit ab. Je nach angelegter Stromrate, Lade-/Entladezustand und allgemein den elektrochemischen Prozessen in der Elektrode muss die Relaxationszeit entsprechend angepasst werden. Somit wird angenommen, dass sich ein scheinbares Gleichgewicht mit einer Quasi-Equilibriumsspannung eingestellt hat und die flächenspezifische Impedanz wird mit  $\langle ASI_\tau \rangle$  bezeichnet, wobei  $\tau$  der Relaxationszeit entspricht [118, 119]. Abbildung 3.21 zeigt den Spannungsverlauf, der sich bei Zu- und Abschalten eines Stroms einstellt (vgl. Abbildung 3.20). Eingezeichnet sind zusätzlich zu den Parametern  $\Delta U_t$  und  $\Delta U_s$  die Spannungsdifferenz  $\Delta U_i$  sowie der IR Drop bei Zu- und bei Abschaltung des Stroms, bezeichnet als IR Drop<sub>an</sub> und IR Drop<sub>aus</sub>.

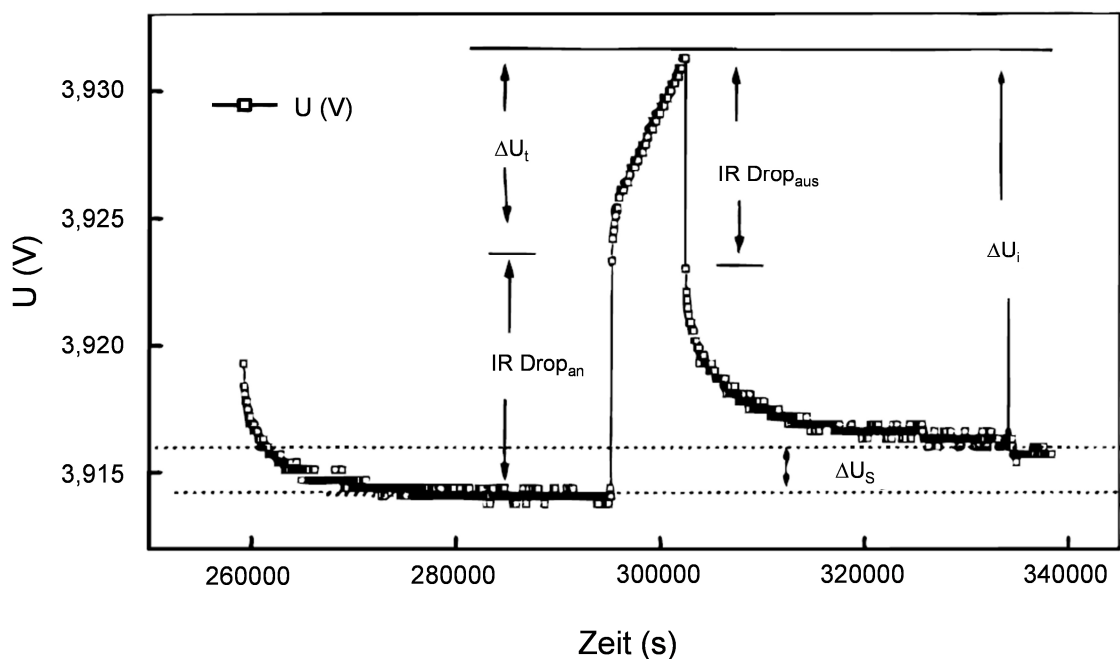


Abbildung 3.21: Spannungs-Zeit-Verlauf eines Titrationsschritts mit den verschiedenen Parametern  $IR\ Drop_{an}$  und  $IR\ Drop_{aus}$ ,  $\Delta U_i$ ,  $\Delta U_t$ ,  $\Delta U_s$  [119].

## 4 Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

### 4.1 Versuchsmaterialien

In der Arbeit wurden Kathodenmaterialien mit einer unterschiedlichen Dimensionalität der Lithium-Ionen-Diffusion verwendet: Zum einen mit einer eindimensionalen Ionenleitfähigkeit, Lithium-Eisen-Phosphat ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP), und zum anderen mit einer dreidimensionalen Ionenleitfähigkeit, Lithium-Mangan-Oxid ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , LMO). Die Kathodenschichten wurden entweder kommerziell bezogen oder im Labor selber hergestellt. Die selbst hergestellten Elektrodenschichten ermöglichten eine gezielte und reproduzierbare Einstellung der chemischen und morphologischen Zusammensetzung (z.B. Schichtdicke, Porosität).

#### 4.1.1 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Die kommerziellen Kathodenschichten  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  mit einer Gesamtschichtdicke von 200  $\mu\text{m}$  wurden von MTI Corporation (USA) zugekauft. Die LMO-Schichten sind beidseitig auf einer 15  $\mu\text{m}$  dicken Aluminiumfolie aufgebracht. [120]. Die elektrochemische Charakterisierung wurde an einseitigen Kathodenschichten durchgeführt. Hierfür wurden die Schichten auf einer Seite mit einem Lösemittel entfernt. Zur Herstellung der Kathodenschichten im Labor wurde  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ -Pulver ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) (MTI Corporation, USA) benutzt [120]. Die vom Hersteller angegebenen Spezifikationen der Schicht und des Pulvers sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

#### 4.1.2 $\text{LiFePO}_4$

Kommerziell hergestellte LFP-Schichten (MTI Corporation, USA) mit Schichtdicken von 50 – 100  $\mu\text{m}$  werden verwendet, welche auf 15  $\mu\text{m}$  dickem Aluminiumsubstrat aufgebracht sind [120]. Die Kompositschichten wurden mit drei verschiedenen Aktivmaterialien hergestellt: Zum Ersten unbehandeltes  $\text{LiFePO}_4$ -Pulver und zum Zweiten ein bei hohen Entladeraten stabiles  $\text{LiFePO}_4$ -Pulver von MTI Corporation. Bei den Spezifikationen des ratenstabilen  $\text{LiFePO}_4$ -Pulvers ist eine Zugabemenge von Kohlenstoff von 1,8 Masse% angegeben

[120]. Zum Dritten wurde in Kooperation mit dem Korea Institute of Science and Technology (KIST) unbehandeltes  $\text{LiFePO}_4$ -Pulver von MTI Corporation mit einer 3 nm dicken Kohlenstoffschicht beschichtet. In der Arbeit werden die LFP-Aktivmaterialien wie folgt bezeichnet: unbehandeltes LFP als U-LFP, das ratenstabile LFP als C-LFP und das mit einer Kohlenstoff beschichtete unbehandelte LFP als K-LFP. In Tabelle 4.1 sind ebenfalls die vom Hersteller angegebene Spezifikationen der U-LFP-Schicht und des U-LFP-Pulvers sowie des C-LFP-Pulvers aufgelistet.

Tabelle 4.1: Spezifische Angaben der kommerziellen Kathodenschichten sowie der verwendeten Pulver von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$  [120].

	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$		$\text{LiFePO}_4$		$\text{C-LiFePO}_4$
	Schicht	Pulver	Schicht	Pulver	Pulver
Aktivanteil [Masse%]	94,5	-	91	-	-
Praktische Kapazität [ $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	110	110	127	150	150
Schichtdicke, einseitig [ $\mu\text{m}$ ]	85	-	35 - 85	-	-
Medianwert der Partikelgröße (D50) [ $\mu\text{m}$ ]	-	9-13	-	1,86	1,6
Spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ]	-	0,4 – 1,0	-	16	15

### 4.1.3 Anoden, Separatoren und Elektrolyte

#### Anode

Als Anode wurde je nach Zelltyp Lithium-Metall (Swagelok<sup>®</sup>-Zelle) mit einer Schichtdicke von 0,38 mm (Reinheit: 99,9 %, Sigma-Aldrich, USA) oder Graphit (Pouchzelle) mit einer Schichtdicke von 45  $\mu\text{m}$  verwendet (MTI Corporation, USA) verwendet. Die Graphitschicht ist auf einer Kupferfolie mit einer Foliendicke von 9  $\mu\text{m}$  aufgebracht. Der Aktivanteil in der Graphitanode beträgt 95,7 Masse% und die praktische Kapazität ist 330  $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  [120].

#### Separator

Gleichfalls wurde je nach Zellformat ein Mikroglassfaserseparator (Swagelok<sup>®</sup>-Zelle), Grad GF/A, von Whatman<sup>®</sup> (GE Healthcare, UK) oder eine dreilagige



Polypropylen-Polyethylen-Polypropylen-Membran (Pouchzelle) von Celgard® (MTI Corporation, USA) verwendet. Die Dicke des Mikroglassfaserseparators ist angegeben zu 0,26 mm und die des Polypropylenseparators zu 0,025 mm.

### **Elektrolyt**

Beim Zellbau mit  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  als Kathodenmaterial wurde eine Mischung aus 44,1 Masse% EC : 44,1 Masse% DMC mit 11,8 Masse%  $\text{LiPF}_6$  verwendet. Als Elektrolyt in Zellen mit  $\text{LiFePO}_4$  als Kathodenmaterial wurde eine Mischung aus 28,55 Masse% EC : 28,55 Masse% DEC : 28,55 Masse% DMC mit 2 Masse% VC und 12,35 Masse%  $\text{LiPF}_6$  verwendet.

## **4.2 Beschichtungsprozess**

### **4.2.1 Schlickerherstellung und Viskosimetrie**

#### **Schlickerherstellung**

Zur Schlickerherstellung für das anschließende Foliengießverfahren wurde zunächst ein Rezept von MTI Corporation verwendet (85 Masse% Aktivanteil, 10 Masse% Leitfähigkeitsadditiv, 5 Masse% Binder). Hiervon ausgehend wurde der Aktivanteil im Bereich von 70 bis 90 Masse%, der Anteil an Leitfähigkeitsadditiv von 5 bis 25 Masse% und der Anteil an Binder von 5 bis 15 Masse% für beide Kathodenmaterialien variiert. Als Leitfähigkeitsadditiv für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  wurde Graphit (MTI Corporation, USA) sowie Ruß (Acetylene Black, AB; MTI Corporation, USA) verwendet, um den Einfluss auf die Schlickerherstellung und den Schichtaufbau zu untersuchen. Als Leitfähigkeitsadditiv für  $\text{LiFePO}_4$  wurde ausschließlich Acetylene Black (MTI Corporation, USA) eingesetzt. Als Binder und Lösemittel wurde für beide Kathodenmaterialien PVDF (Reinheit:  $\geq 99,5\%$ , MTI Corporation, USA) und NMP von Emplura® (Reinheit:  $> 99,5\%$ , Merck Millipore Corporation, Deutschland) genutzt. Als Zusammensetzung für die elektrochemischen Tests wurden die Verhältnisse für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und für  $\text{LiFePO}_4$  wie folgt gewählt:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  : AB : PVDF 86 : 7 : 7 Masse% und  $\text{LiFePO}_4$  : AB : PVDF 85 : 5 : 10 Masse%. Der Lösemittelanteil wurde anhand des Rezeptes von MTI Corporation bestimmt, welches ein Verhältnis von PVDF : NMP zu 1 g : 10 ml vorgibt. Je nach Kathodenmaterial wurden weitere 15 ml bzw. 10 ml Lösemittel hinzugegeben, um die Viskosität der Schlicker zu verringern. Bei der Schlicker-

herstellung mit C-LFP als Aktivmaterial wurde zur Vergleichbarkeit mit U-LFP als Aktivmaterial die Zusammensetzung angepasst. Dabei wurde der Anteil an Leitfähigkeitsadditiv um den Anteil des angegebenen Kohlenstoffzusatzes bei C-LFP (1,8 Masse%) verringert.

Ausgehend von der finalen Zusammensetzung wurde der Einfluss von NMP und Binder auf die Viskosität untersucht.

Des Weiteren wurde der Einfluss eines Mahlprozesses auf den Schichtaufbau von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  untersucht. Hierfür wurden 80 g Aktivpulver und 175 g Mahlkugeln aus  $\text{ZrO}_2$  mit 140 ml Isopropanol in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mahlbehälter für eine Stunde in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Deutschland) auf höchster Stufe und für fünf Stunden auf Stufe 2 gemahlen. Das Isopropanol wurde dann bei 90 °C im Wärmeschrank (Baureihe 6000, Heraeus Holding GmbH, Deutschland) verdampft.

Eine weitere Prozessroute zur Herstellung von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Schlickern war die Trockenmischung von Leitfähigkeitsadditiv und Aktivmaterial in einem Mörser. Die Trockenmischung sowie zusätzliches NMP wurde dem NMP – Binder – Gemisch hinzugegeben und für 3 h gemischt, davon 1,5 h unter Vakuum. Im Folgenden wurde der Schichtaufbau (Partikelverteilung, Aktivanteil) sowie die elektrochemischen Eigenschaften untersucht.

Zur Schlickerherstellung wurden zuerst Binder und Lösemittel in einem Magnetrührer gemischt bis der Binder vollständig im Lösemittel gelöst war. Anschließend wurde das NMP – Binder – Gemisch in einen Mischbehälter umgefüllt und das Leitfähigkeitsadditiv im nächsten Schritt mit zusätzlichem Lösemittel hinzugegeben. Dies wurde für 1,5 h mit einem Vakuumschmischer (SFM-7, MTI Corporation, USA) gemischt. In einem letzten Schritt wurde das Aktivmaterial wie auch Lösemittel zugegeben und für weitere 1,5 h im Vakuum vermengt. Der verwendete Vakuumschmischer erreicht eine maximale Drehzahl von  $320 \text{ min}^{-1}$  und der Vakuumhöhe ist angegeben zu 0,08-0,09 MPa. Alle Pulver wurden vor der Schlickerherstellung in einem Wärmeschrank (Baureihe 6000, Heraeus Holding GmbH, Deutschland) bei 90 °C ausgeheizt.

## Viskosimetrie

Die Viskosität  $\eta$  der Schlicker wurde mit einem Rheometer (Physica MCR 301, Anton Paar Germany GmbH, Deutschland) als Funktion der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  ermittelt. Als Messsystem wurde ein Platte – Platte – System verwendet, d.h. eine fixe Bodenplatte mit einem Durchmesser von 50 mm und eine sich drehende Platte mit einem Durchmesser von 49,952 mm (Bezeichnung: Messplatte PP50/Q1). Für die Messung wurde ein Messspalt von 1 mm gewählt. Die Viskositätsmessungen erfolgten bei einer konstanten Temperatur von 25 °C folgendermaßen:

- 1) Ruhephase (keine Scherung) von 500 s zur Relaxation des Schlickers
- 2) Einstellung eines Grundzustandes der verschiedenen Schlicker durch Anlegen einer konstanten Drehzahl für 500 s
- 3) Eigentliche Viskositätsmessung als Funktion der Umdrehung bzw. Scherrate.

Aufgrund der Platte – Platte – Geometrie und damit inhomogener Scherratenverteilung im Messspalt muss der gewünschte Scherratenbereich in einen Umdrehungszahlbereich umgerechnet werden. Ein Scherratenbereich von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  bis  $1000 \text{ s}^{-1}$  wurde gewählt. Durch die Beziehung [99]

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{H} r_{\text{Platte}} = \frac{2\pi n}{H} r_{\text{Platte}}, \quad (4.1)$$

wobei  $\Omega$  der Winkelgeschwindigkeit,  $H$  dem Plattenabstand,  $r_{\text{Platte}}$  dem Plattenradius und  $n$  der Drehzahl entspricht, kann nach Auflösen der Gleichung nach der Drehzahl und Einsetzen der entsprechenden Werte der Drehzahlbereich zu  $0,00063 \text{ U}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $0,038 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ ) bis  $6,372 \text{ U}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $382 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ ) berechnet werden. Die Messungen wurden für jede Probe wiederholt.

Der Einfluss der Lösemittelkonzentration und des Binderanteils auf die Viskosität des Schlickers wurde untersucht. Zur Bestimmung des Einflusses der Lösemittelkonzentration wurde das Verhältnis von Aktivmaterial ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) : Leitfähigkeitsadditiv (Ruß) : Binder (PVDF) konstant gehalten. Das PVDF wurde wie bereits beschrieben vorab im Verhältnis 1 g PVDF : 10 ml NMP gelöst. Die Zugabe an NMP erfolgte jeweils nach der Fertigstellung des Schlickers. Aufgrund der Entnahme einer unbestimmten Menge an Schlicker zur Bestimmung der Viskosität ist eine genaue Bestimmung des Verhältnis Trockenanteile zu NMP

nicht möglich und daher werden die Viskositätsuntersuchungen in „geringer Anteil NMP“, „mittlerer Anteil NMP“ und „hoher Anteil NMP“ unterteilt. Bei der Variation des Binderanteils wurde das Verhältnis Aktivmaterial ( $\text{LiFePO}_4$ ) : Leitfähigkeitsadditiv (Ruß) konstant gehalten. Der Binderanteil wurde zum einen verdreifacht und zum anderen um ein Drittel verringert, wobei ebenfalls PVDF in NMP im Verhältnis 1 g PVDF : 10 ml NMP aufgelöst wurde. Die darauffolgende Lösemittelzugabe erfolgte ebenfalls angepasst an die Anteile Aktivmaterial und Leitfähigkeitsadditiv. Weiterhin wurde der Einfluss der Alterung eines LFP-Schlickers untersucht. Hierfür wurde die Viskosität des Schlickers am Herstellungstag und nach 8 Tagen gemessen. Die Zusammensetzung entspricht der Zusammensetzung für die elektrochemischen Untersuchungen.

#### **4.2.2 Foliengießen**

Der nach der Beschreibung in Kapitel 4.2.1 hergestellte Schlicker aus Aktivmaterial, Leitfähigkeitsadditiv, Binder und Lösemittel wurde mit einem Rakel auf den Stromableiter aufgebracht. Für beide Kathodenmaterialien wurde Aluminiumfolie (Reinheit: > 99,3 %, MTI Corporation, USA) mit einer Dicke von 15  $\mu\text{m}$  als Stromableiter verwendet [120]. Aufgrund der geringen Schichthaftung der LMO-Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung wurde die Aluminiumfolie mit 1 mol NaOH für 45 s benetzt und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült. Vor dem Beschichten wurden beide Seiten der Aluminiumfolie mit Isopropanol gereinigt.

Die Aluminiumfolie wurde auf der Vakuumspannplatte des Beschichters aufgebracht. Der hergestellte Schlicker wird hinter dem Rakel (EQ-Se-KTQ-100, MTI Corporation, USA) verteilt. Eine Spaltbreite von 0,5 mm wurde für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und von 0,3 mm für  $\text{LiFePO}_4$  gewählt. Mit einer konstanten Geschwindigkeit von  $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  wird der Rakel mit Hilfe einer Schubstange über die Aluminiumfolie bewegt, wodurch der Schlicker homogen auf dem Substrat verteilt wird (Abbildung 4.1).

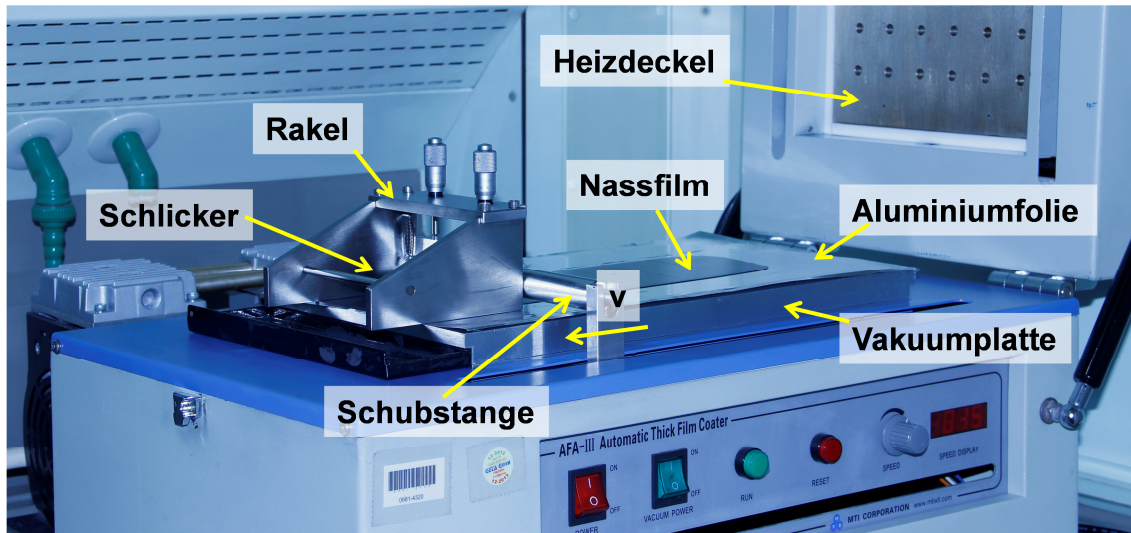


Abbildung 4.1: Beschichtungsanlage (photographische Aufnahme).

Am Ende des Beschichtungsprozesses wird der Rakel entfernt und der Deckel mit integrierter Heizung zur Trocknung geschlossen. Für das angewendete Foliengießverfahren wurde zum einen ein kompakter Beschichter mit einem Heizdeckel (MSK-AFA-III, MTI Corporation, USA) und zum anderen ein Beschichter zur Herstellung größerer Elektrodenflächen (MSK-AFA-L800, MTI Corporation, USA) verwendet. Die Spezifikationen des Rakels und der beiden Beschichter sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: Spezifikationen des verwendeten Rakels und der Beschichter [120].

<b>Rakel</b>	<b>EQ-Se-KTQ-100</b>	
Breite	100 mm	
Nassfilmschichtdicken	0,01 – 3,5 ±0,01 mm	
<b>Beschichter</b>	<b>MSK-AFA-III</b>	<b>MSK-AFA-L800</b>
Maximale Elektrodenfläche (Breite x Länge)	20 mm x 250 mm	250 mm x 800 mm
Beschichtungsgeschwindigkeiten	0 – 100 mm·s <sup>-1</sup>	0 – 80 mm·s <sup>-1</sup>
Maximale Trocknungstemperaturen	100 °C	100 °C

### 4.2.3 Trocknung

Nach der Schichtherstellung wird die Elektrodenschicht getrocknet, um das Lösemittel zu verdampfen. Zur Trocknung wurde zum einen der in dem Deckel des Beschichters MSK-AFA-III integrierte Heizdeckel und zum anderen der in dem Deckel des Beschichters MSK-AFA-L800 integrierte Heizstab verwendet. In der Arbeit wurden verschiedene Trocknungsabläufe am Beschichter MSK-AFA-III untersucht. Die Abläufe sind schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt. Einerseits wurde die Beschichtung vor (1) oder nach (2) dem Aufheizen des Trockners durchgeführt. Anschließend wurde entweder bei einer bestimmten Temperatur getrocknet oder die Temperatur in 10 °C Schritten bis Raumtemperatur verringert oder bei Raumtemperatur getrocknet.

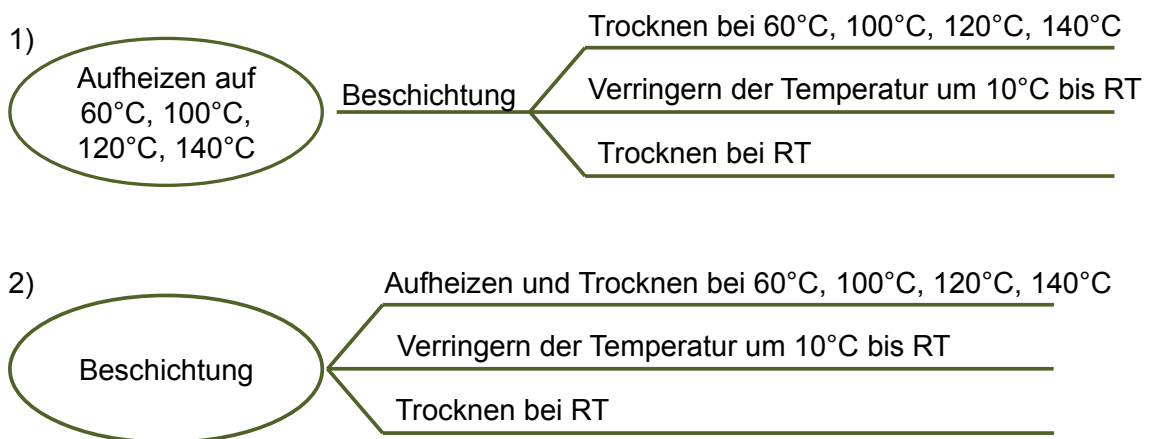


Abbildung 4.2: Ablaufschema der Trocknungsversuche mit dem Beschichter MSK-AFA-III.

Die LMO- und LFP-Kathodenschichten wurden für die elektrochemischen Untersuchungen mit dem Beschichter MSK-AFA-L800 hergestellt und zur Trocknung eine Temperatur von 30 °C für 12 h verwendet.

### 4.2.4 Kalandrieren

Die mittels Foliengießen hergestellten Schichten wurden nach der Trocknung mit einem Kalandrier (MSK-HRP-01, MTI Corporation, USA) warm gewalzt. Dieser Schritt ist notwendig, um den Partikel – Partikel – Kontakt sowie den Kontakt zwischen Schicht und Stromableiter zu verbessern. Elektroden mit einer Breite bis zu 96 mm bei maximal  $80 \pm 5$  °C können gewalzt werden. Dabei kann der Walzenabstand zwischen 0 und 1,2 mm mit einer Genauigkeit von 0,01 mm eingestellt werden. In dieser Arbeit wurden die Kalandrierwalzen auf eine Tem-

peratur von 55 °C aufgeheizt. Der Walzenabstand wurde entsprechend der Elektrodenschichtdicke eingestellt und variiert. Die Schichtdicke wurde mit einer Bügelmessschraube mit einer Genauigkeit von 0,001 mm an unterschiedlichen Stellen bestimmt. Ausgehend von diesem Wert wurde der Schichtabstand in Schritten von 20 µm verringert bis zu einer von der Schichtdicke und Schichtzusammensetzung abhängigen maximal erreichbaren Verdichtung. Abschließend wird die Dicke der kalandrierten Elektrodenschicht ebenfalls mit der Bügelmessschraube an unterschiedlichen Stellen bestimmt.

### 4.3 Lasersystem

Zur Laserstrukturierung der kommerziellen sowie selbst hergestellten Kathodendickschichten wurde ein fs – ps – ns – Lasersystem PS450-TO (Optec, Belgien) verwendet (Abbildung 4.3). Dessen Aufbau, charakteristische Daten und deren Bestimmung sollen im Folgenden vorgestellt werden.



Abbildung 4.3: PS450-TO Lasersystem (photographische Aufnahme).

#### 4.3.1 Aufbau und Funktionsweise

Zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse wird ein Faserlaser mit einer Grundwellenlänge von 1030 nm (Tangerine, Amplitude Systèmes, Frankreich) eingesetzt. Zuerst erzeugt der Oszillator Laserstrahlung mit einer durchschnittlichen Leistung von 150 mW und einer Pulsfrequenz von 25 MHz. In einem nächsten

Schritt wird die Pulsdauer auf 200 – 300 ps im Stretcher vergrößert und danach die mittlere Leistung durch einen Vorverstärker erhöht. Mittels Pulspicker kann dann die Pulsfrequenz zwischen 200 kHz und 2 MHz eingestellt werden. Nach dem Pulspicker dient eine Faser als Verstärkermedium, wobei die Ausgangsleistung auf 20 W erhöht wird. Die Pulsenergie beträgt je nach gewählter Pulspickerfrequenz 100  $\mu$ J (bei 200 kHz) oder 10  $\mu$ J (bei 2 MHz). Zur Einstellung von Pulsfrequenzen von 1 Hz bis 2 MHz ist ein Akusto-optischer Modulator nach dem Verstärker geschaltet. Abschließend kann die Pulsdauer durch einen Kompressor variiert werden (Abbildung 4.4). Die Kühlung des Lasers erfolgt über ein Wasser – Wasser – Kreislauf (Serie P300, Termotek AG, Deutschland). Die eingestellte Kühler Temperatur beträgt 20 °C. Als Kühlerflüssigkeit wird ein Gemisch aus 90 Vol.-% destilliertem Wasser und 10 Vol.-% Optishield® (Opti Temp, USA) verwendet.

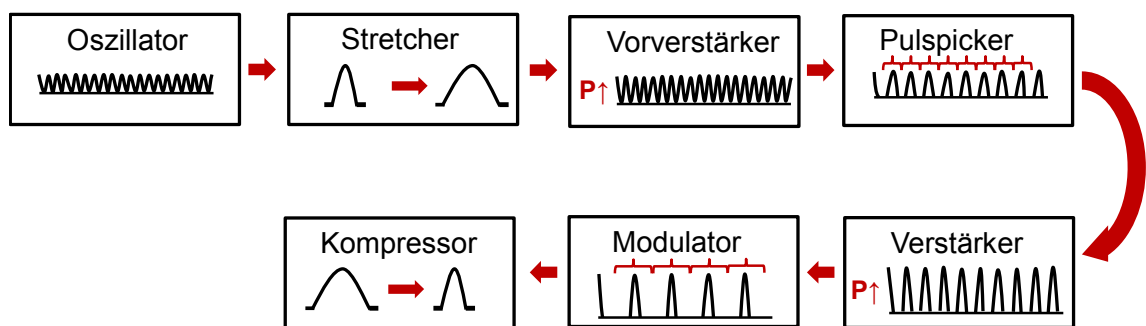


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau des Oszillators und der Verstärkereinheit des Ultrakurzpulslasers.

Nach der Verstärkereinheit ist ein Modul zur Frequenzvervielfachung (Abbildung 4.5) installiert. Durch Frequenzkonversion kann mittels einem SHG- (second harmonic generation) und THG-Kristall (third harmonic generation) eine Wellenlänge von 515 nm und 343 nm eingestellt werden.



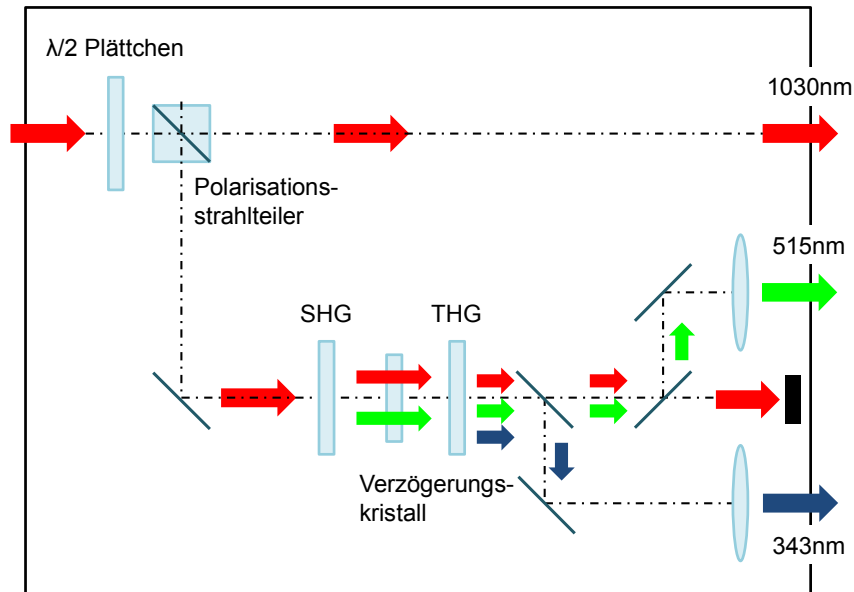


Abbildung 4.5: Schematische Zeichnung des Moduls zur Frequenzvervielfachung.

Für jede Wellenlänge ist ein eigenes Strahlführungssystem in der PS450-TO Laserbearbeitungsanlage integriert. Dies ist in Abbildung 4.6 gezeigt, worin der Strahlengang der Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 515 nm angedeutet ist. Weiterhin sind das Modul zur Frequenzvervielfachung, die Teleskope zur Strahlaufweitung sowie der Autokorrelator zur Messung der ultrakurzen Laserpulse zu erkennen.

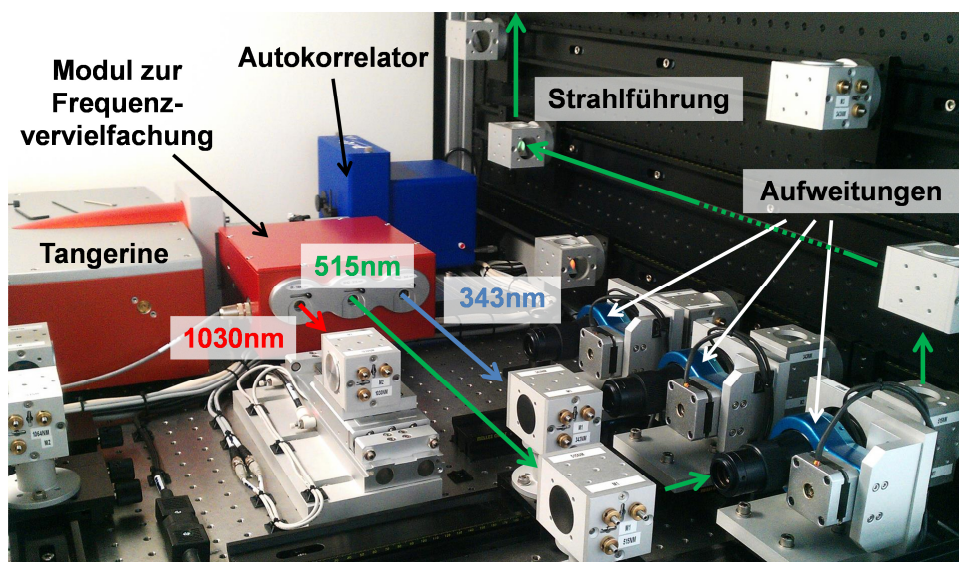


Abbildung 4.6: Photographische Darstellung des Moduls zur Frequenzvervielfachung, des Autokorrelators, der Aufweitungen und des Strahlführungssystems des PS450-TO Lasersystems.

Scannerkopf (Rhothor™ Laser Deflection System, Newson Engineering BV, USA) und Objektive (Sill Optics, Deutschland) für die jeweiligen Wellenlängen sowie das Kamerasystem zur Positionierung sind auf einer Revolveroptik montiert (Abbildung 4.7). Hierbei befindet sich der Auftreffpunkt der Laserstrahlungen im selben Punkt. Dies ermöglicht unter anderem einen kompakten Aufbau und verbesserte Positioniereigenschaften. Im x-, y-Tisch ist eine poröse Keramik mit einer Porengröße  $< 25 \mu\text{m}$  als Vakuumplatte zur Fixierung der Proben integriert. Die Laserbearbeitung kann entweder durch die Scannerachsen oder durch die Bewegung des x-, y-Tisches erfolgen. Des Weiteren ist eine synchronisierte Bewegung der Scanneroptiken mit dem Tisch möglich. Durch das PS450-TO Lasersystem ist damit eine Aufskalierung der Laserbearbeitung (Laserstrukturieren, Ausschneiden) für großformatige Pouchzellen ( $5.5 \text{ mm}^2$  bis  $210.297 \text{ mm}^2$ ) mit einer Gesamtkapazität von 5 bis zu 40 Ah erreichbar. Die Laserpulsfrequenzen ( $\leq 2 \text{ MHz}$ ) und Scannergeschwindigkeiten ( $\leq 2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) erlauben ebenfalls ausreichend kurze Bearbeitungszeiten, um die Aufskalierbarkeit des Prozesses zu demonstrieren.

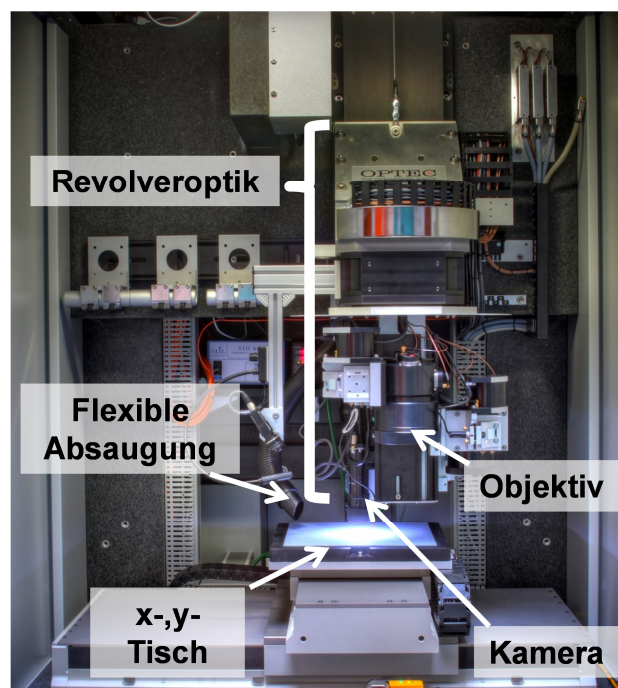


Abbildung 4.7: Photographische Aufnahme der Prozesskammer.

Zur Erzeugung von Pulsdauern im ns-Bereich ist ein gepulster Ytterbium Faserlaser (YLPM Serie, IPG Photonics Corporation, USA) mit einer Grundwellenlänge von 1064 nm in das PS450-TO Lasersystems integriert. Die Strahlführung des ns-Lasers verwendet die Strahlführung, die auch für die Grundwellenlänge

des Ultrakurzpulslasers vorgesehen ist. Die Spezifikationen der Laserbearbeitungsanlage sind Tabelle 4.3 zu entnehmen.

Tabelle 4.3: Technische Daten des Tangerine und YLPM Lasers.

	<b>Tangerine</b>	<b>YLPM</b>
Wellenlänge $\lambda$	1030 nm, 515 nm, 343 nm	1064 nm
Pulsdauer $\tau_P$	350 fs – 10 ps	4, 8, 14, 20, 30, 50, 100, 200 ns
Brennweite $f_i$	100 mm (1030 nm)	100 mm
Beschriftungsfeld $A_B$	35 mm x 35 mm	35 mm x 35 mm
Max. mittlere Leistung P	20 W	20 W
Pulsenergie $E_{Puls}$	10 – 100 $\mu$ J	1 mJ
Pulsfrequenz f	1 Hz – 2 MHz	1,6 Hz – 1 MHz

Der Einfluss der verschiedenen Laserparameter wie z.B. Wellenlänge, mittlere Leistung und Pulsfrequenz auf die Abtragsbreite und Abtragstiefe von selbst hergestellten  $\text{LiFePO}_4$ -Schichten wurde ermittelt. Hierfür wurde die Laserpulsdauer  $\tau_P=350$  fs und der Pulsüberlapp als konstant gewählt. Zum einen wurde bei einer Wellenlänge  $\lambda=515$  nm der Einfluss der Pulsenergie ( $E_{Puls}=40$   $\mu$ J, 100  $\mu$ J) bei konstanter Leistung ( $P=2,8$  W) untersucht sowie der Einfluss der Pulsenergie ( $E_{Puls}=40$   $\mu$ J, 100  $\mu$ J) bei verschiedenen Laserleistungen ( $P=2,8$  W, 5,8 W, 7,4 W). Zum anderen wurde bei gleicher Pulsenergie die Abtragsgeometrie bei einer Wellenlänge von 515 nm und 1030 nm bei vergleichbaren Leistungen 2,8 W und 5,8 W untersucht. Als Geometrie wurde eine Linienstruktur gewählt. Zur Bestimmung der Strukturabmaße wurde eine Linienlänge von 15 mm und ein Abstand von 1 mm gewählt, um keinen Einfluss des Einfahr- und Abbremsverhaltens des Lasers sowie Wiederablagerungen durch den Materialabtrag auf die Messungen zu erhalten. Für die finalen Oberflächenstrukturen wurde ein Linienabstand von 0,2 bzw. 0,4 mm gewählt. Zur Untersuchung des Einflusses der Laserpulsdauer ( $\tau_P=350$  fs, 7 ps, 8 ns, 200 ns) wurden kommerzielle LFP-Schichten verwendet. Hierbei wurde ein Linienabstand von 0,1 mm gewählt. Die Laserbearbeitung der Elektroden erfolgte für alle Proben an Luft.

## 4.3.2 Laserparameter

### 4.3.2.1 Messung von ultrakurzen Pulsen

Die Messung der Pulsdauer erfolgt mittels eines Autokorrelators (PulsCheck, A·P·E Angewandte Physik & Elektronik GmbH, Deutschland). Zur Bestimmung der Pulsdauer wurde eine Laserleistung von 70 % (17 W) sowie eine Frequenz von 200 kHz eingestellt. Zur Bestimmung der Pulsbreite wurde eine quadratische Sekans Hyperbolicus Funktion ( $\text{sech}^2$ ) zur Beschreibung des Pulses angenommen. Die Einstellung der Pulsdauer erfolgt wie im vorigen Kapitel erläutert über die Änderung des Abstandes im Kompressor. Dieser kann durch eine externe Software (SmarAct GmbH, Deutschland) gesteuert werden.

### 4.3.2.2 Bestimmung des Strahlprofils

Zur Laserstrahlanalyse wurde eine Strahlprofilkamera (WinCamD-UCD12-UV, Laser2000, Deutschland) mit der zugehörigen Software DataRay (DataRay Inc., USA) verwendet. Dabei wird der Laserstrahldurchmesser im Fokuspunkt  $D_L$  über Gleichung 4.2

$$D_L = \frac{\lambda \cdot 4 f_l}{\pi \cdot 2 w_0} M^2 \quad (4.2)$$

Berechnet. Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge,  $f_l$  die Brennweite,  $2w_0$  der mittels Laserstrahlanalyse ermittelte Durchmesser in der Strahltaile, bei dem die Intensität auf  $e^{-2}$  abgefallen ist und  $M^2$  die Beugungsmaßzahl.

### 4.3.2.3 Messung von $M^2$

Die Beugungsmaßzahl  $M^2$  wurde ebenfalls mit der WinCam UCD12-UV und der Software Dataray bestimmt. Zur Messung der Beugungszahl wird der Strahldurchmesser an verschiedenen Positionen des Strahlverlaufs gemessen. Über den so ermittelten Verlauf des Strahldurchmessers wird der Wert von  $M^2$  über [121]

$$M^2 = \frac{2 w_0 \cdot \Theta}{4} \cdot \frac{\pi}{\lambda} \quad (4.3)$$

bestimmt, wobei  $\Theta$  der Divergenzwinkel ist. Das Verfahren zur Bestimmung von  $M^2$  wurde in der Vorschrift DIN EN ISO 11146 festgelegt. Den Einfluss der Beu-

gungsmaßzahl auf die Ausbreitung gaußförmiger Laserstrahlung ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Der Strahltaillendurchmesser ist bei beiden Laserstrahlungen derselbe.

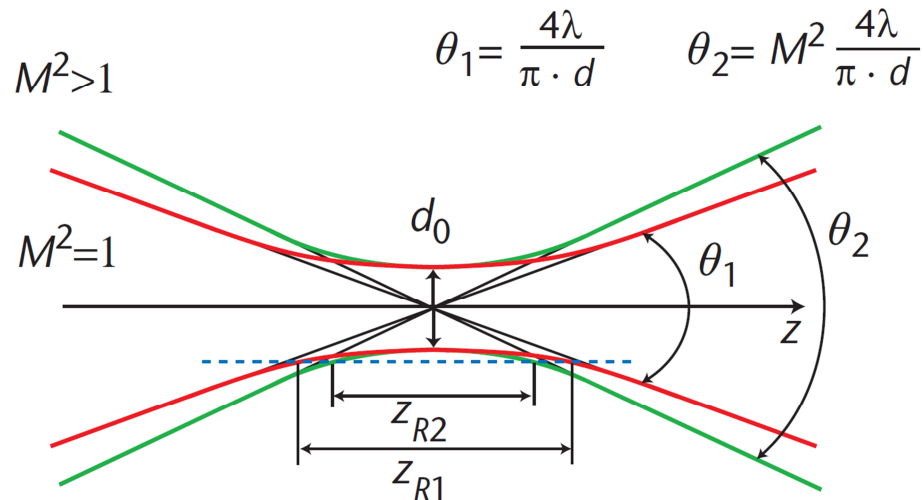


Abbildung 4.8: Ausbreitung gaußförmiger Laserstrahlung mit unterschiedlichen Beugungsmaßzahlen (rot:  $M^2 = 1$ , grün:  $M^2 > 1$ ), wobei  $d_0$  konstant ist [121]. Eine detaillierte Beschreibung zur Messung der ultrakurzen Laserpulsdauern und von  $M^2$  und zur Bestimmung des Strahlprofils ist im Anhang zu finden.

## 4.4 Analytische Methoden

In der Arbeit wurden verschiedene analytische Methoden zur Charakterisierung der Ausgangsmaterialien und der hergestellten Elektrodenschichten verwendet. Außerdem wurden die mittels Laserablation eingebrachten Oberflächenstrukturen und das Material nach der Laserbearbeitung untersucht. Des Weiteren wurden die elektrochemischen Eigenschaften der unstrukturierten und laserstrukturierten Kathodenschichten in verschiedenen Zellformaten (Swagelok<sup>®</sup>, Pouch) ermittelt und miteinander verglichen. Der chemische Diffusionskoeffizient wurde mit verschiedenen elektrochemischen Analysemethoden bestimmt und für unstrukturierte und verschieden strukturierte Kathoden gegenübergestellt.

### 4.4.1 Charakterisierung des Versuchsmaterials

Die kommerziellen Elektrodenschichten sowie die zur Herstellung von Kathodenkompositenschichten verwendeten Pulver wurden auf ihre Hauptkomponenten

und mögliche Verunreinigungen untersucht. Hierfür wurden die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, englisch: Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) und die Trägergas-Heißextraktion (TGHE) angewendet. Des Weiteren wurde die Partikelgröße der Pulver mittels Laserbeugung zur Charakterisierung der Ausgangspulver bestimmt. Zur Ermittlung des chemischen Diffusionskoeffizienten wird die Elektrodenquerschnittsfläche benötigt. Zur Feststellung der Elektrodenfläche, welche durch einen porösen Schichtaufbau beschrieben ist, wurden verschiedene Methoden (Quecksilberporosimetrie, Brunauer-Emmet-Teller Methode) herangezogen.

#### **4.4.1.1 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma**

Die Hauptkomponenten sowie Verunreinigungen in den kommerziellen LMO- und LFP-Elektrodenschichten sowie in den Ausgangspulvern LMO, U-LFP und C-LFP wurden durch ein optisches Emissionsspektrometer (OPTIMA 4300 DV, PerkinElmer Inc., USA) bestimmt. Hierfür werden die zu untersuchenden Materialien zuerst durch einen Säureaufschluss in Lösung gebracht. Diese wird zerstäubt und in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma eingebracht. Dabei werden die Atome der einzelnen Elemente zur Emission angeregt. Die emittierte Strahlung wird in die einzelnen Wellenlängen zerlegt und im Spektrometer erfasst. Zur Analyse der Elektrodenmaterialien wurde das Elektrodenpulver in Salzsäure (HCL) und Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und das Kompositschichtmaterial in HNO<sub>3</sub>, Flusssäure (HF), Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Perchlorsäure (HClO<sub>4</sub>) aufgeschlossen. Bei der Kompositschicht wurde zusätzlich H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HClO<sub>4</sub> verwendet, um den Kohlenstoff in der Kompositschicht ebenfalls aufzuschließen zu können. Weiterhin wurden Kalibrierungslösungen mit internen Standards (Natrium, Scandium) hergestellt. Die in Säure aufgeschlossenen Pulver wurden im Trockenschrank bei 80 °C für 12 Stunden gelagert, die aufgeschlossenen Kompositschichten wurden in einer Mikrowelle zuerst in 60 Minuten auf 180 – 200 °C aufgeheizt und in weiteren 60 Minuten auf Raumtemperatur wieder abgekühlt. Zur Bestimmung der Elemente wurden mehrere Wellenlängen zur Anregung verwendet, um Überlagerungen zu erkennen und auszuschließen.

#### **4.4.1.2 Trägergas-Heißextraktion**

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in den Pulvern und Schichten wurde die Trägergas-Heißextraktion (TC600, Leco Corporation, USA) verwendet. Mit der fraktionierten Gasanalyse können einzelne Nitrid- oder Oxidphasen aufgrund ihrer unterschiedlichen thermischen Zersetzungspunkte durch Steuerung der Ofentemperatur getrennt werden. Bei der TGHE wird zuerst ein Graphittiegel mittels hoher elektrischer Ströme aufgeheizt (5500 W, entspricht ca. 2900 °C), um vorhandene Gase zu entfernen (Prozess des „Ausgasens“). Die zu messende Probe wird anschließend in den Graphittiegel gegeben und der Tiegel wird erneut aufgeheizt (5000 W, entspricht ca. 2700°C). Der dabei freigesetzte Sauerstoff reagiert mit dem Kohlenstoff des Graphittiegels zu CO und CO<sub>2</sub>. Mit dem verwendeten Gerät ist die Bestimmung beider Gase möglich. Die entstandenen Gase werden am CO<sub>2</sub>-Absorber abgefangen und gelangen anschließend zur Infrarotmesszelle. Darin strahlt ein aufgeheizter Chromnickeldraht Licht mit Wellenlängen im Infrarotbereich ab. Ein Teil des Strahlungsspektrums wird vom Probengas absorbiert. Der Sauerstoffanteil wird dann über den Unterschied zwischen den Anteilen an absorbiertem Strahlung und ausgesendeter Strahlung bestimmt. Zur Ermittlung des Sauerstoffgehaltes der Elektrodenmaterialien wurden diese zusammen mit Zinn in einer Nickel-Kapsel eingewogen (Additive zur Schmelzbildung und verbesserte Reproduzierbarkeit [122]) und in den Graphittiegel gegeben. Die Kalibrierung erfolgte mit Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, welche mit weiteren Oxid-Standards (NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) verifiziert wurde.

#### **4.4.1.3 Partikelgrößenbestimmung mittels Laserbeugung**

Die Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Elektrodenpulver (LMO, U-LFP, C-LFP) sowie des Graphits (Leitfähigkeitsadditiv) wurden mittels Laserbeugung (Partica LA-950, Horiba, Ltd., Japan) bestimmt. Die Pulver werden hierfür in Lösung gebracht. Je nach Partikelgrößen wird die Laserstrahlung unterschiedlich gebeugt und der einfallende Winkel in Abhängigkeit der Intensität gemessen. Der Partikeldurchmesser wird idealisiert als Durchmesser einer Kugel angenommen.

#### 4.4.1.4 Quecksilberporosimetrie

Die Porosität der kommerziellen sowie der selbst hergestellten LiFePO<sub>4</sub>-Elektrodenschichten wurde mit der Quecksilberporosimetrie bestimmt. Mit dieser Methode ist es möglich, Porendurchmesser im Bereich zwischen 50 Å und 25 µm zu bestimmen [123]. Dabei wird flüssiges Quecksilber in das offene Porensystem der zu untersuchenden Probe gepresst. Über die Washburn-Gleichung wird der Zusammenhang zwischen Druck und Porengröße beschrieben

$$r_{\text{Pore}}^2 \cdot \pi \cdot p = -2 \cdot r_{\text{Pore}} \cdot \pi \cdot \sigma \cdot \cos \theta \quad (4.4)$$

wobei  $r_{\text{Pore}}$  dem Porenradius,  $p$  dem Druck,  $\sigma$  der Oberflächenspannung und  $\theta$  dem Benetzungswinkel entspricht [123]. Somit können bei bekanntem Druck und Quecksilbervolumen die Porengröße und -verteilung ermittelt werden. Zur Messung der Poren in den Elektroden wurden zwei Systeme verwendet, um einen größeren messbaren Bereich abzudecken: Zum einen das Pascal 140 (Porotec, Deutschland) mit einem einstellbaren Druckbereich von 0,01 – 1 kPa und zum anderen das Pascal 440 (Porotec, Deutschland) mit einem einstellbaren Druckbereich von 0,1 – 400 kPa. Damit können Porendurchmesser im Bereich von 3,8 bis 116 µm und von 3,6 nm bis 15 µm erfasst werden. Zur Messung wurden die Elektroden in einen Probenbehälter gegeben und bei bekannter Probenbehältermasse die Masse der Probe bestimmt. Anschließend wird der Probenbehälter in das Messsystem eingebaut. Vor der Befüllung wird dieser entgast und anschließend wird das flüssige Quecksilber mit angepasster Geschwindigkeit für einen optimierten Druckaufbau zur Einhaltung der Gleichgewichtsbedingung durch das System eingefüllt. Die Ergebnisse werden dann mit der Systemsoftware ausgewertet. Zur Messung wurden Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm verwendet. Die Porosität der Aluminiumfolie wurde vernachlässigt.

#### 4.4.1.5 Brunauer-Emmet-Teller-Methode

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Elektrodenpulver wurde die Brunauer-Emmet-Teller-Methode (BET-Methode) (Gemini VII 2390 a, Micromeritics Instrument Corporation, USA) angewendet. Dabei wird Stickstoff durch einen Probenbehälter geleitet, in welchem sich das Elektrodenpulver befindet.



Bei Verringerung der Temperatur wird der Stickstoff auf der Oberfläche der Partikel adsorbiert, bei anschließender Temperaturerhöhung löst sich dieser wieder. Jeweils ein Flächenwert für Adsorption und Desorption wird gemessen. Diese Werte werden abschließend noch durch die eingewogene Masse geteilt und so der Wert der spezifischen Oberfläche  $A_{\text{spez}}$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ] ermittelt. Unter Vernachlässigung der Anteile an Additiven und Binder in der Elektrodenschicht kann nun die Elektrodenfläche  $A_{i,\text{BET}}$  [ $\text{m}^2$ ] mit Multiplikation der Aktivmaterialmasse  $m_{\text{aktiv}}$  errechnet werden

$$A_{i,\text{BET}} = A_{\text{spez}} \cdot m_{\text{aktiv}} \quad (4.5)$$

#### 4.4.1.6 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Analyse der Schichtdicke und des Schichtaufbaus der unstrukturierten und laser-strukturierten kommerziellen und selbst hergestellten Kompositschichten wurden Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (Philips XL 30S, FEI, USA; Joel 840, Jeol (Germany) GmbH, Deutschland) in Querschnittansicht gefertigt. Für die Querschnittansicht wurden die Elektrodenschichten in Epofix-Harz eingebettet und materialographisch präpariert. Die Verteilung des Aktivmaterials, die Schichtanhaftung und eine mögliche Beeinflussung des Aluminiumstromableiters (Abtrag, Durchtrennen) wurde untersucht. Weiterhin wurde die Breite und Tiefe der laser-generierten Mikrostrukturen ermittelt.

Ebenfalls wurden die verschiedenen Elektrodenschichten in der Draufsicht vor und nach der elektrochemischen Zyklisierung hinsichtlich eines möglichen thermischen sowie mechanischen Einflusses analysiert.

#### 4.4.2 Weisslichtprofilometrie

Zur Bestimmung der Abmaße der laser-generierten Strukturen in den Elektroden wurde ein Weisslichtprofilometer (MicroProf<sup>®</sup>, Fries Research and Technology GmbH, Deutschland) verwendet. Das Verfahren nutzt die Interferenzen von Weisslicht (breitbandiges Licht). Daher wird der Lichtstrahl über einen Strahlteiler in zwei Wege aufgespalten. Ein Strahl reflektiert an einem Referenzspiegel und der andere an der zu messenden Probe. Beide Strahlen überlagern sich wieder auf dem Rückweg. Das entstehende Interferenzbild wird erfasst. Das detektierte Signal wird maximal, wenn der Weg zwischen dem Strahl-

teiler und dem Objekt dem Weg zwischen dem Strahlteiler und dem Referenzspiegel entspricht.

Der Rasterbereich des Weisslichtprofilometers hat eine Fläche von 100 mm x 100 mm. Zur Messung der Strukturabmaße wurden Linienscans senkrecht zu den Strukturen über einen Linienabtrag durchgeführt. Die Messung wurde dreimal wiederholt. Der Messbereich des Sensors zur Bestimmung der Schichthöhe beträgt 300 µm, wobei eine Messgenauigkeit von 0,1 µm möglich ist. Die größte Abtragtiefe der Proben wurde zu 110 µm bestimmt. Die Messraten können wie folgt gewählt werden, wobei diese an die jeweilige Probe angepasst wurden: 30, 100, 300 und 1000 Hz.

#### **4.4.3 Auger-Elektronenspektroskopie**

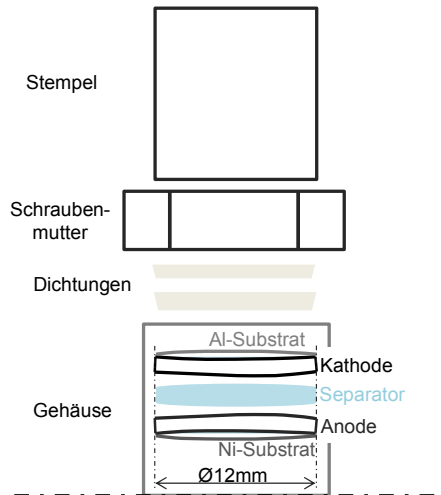
Zur qualitativen Analyse der aufgeschmolzenen und wieder erstarrten oberflächennahen Bereiche der LFP-Partikel in den Kathodenkompositschichten wurde die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) (PHI 680 Xi Auger Nanoprobe, Physical Electronics, Inc., USA) angewendet. Bei dieser Methode kann die oberflächennahe (bis ca. 5 nm) Elementzusammensetzung untersucht werden. Bis auf Wasserstoff und Helium können alle Elemente detektiert werden.

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung der erstarrten Bereiche auf den Aktivmaterialpulvern wurden eine Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls von 10 keV und ein Probenstrom von 20 nA gewählt. Die Proben wurden unter einem Neigungswinkel von 30 ° betrachtet. Des Weiteren wurden Tiefenprofile erstellt. Hierfür wurde das Kathodenmaterial mit einer Argon-Ionenkanone auf einer Fläche von 1 mm x 1 mm abgetragen. Die Beschleunigungsspannung betrug 2 keV und der Argon-Ionenstrom 500 nA. Der Winkel der Elektrodenoberfläche zur Argon-Ionenkanone war 45 °. Da keine spezifischen Standardproben vorhanden waren, konnte keine quantitative Aussage zu den Elementanteilen getroffen werden. Als Referenz wurde unbehandeltes LFP-Pulver benutzt, welches bei der Herstellung der Kompositschichten verwendet wurde.

## 4.5 Elektrochemische Charakterisierung

Die Swagelok<sup>®</sup>-Zellen (Ø12 mm) (Abbildung 4.9 a). wurden in einer mit Argongas befüllten Glovebox (LABmaster sp, M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, H<sub>2</sub>O < 0,1 ppm, O<sub>2</sub> < 0,1 ppm) zusammengebaut. Die Pouchzellen (Abbildung 4.9 b) wurden in einem Trockenraum (Trockenraum-Inkubator, Taupunkt ca. (-58) °C) hergestellt.

a)



b)

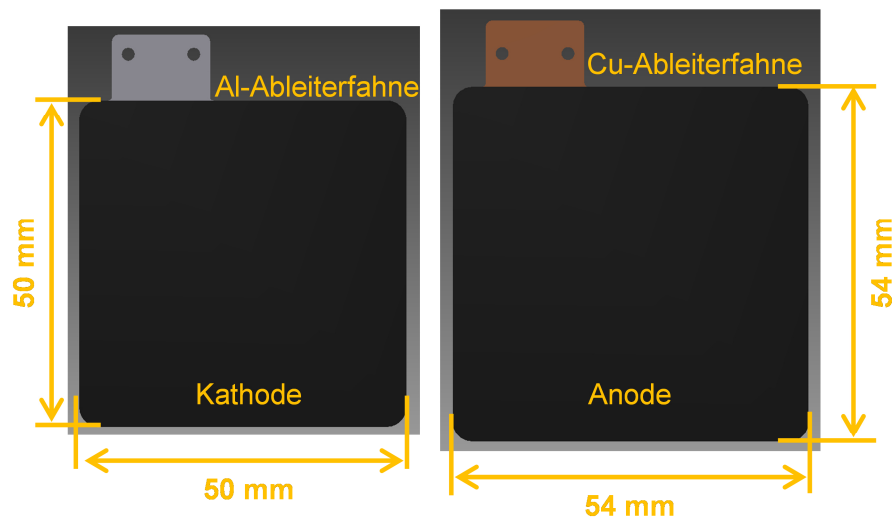


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung einer a) Swagelok<sup>®</sup>-Zelle und b) einer Kathode und Anode im Pouchzellformat.

Die Kathoden und Graphitanoden wurden vor der Zellfertigung in einem Vakuumtrockenschrank (VT 6025, Thermo Fisher Scientific Germany BV & Co KG, Deutschland) bei 130 °C für 24 Stunden unter Vakuum getrocknet. Galvanostatische Messungen, zyklische Voltammetrie und galvanostatische intermittierende Titration wurde an den verschiedenen unstrukturierten und laser-

strukturierten Kathodenmaterialien durchgeführt. Die galvanostatischen Tests und die zyklische Voltammetrie wurden mit einem BT 2000 Batteriezyklierer (Arbin Instruments, USA) realisiert, die galvanostatische intermittierende Titration mit einem VMP3 Multipotentiostat – Galvanostat (Bio-Logic Science Instruments, France). Die Spannungsfenster wurden für alle elektrochemischen Messmethoden gleich gewählt. Je nach Kathodenmaterial war das Spannungsfenster 3,0 – 4,2 V für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bzw. 2,5 – 4,0 V für  $\text{LiFePO}_4$ .

Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgten für alle Zellen unmittelbar nach dem Zusammenbau der Zellen, also ohne Auslagerung.

Für die *post mortem* Untersuchungen am REM wurden die Kathoden nach den Zyklerversuchen aus den Swagelok<sup>®</sup>-Zellen ausgebaut und anschließend für fünf Minuten in DMC gewaschen.

#### 4.5.1 Galvanostatische Messungen

Bei den galvanostatischen Messungen wurde der Lade-/Entladestrom schrittweise von C/10 bis 2C für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und bis 5C für  $\text{LiFePO}_4$  erhöht. Dabei wurden die Zellen mit derselben Stromrate geladen und entladen. Eine geringe C-Rate von C/10 am Anfang der Zyklisierung wurde zur Formierung der Zelle gewählt. Des Weiteren konnte überprüft werden, ob der Wert der praktischen Kapazität erreicht wurde. Durch die anschließende Erhöhung der C-Rate soll die Hochstromfähigkeit der Zellen getestet werden. Am Ende der Messung wurde die C-Rate auf einen anfänglichen Wert von C/5 verringert, um eine mögliche Materialdegradation zu bestimmen.

Zur Festlegung der Lade-/Entladerate wurde zuerst die Aktivmasse  $m_{\text{aktiv}}$  in den Kathodenschichten ermittelt. Hierfür wurde die Elektrodenmasse  $m_{\text{Elektrode}}$  gewogen und die Masse des Aluminiumsubstrats  $m_{\text{Alu}}$  abgezogen. Bei bekanntem Aktivanteil AA konnte nun die Aktivmasse errechnet werden

$$m_{\text{aktiv}} = (m_{\text{Elektrode}} - m_{\text{Alu}}) \cdot \frac{AA}{100\%}. \quad (4.6)$$

Zur Bestimmung des Wertes für den Lade-/Entladestrom bei einer Lade-/Entladerate von 1C wurde der errechnete Wert  $m_{\text{aktiv}}$  mit der praktischen Kapazität  $Q_{\text{prakt}}$  multipliziert

$$1C = m_{\text{aktiv}} \cdot Q_{\text{prakt}}. \quad (4.7).$$

Die Zyklerschritte, die bei den Messungen für die verschiedenen Kathodenmaterialien verwendet wurden, sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Tabelle 4.4: Zyklerschritte während der galvanostatischen Messungen.

Zyklerschritt	C-Rate	Zykluszahl
1	C/10	5
2	C/5	10
3	C/2	10
4	1C	10 bzw. 100
5	2C	10 bzw. 100
6	3C	10 bzw. 100
7	5C	10 bzw. 100
8	C/5	10

#### 4.5.2 Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie wird die Spannung pro Zeit, die sogenannte Scanrate ( $v = dU/dt$ ), schrittweise erhöht. Die geringste Scanrate wurde dabei zur Formierung der Zelle dreimal wiederholt. Je nach Kathodenmaterial wurde die Scanrate von  $0,02 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  auf  $0,22 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  um jeweils  $0,02 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und von  $0,02 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  auf  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  für  $\text{LiFePO}_4$  um jeweils  $0,01 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  erhöht.

Die Kapazität der Zelle  $Q_{\text{Zelle}}$  kann aus der Strom-Spannungs-Kurve ermittelt werden, indem die Fläche unter dem Diagramm  $A_{\text{CV}}$  durch die jeweilige Scanrate  $v$  geteilt wird

$$Q_{\text{Zelle}} = \frac{A_{\text{cv}}}{v}. \quad (4.8)$$

Die Scanrate kann durch eine durchschnittliche C-Rate  $\bar{C}$  ausgedrückt werden. Hierfür wird die Differenz des Spannungsfensters  $\Delta U$  durch die Scanrate geteilt und die Zeit ermittelt, wie lange der Lade-/Entladevorgang dauert

$$\bar{C} = \frac{\Delta U}{v} . \quad (4.9)$$

### 4.5.3 Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik

Vor den Messungen wurden die Zellen mit  $\text{LiFePO}_4$ -Elektroden mit einer Laderate von  $C/10$  auf den oberen Spannungswert des jeweiligen Spannungsfensters geladen (constant current – CC). Die Spannung wurde dann so lange gehalten bis sich ein Strom von  $C/100$  in der Zelle eingestellt hatte (constant voltage – CV). Anschließend wurden die Zellen auf den jeweiligen unteren Spannungswert entladen. Dieser Zyklus (CCCV) wurde dreimal wiederholt und daraus der Wert der Zellkapazität ermittelt.

Zur erfolgreichen Durchführung der GITT-Messungen mussten zunächst geeignete Messparameter (Strompulsdauer, Stromrate, Unterbrechungszeit) ermittelt werden. Beispielsweise kann kein Quasi-Equilibrium bei einer zu geringen Unterbrechungszeit ausgebildet werden und die einzelnen Spannungsantworten überlagern sich.

Für die GITT-Messungen wurden die Zellen zuerst mit dem CCCV-Verfahren auf eine Spannung von  $2,5 \text{ V}/4,0 \text{ V}$  entladen/geladen. Anschließend wurde ein Strompuls entsprechend einer C-Rate von  $C/10$  für eine Dauer von 30 Minuten auf die Zelle gegeben. Für die darauf folgende Unterbrechungszeit wurde ein Grenzwert in der Spannung von  $dU/dt = 0,04 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  gewählt.

Die Anzahl der Zyklen von Strompulsen und Unterbrechungszeiten wurde durch die Anzahl der für einen vollständigen Lade-/Entladevorgang ( $\text{Li}_x\text{FePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4$ ) benötigten Stöchiometrieänderungen  $\Delta x$  bestimmt (Gl. (3.38)).

## 5 Ergebnisse

Wie bereits in Kapitel 4.1 vorgestellt, wurden verschiedene Ausgangspulver zur Schlickerherstellung verwendet. Die Pulver und Schlicker wurden untersucht und die Ergebnisse sollen im folgenden Kapitel gezeigt werden. Der Schlicker wird mittels Foliengießverfahren auf eine Aluminiumfolie aufgebracht. Die hergestellten Kathodenschichten wurden mit verschiedenen Methoden wie beispielsweise der Quecksilberporosimetrie charakterisiert. Zur Einstellung einer 3D-Oberfläche wurden verschiedene Laserparameter, wie z.B. unterschiedliche Laserpulsdauern, verwendet und deren Einfluss auf den Strukturaufbau untersucht. Geeignete Strukturierungsparameter wurden ausgewählt und die unterschiedlichen Kathodenmaterialien mit den laser-generierten 3D-Zellarchitekturen elektrochemisch untersucht (galvanostatische Messungen, zyklische Voltammetrie, galvanostatische intermittierende Titrationstechnik) und mit Zellen, die unstrukturierte Elektrodenmaterialien aufwiesen, verglichen.

### 5.1 Ausgangscharakterisierung der Pulver

Die verschiedenen Aktivmaterialpulver (LMO, U-LFP, C-LFP, K-LFP) wurden vor der Schlickerherstellung hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert.

#### 5.1.1 Chemische Zusammensetzung der Aktivmaterialien

Das Aktivmaterial  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  wurde in einem Mörser und in einer Kugelmühle (Mahlbehälter:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Mahlkugeln:  $\text{ZrO}_2$ ) zerkleinert, um den Einfluss der Partikelgröße auf das elektrochemische Verhalten zu untersuchen. Um mögliche Verunreinigungen des Pulvers durch das Mahlbehältnis oder die Mahlkugeln zu ermitteln, wurde dieses mittels ICP-OES untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Der Hersteller MTI Corporation (USA) gibt als Verunreinigungen Nickel, Eisen, Natrium und Kupfer an. Weiterhin sind Cobalt sowie Aluminium und Zirkonium aufgelistet. Auffällig war ein erhöhter Anteil an Lanthan, welches daher ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgezeigt ist.

Tabelle 5.1: Analyse des LMO-Pulvers im Lieferzustand, nach dem Mörsern und nach dem Kugelmahlen.

Zustand des LMO-Pulvers	Verunreinigungen [Ma.-%]			
	Ni	Fe	Na	Cu
Lieferzustand	<0,001 (BG*)	0,0031	0,477	<0,0002 (BG)
Nach Mörsern	<0,001 (BG)	0,0026	0,455	<0,0002 (BG)
Nach Kugelmahlen	<0,001 (BG)	0,0026	0,459	<0,0002 (BG)
	Co	Al	Zr	La
Lieferzustand	0,378	<0,002 (BG)	<0,0004 (BG)	0,173
Nach Mörsern	0,372	<0,002 (BG)	<0,0004 (BG)	0,167
Nach Kugelmahlen	0,368	0,009	0,036	0,170

\*BG: Bestimmungsgrenze

Nach Herstellerangaben sollte der Anteil an Ni  $\leq 0,01$  Ma.-%, an Fe  $\leq 0,01$  Ma.-%, an Na  $\leq 0,5$  Ma.-% und an Cu  $\leq 0,002$  Ma.-% sein, was durch die chemische Analyse bestätigt werden konnte. Ein Anstieg der Anteile an Aluminium und Zirkon ist im LMO-Pulver nach dem Mahlvorgang in der Kugelmühle zu erkennen. Der stärkere Anstieg des Zr-Anteils lässt sich durch die geringere Härte von  $ZrO_2$  im Vergleich zu  $Al_2O_3$  erklären. Des Weiteren konnte ein erhöhter Anteil an Cobalt und Lanthan festgestellt werden. Die Ursache des erhöhten Lanthan-Anteils ist ungeklärt. Der erhöhte Co-Anteil könnte entweder durch Verunreinigungen in der Produktion zu erklären sein, da Cobalt ebenfalls ein in Kathodenmaterialien häufig eingesetztes Element ist. Des Weiteren führt ein erhöhter Co-Anteil auch zur Verbesserung der Kapazität der Elektrode.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse der U-LFP-, C-LFP- und K-LFP-Pulver sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die vom Hersteller angegebenen Verunreinigungen sind Kalium ( $< 0,01$  Ma.-%), Natrium ( $< 0,05$  Ma.-%) und Calcium ( $< 0,05$  Ma.-%). Des Weiteren ist der Anteil von Mangan, Cobalt und Nickel aufgelistet. Auffällig ist der erhöhte Anteil an Kupfer, welches daher ebenfalls in Tabelle 5.2 aufgenommen ist.



Tabelle 5.2: Analyse der verschiedenen LFP-Aktivmaterialien U-LFP, K-LFP und C-LFP.

LFP-Pulver	Verunreinigungen [Ma.-%]			
	K	Na	Ca	
U-LFP	0,0254	0,007	0,007	
K-LFP	0,0236	0,007	0,0069	
C-LFP	0,0014	0,0031	0,013	
	Mn	Co	Ni	Cu
U-LFP	0,0902	0,0062	<0,005 (BG*)	1,46
K-LFP	0,0843	0,0057	<0,005 (BG)	1,38
C-LFP	0,2880	0,0066	<0,005 (BG)	<0,0008 (BG)

\*BG: Bestimmungsgrenze

Die angegebenen Elementanteile sind für U-LFP und K-LFP ähnlich, da für die Kohlenstoffbeschichtung das unbehandelte  $\text{LiFePO}_4$ -Pulver aus derselben Charge verwendet wurde. Für die beiden Pulver ist der Kalium-Anteil höher als vom Hersteller angegeben, für C-LFP ist der Anteil an Calcium höher als die Herstellerangabe. Ein deutlicher Anteil an Kupfer ist für U-LFP und somit auch für K-LFP zu erkennen, der jedoch nicht erklärt werden kann. Des Weiteren ist der Mn-Anteil für C-LFP höher als im Vergleich zu den anderen beiden LFP-Pulvern.

Ebenfalls wurde der Kohlenstoffgehalt von C-LFP bestimmt und ergab einen Wert von 1,63 Ma.-%. Die Herstellerangabe ist  $(1,8 \pm 0,3)$  Ma.-%.

## 5.2 Schlickercharakterisierung

Wie bereits in Kapitel 3.3.1.2 erläutert, ist die Viskosität eine der wichtigsten Eigenschaften zur Schlickercharakterisierung. Der Einfluss der Lösemittelkonzentration und des Binderanteils sowie der Einfluss der Alterung wurde untersucht. Zusätzlich zur Viskosität wurde die Schubspannung als Funktion der Scherrate bestimmt (Fließkurve). Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt.

## Variation der Lösemittelkonzentration

In Abbildung 5.1 a) und b) ist die Viskosität als Funktion der Scherrate (Viskositätskurve) für die Schlicker mit verschiedenen NMP-Lösemittelkonzentrationen dargestellt. Alle Kurven zeigen einen Abfall der Viskosität mit steigender Scherrate, was einem strukturviskosen Verhalten entspricht. Ein strukturviskoses Verhalten ist für Elektrodenschlicker gewünscht (Kapitel 3.3.1.2). Dieses Verhalten zeigt sich ebenfalls für die Schubspannung, welche mit zunehmender Scherrate weniger ansteigt (Abbildung 5.1 c). In dieser Darstellung kann die Fließgrenze  $\tau_f$  ermittelt werden. „Oberhalb von diesem Wert verhalten sich plastische Stoffe rheologisch wie eine Flüssigkeit, wobei ein plastischer Stoff durch das Vorhandensein einer Fließgrenze beschrieben ist [97]“. Zur Ermittlung der Fließgrenze wird ein linearer Fit durch die Fließkurve gelegt und der Schnittpunkt mit der y-Achse ergibt den Wert der Fließspannung. Für eine Newtonsche Flüssigkeit stellt sich ein linearer Kurvenverlauf für die Schubspannung bzw. ein konstanter Verlauf der Viskosität als Funktion der Scherrate ein. Dies ist beispielhaft in Abbildung 5.1 c) dargestellt. Der Fit wurde in einem Scherratenbereich von  $-20$  bis  $450 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt. Die hierbei ermittelten Werte für die Fließgrenze sind für eine geringe, mittlere und hohe Lösemittelkonzentration  $131 \text{ Pa}$ ,  $52 \text{ Pa}$  und  $25 \text{ Pa}$ . Mit zunehmender NMP-Konzentration nimmt der Wert der Fließgrenze ab. Dies ist ebenfalls im Verhalten der Viskosität zu beobachten. Die Viskosität ist zu Beginn des Versuchs bei einer Scherrate von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  für eine geringe Lösemittelkonzentration am höchsten und nimmt dann mit steigender Scherrate ab. Im Bereich der für die Beschichtung verwendeten Scherrate ergibt sich mit Gleichung 3.23 mit einer Rakelgeschwindigkeit von  $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und einem Spaltabstand für einen LMO-Schlicker von  $0,5 \text{ mm}$  eine Schergeschwindigkeit von  $20 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist in Abbildung 5.1 a), b) und c) hervorgehoben. Um den Unterschied in der Viskosität für die verschiedenen Lösemittelkonzentrationen deutlicher darzustellen, ist in Abbildung 5.1 b) die Viskosität im Bereich von  $0$  bis  $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  in einem Scherratenbereich von  $15$  bis  $40 \text{ s}^{-1}$  dargestellt. Die Viskosität ist bei einer Scherrate von  $20 \text{ s}^{-1}$  bei geringer NMP-Konzentration am höchsten und nimmt mit zunehmender Konzentration ab, nämlich von  $7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  auf  $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ .



denen höheren Reibung innerhalb des Schlickers resultieren. Da das Verhältnis von Lösemittel zu Binder zur Auflösung des Binders für beide Schlicker gleich ist (1 g PVDF : 10 ml NMP), wird entsprechend mehr Lösemittel bei einem höheren Binder-Anteil hinzugegeben. Ab einer gewissen Scherrate tritt Fließen der Schichten auf. Der Wert der Fließgrenze für einen Schlicker mit 30 Ma.-% Binder ist 143 Pa, für 3 Ma.-% Binder 119 Pa. Somit beginnt Fließen bei einem geringeren Binder-Anteil bereits bei  $2 \text{ s}^{-1}$  im Vergleich zu  $20 \text{ s}^{-1}$  bei einem Schlicker mit 30 Ma.-% Binder und es findet eine Art „Losreißprozess“ statt. Bei höheren Scherraten, bspw. bei  $33 \text{ s}^{-1}$ , ist die Viskosität für einen geringeren Binderanteil kleiner:  $6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  für 30 Ma.-% Binder und  $4,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  für 3 Ma.-% Binder (Abbildung 5.2 b).

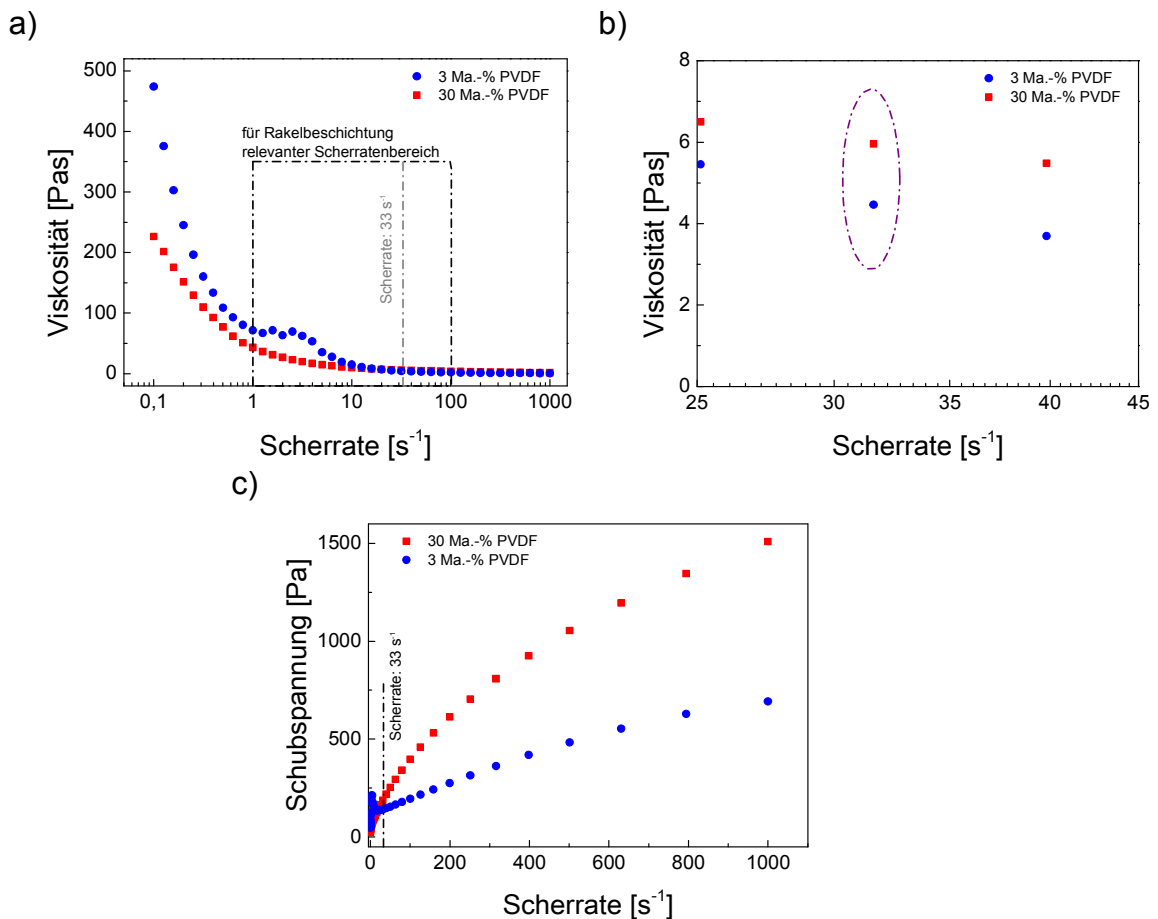


Abbildung 5.2: Vergleich der Viskositätskurven im logarithmischen Scherratenbereich von a)  $0,1$  bis  $1000 \text{ s}^{-1}$  und b)  $15$  bis  $40 \text{ s}^{-1}$  und c) der Fließkurve im linearen Scherratenbereich von  $0$  bis  $1000 \text{ s}^{-1}$  für einen LFP-Schlucker mit verschiedenen Binder-Anteilen.

Der Unterschied in der Viskosität ist somit weniger ausgeprägt bei der Variation des Binder-Anteils im Vergleich zur Variation der Lösemittelkonzentration, da der zum Auflösen des Binders benötigte Anteil an Lösemittel entsprechend an-

gepasst wurde. Bei der Lösemittelvariation wurde die gleiche Menge Binder im selben Verhältnis im Lösemittel aufgelöst und anschließend weiteres NMP hinzugegeben. Die nachfolgende Zugabe hatte nur geringen Einfluss auf das ausgebildete Polymernetzwerk im Schlicker, welches die Viskosität des gesamten Schlickers im Bereich von geringen Scherraten zum größten Teil bestimmt. Mit zunehmender Scherrate wird der Wert der Fließgrenze überschritten und die Viskositäten nähern sich an, da sich ein Newtonsches Verhalten im Schlicker einstellt.

### **Einfluss der Alterung**

Wie sich die Viskosität und Schubspannung eines LFP-Schlickers nach einer Lagerung von 8 Tagen verändert, ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Viskositätskurve (Abbildung 5.3 a) und die Fließkurve (Abbildung 5.3 c) zeigen beide das für Elektrodenschlicker typische strukturviskose Verhalten. Bei einer Scherrate von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  ist die Viskosität des am selben Tag hergestellten und gemessenen Schlickers  $620 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  und die des nach 8 Tagen gemessenen Schlickers  $800 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Eine geringere Fließgrenze für den am selben Tag hergestellten und gemessenen Schlicker im Vergleich zu dem nach 8 Tagen gemessenen Schlicker ergibt sich ebenfalls:  $114 \text{ Pa}$  im Vergleich zu  $128 \text{ Pa}$ . Bei einer Scherrate von  $33 \text{ s}^{-1}$  ist der Wert der Viskosität des Schlickers, welcher nach acht Tagen vermessen wurde, um  $0,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  größer (Abbildung 5.3 b). Weiterhin ist für den Schlicker, welcher nach acht Tagen gemessen wurde, ein Anstieg in der Viskosität bzw. ein Abfall der Schubspannung bei Scherraten kleiner  $10 \text{ s}^{-1}$  zu erkennen. Durch die hohe Viskosität bei geringen Scherraten tritt ebenfalls bei ansteigender Scherrate ein „Losreißprozess“ auf. Beim Erreichen der Fließgrenze nähern sich die Viskositäten wieder einem konstanten Verlauf an und ein Newtonsches Verhalten stellt sich ein.

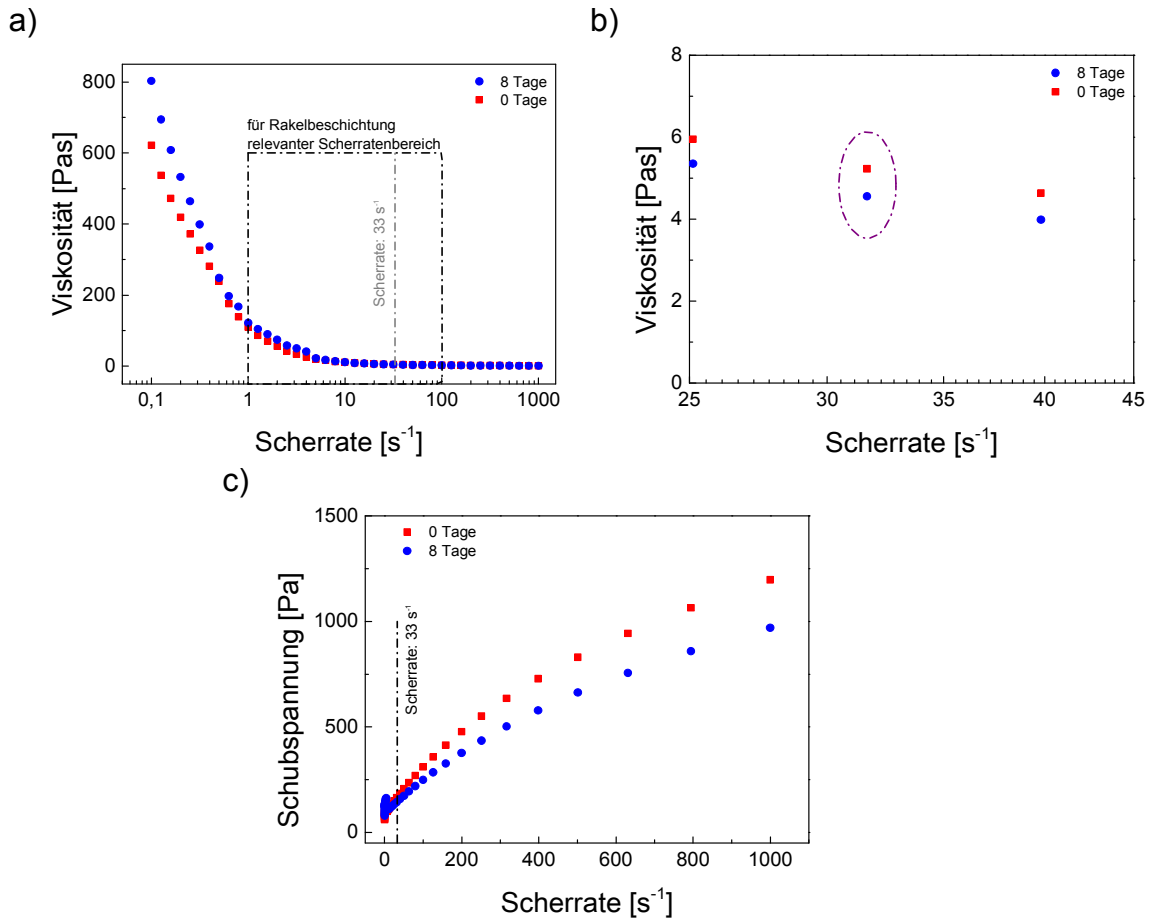


Abbildung 5.3: Vergleich der Viskositätskurven im logarithmischen Scherratenbereich von a) 0,1 bis 1000s<sup>-1</sup> und b) 15 bis 40s<sup>-1</sup> und c) der Fließkurve im linearen Scherratenbereich von 0 bis 1000s<sup>-1</sup> für einen LFP-Schlicker, welcher direkt nach der Herstellung und welcher nach 8 Tagen gemessen wurde.

Für die LMO-Schlicker und die LFP-Schlicker ist bei der für die Beschichtung verwendeten Scherrate die Fließgrenze überschritten und der Schlicker verhält sich daher rheologisch gesehen während des Beschichtungsprozesses wie eine Newtonsche Flüssigkeit. Beim Vergleich der Kathodenschichten, welche aus den beiden unterschiedlich gealterten Schlickern hergestellt wurden, fällt der Einfluss der höheren Viskosität bei geringen Scherraten in der finalen Beschichtung auf. Bei der direkt nach der Schlickerherstellung beschichteten LFP-Kathode ist eine homogene Nassschicht zu erkennen (Abbildung 5.4 a). Im Vergleich dazu konnte keine homogene LFP-Schicht bei der Beschichtung mit dem 8 Tage alten Schlicker erreicht werden. Die Aktivmaterialpartikel sind hierbei deutlich zu erkennen (Abbildung 5.4 b). Somit sollte ebenfalls auf die Viskosität bei geringen Scherraten geachtet werden.

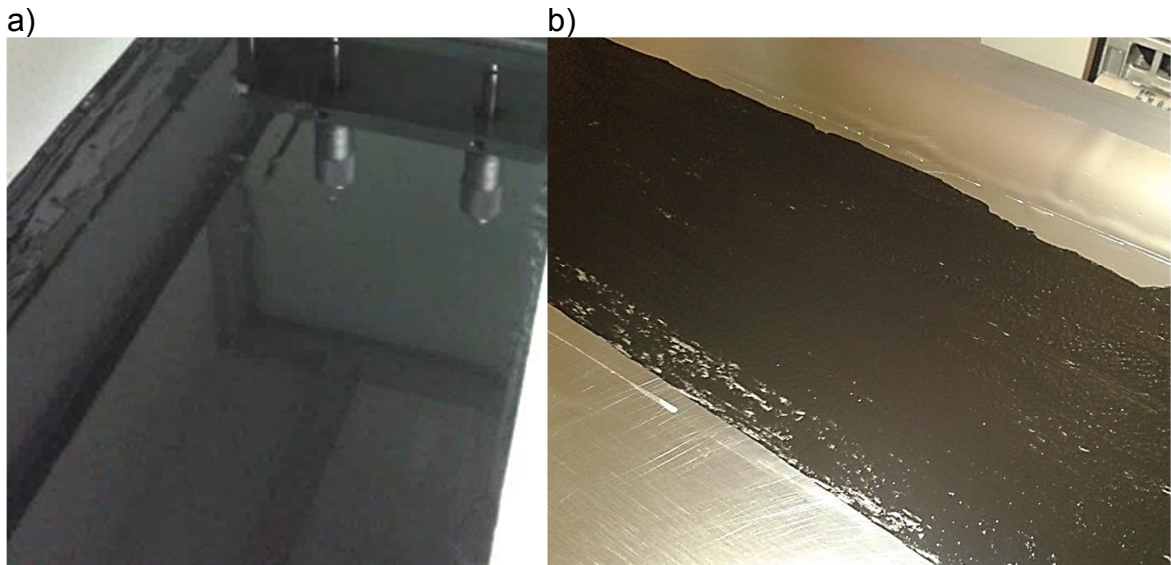


Abbildung 5.4: Photographische Aufnahmen von LFP-Kathodenschichten, welche a) direkt nach der Schlickerherstellung und b) nach 8 Tagen Lagerung des Schlickers hergestellt wurden.

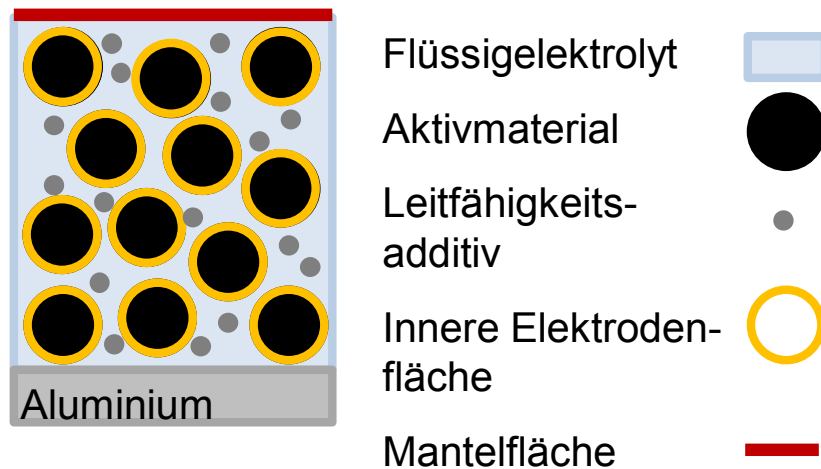
In Abbildung 5.1 bis Abbildung 5.3 ist zusätzlich der für die Rakelbeschichtung für Elektrodenmaterialien relevante Scherratenbereich von  $1$  bis  $100 \text{ s}^{-1}$  eingezeichnet [52]. Die verwendeten Scherraten von  $20 \text{ s}^{-1}$  (LMO) und  $33 \text{ s}^{-1}$  (LFP) liegen im oberen Bereich. Da die Viskosität von vielen verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise der Menge und Art des Aktivmaterials, abhängt, sind die Werte nicht direkt miteinander verglichen werden. Für verschiedene Aktivmaterialien (LFP, LCO) wurden beispielsweise Viskositäten im Bereich von  $1$  bis  $8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei einer Scherrate von  $20$  und  $33 \text{ s}^{-1}$  gemessen, jedoch teilweise ohne Angabe der Temperatur [52, 89, 95, 124]. Der Aktivmaterialhersteller MTI Corporation gibt als Richtwert für Kathodenschlicker einen Wert von  $6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  an, jedoch ohne Angabe der Scherrate [120]. Die nach der Beschichtung für die elektrochemischen Tests verwendeten LMO- und LFP-Schlicker haben eine Viskosität von  $7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei einer Scherrate von  $20 \text{ s}^{-1}$  und  $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei einer Scherrate von  $33 \text{ s}^{-1}$ .

### 5.3 Bestimmung der Elektrodenoberfläche und des Porenvolumens

Da die Elektrodenfläche eine wichtige Größe bei der Lithium-Ionen-Diffusionskinetik ist, kommt deren Beschreibung und Bestimmung eine wichtige Rolle zu. Die aktive Elektrodenfläche setzt sich zusammen aus einer Mantelflä-

che und einer inneren Elektrodenfläche. Die Mantelfläche (Abbildung 5.5 a) beschreibt die geometrische Oberfläche der Elektrode, also die äußere Grenzfläche der Elektrodenschicht, die aufgebaut ist aus Aktivmaterial, Leitfähigkeitsadditiv und Binder. Die innere Elektrodenfläche (Abbildung 5.5 b) beschreibt die gesamte Partikeloberfläche des Aktivmaterials, welche in Kontakt mit dem flüssigen Elektrolyten ist. Dies entspricht bei einem vernachlässigbaren Anteil an Binder und Leitfähigkeitsadditiv der Porenoberfläche. Die aktive Oberfläche entspricht der Mantelfläche addiert mit der inneren Elektrodenfläche.

a)



b)

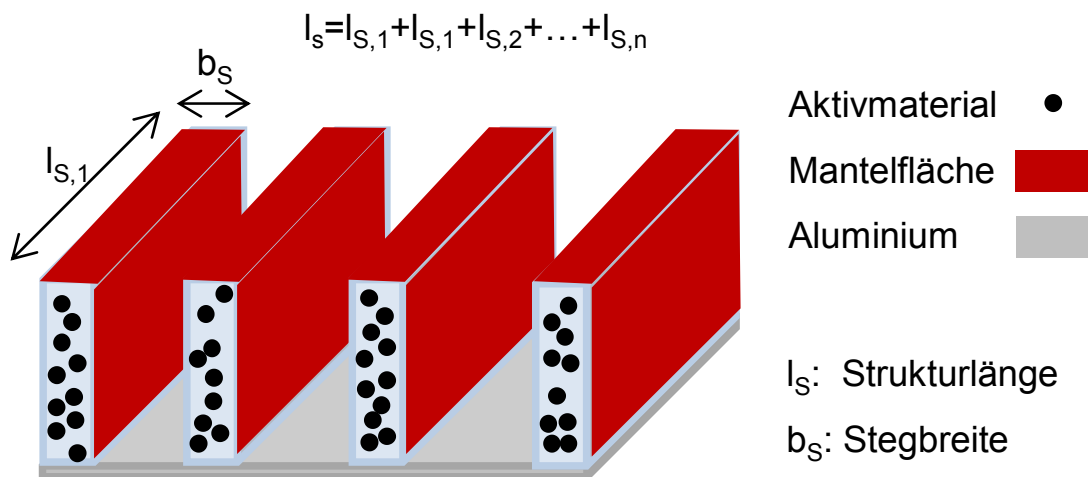


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung a) einer Schnittansicht einer unstrukturierten Elektrodenschicht und b) einer Queransicht einer strukturierten Elektrodenschicht.

Winter und Brodd [103] unterscheiden zwei Arten der Stromverteilung in einer porösen Elektrode. Die primäre Stromverteilung wird durch die Mantelfläche und die sekundäre Stromverteilung durch die innere Elektrodenfläche bestimmt. In dieser Arbeit wurde die Mantelfläche geometrisch ermittelt. Weiterhin wurde



die innere Elektrodenoberfläche mittels spezifischer Oberfläche aus der BET-Methode und über das Porenvolumen, welches durch die Quecksilberporosimetrie ermittelt wurde, bestimmt. Bei den gesamten Berechnungen werden die Anteile des Leitfähigkeitsadditivs und des Binders vernachlässigt.

### Geometrisch - Mantelfläche

Die Mantelfläche ergibt sich für eine unstrukturierte Kathode  $A_{M,unstruk}$  aus der Geometrie der Elektrode, d.h. für eine Kathode im Swagelok<sup>®</sup>-Zellformat durch

$$A_{M,unstruk} = \pi r_K^2, \quad (5.1)$$

wobei  $r_K$  dem Radius der Kathode im Swagelok<sup>®</sup>-Zellformat entspricht, und für eine Kathode im Pouchzellformat durch

$$A_{M,unstruk} = b_K h_K, \quad (5.2)$$

wobei  $b_K$  der Breite und  $h_K$  der Höhe der Elektrodenfläche entspricht. Die Mantelfläche für eine strukturierte Kathode  $A_{M,struk}$  berechnet sich aus der Strukturlänge  $l_S$  multipliziert mit der Kathodenschichtdicke  $d_K$  plus der Strukturlänge  $l_S$  multipliziert mit der Stegbreite  $b_S$

$$A_{M,struk} = 2 \cdot l_S \cdot d_K + l_S \cdot b_S. \quad (5.3)$$

### Spezifische Oberfläche – innere Elektrodenfläche

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der inneren Elektrodenfläche  $A_{i,BET}$  ist die Multiplikation der spezifischen Oberfläche mit der Masse des Aktivmaterials (Gleichung 4.5). Die Werte der ermittelten spezifischen Oberflächen für die Aktivmaterialien  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$  sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Spezifische Oberfläche der Aktivmaterialien  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$ .

Aktivmaterial	Spezifische Oberfläche $A_{spez} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	0,98
$\text{LiFePO}_4$	14,73

### Quecksilberporosimetrie – Porenvolumen und innere Elektrodenfläche

Mit der Quecksilberporosimetrie wurde sowohl für eine kommerzielle als auch für eine selbst hergestellte  $\text{LiFePO}_4$ -Schicht das Porenvolumen in der Elektrode

experimentell bestimmt (Abbildung 5.6). Eine Verringerung des Porenvolumens durch den Kalandrierprozess, wie bereits in Kapitel 3.3.2 beschrieben, wird in Abbildung 5.6 a) nachgewiesen. Die durchschnittlichen Porenradien sind für beide Schichten  $0,1 \mu\text{m}$ , wobei der größte Anteil am relativen Porenvolumen durch Poren mit einem Radius zwischen  $0,04$  und  $0,9 \mu\text{m}$  eingenommen wird. Die Kurve für eine unkalandrierte Schicht liegt oberhalb der Kurve einer kalandrierten Schicht. Des Weiteren hat sich das Maximum des relativen Porenvolumens bei einem Porendurchmesser von  $0,7 \mu\text{m}$  durch den Kalandrierprozess von  $37 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $27 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  bei einem Porendurchmesser von  $0,4 \mu\text{m}$  verringert.

Für eine selbst hergestellte und kalandrierte Schicht (Abbildung 5.6 b) ist kein breites Maximum des relativen Porenvolumens zu erkennen. Ein kleineres Maximum für Poren mit einem Radius zwischen  $0,08$  und  $0,4 \mu\text{m}$  und ein weiteres Maximum ab einem Porenradius von  $7 \mu\text{m}$  sind zu erkennen, wobei die relativen Porenvolumina für das kleinere Maximum und das zweite Maximum  $19 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  und  $43 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  sind.

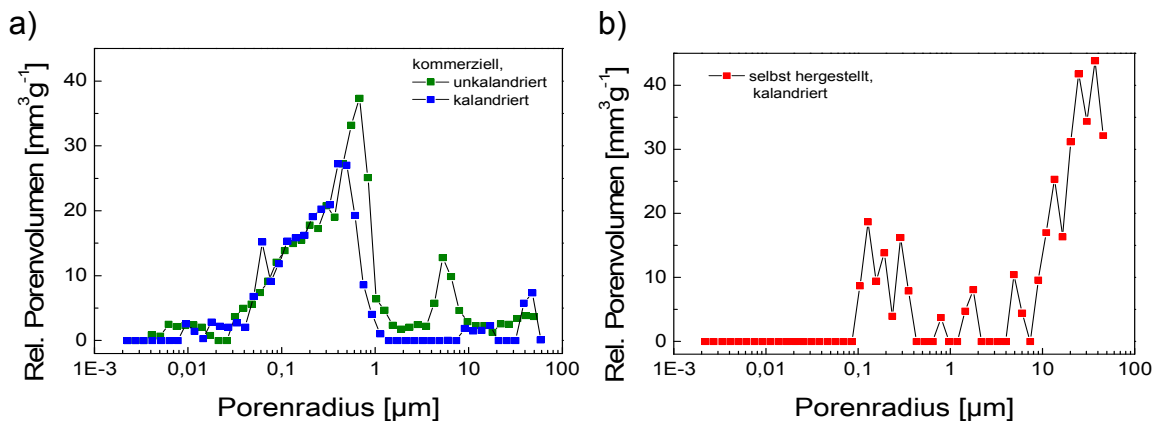


Abbildung 5.6: Relatives Porenvolumen als Funktion des Porenradius einer a) unkalandrierten und kalandrierten kommerziellen und einer b) kalandrierten selbst hergestellten  $\text{LiFePO}_4$ -Kathodenschicht.

Das gesamte Porenvolumen beträgt für eine kommerzielle unkalandrierte bzw. kalandrierte Schicht  $378 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (50 Vol.-%) bzw.  $274 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (36 Vol.-%) und für eine selbst hergestellte und kalandrierte Kathodenschicht  $391 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (28 Vol.-%).

Zur Berechnung der inneren Elektrodenfläche  $A_{i,\text{Hg}}$  wird ein kugelförmiger Partikeldurchmesser  $D_{\text{aktiv}}$  mit dem durch Laserbeugung ermittelten Wert  $D_{50}$  ange-

nommen. Setzt sich das Aktivmaterialvolumen  $V_{\text{aktiv}}$  aus  $n_P$  Partikeln zusammen, kann deren Anzahl wie folgt berechnet werden

$$\begin{aligned}
 V_{\text{aktiv}} &= V_{\text{Geo}} - V_{\text{Pore,Hg}} = A_{M,\text{unstruk}} \cdot d_K - V_{\text{Pore,Hg}} \\
 V_{\text{aktiv}} &= n_P \cdot \frac{4}{3} \pi \left( \frac{D_{\text{aktiv}}}{2} \right)^3 \\
 n_P &= \frac{3}{4} \frac{A_{M,\text{unstruk}} \cdot d_K - V_{\text{Pore,Hg}}}{\pi} \left( \frac{D_{\text{aktiv}}}{2} \right)^{-3}
 \end{aligned} \quad (5.4)$$

Hierbei ist  $V_{\text{Geo}}$  das Volumen der Elektrode, welches über seine Geometrie bestimmt wird. Das Porenvolumen  $V_{\text{Pore,Hg}}$  wird mit der Quecksilberporosimetrie bestimmt. Setzt sich nun die innere Oberfläche aus  $n_P$  kugelförmigen Partikeln zusammen, ergibt sich  $A_{i,\text{Hg}}$  wie folgt

$$A_{i,\text{Hg}} = n_P \cdot 4\pi \left( \frac{D_{\text{aktiv}}}{2} \right)^2. \quad (5.5)$$

In Tabelle 5.4 sind die Werte zur Berechnung und die mit den verschiedenen Methoden ermittelten Elektrodenflächen für das Swagelok<sup>®</sup>-Zellformat zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 5.4: Mantelfläche und innere Elektrodenfläche von unstrukturierten und strukturierten LFP-Kathoden und die zur Berechnung notwendigen Parameter.

			unstrukturiert	strukturiert
$d_K$ [ $\mu\text{m}$ ]	$b_S$ [ $\mu\text{m}$ ]	$l_S$ [mm]	$A_M=A_{\text{Geo}}$ [ $\text{cm}^2$ ]	
54	200	564	1,13	11,7
102	400	280		1,51
$A_{\text{spez}}$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$m_{K,\text{unstruk}}$ [mg]	$m_{K,\text{struk}}$ [mg]	$A_{i,\text{BET}}$ [ $\text{cm}^2$ ]	
14,73	1,80	1,34	265,4	197,8
	$V_{\text{Pore,Hg}}$ [ $\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$ ]	$D_{\text{aktiv}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$A_{i,\text{Hg}}$ [ $\text{cm}^2$ ]	
	391,2	5,2	20,1	42,8

## 5.4 Laserstrukturierung von LiFePO<sub>4</sub>-Kathodenschichten

Um geeignete Strukturierungsparameter für die Generierung von 3D-Zellarchitekturen in die Kathodenoberfläche zu ermitteln, wurde vorab eine Laserparametervariation durchgeführt. Ziel hierbei ist eine Abtragsgeometrie mit einem hohen Aspektverhältnis, d.h. geringe Abtragsbreiten und Abtragstiefen im Bereich der Kompositschichtdicke. Pflöging und Pröll [14] haben gezeigt, dass mit einem Abtrag bis zum Stromableiter eine maximale Kapillarwirkung erzielt wird. Um geringe Abtragsbreiten zu erhalten und damit auch die Masseverluste an Aktivmaterial gering zu halten, wurden in dieser Arbeit ultrakurze Laserpulse eingesetzt. Das Abtragsverhalten ändert sich von einem thermischen zu einem kalten Abtrag bei der Verwendung von ultrakurzen Laserpulsdauern anstelle ns-Laserpulsdauern.

### 5.4.1 Variation der Laserparameter

Zunächst sind beispielhaft die mikroskopischen Aufnahmen von verschiedenen Abtragsgeometrien bei einer Wellenlänge von 1030 nm und einer mittleren Laserleistung von 5,8 W in Abbildung 5.7 dargestellt. Die höchste Abtragsrate wird bei einem Pulsabstand  $d_{\text{Puls}}=0,5 \mu\text{m}$  (Abbildung 5.7 a) erreicht, wobei ebenfalls ein Abtrag der Aluminiumfolie erfolgt ist. Der Pulsabstand ist die Distanz, die zwischen zwei Laserpulsen zurückgelegt wird und ergibt sich aus der Scangewindigkeit und der Laserpulsfrequenz ( $d_{\text{Puls}} = \frac{v}{f}$ ). Wird der Pulsabstand vergrößert, verringert sich auch die Abtragstiefe. Bei einem Pulsabstand von  $2 \mu\text{m}$  (Abbildung 5.7 b) ist die Abtragstiefe  $78 \mu\text{m}$  und entspricht der Kathodenschichtdicke. Bei einem Pulsabstand von  $3 \mu\text{m}$  ist die Abtragstiefe  $52 \mu\text{m}$  (Abbildung 5.7 c). Der Abtrag ist geringer als die Kathodenschichtdicke. Daher wäre in diesem Beispiel eine Parameterkombination mit  $d_{\text{Puls}}=2 \mu\text{m}$  am zweckmäßigsten für die Erstellung einer nach [14] optimalen laser-generierten Elektrodenoberfläche.

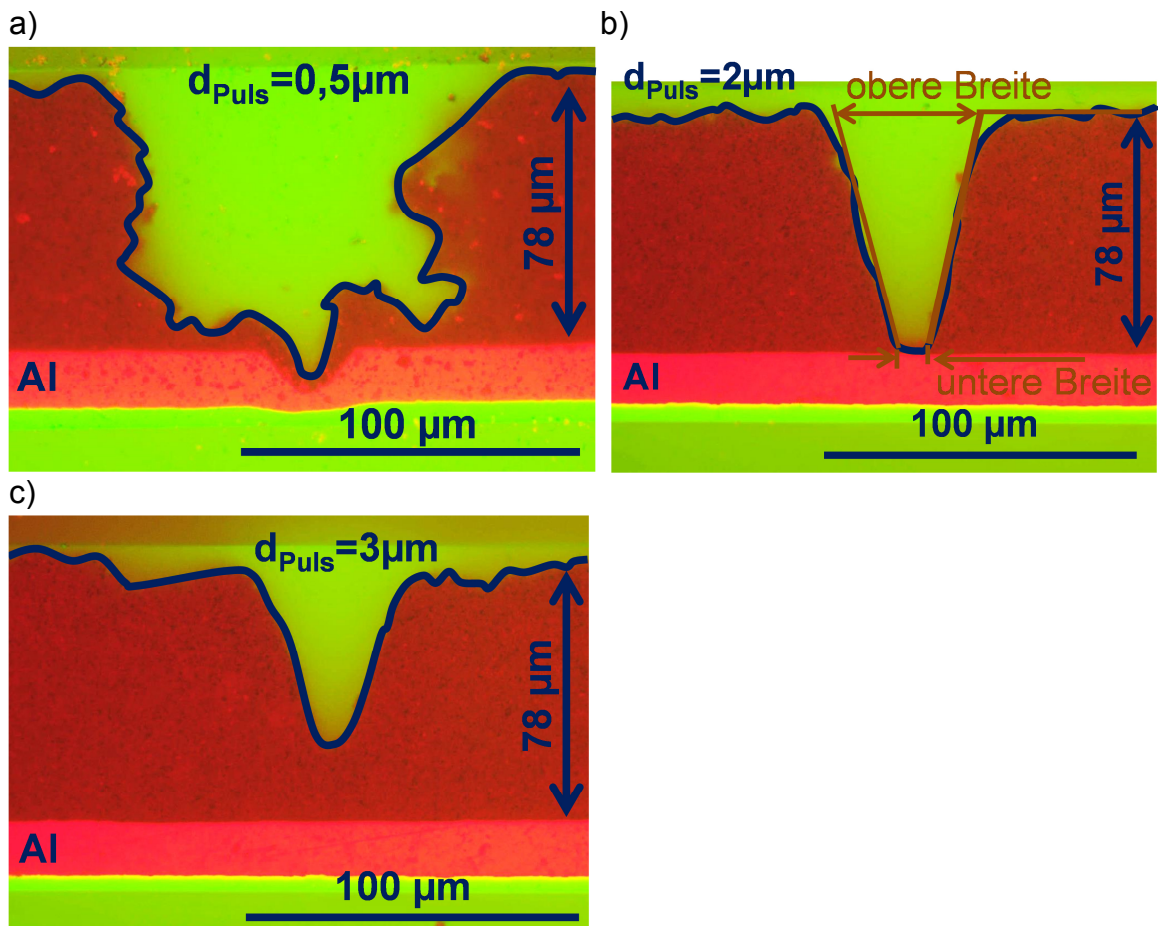


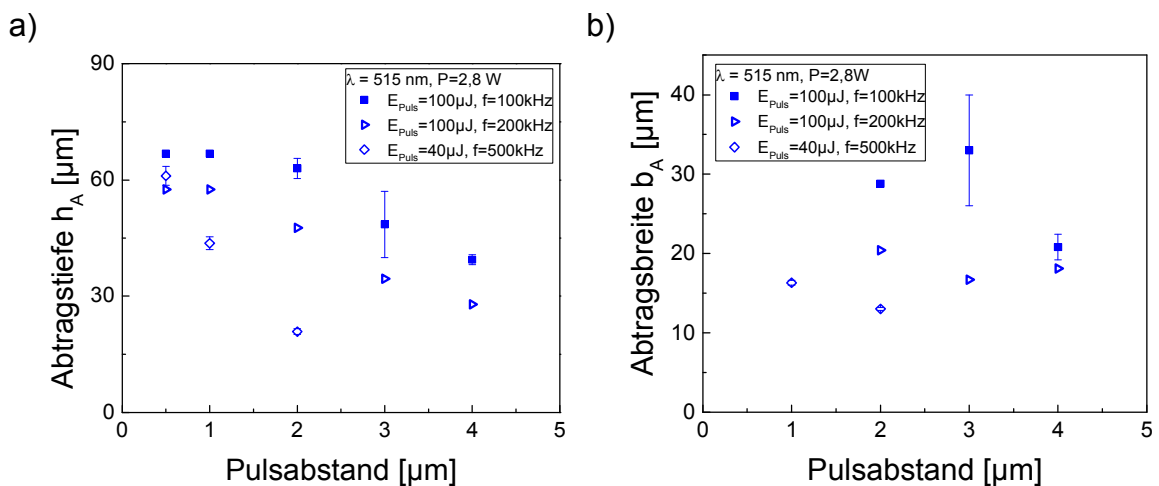
Abbildung 5.7: Mikroskopische Querschnittsaufnahmen von Abtragsgeometrien mit a) einem Abtrag der Aluminiumfolie, b) einem Abtrag bis auf die Aluminiumfolie und c) mit einer Abtragstiefe geringer als die Schichtdicke ( $\lambda=1030\text{nm}$ ,  $P=5,8\text{W}$ ,  $f=200\text{kHz}$ ,  $\tau=350\text{fs}$ ).

Der Einfluss der Laserpulsfrequenz bzw. der Pulsenergie (a, b), der Pulsenergie und mittleren Laserleistung (c, d) und der Wellenlänge (e, f) zeigt Abbildung 5.8. Hierbei ist die Abtragsbreite  $b_A$  und Abtragstiefe  $h_A$  als Funktion des Pulsabstands dargestellt. Generell nimmt die Abtragstiefe mit zunehmendem Pulsabstand für die untersuchten Parameter ab. Ein solcher Trend ist für die Abtragsbreite nicht zu sehen. Beim Vergleich des Einflusses der Laserpulsfrequenz bzw. der Pulsenergie auf die Abtragstiefe (Abbildung 5.8 a) wird die höchste Abtragstiefe für eine Pulsenergie  $E_{\text{Puls}}=100\ \mu\text{J}$  und einer Laserpulsfrequenz  $f=100\ \text{kHz}$  erreicht. Mit zunehmendem Pulsabstand ist die Verringerung der Abtragstiefe für  $f=500\ \text{kHz}$  und  $E_{\text{Puls}}=40\ \mu\text{J}$  am deutlichsten ausgeprägt. Beim Vergleich der Werte bei einem Pulsabstand von  $0,5\ \mu\text{m}$  und  $2\ \mu\text{m}$  ist  $\Delta h_A=3,8\ \mu\text{m}$  für  $f=100\ \text{kHz}$  und  $E_{\text{Puls}}=100\ \mu\text{J}$  und  $\Delta h_A=40\ \mu\text{m}$  für  $f=500\ \text{kHz}$  und  $E_{\text{Puls}}=40\ \mu\text{J}$ .

Die höchsten Abtragsbreiten wurden bei den Parameterkombinationen erreicht, bei denen ebenfalls die Abtragstiefen am größten sind (Abbildung 5.8 b).

Ein ähnliches Verhalten ist für die Abtragstiefe und Abtragsbreite beim Vergleich der Pulsenergie und Laserleistung zu erkennen, wobei sich die Werte von  $h_A$  und  $b_A$  nur geringfügig für  $P=5,8\text{ W}$  und  $P=7,4\text{ W}$  unterscheiden (Abbildung 5.8 c, d).

In Abbildung 5.8 e) und f) ist der Einfluss der Wellenlänge dargestellt. Bis zu einem Pulsabstand von  $1\text{ }\mu\text{m}$  ist die Abtragstiefe bei einer Wellenlänge von  $1030\text{ nm}$  für alle verwendeten Leistungen ( $P=2,8\text{ W}$ ,  $8,8\text{ W}$ ) höher im Vergleich zur Abtragstiefe bei einer Wellenlänge von  $515\text{ nm}$  (Abbildung 5.8 e). Bei einem Pulsabstand von  $2\text{ }\mu\text{m}$  fällt die Abtragstiefe bei  $\lambda=1030\text{ nm}$  und  $P=2,8\text{ W}$  um  $\Delta h_A=28\text{ }\mu\text{m}$  auf Werte unterhalb eines Abtrags, welcher mit einer Wellenlänge von  $515\text{ nm}$  erstellt wurde. Im Vergleich dazu ist  $\Delta h_A=4,2\text{ }\mu\text{m}$  für  $\lambda=1030\text{ nm}$  und  $P=5,8\text{ W}$ ,  $\Delta h_A=7\text{ }\mu\text{m}$  für  $\lambda=515\text{ nm}$  und  $P=5,8\text{ W}$  und  $\Delta h_A=9,9\text{ }\mu\text{m}$  für  $\lambda=515\text{ nm}$  und  $P=2,8\text{ W}$ . Ab einem Pulsabstand von  $3\text{ }\mu\text{m}$  sind die Abtragstiefen unabhängig von der Wellenlänge, wobei eine höhere Abtragstiefe bei höheren Leistungen erreicht wird. Die geringste Abtragsbreite ergibt sich für alle untersuchten Pulsabstände durch die Parameterkombination  $\lambda=515\text{ nm}$  und  $P=2,8\text{ W}$  (Abbildung 5.8 f).



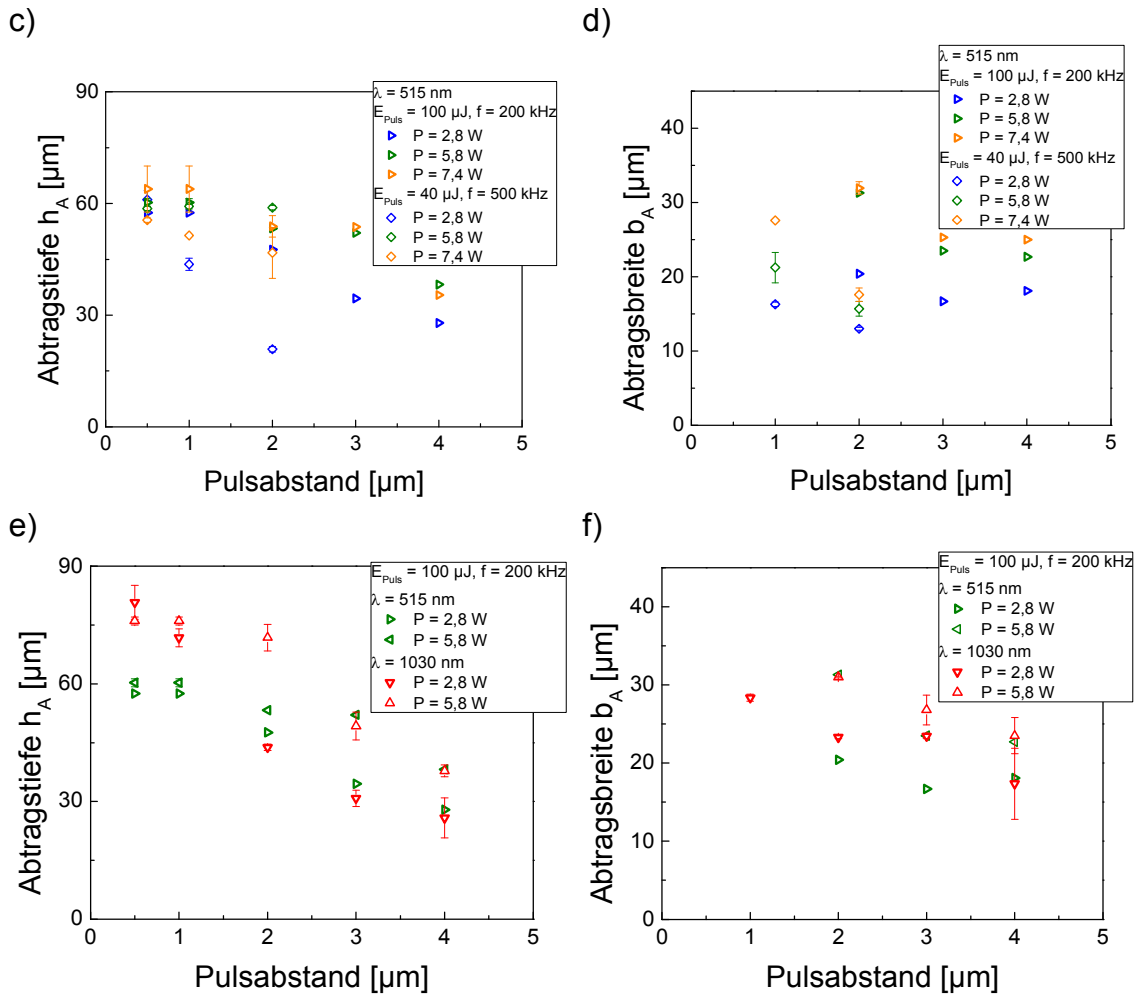


Abbildung 5.8: Abtragtiefe  $h_A$  und Abtragsbreite  $b_A$  als Funktion des Pulsabstands für die Parameterkombinationen a), b)  $\lambda=515$ nm,  $P=2,8$ W,  $E_{Puls}=100\mu$ J,  $f=100$ kHz und  $f=200$ kHz sowie  $E_{Puls}=40\mu$ J,  $f=500$ kHz, c), d)  $\lambda=515$ nm,  $E_{Puls}=100\mu$ J,  $f=200$ kHz,  $P=2,8$ W, 5,8W und 7,4W sowie  $E_{Puls}=40\mu$ J,  $f=500$ kHz,  $P=2,8$ W, 5,8W und 7,4W und e), f)  $E_{Puls}=100\mu$ J,  $f=200$ kHz,  $\lambda=515$ nm,  $P=2,8$ W und 5,8W sowie  $\lambda=1030$ nm,  $P=2,8$ W und 5,8W ( $\tau=350$ fs).

Für einen Pulsabstand kleiner als 2 μm dominiert der Einfluss des Pulsabstands auf den Abtrag der Kathodenschicht im Vergleich zum Einfluss der Laserleistung bei gleicher Pulsenergie. Bei geringerer Pulsenergie ist ein verringerter Abtrag auch bei kleinem Pulsabstand bei einer Leistung von 2,8 W zu beobachten. Mit höheren Leistungen verringert sich dieser Einfluss. Bei geringem Pulsabstand, also bei Werten kleiner als 1 μm, ist der Einfluss der Laserparameter Energie und mittlere Leistung auf die Abtragtiefe gering. Hingegen ist ein Einfluss der Wellenlänge auf  $h_A$  nur für geringe Pulsabstände kleiner als 1 μm zu beobachten. Mit größer werdendem Pulsabstand ist  $h_A$  nur noch abhängig von der mittleren Laserleistung.

### 5.4.2 Ausgewählte Laserparameter zur 3D-Strukturierung

Wie bereits erläutert, ist eine Kanalstruktur mit einer Abtragstiefe im Bereich der Kathodenschichtdicke für eine optimale Benetzung der Elektrode mit flüssigem Elektrolyt zweckmäßig. Um den Verlust an Aktivmaterial zu minimieren, sollte die Abtragsbreite ebenfalls minimiert werden. Hierfür wurde für die Strukturierung der Kathoden im Pouchzellformat die Abtragstiefe  $h_A$  und die obere und untere Abtragsbreite  $b_A$  (siehe Abbildung 5.7) als Funktion der Scangeschwindigkeit  $v$  bestimmt (Abbildung 5.9). Eine Wellenlänge von 1030 nm, eine Laserpulsfrequenz von 200 kHz, eine Pulsenergie von 100  $\mu$ J und eine Pulsdauer von 350 fs wurden verwendet. Allgemein nimmt die Abtragstiefe mit zunehmender Scangeschwindigkeit ab (Abbildung 5.9 a), wobei für Scangeschwindigkeiten ab 1000  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  der Abtrag für alle Leistungen zu gering ist und ab 1200  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  in einem konstanten Verlauf endet. Des Weiteren kann keine weitere Zunahme von  $h_A$  mit  $P \geq 6,66$  W erreicht werden. Mit zunehmender Leistung erhöhen sich die thermischen Verluste und die für die Ablation der Kathodenschicht zur Verfügung stehende Laserenergie wird verringert. Die Abtragsbreite nimmt ebenfalls wie die Abtragstiefe mit zunehmender Scangeschwindigkeit ab (Abbildung 5.9 b). Ab einer Scangeschwindigkeit von 800  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  ist keine Änderung in der Abtragsbreite zu erkennen. Für  $P \geq 6,66$  W ist wie beim Einfluss der Laserleistung auf die Abtragstiefe keine weitere Verbreiterung der Kanalgeometrie zu beobachten.

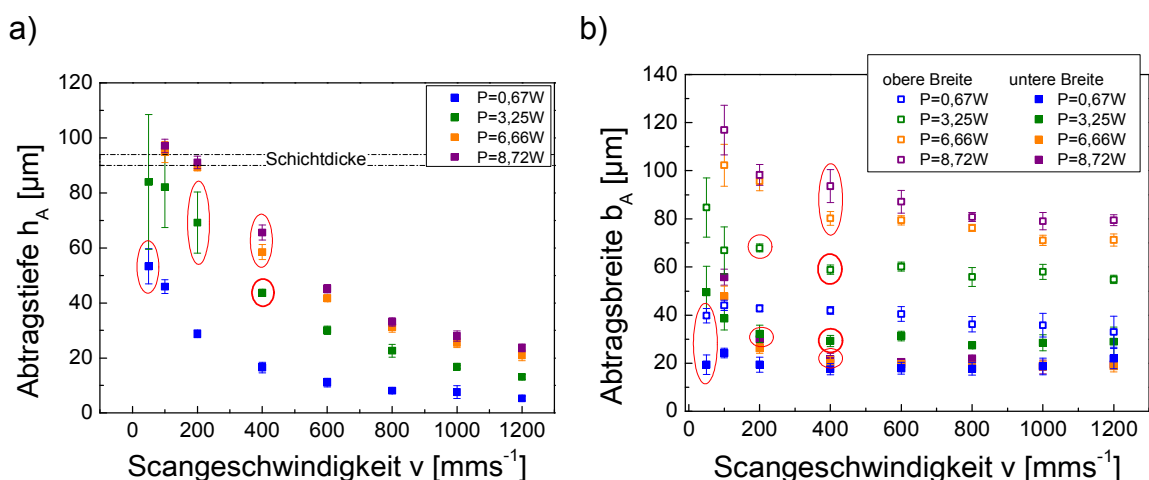


Abbildung 5.9: Verlauf der a) Abtragstiefe  $h_A$  und b) Abtragsbreite  $b_A$  als Funktion der Scangeschwindigkeit  $v$  für die Leistungen 0,67W, 3,25W, 6,66W und 8,72W ( $\lambda=1030\text{nm}$ ,  $E_{\text{Puls}}=40\mu\text{J}$ ,  $f=200\text{kHz}$ ,  $\tau=350\text{fs}$ ).



Um eine Abtragstiefe im Bereich der Kathodenschichtdicke zu erhalten und einen Abtrag des Aluminiumsubstrats zu vermeiden, sollte die Scangeschwindigkeit nicht kleiner als  $200 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  für  $P=3,25 \text{ W}$  und nicht kleiner als  $400 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  für  $P=6,66 \text{ W}$  und  $P=8,72 \text{ W}$  gewählt werden (Abbildung 5.9 a). Die Abtragstiefe ist für  $P=0,67 \text{ W}$  für alle Scangeschwindigkeiten geringer als die Schichtdicke. Der Vergleich der Werte der Abtragstiefe und Abtragsbreite für die verschiedenen Leistungen bei minimal möglichen Scangeschwindigkeiten ist in Tabelle 5.5 aufgelistet. Bei  $P=0,67 \text{ W}$  sind die Abtragsbreite sowie die Abtragstiefe am geringsten. Mit zunehmender Leistung werden die Abtragstiefe und die Abtragsbreite erhöht. Um einen ausreichenden Abtrag bei kleinster möglicher Abtragsbreite zu erreichen, wurde daher eine Leistung von  $3,25 \text{ W}$  gewählt. Die Geschwindigkeit wurde jedoch zu  $400 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  anstelle der minimalen Scangeschwindigkeit von  $200 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  angepasst. Bei  $v=200 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  ist  $h_A=69,1 \mu\text{m}$ , die Kathodenschichtdicke für die Pouchzellen ist  $76 \mu\text{m}$ . Um die Abtragstiefe zu vergrößern, wurde die Anzahl der Überfahrten (Scans) erhöht und die Geschwindigkeit entsprechend angepasst. Die in Tabelle 5.5 aufgelisteten Werte sowie die finalen Parameter sind in Abbildung 5.9 markiert.

Tabelle 5.5: Vergleich der Abtragstiefe und der oberen und unteren Abtragsbreite mit den ausgewählten Parametern aus Abbildung 5.9.

P [W]	v [ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$h_A$ [ $\mu\text{m}$ ]	$b_{A,o}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$b_{A,u}$ [ $\mu\text{m}$ ]
0,67	50	53,3	39,7	19,4
3,25	200	69,1	67,9	32,1
6,66	400	58,4	80,1	20,1
8,72	400	65,6	93,5	21,6

Für die Strukturierung der Kathoden im Swagelok<sup>®</sup>-Zellformat und einem Kanalstrukturabstand von  $200 \mu\text{m}$  wurden die aus den Abtragsversuchen aus Abbildung 5.9 ermittelten Parameter verwendet. Der Masseverlust beträgt hierbei  $36 \text{ Ma.}\%$ .

Zur Strukturierung der Kathoden ( $\varnothing 12 \text{ mm}$ ) mit einem Kanalabstand von  $400 \mu\text{m}$  wurden die Parameter aus den Versuchen in Abbildung 5.8 gewählt, d.h. eine Wellenlänge von  $515 \text{ nm}$ , eine Pulsenergie von  $40 \mu\text{J}$ , eine Laserpulsfrequenz

von 500 kHz, eine Leistung von 4,39 W und eine Scangeschwindigkeit von  $1000 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Die Anzahl an Scans wurde an die jeweiligen Schichtdicken der Kathoden mit den verschiedenen Aktivmaterialien angepasst. Die Laserparameter zur Strukturierung der Kathoden für die nachfolgenden elektrochemischen Untersuchungen sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Laserstrukturierungsparameter für Kathoden, die mit verschiedenen Aktivmaterialien hergestellt wurden (Swagelok<sup>®</sup>, Pouch).

Kathodenformat	Pouch	Swagelok <sup>®</sup>				
Aktivmaterial	U-LFP	U-LFP	C-LFP	K-LFP	U-LFP	C-LFP
Strukturabstand	200 $\mu\text{m}$	200 $\mu\text{m}$	200 $\mu\text{m}$	200 $\mu\text{m}$	400 $\mu\text{m}$	400 $\mu\text{m}$
$\lambda$ [nm]	1030				515	
$E_{\text{Puls}}$ [ $\mu\text{J}$ ]	100				40	
f [kHz]	200				500	
v [ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	400				1000	
P [W]	3,25				4,39	

## 5.5 Elektrochemische Analyse

Mit den ermittelten Laserparametern wurden Mikrostrukturen (Linien (Abbildung 5.5 b), Gitter (horizontale und vertikale Linienstrukturen)) in den Kathodenschichten generiert. Die laser-strukturierten und unstrukturierten Kathoden wurden in Swagelok<sup>®</sup>- und Pouchzellen verbaut und mit verschiedenen elektrochemischen Methoden untersucht. Des Weiteren wurden die Einflüsse des Elektrodenschichtaufbaus sowie der Messparameter auf die elektrochemischen Eigenschaften, wie z.B. die praktische Kapazität, ermittelt.

### 5.5.1 Einfluss des Schichtaufbaus auf die praktische Kapazität und Zyklenstabilität

Wie in Kapitel 3.3.1.1 beschrieben, verbessern Additive die elektrische Leitfähigkeit in den Kathodenkompositschichten. Die Viskosität des Schlickers und damit der Kathodenschichtaufbau sind unter anderem abhängig vom verwendeten Leitfähigkeitsadditiv. Der Einfluss der Leitfähigkeitsadditive Graphit und Ruß wurde untersucht. Abbildung 5.10 zeigt die REM-Aufnahmen von Querschliffen von Kathodenschichten, bei denen Art und Anteil des Leitfähigkeitsadditivs variiert wurden. Der Aktivmaterial- und Binderanteil ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , PVDF) sind für alle Schichten in diesem Kapitel konstant. In der Kathodenschicht, dargestellt in Abbildung 5.10 a) und b), wurde 10 Ma.-% Graphit verwendet, in Abbildung 5.10 c) und d) 10 Ma.-% Ruß und in Abbildung 5.10 e) und f) jeweils 5 Ma.-% Graphit und Ruß. Beim Vergleich der Schichtdicke ist zu erkennen, dass diese bei der Kathodenschicht mit Graphit als Leitfähigkeitsadditiv am größten ist und mit zunehmendem Rußanteil abnimmt. Da der Ölzahl höher ist für Ruß (250 ml/100 g [90]) im Vergleich zu Graphit (100 ml/100 g [90]), wurde der Lösemittelanteil von 44 Ma.-% NMP für die Schlickerherstellung mit Graphit auf 64 Ma.-% NMP für die Schlickerherstellung mit Ruß erhöht. Dadurch verringert sich die Viskosität des Schlickers und somit die Schichtdicke. Zusätzlich muss bei einer erhöhten Lösemittelkonzentration die Trocknungszeit verlängert werden. Beim Vergleich der verschiedenen Kathodenschichten sind unterbrochene elektrische Leitfähigkeitspfade für die Kathodenschicht mit Graphit (Abbildung 5.10 b), im Vergleich zur Kathodenschicht mit Ruß (Abbildung 5.10 d), zu erkennen. Bei der Kathodenschicht mit Ruß sind hingegen Beschichtungsfehler in der Schicht zu erkennen. Dies ist zurückzuführen auf die zu hohe Viskosität aufgrund unzureichender Zugabe von Lösemittel. Hinsichtlich des Schichtaufbaus zeigt eine Kathodenschicht mit Graphit und Ruß einen verbesserten Zusammenhang des elektrischen Leitfähigkeitsnetzwerks mit reduziertem Anteil an Beschichtungsfehlern.

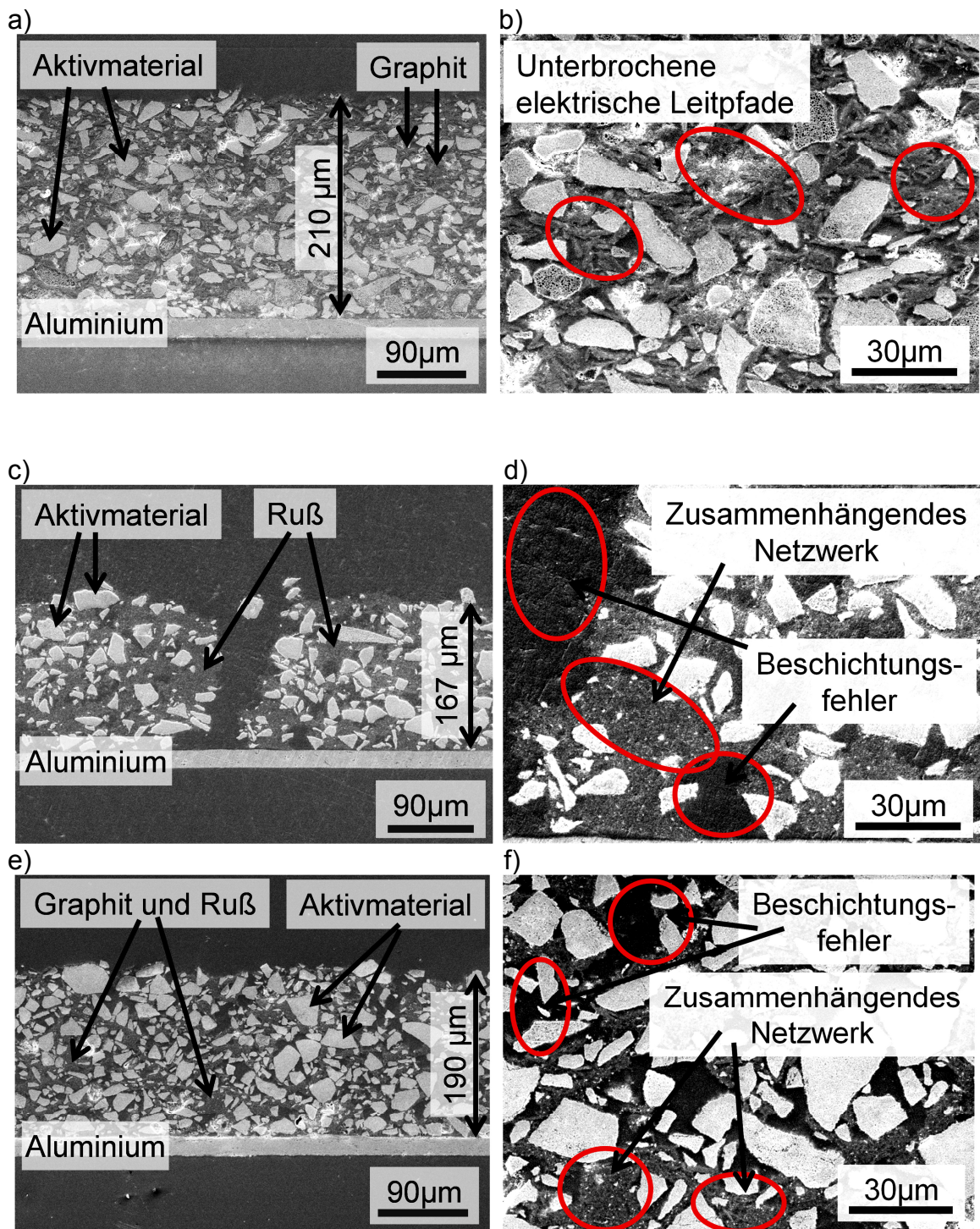


Abbildung 5.10: REM-Aufnahmen von Querschliffen von LMO-Schichten mit a), b) Graphit, c), d) Ruß und e), f) Graphit und Ruß als Leitfähigkeitsadditiv  
Vergrößerung: 250x, 1000x).

Die verschiedenen Kathodenschichten wurden in Swagelok®-Zellen verbaut und die elektrochemischen Eigenschaften in galvanostatischen Messungen untersucht (Abbildung 5.11). Bei C-Raten von C/10 und C/5 sind die spezifischen Entladekapazitäten der Kathodenschichten mit Ruß und Ruß und Graphit ähnlich. Die spezifischen Entladekapazitäten für die beiden Kathodenschichten be-

tragen bei C/10  $110 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , welches der Nennkapazität der LMO-Schichten entspricht. Hingegen ist der Wert der spezifischen Entladekapazität der Kathodenschicht mit Graphit bei einer Entladerate von C/10  $67 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Bei einer C-Rate von C/2 hat sich der Wert auf  $0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  verringert. Dies lässt sich durch die geringe elektrische Leitfähigkeit aufgrund des unterbrochenen Netzwerks erklären. Durch die Zugabe von Ruß und damit der Erhöhung der Anzahl an elektrischen Leitfähigkeitspfaden wird der Wert der spezifischen Entladekapazität gesteigert, vor allem für C-Raten  $\geq \text{C}/5$ . Bei einer C-Rate von 2C ist der Wert der spezifischen Entladekapazität für die Kathodenschicht mit Ruß  $28 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  und für die Kathodenschicht mit Ruß und Graphit  $0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Der Anteil an unterbrochenen elektrischen Leitfähigkeitspfaden ist bei 5 Ma.-% Graphit und 5 Ma.-% Ruß trotz verringertem Anteil an Beschichtungsfehlern höher als für eine Schicht mit 10 Ma.-% Ruß. Des Weiteren können die Beschichtungsfehler als Kapillare zur Elektrolytbenetzung dienen und somit wiederum zu einer Verbesserung der Zyklierbarkeit beitragen.

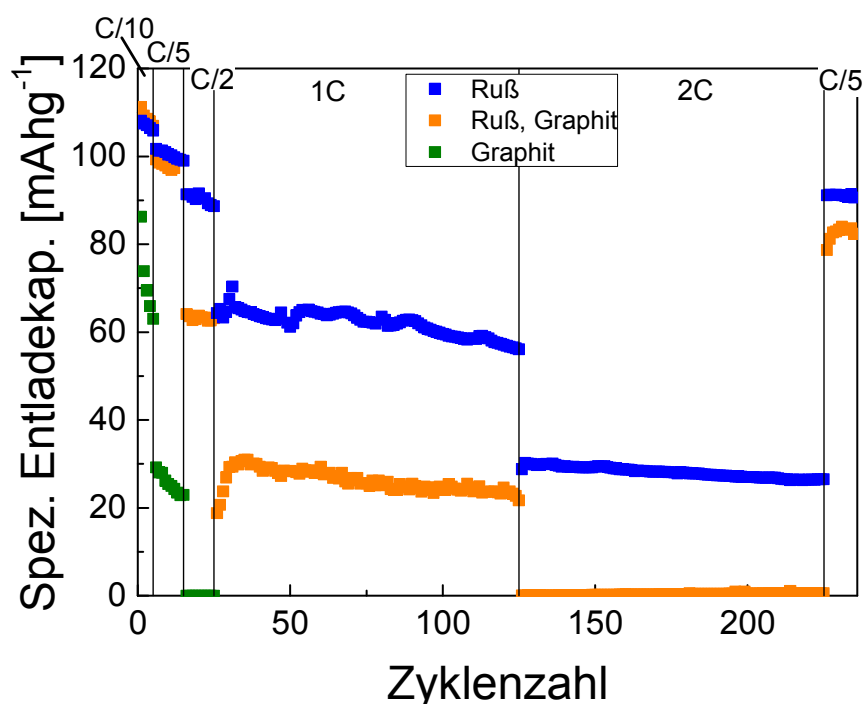


Abbildung 5.11: Spezifische Entladekapazität als Funktion der Zykluszahl von Zellen mit Kathodenschichten mit gleichem Aktivmaterial- und Binderanteil, und verschiedenen Leitfähigkeitsadditiven (Graphit, Ruß und Ruß und Graphit).

Die Ratenstabilität einer Zelle mit einer Kathodenschicht mit Ruß ist höher im Vergleich zu einer mit Graphit. Um jedoch die Lösemittelkonzentration zu reduzieren und die Trocknungszeiten zu verkürzen, sollte der Anteil an Ruß verringert werden. Je nach Verwendungszweck ist es daher notwendig, die Schichtzusammensetzung entsprechend anzupassen.

Einen weiteren Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften bei der Elektroden-schichtherstellung hat der Prozess der Kalandrierung. Dieser ist ein notwendiger Schritt zur Erhöhung der Adhäsion und Kohäsion in der Elektroden-schicht sowie zwischen Elektroden-schicht und Stromableiterfolie. Die spezifische Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl für eine Zelle mit einer un-kalandrierten und kalandrierten LMO-Schicht mit Graphit als Leitfähigkeitsadditiv ist in Abbildung 5.12 a) gezeigt. Die REM-Aufnahmen der Schichten vor und nach dem Kalandrierprozess sind in Abbildung 5.12 b) dargestellt. Durch die Kalandrierung wurde eine Abnahme der Elektroden-schichtdicke um 27 µm erreicht, was einer Abnahme der Porosität um 19 Vol.-% entspricht. Wird die spezifische Entladekapazität der beiden Zellen bei einer C-Rate von C/5 verglichen, ist die Abnahme der spezifischen Entladekapazität der Zelle mit einer un-kalandrierten Schicht höher im Vergleich zu einer mit einer kalandrierten Schicht. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Werte der Entladekapazität für eine Zelle mit einer un-kalandrierten Schicht mit steigender C-Rate stärker voneinander abweichen anstelle einer Zelle mit einer kalandrierten Schicht. Dieses Verhalten zeigt sich in der Standardabweichung. Für die Zelle mit einer un-kalandrierten Schicht liegt die Standardabweichung beispielsweise im Bereich von 1,8 und 5,6, für eine Zelle mit einer kalandrierten Schicht im Bereich von 0,003 und 2,6. Des Weiteren sind weniger Ausfälle für Zellen mit kalandrierten Kathoden zu beobachten. Die Reversibilität beim Zellbau kann durch eine Kalandrierung der Kathodenschicht verbessert werden.



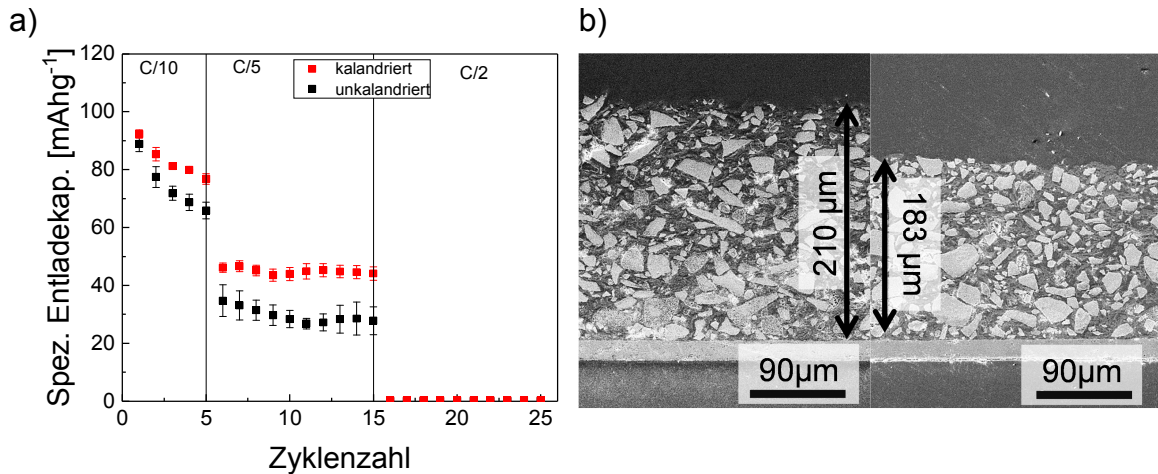


Abbildung 5.12: Einfluss der Kalandrierung a) auf die spezifische Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl und b) auf die Kathodenschichtdicken, welche in den REM-Aufnahmen der Querschliffe vor (links) und nach (rechts) der Kalandrierung eingezeichnet sind.

Trotz einer verringerten Porosität wird durch die Kalandrierung die Ratenstabilität der Kathodenschichten erhöht. Bei C-Raten  $\geq C/2$  ist jedoch die spezifische Entladekapazität  $0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Wie bereits in Kapitel 3.4 diskutiert, muss bei einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit ebenfalls eine Verbesserung der Lithium-Ionen-Diffusion erfolgen. Durch den Kalandrierprozess werden zwar die elektrischen Leitfähigkeitspfade erhöht, die Poren in der Elektroden-schicht aber geschlossen. Um das Lithium-Ionen-Transportvermögen gleichermaßen zu erhöhen, können Kapillarstrukturen bzw. „definierte Poren“ mittels Laserablation eingebracht werden. (Kapitel 5.5.3).

## 5.5.2 Abhängigkeiten von den Messeinstellungen

Neben der Elektrodenherstellung sind Messeinstellungen, wie z.B. Spannungsfenster, Formierung und Lade-/Entladeraten, Einflussgrößen auf die elektrochemischen Eigenschaften von Lithium-Ionen-Zellen. Des Weiteren müssen die Messparameter je nach Messmethode an die untersuchten Systeme angepasst werden, wie z.B. eine geeignete Strompulsdauer, Stromrate oder Unterbrechungszeit für GITT-Messungen oder ein geeignetes Spannungsfenster und geeignete Scanrate für CV-Messungen. Für die folgenden Beispiele wurden Zellen mit  $\text{LiFePO}_4$ -Elektroden verwendet.

### Abhängigkeiten vom Spannungsfenster

Die Kapazität ergibt sich aus der Fläche der Strom-Zeit-Kurve (Gleichung 3.16) der galvanostatischen Messungen. Je nach Spannungsfenster ist die Dauer

bzw. die Zeit der Zyklierung unterschiedlich und somit auch die Kapazität. In Abbildung 5.13 a) sind der Strom normiert über die Aktivmasse und die Spannung als Funktion der Zeit bei einer C-Rate von C/10 für unterschiedliche Spannungsfenster und in Abbildung 5.13 b) der Vergleich der ermittelten spezifischen Kapazitäten bei verschiedenen C-Raten dargestellt. Durch die Vergrößerung des Spannungsfensters wird die Fläche unter der Strom/Aktivmasse-Zeit-Kurve vergrößert (Abbildung 5.13 a). Beispielsweise ist die ermittelte Fläche bei einem Spannungsfenster von 3 bis 4 V  $117 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  und bei einem Spannungsfenster von 2,5 bis 4,2 V  $136 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Für alle C-Raten ist der Wert der spezifischen Kapazität für eine Zelle, welche im größeren Spannungsfeld zyklert wurde, höher (Abbildung 5.13 b). Die Differenz der spezifischen Kapazitäten bei den unterschiedlichen Spannungsbereichen nimmt mit ansteigender C-Rate zu. Mit zunehmender C-Rate nehmen die verschiedenen Polarisations-effekte in der Zelle zu und die Spannung erreicht in kürzerer Zeit die vorgegebenen Grenzwerte. Dadurch verringert sich die Zeit, die benötigt wird, um die Zellreaktion komplett abzuschließen. Die spezifische Kapazität wird verringert, da diese von der Zeit und der Menge der ausgetauschten Ladungsträger abhängt.

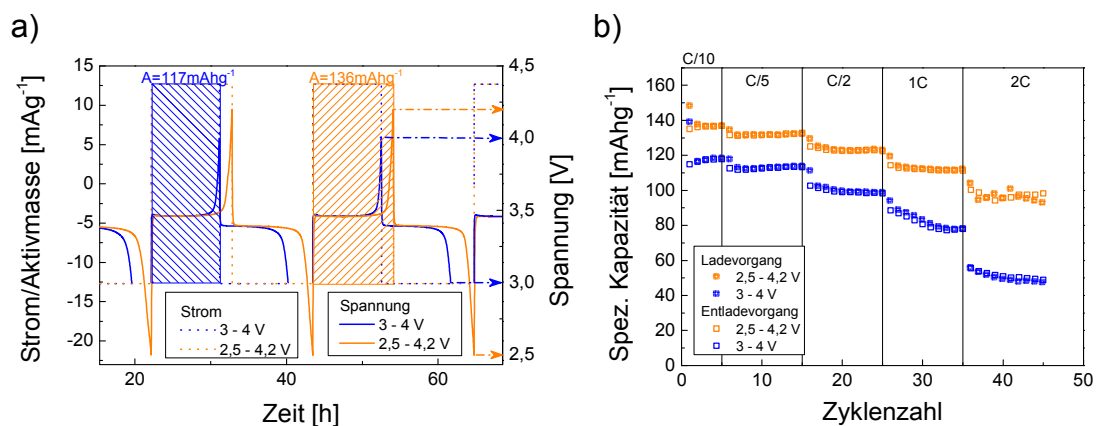


Abbildung 5.13: Einfluss der Spannungsfenster 2,5 bis 4,2V und 3 bis 4V dargestellt a) im auf die Aktivmasse normierten Strom- und Spannungsverlauf als Funktion der Zeit und b) in der aus dem Stromverlauf berechneten spezifischen Kapazität als Funktion der Zyklenzahl.

Ebenso sind Energie und Leistung einer Zelle abhängig von der Spannung. Die Energie berechnet sich aus dem Produkt der Kapazität und der Spannung (Gleichung 3.18) und die Leistung aus dem Produkt der Spannung und dem Strom (Gleichung 3.19). Die berechneten spezifischen Werte der Zellen aus Abbildung 5.13 für den dargestellten Ladevorgang sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.



tet. Beide, die spezifische Leistung und Energie, verdoppeln sich nahezu bei einem vergrößerten Spannungsfenster.

Tabelle 5.7: Werte der spezifischen Energie und spezifischen Leistung für Zellen, welche in unterschiedlichen Spannungsfenstern zyklisiert wurden.

Spannungsfenster	Spez. Energie	Spez. Leistung
2,5 – 4,2 V	231 $\text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$	21 $\text{mW}\cdot\text{g}^{-1}$
3 – 4 V	117 $\text{mW}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$	12 $\text{mW}\cdot\text{g}^{-1}$

Um die Messzeiten zu verkürzen, wurde das Spannungsfenster verkleinert. Da dies einen deutlichen Einfluss auf die Zelleigenschaften hat, wurde der Einfluss darauf bei einem Spannungsbereich von 2,5 bis 4 V und 3 bis 4,2 V mit einem Spannungsfenster von 2,5 bis 4,2 V verglichen (Abbildung 5.14). Die spezifische Entladekapazität für eine Zelle, welche in einem Spannungsfenster von 3 bis 4,2 V zyklisiert wurde, zeigt für alle Lade-/Entladeraten die niedrigsten Werte. Hingegen sind die spezifischen Entladekapazitäten für eine Zyklisierung zwischen 2,5 bis 4 V ähnlich der Werte für eine Zyklisierung zwischen 2,5 bis 4,2 V. Mit zunehmender Lade-/Entladerate ist die Abnahme der Kapazität für eine Zyklisierung zwischen 3 bis 4,2 V am deutlichsten. Dies entspricht dem Verlauf der spezifischen Entladekapazität aus Abbildung 5.13.

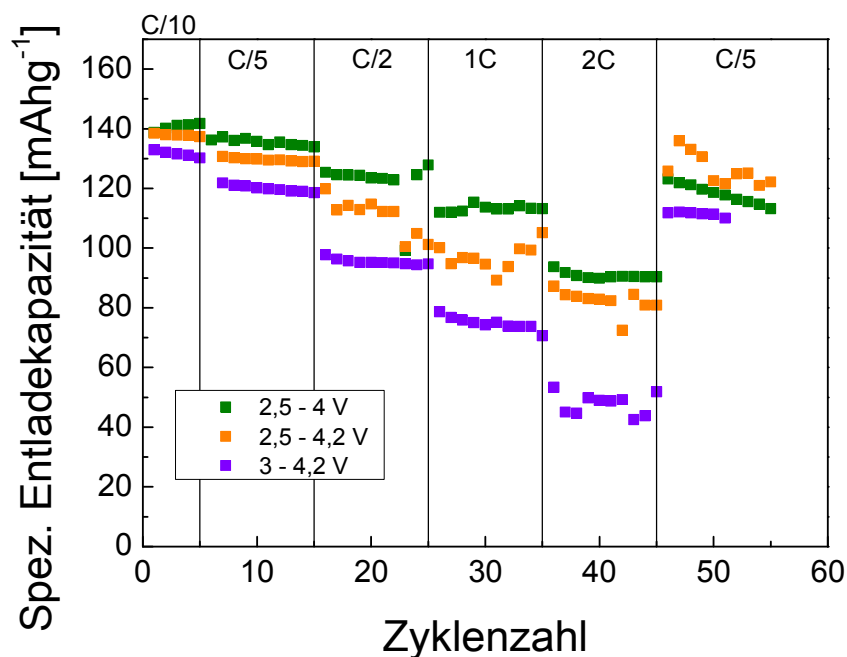


Abbildung 5.14: Vergleich der spezifischen Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl von Zellen, welche in unterschiedlichen Spannungsfenstern zyklisiert wurden.

Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der größere Anteil an Kapazitätzunahme im Bereich von 2,5 bis 4 V erfolgt. Hingegen ist keine Zunahme der Kapazität im Spannungsbereich von 4 bis 4,2 V zu beobachten. Für die folgenden Versuche von Zellen mit LFP-Elektroden wurde daher ein Spannungsfenster von 2,5 bis 4 V gewählt.

Das Spannungsfenster hat ebenso einen Einfluss auf die Ausbildung der Zyklovoltammogramme. In Abbildung 5.15 sind die Zyklovoltammogramme von Zellen gezeigt, welche bei unterschiedlichen Spannungsfenstern, aber bei gleicher Scanrate ( $0,01 - 0,08 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\Delta v=0,01 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), erstellt wurden. Bis zu einer Scanrate von  $0,03 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ist bei einem Spannungsfenster von 2,5 bis 4,2 V (Abbildung 5.15 a) ein vollständig ausgebildetes Maximum für den Lade- und Entladezyklus zu erkennen. Bei Scanraten  $\geq 0,04 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ist kein vollständiges Maximum mehr zu beobachten. Im Vergleich dazu ist für die Zelle, welche in einem Spannungsfenster von 2 bis 4,5 V (Abbildung 5.15 b) zyklisiert wurde, das Maximum bis zu einer Scanrate von  $0,03 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  für den Ladevorgang und bis zu einer Scanrate von  $0,05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  für den Entladevorgang vollständig ausgebildet. Abhängig von den Polarisierungseffekten in der Zelle, die mit zunehmender Scanrate ansteigen, ist die Redox-Reaktion in dem festgelegten Spannungsfenster noch nicht abgeschlossen und das Maximum daher nicht vollständig ausgebildet. Wird die Fläche unter dem Zyklovoltammogramm durch die Scanrate geteilt, ergibt sich die Kapazität [125]. Das Verhalten der Zyklovoltammogramme entspricht dem Verlauf der spezifischen Kapazität aus den galvanostatischen Messungen, in denen der Wert der Kapazität für die Zellen am deutlichsten abfällt, die im geringsten Spannungsfenster zyklisiert wurden. Auf die Eigenschaften des Zyklovoltammogramms soll in Kapitel 5.5.4.2 noch näher eingegangen werden.

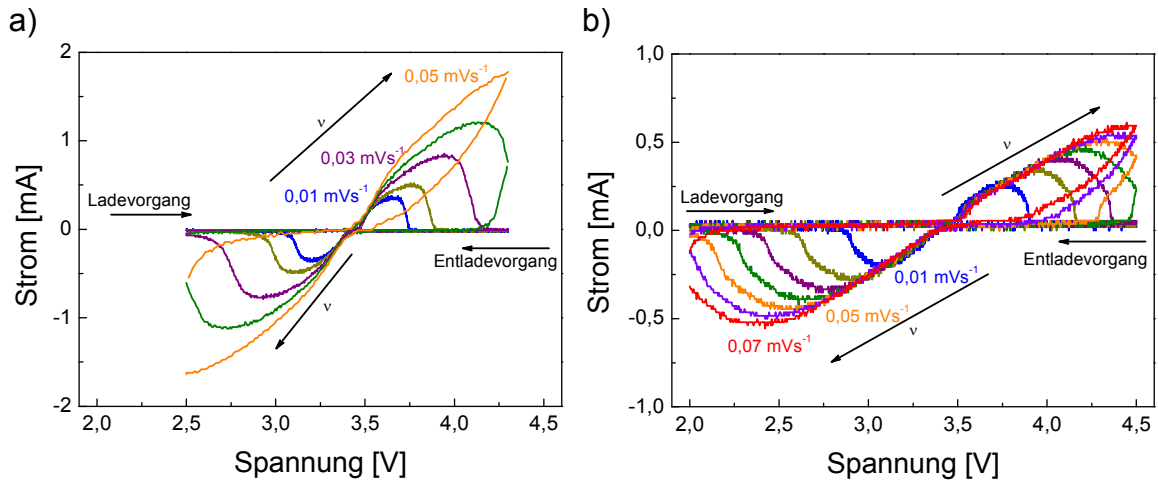


Abbildung 5.15: Zykl voltammogramme von Zellen, welche bei gleichen Scanraten erstellt wurden. Die Spannungsfenster betragen hierbei a) 2,5 bis 4,2V und b) 2 bis 4,5V.

Je nach Zellsystem müssen also das Spannungsfenster und die Scanrate entsprechend angepasst werden. Dies gilt auch für die Messparameter zur Erstellung der Titrationskurven für die galvanostatische intermittierende Titrations-technik.

### Abhängigkeiten von der Unterbrechungszeit

Nach jedem Strompuls erfolgt eine Relaxation, nach der sich eine neue Zusammensetzung in der Elektrode einstellt [114]. Die Relaxationszeit ist abhängig von der zuvor angelegten Stromrate, dem Lade- bzw. Entladezustand und den elektrochemischen Prozessen in der Elektrode [118]. Wird die Zeit zwischen den Strompulsen, die Unterbrechungszeit, zu kurz gewählt, überlagern sich die Prozesse aus dem vorangegangenen Strompuls mit dem nächsten Strompuls. Wird die Unterbrechungszeit hingegen zu lang gewählt, tritt Selbstentladung aufgrund von Hintergrundströmungen auf [126]. Tang et al. [127] haben eine Unterbrechungszeit von 10 Stunden für GITT gewählt. In Abbildung 5.16 ist der Spannungsverlauf  $U(t)$  für einen Ladevorgang und für eine Unterbrechungszeit von a) 10 Stunden und b) 6 Stunden als Funktion der Zeit  $t$  gezeigt. Für beide Zeitdauern fällt die Spannung sehr schnell auf ca. 3,34 V ab und erreicht nach zwei Stunden Werte von 3,434 bzw. 3,435 V. Wird ein linearer Fit zwischen 4 und 10 bzw. 4 und 6 Stunden angelegt, ergeben sich sehr kleine Steigungen, d.h. für 10 Stunden ein Wert von  $(-6,6 \cdot 10^{-8}) \text{ V} \cdot \text{h}^{-1}$  und für 6 Stunden ein Wert von  $(-1,2 \cdot 10^{-7}) \text{ V} \cdot \text{h}^{-1}$ . Nach 4 Stunden beträgt die Änderung der Spannung für eine Unterbrechungszeit von 10 Stunden  $0,4 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$  und für 6

Stunden  $0,5 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$ . Bei einer Unterbrechungszeit von 6 Stunden kann daher davon ausgegangen werden, dass sich ebenfalls, wie für eine Unterbrechungszeit von 10 Stunden, ein Quasi-Gleichgewicht eingestellt hat. Um die tatsächliche Messzeit zu verkürzen, wurde eine Unterbrechungszeit von 6 Stunden bzw. ein Abbruchkriterium von  $\Delta U = 0,4 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$  für die galvanostatische intermittierende Titrationstechnik gewählt.

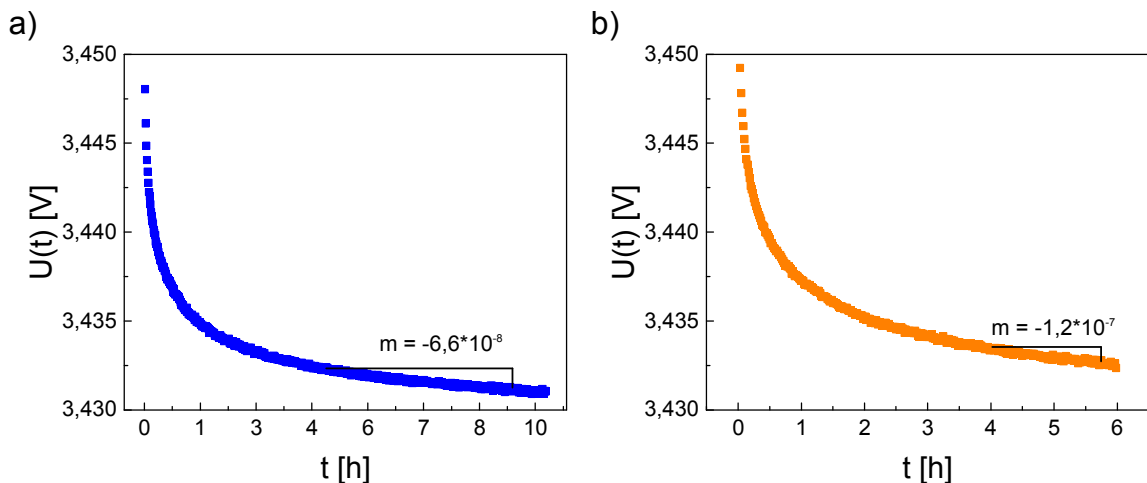


Abbildung 5.16: Spannungsverlauf zwischen den Strompulsen bei GITT-Messungen als Funktion der Zeit, wobei die Unterbrechungszeit a) 10 Stunden und b) 6 Stunden beträgt.

### Abhängigkeiten von der Strompulsdauer

Weitere einstellbare Messparameter für die galvanostatische intermittierende Titrationstechnik sind der Wert der Lade-/Entladerate und die Zeitdauer des angelegten Strompulses  $\tau$ . Zur Bestimmung des Diffusionswertes aus dieser Messtechnik soll der Lade-/Entladestrom gering sein. Daher wurde ein Wert entsprechend einer Lade-/Entladerate von  $C/10$  gewählt. Eine Zeitdauer des Strompulses von 1 Stunde und 30 Minuten wurde untersucht (Abbildung 5.17). Der Spannungsverlauf kann in zwei verschiedene Bereiche unterteilt werden. Bis  $t < 15$  Minuten ist ein linearer Spannungsverlauf für beide Unterbrechungszeiten zu beobachten. In diesem Bereich kann die Reaktionskinetik abgelesen und der chemische Diffusionskoeffizient ermittelt werden (Kapitel 3.4.3.1.2). Für GITT-Messungen wurde daher eine Strompulsdauer von 30 Minuten gewählt, um die Messzeit möglichst gering zu halten. Nach einem kurzen Übergangsbereich geht der Spannungsverlauf ebenfalls für beide Kurvenverläufe in einen konstanten Bereich über. Dies ist im Diagramm angedeutet über die Angabe der Steigung  $y$ . Dieser Verlauf ist auf den Einfluss der Verzerrungsenergie, wel-

che durch die Phasentransformation entsteht, zurückzuführen [128]. Die von Tang et al. [127] gewählte Strompulsdauer entspricht ebenfalls einer Zeit von 30 Minuten.

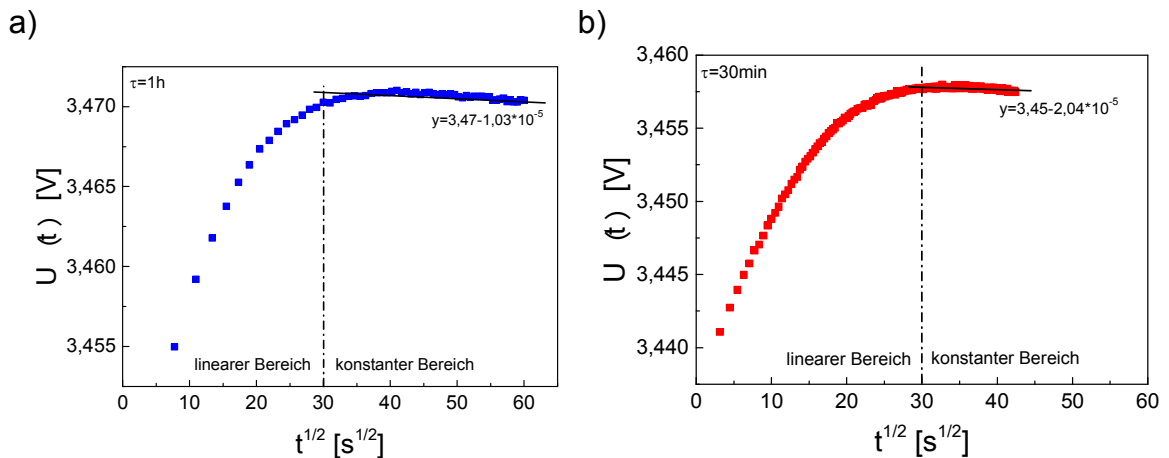


Abbildung 5.17: Spannungverlauf während des Strompulses bei GITT-Messungen als Funktion von  $t^{1/2}$  für eine Strompulsdauer von a) 1 Stunde und b) 30 Minuten.

### 5.5.3 Abhängigkeiten der elektrochemischen Eigenschaften von der 3D-Zellarchitektur

Die aus Kapitel 5.4.2 ermittelten Laserparameter wurden zur Strukturierung von U-LFP-Kompositdickschichten verwendet. Die laser-strukturierten Kathoden wurden in Swagelok<sup>®</sup>-Zellen und Pouchzellen verbaut und mit unstrukturierten Kathoden verglichen. Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgten für alle Zellen unmittelbar nach dem Zusammenbau der Zellen, also ohne Auslagerung. Die Auslagerung ist ein kritischer Schritt bei der Zellfertigung: Zum einen wird bei einer unvollständigen Benetzung die praktische Kapazität nicht erreicht und damit die Energie der Zelle reduziert. Zum anderen führt eine inhomogene Benetzung der Elektroden-schichten mit flüssigem Elektrolyt zu lokalen Spannungsüberhöhungen an den unbenetzten Stellen, welche langfristig zum Zellversagen führen können [14].

#### 5.5.3.1 Raten- und Zyklenstabilität

Der Vergleich der spezifischen Entladekapazität einer unkalandrierten unstrukturierten Kathode mit einer kalandrierten unstrukturierten und kalandrierten strukturierten Kathode bei verschiedenen C-Raten ist in Abbildung 5.18 gezeigt. Durch eine Kalandrierung und damit Verringerung des Porenvolumens bzw.

Erhöhung der Tortuosität und damit Erschwerung der Elektrolytbefüllung fällt die spezifische Entladekapazität für alle C-Raten signifikant ab. Für eine Stromrate von 2C ist beispielsweise keine Zyklierung der Zelle mit einer kalandrierten unstrukturierten Kathode möglich.

Wird eine Linienstruktur in der Kathodenoberfläche erzeugt und somit das „Porenvolumen“ wieder erhöht, kann die spezifische Kapazität deutlich für alle C-Raten verbessert werden. Die Werte der spezifischen Entladekapazität für eine Zelle mit einer kalandrierten strukturierten Kathode erreichen jedoch nicht die Werte für eine Zelle mit einer unkalandrierten unstrukturierten Kathode. Dennoch kann beobachtet werden, dass eine Zelle mit einer kalandrierten strukturierten Kathode eine geringere Abweichung innerhalb der Kapazitätswerte einer C-Rate aufweist. Ebenfalls wurde die Anzahl an Zellausfällen durch eine Kalandrierung und weiterhin durch eine Kalandrierung und Strukturierung wesentlich verringert. Die Reproduzierbarkeit von Zellbau und des Lade-/ Entladeverhaltens kann also durch eine Kalandrierung und Strukturierung deutlich verbessert werden.

Wird die C-Rate am Ende der galvanostatischen Messung auf die anfängliche C-Rate von C/5 verringert, ist keine weitere Zyklierung für eine Zelle mit einer unkalandrierten unstrukturierten Kathode mehr möglich. Hingegen ist dies für Zellen mit kalandrierten Schichten (unstrukturierten wie auch strukturiert) weiterhin möglich. Bei einer C-Rate von C/5 ist für eine Zelle mit einer kalandrierten unstrukturierten Schicht am Ende der Zyklierung eine geringere spezifische Entladekapazitäten zu beobachten im Vergleich zu Beginn. Für eine Zelle mit einer kalandrierten strukturierten Kathode sind die Werte der spezifischen Entladekapazität ähnlich zu den Werten zu Beginn der Messung.

Für eine Zelle mit einer kalandrierten strukturierten Kathode ist die Abnahme der spezifischen Kapazität bei C-Raten  $\geq C/2$  somit einer verringerten Transfer rate von Lithium-Ionen zuzuordnen, welches ein reversibler Prozess ist. Für Zellen mit einer kalandrierten unstrukturierten bzw. mit einer unkalandrierte Kathode treten irreversible Prozesse bei der Zyklierung vor allem mit hohen C-Raten auf, sodass am Ende der galvanostatischen Messung die spezifischen Entladekapazitäten geringer sind oder sogar keine Zyklierung mehr möglich ist. Eine denkbare Ursache könnte die Ablösung der Kathodenschicht von der Aluminiumfolie durch ungenügende Adhäsion zwischen Kathodenschicht und Alu-

miniumfolie sein, welches ein irreversibler Prozess ist [55]. Dadurch entstehen unterbrochene elektrische Leitpfade innerhalb der Schicht und zwischen Schicht und Stromableiter. Dies ist vor allem für eine unkalandrierte Kathode der Fall. Hinsichtlich einer Kalandrierung werden zwar die Adhäsion in der Elektrodenschicht und die Kohäsion zwischen Elektrodenschicht und Stromableiter verbessert. Dabei werden aber auch Poren geschlossen. Somit kann zum einen die durch die De-/Interkalation von  $\text{Li}^+$  verursachte Volumendehnung nicht ausgeglichen werden und Risse bilden sich in der Elektrodenschicht aufgrund der induzierten Spannungen. Zum anderen wird die Elektrolytbenetzung erschwert. Eine unvollständig benetzte Elektrodenschicht führt zu inhomogenen Stromdichten und lokalen Spannungsüberhöhungen, welche vermehrt zu Zellversagen führen [14].

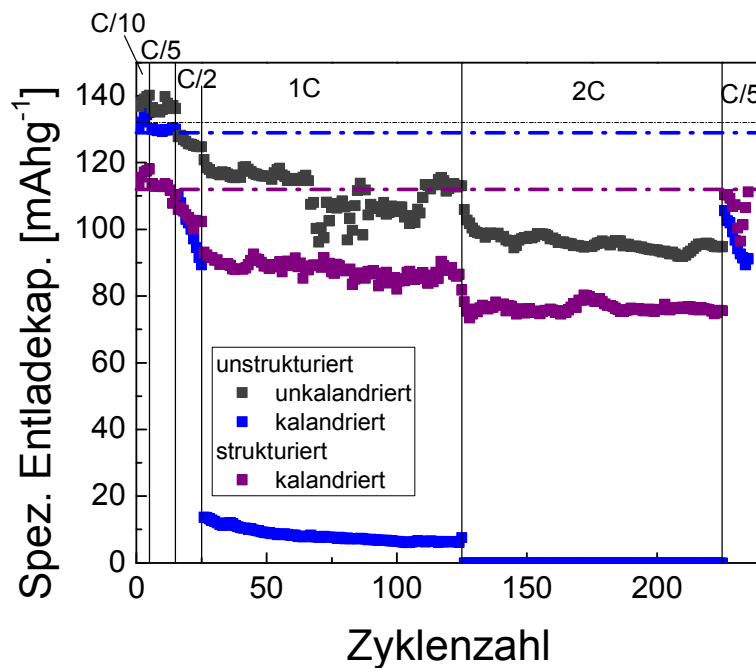


Abbildung 5.18: Vergleich der spezifischen Entladekapazitäten als Funktion der Zyklenzahl für unstrukturierte unkalandrierte und kalandrierte sowie strukturierte kalandrierte Kathodenschichten (kommerziell, einseitig beschichtet, 95Ma.-% LFP,  $132\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , Linienstruktur ( $200\mu\text{m}$ ), Swagelok<sup>®</sup>).

Ein Beispiel für die Auswirkung verminderter Adhäsion in einer LFP-Schicht zeigt Abbildung 5.19. Dargestellt sind die REM-Aufnahmen von Draufsichten einer kalandrierten unstrukturierten (a) und kalandrierten strukturierten (Gitterstruktur) (b) Kathode nach der Zyklierung. Trotz der ähnlichen Kristallstruktur zwischen dem vollständig interkalierten  $\text{LiFePO}_4$  und dem vollständig deinterka-



lierten  $\text{FePO}_4$  und einer damit verbundenen geringen Volumendehnung treten mechanische Spannungen im Wirtsgitter auf, welche vor allem bei längerer Zyklierung und Zyklierung mit höheren Stromraten auftreten. Diese führen zu Rissen (Abbildung 5.19 a) in der Kathodenschicht.

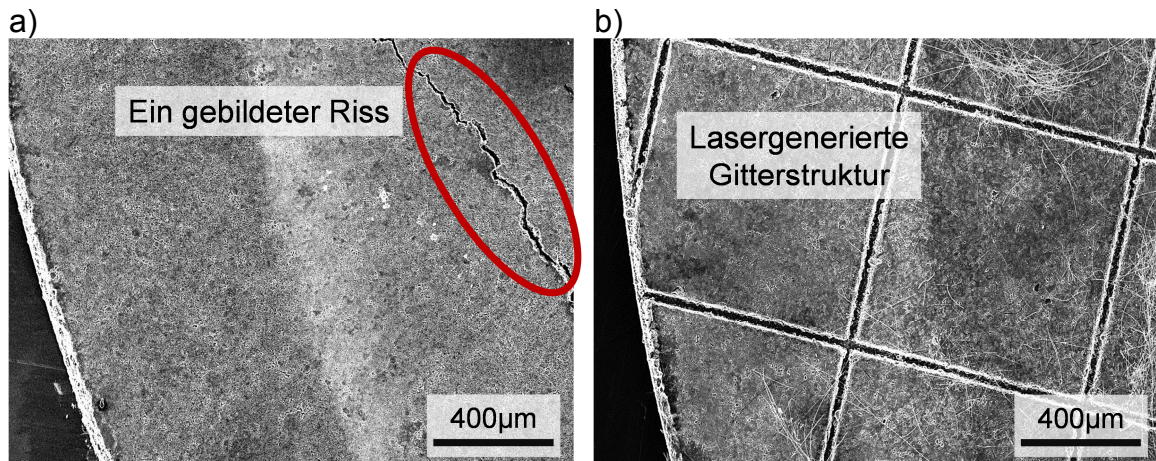


Abbildung 5.19: REM-Aufnahmen der Draufsichten einer kalandrierten a) unstrukturierten und b) strukturierten Kathodenschicht nach der elektrochemischen Zyklierung (selbst hergestellt, 85Ma.-% LFP,  $135\text{mA}\cdot\text{hg}^{-1}$ , Linienstruktur ( $200\mu\text{m}$ )).

Ein Vorteil bei der Einbringung von 3D-Strukturen wie beispielsweise Gitterstrukturen in Kathodenschichten ist somit der zusätzliche freie Raum zur Ausdehnung der Kristallstruktur. Dies ist interessant für die Verwendung von Elektrodenmaterialien, welche große Volumenänderungen bei der Zyklierung erfahren, wie z.B. Silizium (275 %). Dieses Anodenmaterial hat im Vergleich zu Graphit eine 9fach höhere Kapazität [82, 129].

### **Abhängigkeiten von einer Gittergeometrie**

Mittels Laserablation können also verschiedenste Oberflächendesigns in der Elektrode generiert werden. Wie von Pröll [113] untersucht, kann das Oberflächendesign an die Benetzungsstrategie angepasst werden, beispielsweise für eine Benetzung ausgehend von der Mitte oder von der Seite der Elektrodenfläche. Die in dieser Dissertation untersuchten laser-generierten Strukturen sind Linienstrukturen. Im Hinblick auf eine Aufskalierung des Laserprozesses auf größere Elektrodenflächen wird diese Art der Elektrolytbefüllung vor allem bei Pouchzellen verwendet, bei der die Elektrodenlagen von drei Seiten von der Pouchfolie umschlossen werden und daher nur von einer Seite mit Elektrolyt befüllbar sind. Durch die Einbringung von weiteren Linienstrukturen senkrecht zur Befüllrichtung entsteht eine Gitterstruktur, welche die Benetzung quer zur



Befüllrichtung vereinfacht. Des Weiteren entstehen durch die Erzeugung eines Gitters frei stehende Strukturen, welche wie bereits erläutert die Volumenexpansion während der Zyklierung erlauben und damit die mechanischen Spannungen in den Elektrodenschichten verringern. Für eine Gitterstruktur wurden hinsichtlich einer Reduzierung des Aktivmaterialverlustes verschiedene Strukturabstände (100, 200, 400, 800  $\mu\text{m}$ ) untersucht. Diese wurden mit einer Linienstruktur mit einem Strukturabstand von 200  $\mu\text{m}$  verglichen. Die Ergebnisse der verschiedenen spezifischen Entladekapazitäten sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Außer der Zelle mit der Kathode, welche eine Gitterstruktur mit einem Abstand von 100  $\mu\text{m}$  hat, erreichen alle Zellen die praktische Kapazität von  $135 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  bei einer C-Rate von C/10. Mit zunehmender C-Rate fällt die Kapazität am stärksten für die Zellen mit Kathoden mit einer 100  $\mu\text{m}$  und einer 200  $\mu\text{m}$  Gitterstrukturierung ab. Die praktischen Kapazitäten der Zellen mit der Kathode mit einer Gitterstruktur mit einem Abstand von 800  $\mu\text{m}$  und mit der Kathode mit einer Linienstruktur verlaufen ähnlich für alle C-Raten. Die spezifische Kapazität für eine Zelle mit einer Kathode mit einer 400  $\mu\text{m}$  Gitterstrukturierung liegt zwischen den Werten von Zellen mit Kathoden mit einer 100  $\mu\text{m}$  und 800  $\mu\text{m}$  Gitterstrukturierung. Erklärt werden kann dieses Verhalten, wenn die Mantelflächen der Strukturen miteinander verglichen werden. Hierbei ergeben sich Werte für eine 100, 200, 400 und 800  $\mu\text{m}$  Gitterstruktur von 470, 348, 285 und 250  $\text{mm}^2$ , für eine 200  $\mu\text{m}$  Linienstruktur ein Wert von 174  $\text{mm}^2$ . Je größer die Mantelfläche, umso größer ist die Reaktionsfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, und damit die Verluste an Aktivmaterial und Elektrolyt, die bei der Bildung einer SEI und bei weiterer Zyklierdauer auftreten. Diese sind also für eine 100  $\mu\text{m}$  und 200  $\mu\text{m}$  Gitterstruktur am größten und für eine 800  $\mu\text{m}$  Gitterstruktur und 200  $\mu\text{m}$  Linienstruktur am geringsten.

Ein Einfluss hinsichtlich unterschiedlicher Benetzungsstrategien ist hierbei nicht zu erkennen. Da die Elektrolytbefüllung der Elektroden in Swagelok<sup>®</sup>-Zellen normal zur Elektrodenfläche erfolgt und gleiche Volumina an Elektrolyt für eine Linien- und Gitterstruktur zugefügt wurden, konnte so eine homogene und schnelle Benetzung der Elektrode für beide Strukturtypen erreicht werden.

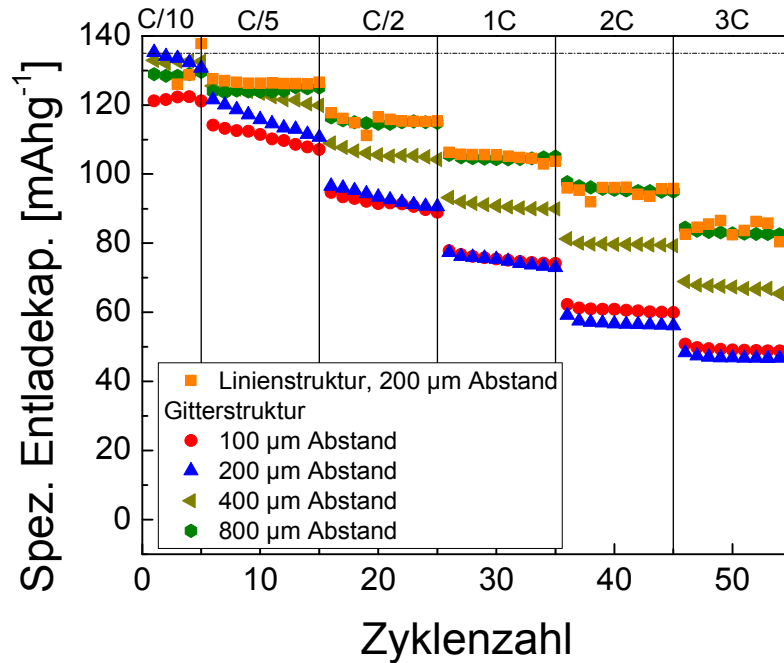


Abbildung 5.20: Vergleich der spezifischen Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl von Zellen mit Kathoden mit unterschiedlichen Strukturdesigns (Linie, Gitter) und Strukturabständen (100, 200, 400, 800  $\mu\text{m}$ ) (selbst hergestellt, 85Ma.-% LFP,  $135\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , Swagelok<sup>®</sup>).

### Abhängigkeiten von der Laserpulsdauer

Weiterhin wurde der Einfluss der Laserpulsdauer auf die elektrochemischen Eigenschaften von Zellen mit strukturierten Kathoden im Vergleich zu Zellen mit unstrukturierten Kathoden untersucht. Die Ergebnisse der spezifischen Entladekapazitäten als Funktion der Zyklenzahl sind in Abbildung 5.21 gezeigt. Folgende Laserpulsdauern wurden eingestellt: 200 ns, 8 ns, 7 ps und 350 fs. Alle Zellen zeigen für geringe C-Raten  $\leq C/5$  ähnliche Kapazitäten, welche der praktischen Kapazität von  $127\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  entsprechen. Bei einer C-Rate von  $C/2$  sind die Kapazitätswerte ähnlich für Zellen mit einer unstrukturierten Kathode und mit einer mit 350 fs bzw. mit 7 ps laser-strukturierten Kathode. Für eine Zelle mit einer mit 200 ns laser-strukturierten Kathode ist ein deutlicher Kapazitätsabfall zu erkennen. Wird die C-Rate weiter erhöht auf 1C, fällt der Kapazitätswert der Zelle mit einer mit 200 ns laser-strukturierten Kathode nach 175 Zyklen auf  $1\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode beträgt die Kapazität nach 175 Zyklen  $5\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Im Vergleich dazu ist der Wert der spezifischen Entladekapazität für die Zellen mit einer mit 7 ps und mit 350 fs laser-strukturierten Kathode  $18\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  und  $45\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Wird am Ende der galva-

nostatischen Messung die C-Rate wieder auf C/5 erhöht, erreichen die Kapazitäten aller Zellen vergleichbare Werte wie zu Beginn der Messung. Daraus kann gefolgert werden, dass die Abnahme der Kapazität bei C-Raten  $\geq C/2$  aus dem reduzierten elektroaktiven ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{e}^-$ ) Massetransfer und damit erhöhter Konzentrationspolarisation resultiert. Für die Zellen mit einer mit 7 ps und mit 350 fs laserstrukturierten Kathode kann die Kapazitätsvorhaltung bei C-Raten  $\geq C/2$  verbessert werden. Durch Einbringung von 3D-Strukturen in die Kathode wurde die Mantelfläche vergrößert und damit der Lithium-Ionen-Transfer verbessert.

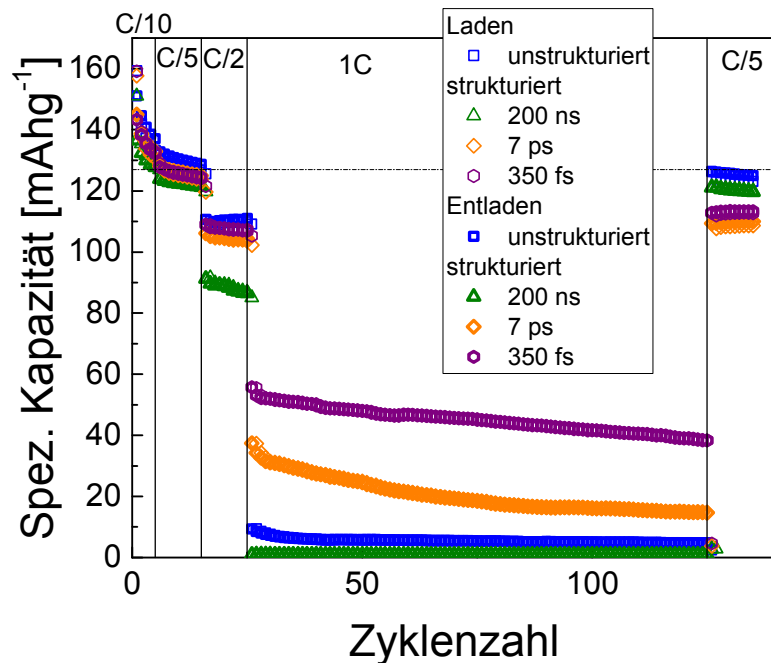


Abbildung 5.21: Spezifische Kapazität als Funktion der Zyklenzahl von Zellen mit unstrukturierten und mit unterschiedlichen Laserpulsdauern strukturierten Kathoden (kommerziell, einseitig beschichtet, 91Ma.-% LFP,  $127\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , Linienstruktur ( $200\mu\text{m}$ ), Pouch).

Für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode (a) und mit einer mit 350 fs laserstrukturierten Kathode (b) wurde die Zyklenzahl erhöht (Abbildung 5.22). Eine C-Rate von C/2 wurde gewählt. In beiden Diagrammen ist der Wert bei 80 % der Anfangskapazität eingezeichnet. Die Zelle mit einer strukturierten Kathode erreicht den errechneten Grenzwert auch nach 1500 Zyklen nicht. Im Vergleich dazu unterschreitet eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode den Wert bereits nach 465 Zyklen. Nach 1500 Zyklen ist der Wert der spezifischen Kapazität um 62 % verringert. Für eine Zelle mit einer strukturierten Kathode hingegen sinkt der Wert der spezifischen Kapazität um 14 %. Die Zyklenstabilität bzw. die Lebensdauer kann somit durch eine Strukturierung signifikant ver-

bessert werden. Zum einen finden Reaktionen zwischen Elektrodenmaterial und Elektrolyt statt, wodurch ein Teil des Elektrolyten mit zunehmender Zyklierdauer verbraucht wird. Durch eine Strukturierung kann ein zusätzliches Elektrolytreservoir geschaffen werden. Zum anderen kann die Volumenexpansion der Kathode besser abgefangen werden, welche ebenfalls mit zunehmender Zyklierdauer bei unstrukturierten Elektroden vermehrt zu mechanischen Spannungen in der Gitterstruktur und damit zu Rissen im Elektrodenmaterial führt. An den Risskanten entstehen weitere Reaktionsflächen zwischen Elektrode und flüssigem Elektrolyt. Dort finden ebenfalls Reaktionen zwischen Elektrodenmaterial und Elektrolyt statt, es wird eine SEI ausgebildet und zusätzlich Aktivmaterial und Elektrolyt verbraucht.

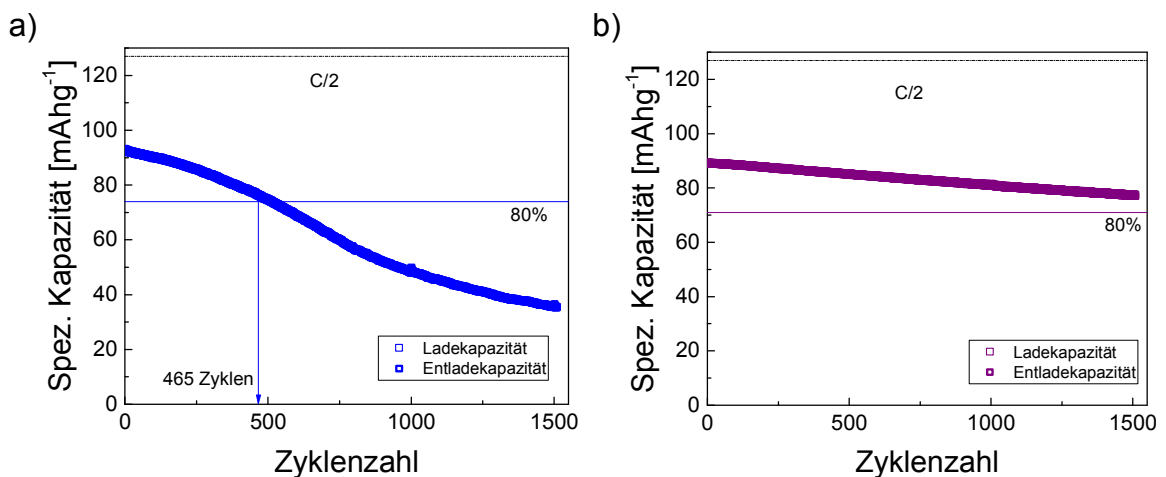


Abbildung 5.22: Spezifische Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl von Zellen mit einer a) unstrukturierten und mit einer b) mit 350 fs laserstrukturierten Kathode (kommerziell, einseitig beschichtet, 91Ma.-% LFP,  $127\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , Linienstruktur, Pouch).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Raten- und Zyklenstabilität der Zellen durch eine Strukturierung der Kathodenoberfläche verbessert werden kann.

### 5.5.3.2 Strom- und Spannungsverlauf aus Zyklovoltammogrammen

Zyklovoltammogramme geben Aufschluss über Transportprozesse der elektroaktiven Komponenten und Thermodynamik von Elektrodenreaktionen. Bei maximalem Lithium-Ionen-Fluss von Kathode zu Anode, oder umgekehrt, ist der elektrische Strom in der Zelle maximal.  $\text{LiFePO}_4$  hat typischerweise ein Maximum bei einer Spannung von 3,45 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , welches dem ausgeprägten Spannungsplateau entspricht [68]. In Abbildung 5.23 sind typische Zyklo-

voltammogramme von Zellen mit LFP-Elektroden gezeigt, wobei eine a) unstrukturiert ist, und eine b) mit einer Laserpulsdauer von 350 fs strukturiert wurde. Die Werte der Strommaxima  $i_p$  für den Lade- und Entladevorgang für eine Zelle mit einer strukturierten Kathode sind im Vergleich zu einer Zelle mit einer unstrukturierten Kathode höher sowie deren Verschiebung in Richtung höherer/geringerer Spannungswerte für den Lade-/Entladevorgang mit zunehmender Scanrate geringer ist. Die Spannungswerte sowie die Strommaxima für den ersten und letzten Zyklus für Laden und Entladen sind in Abbildung 5.23 a) und b) eingefügt. Die Spannungsverschiebung an den Strommaxima kann durch die Differenz  $\Delta U_p$  zwischen den Spannungen am Strommaximum während der Oxidation  $U_{PK}$  und der Spannung am Strommaximum während der Reduktion  $U_{PA}$  beschrieben werden ( $\Delta U_p = U_{PK} - U_{PA}$ ). Für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode ist  $\Delta U_p = 0,41$  V bei der geringsten Scanrate ( $0,02 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) und  $\Delta U_p = 1,31$  V bei der höchsten Scanrate ( $0,1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Demgegenüber ist  $\Delta U_p$  für eine Zelle mit einer strukturierten Kathode deutlich geringer. Bei der geringsten Scanrate ist  $\Delta U_p = 0,13$  V und bei der höchsten Scanrate ist  $\Delta U_p = 0,24$  V. Ein höheres Oxidations- und Reduktionspotential bedeutet, dass eine höhere Triebkraft für die Lithium-Ionen-De-/Interkalation aus dem/in das Wirtsgitter benötigt wird [130]. Diese ist also durch die Einbringung einer 3D-Struktur um den 3 bzw. 5fachen Wert für die geringste bzw. höchste Scanrate geringer. Wird weiterhin der Stromwert am Maximum für eine Zelle mit einer unstrukturierten und strukturierten Kathode verglichen, ergibt sich durch eine Strukturierung eine Zunahme von 0,64 A bei der geringsten Scanrate und von 2,79 A bei der höchsten Scanrate für den Ladevorgang. Für den Entladevorgang ist eine Zunahme von  $i_p$  um 0,48 A bei der geringsten Scanrate und um 1,81 A bei der höchsten Scanrate zu beobachten. Durch die Einbringung einer 3D-Struktur kann also der Stromwert um den 3fachen Wert vergrößert werden.

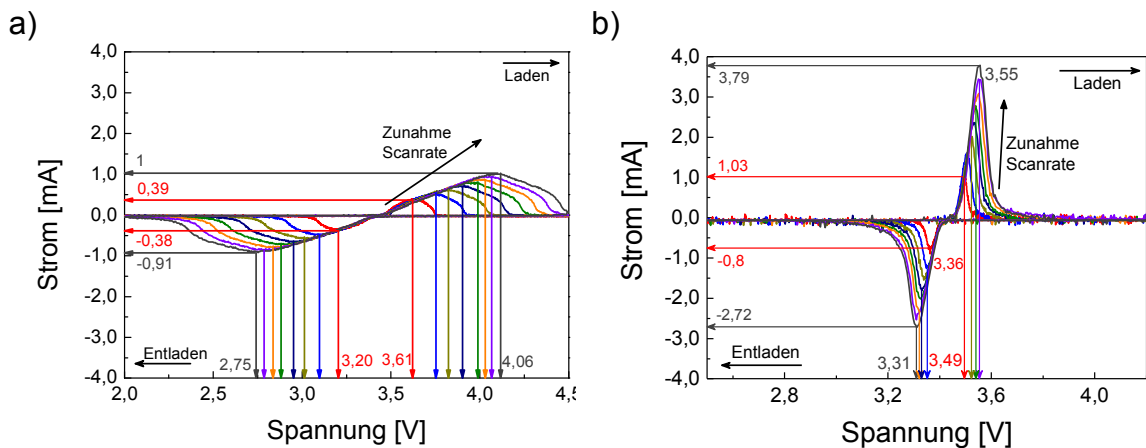


Abbildung 5.23: Strom als Funktion der Spannung von Zellen mit einer a) unstrukturierten und mit einer b) mit 350 fs laser-strukturierten Kathode (kommerziell, einseitig beschichtet, 95Ma.-% LFP,  $132\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , Linienstruktur, Swagelok®).

Der Einfluss einer Strukturierung mit verschiedenen Laserpulsdauern auf die Höhe des Strommaximums von Zyklovoltammogrammen zeigt Abbildung 5.24 a). Um den Verlauf von  $\Delta U_P$  für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode und für Zellen mit laser-strukturierten Kathoden anschaulicher darzustellen, wurden die Werte als Funktion der Scanrate aufgetragen (Abbildung 5.24 b). Zusätzlich zu einer Laserpulsdauer von 350 fs wurden Laserpulsdauern von 7 ps, 8 ns und 200 ns verwendet. Wie für eine Zelle mit einer mit 350 fs laser-strukturierten Kathode kann eine Zunahme der Strommaxima der Zellen mit strukturierten Kathoden im Vergleich zu einer Zelle mit einer unstrukturierten Kathode für den Lade- und Entladevorgang beobachtet werden. Beispielsweise kann bei der geringsten Scanrate während des Entladevorgangs für eine Zelle mit einer 7 ps laser-strukturierten Kathode ein maximaler Stromwert von 0,62 mA erreicht werden, welcher 1,6fach größer ist als derjenige für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode. Für eine Zelle mit einer mit 8 ns und mit 200 ns laser-strukturierten Kathode kann eine Zunahme des Strommaximums um den 1,2fachen und 1,4fachen erwirkt werden. Die Zyklovoltammogramme sind ähnlich für die Zellen mit Kathoden, welche mit einer Laserpulsdauer von 8 ns und 200 ns strukturiert wurden. Der höchste Stromanstieg wird durch eine Zelle mit einer mit 350 fs laser-strukturierten Kathode erreicht. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den galvanostatischen Messungen der Pouchzellen mit unstrukturierten und mit unterschiedlichen Laserpulsdauern strukturierten Kathoden aus Abbildung 5.21. Die Scanra-

te kann in eine über den gesamten Lade- bzw. Entladevorgang gemittelte C-Rate durch Multiplikation der Scanrate mit der Differenz des verwendeten Spannungsfensters umgerechnet werden. Mit steigender Scanrate, also mit steigender gemittelter C-Rate, ist die Zunahme des Stromwerts einer Zelle mit einer strukturierten Kathode größer im Vergleich zu einer Zelle mit einer unstrukturierten Kathode. In den galvanostatischen Messungen ist für C-Raten  $\geq C/2$  eine höhere Kapazität für strukturierte Kathoden zu beobachten, welche aus dem Strom multipliziert mit der Zeit berechnet wird. Der höchste Stromwert bzw. die höchste Kapazität in den Zyklovoltammogrammen bzw. in den galvanostatischen Messungen ist für eine Zelle mit einer mit 350 fs laserstrukturierten Kathode zu beobachten. Auch kann eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften für eine ps und für ns laserstrukturierte Kathoden erreicht werden. Weiterhin ist zu erkennen, dass  $\Delta U_P$  für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode für alle Scanraten oberhalb der Werte für strukturierte Kathoden liegen, wobei  $\Delta U_P$  mit steigender Scanrate zunimmt (Abbildung 5.24 b). Der Verlauf von  $\Delta U_P$  für Zellen mit Kathoden, welche mit den verschiedenen Laserpulsdauern strukturiert wurden, ist ähnlich, wobei die geringsten Werte von  $\Delta U_P$  für eine Zelle mit einer mit 7 ps laserstrukturierten Kathode festgestellt werden kann. Bei der geringsten Scanrate ist für eine Zelle mit einer mit 7 ps laserstrukturierten Kathode  $\Delta U_P=0,09$  V, mit einer mit 350 fs, 8 ns und 200 ns laserstrukturierten Kathode ist  $\Delta U_P=0,12$  V. Bei der höchsten Scanrate ist für eine Zelle mit einer mit 7 ps laserstrukturierten Kathode  $\Delta U_P=0,16$  V, mit einer mit 350 fs laserstrukturierten Kathode ist  $\Delta U_P=0,24$  V und mit einer mit 8 ns und 200 ns laserstrukturierten Kathode ist  $\Delta U_P=0,28$  V.

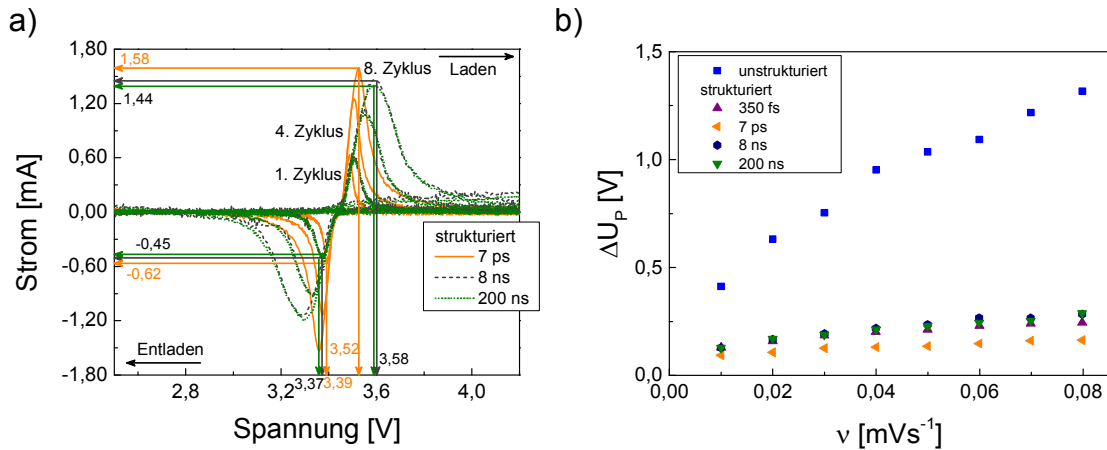


Abbildung 5.24: Verlauf des a) Stroms als Funktion der Spannung von Zellen mit unterschiedlichen Laserpulsdauern strukturierten Kathoden und von b)  $\Delta U_P$  als Funktion der Scanrate für eine Zelle mit unstrukturierter Kathode und Zellen mit verschiedenen Laserpulsdauern strukturierten Kathoden (kommerziell, einseitig und doppelseitig beschichtet, 95Ma.-% LFP, 132mA·h·g<sup>-1</sup>, Linienstruktur, Swagelok®).

Mit steigender Scanrate bzw. Stromrate wird die Zeitdauer für eine vollständige De-/Interkalation der Lithium-Ionen aus dem/in das Wirtsgitter verkürzt. Somit müssen mehr Lithium-Ionen pro Zeiteinheit aus dem/in das Wirtsgitter aus-/eingebaut werden, um den Stromfluss beizubehalten. Dadurch erhöht sich die benötigte Triebkraft und dies führt zur Verschiebung der Spannungswerte in Richtung höherer Spannungen für den Lade- und in Richtung niedrigerer Spannungen für den Entladevorgang. Wird die Mantelfläche  $A_M$  durch eine Strukturierung vergrößert, kann die Verschiebung der Spannungswerte und damit die benötigte Triebkraft vor allem bei zunehmenden Scanraten verringert werden. In Abbildung 5.25 a) ist dieser Trend deutlich zu erkennen. Hierfür wurde  $\Delta U_P$  bei der niedrigsten und höchsten Scanrate als Funktion der Mantelfläche abgetragen. Die Werte für  $\Delta U_P$  für die höchste Scanrate liegen über den Werten für die niedrigste Scanrate.  $\Delta U_P$  verringert sich signifikant beim Übergang von einer unstrukturierten zu einer mit 200 ns laser-strukturierten Kathode, wobei die Verringerung von  $\Delta U_P$  zwischen einer unstrukturierten und einer strukturierten Kathode für die höchste Scanrate ausgeprägter ist. Nur eine geringe Abnahme von  $\Delta U_P$  mit kürzeren Pulsdauern, also 8 ns, 7 ps und 350 fs, ist jedoch zu erkennen. Wenn der Verlauf von  $i_P$  als Funktion von  $A_M$  betrachtet wird, liegen die Werte von  $i_P$  für die höchste Scanrate über den Werten der niedrigsten Scanrate (Abbildung 5.25 b). Mit ansteigender Mantelfläche ist hierbei eine Zunahme von  $i_P$  zu erkennen, welche für die höchste Scanrate am deutlichsten zu sehen



ist. Wie bereits erläutert verringert sich die Zeitdauer für eine vollständige De-/Interkalation der Lithium-Ionen mit zunehmender Scanrate und damit muss sich der Strom pro Zeiteinheit während der De-/Interkalation erhöhen. Für eine Zelle mit einer mit 350 fs laser-strukturierten Kathode kann dies gewährleistet und eine größere Menge an Lithium-Ionen pro Zeiteinheit ausgetauscht werden im Vergleich zu einer Zelle mit einer unstrukturierten Kathode. Auch für Zellen mit 200 ns, 8 ns und 7 ps laser-strukturierten Kathoden können durch eine erhöhte Mantelfläche mehr Lithium-Ionen de-/interkaliert werden als für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode. Durch die geringere Mantelfläche ist jedoch deren Einfluss geringer.

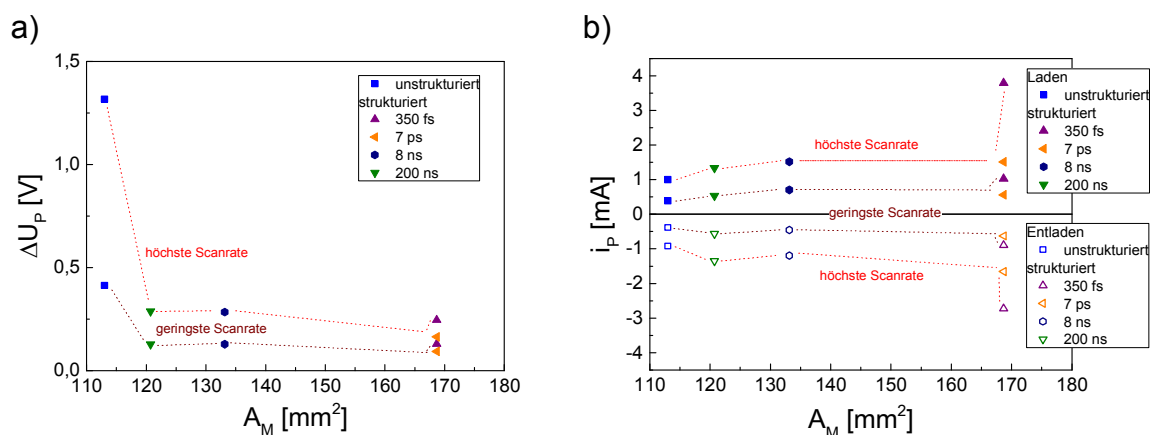


Abbildung 5.25: Verlauf a) der Strommaxima und b) von  $\Delta U_P$  als Funktion der Mantelfläche für eine Zelle mit unstrukturierter Kathode und Zellen mit verschiedenen Laserpulsdauern strukturierter Kathoden (kommerziell, einseitig und doppelseitig beschichtet, 95Ma.-% LFP, 132mA·h·g<sup>-1</sup>, Liniensstruktur, Swagelok®).

Wird also die Mantelfläche durch eine Strukturierung vergrößert, können mehr Lithium-Ionen pro Zeiteinheit ausgetauscht werden und die Konzentrationspolarisation wird verringert. Dies zeigt sich an der Verminderung der benötigten Triebkraft. Durch eine Strukturierung mit ultrakurzen Laserpulsdauern (350 fs, 7 ps) kann die Mantelfläche am meisten vergrößert werden, da die Abtragseffizienz deutlich verbessert werden kann im Vergleich zu nanosekunden Laserpulsen. Im Diskussionskapitel soll auf diesen Unterschied näher eingegangen werden.

### 5.5.4 Abhängigkeiten des chemischen Diffusionskoeffizienten von einer 3D-Struktur

In den Ergebnissen der elektrochemischen Analyse konnte gezeigt werden, dass durch die Einbringung einer 3D-Struktur in die Kathodenoberfläche eine Verbesserung der Kapazitätsvorhaltung bei C-Raten  $\geq C/2$  und eine Erhöhung der Strommaxima vor allem bei höheren Scanraten erreicht werden kann. Dies ist unter anderem auf eine verbesserte Lithium-Ionen-Diffusionskinetik durch eine Erhöhung der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt zurückzuführen. Um die Diffusionskinetik zu beschreiben, können Diffusionskoeffizienten herangezogen werden, welche aus elektrochemischen Methoden wie beispielsweise der zyklischen Voltammetrie oder der galvanostatischen intermittierenden Titrationstechnik ermittelt werden. Die Ergebnisse sollen im Folgenden vorgestellt werden. In allen Berechnungen fließt die Elektrodenfläche mit ein, die in diesem Kapitel durch die innere Elektrodenfläche beschrieben wird. Aufgrund der eindimensionalen Leitfähigkeitspfade für Lithium-Ionen im  $\text{LiFePO}_4$ -Wirtsgitter wird die Oberfläche in diesem Kapitel als  $1/3$  der BET-Oberfläche angenommen, wobei eine gleichmäßige Verteilung der Aktivmaterialpartikel in der Elektrodenschicht vorausgesetzt wird [106]. Die Oberfläche soll im Folgenden als  $A_{i,BET}$  bezeichnet werden. Der Einfluss der Größe der Elektrodenoberfläche auf den Diffusionskoeffizienten soll im nachfolgenden Diskussionskapitel erörtert werden.

#### 5.5.4.1 Zyklische Voltammetrie

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mittels zyklischer Voltammetrie wird Gleichung 3.36

$$D_{CV} = \left( \frac{i_p}{v^{1/2}} \frac{1}{2,69 \cdot 10^5 n_e^{3/2} A_{i,BET} C_o^*} \right)^2$$

herangezogen, wobei der ermittelte Diffusionskoeffizient als  $D_{CV}$  bezeichnet wird.

Zur Ermittlung des Wertes  $i_p/v^{1/2}$  wird das Maximum des Stromwerts  $i_p$  als Funktion von  $v^{1/2}$  ( $v$ : Scanrate) aufgetragen (Abbildung 5.26). Für eine diffusionskontrollierte De-/Interkalation von Lithium-Ionen ergibt sich in dieser Darstellung ein linearer Verlauf [116].

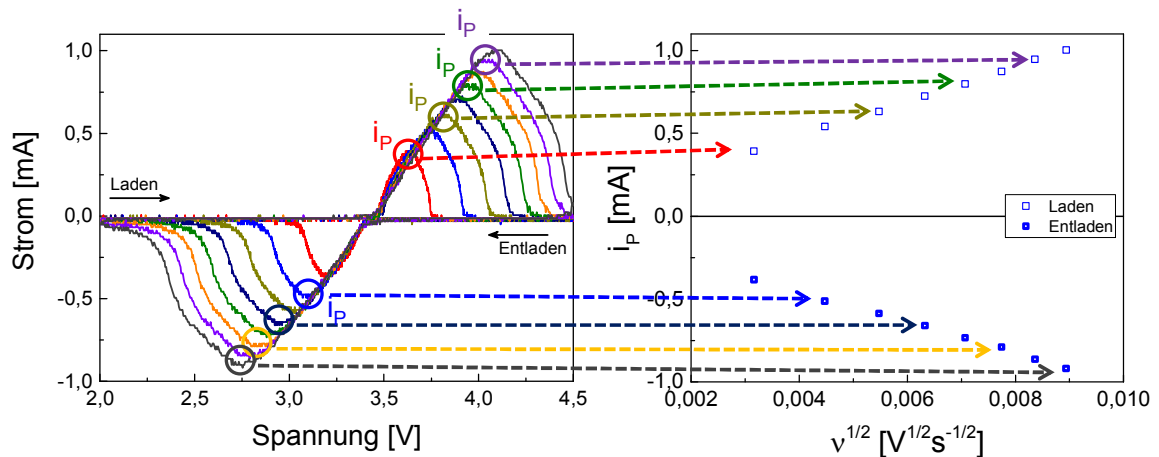


Abbildung 5.26: Beispiel zur Ermittlung des Wertes  $i_p/v^{1/2}$  aus einem Zyklovoltammogramm (kommerziell, einseitig beschichtet, 95Ma.-% LFP,  $132\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , Swagelok<sup>®</sup>).

Die ermittelten Werte von  $i_p$  als Funktion von  $v^{1/2}$  für Swagelok<sup>®</sup>-Zellen mit unstrukturierten und mit unterschiedlichen Laserpulsdauern strukturierten Kathoden sind in Abbildung 5.27 a) für den Lade- und b) Entladevorgang dargestellt. Für alle Zellen mit strukturierten Kathoden sind die Strommaxima für den Lade- und Entladevorgang höher im Vergleich zu denen einer Zelle mit einer unstrukturierten Kathode, wobei der Unterschied mit steigender Scanrate zunimmt. Die signifikanteste Zunahme der Strommaxima ist für eine Zelle mit einer mit 350 fs laser-strukturierten Kathode zu beobachten. Beispielsweise ist die Differenz zwischen den Strommaxima einer Zelle mit 350 fs laser-strukturierten Kathode und einer Zelle mit einer unstrukturierten Kathode  $\Delta i_p=0,63\text{ mA}$  bei der geringsten Scanrate und  $\Delta i_p=2,78\text{ mA}$  bei der höchsten Scanrate. Für die Zellen mit 7 ps, 8 ns und 200 ns laser-strukturierten Kathoden ist der Verlauf von  $i_p$  für die verwendeten Scanraten ähnlich für den Ladevorgang, wobei die Werte für eine Zelle mit einer mit 200 ns laser-strukturierten Kathode am geringsten sind. Ab einer Scanrate von  $0,06\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  steigt der Wert des Strommaximums einer Zelle mit einer mit 7 ps laser-strukturierten Kathode über den Wert einer Zelle mit einer mit 8 ns laser-strukturierten Kathode. Für den Entladevorgang ist  $i_p$  für eine Zelle mit einer mit 7 ps laser-strukturierten Kathode für alle Scanraten größer im Vergleich zu  $i_p$  für die Zellen mit 8 ns und 200 ns laser-strukturierten Kathoden. Dies konnte schon in den Zyklovoltammogrammen beobachtet werden. Für die mit ultrakurzen (ps, fs) Laserpulsdauern strukturierten Kathoden ist der Anstieg höher als für die mit 200 ns laser-strukturierten Kathoden. Der Anstieg

ist für eine mit 350 fs laser-strukturierten Kathode am deutlichsten. Durch die Verwendung von Laserstrahlung mit ultrakurzen Laserpulsdauern werden die thermischen Verluste im Material durch den Übergang zu einer „kalten“ Ablation verringert und mehr eingebrachte Energie für den Materialabtrag verwendet. Dadurch wird das Abtragsvolumen erhöht und eine größere Mantelfläche geschaffen, die für eine mit 350 fs laser-strukturierten Probe am effektivsten ist. Auf diesen Zusammenhang soll im Diskussionskapitel noch näher eingegangen werden.

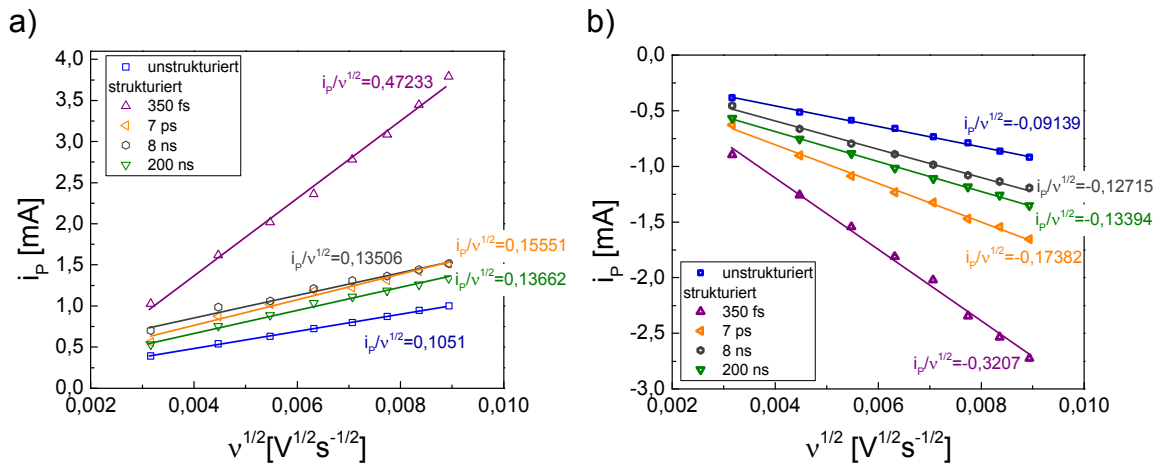


Abbildung 5.27:  $i_p$  als Funktion von  $v^{1/2}$  für Zellen mit einer unstrukturierten und mit unterschiedlichen Laserpulsdauern strukturierten Kathoden für a) einen Lade- und b) Entladevorgang (kommerziell, einseitig und doppelseitig beschichtet, 95Ma.-% LFP,  $132\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , Linienstruktur, Swagelok®).

Für alle Zellen ist ein linearer Verlauf von  $i_p$  als Funktion von  $v^{1/2}$  zu beobachten. Dies entspricht einem diffusionskontrollierten Verhalten und der Diffusionskoeffizient kann mittels Gleichung 3.36 ermittelt werden [106, 127]. Die linearen Fits sowie die ermittelten Steigungen  $i_p/v^{1/2}$  sind in beiden Abbildung 5.27 eingezeichnet. Die Anzahl der übertragenen Elektronen  $z_0$ , die Elektrodenfläche  $A_{i,BET}$  und die anfängliche Lithium-Ionen-Konzentration  $C_o^*$  ergeben sich aus dem verwendeten Elektrodenmaterial.  $C_o^*$  wird angenommen als der Wert der Konzentration, wenn ein Partikel vollständig lithiiert ist. Eine Lithium-Konzentration von  $0,0228\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  resultiert aus einer Dichte von  $3,6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  und einer molaren Masse von  $157,76\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  [106]. Diese Werte sowie die Steigungen in den Kurven  $i_p$  als Funktion von  $v^{1/2}$  und die daraus berechneten Diffusionskoeffizienten vom Zellen mit unstrukturierten und mit verschiedenen Laserpulsdauern strukturierten Kathoden sind in Tabelle 5.8 aufgelistet. Die

größte BET-Fläche ergibt sich für eine unstrukturierte und die kleinste BET-Fläche für eine mit 7 ps laser-strukturierten Kathode. Da die BET-Fläche über Multiplikation der mittels Brunauer-Emmet-Teller Methode ermittelten spezifischen Oberfläche mit der Aktivmasse errechnet wird (Gl. 4.5), ergibt sich die größere Fläche für eine unstrukturierte Kathode. Mit zunehmendem Abtragsvolumen durch eine Strukturierung der Kathodenoberfläche wird die Aktivmasse und damit  $A_{i,BET}$  verringert. Daher gilt ein besonderes Augenmerk der Beschreibung der Elektrodenfläche. Verschiedene Möglichkeiten zu deren Beschreibung wurden bereits in Kapitel 3.5 vorgestellt. Deren Einfluss auf die Berechnung des Diffusionskoeffizienten soll im Diskussionskapitel genauer erörtert werden. Die Steigung  $i_p/v^{1/2}$  ist für die Zelle mit einer mit 350 fs laser-strukturierten Kathode am größten und nimmt mit längeren Laserpulsdauern ab. Die geringste Steigung ergibt sich für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode. Derselbe Verlauf ist im ermittelten Diffusionskoeffizienten  $D_{CV}$  zu beobachten. Durch eine Strukturierung der Kathodenoberfläche mit einer Laserpulsdauer von 350 fs kann der Diffusionskoeffizient um zwei Größenordnungen erhöht werden im Vergleich zu einer unstrukturierten Kathode. Für Zellen mit 7 ps und mit ns laser-strukturierten Kathoden kann der Diffusionskoeffizient ebenfalls um eine Größenordnung erhöht werden. Durch die vergrößerte Mantelfläche der strukturierten Kathoden kann die Stromrate erhöht werden, was höheren Werten von  $i_p$  entspricht, und wodurch wiederum  $D_{CV}$  erhöht werden kann.

Tabelle 5.8: Werte zur Berechnung und berechneter Diffusionskoeffizient  $D_{CV}$  für Zellen mit einer unstrukturierten Kathode und mit unterschiedlichen Laserpulsdauern strukturierte Kathoden ( $n=1$ ,  $C_o^*=0,02 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

Typ	$A_{BET} [\text{cm}^2]$	$(\Delta i_p / \Delta v)^{1/2} [\text{A}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{V}^{-1/2}]$		$D_{CV} [\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}]$	
		Laden	Entladen	Laden	Entladen
Unstrukturiert	795	0,10	0,09	$4,63\cdot 10^{-16}$	$3,50\cdot 10^{-16}$
200 ns	629	0,13	0,13	$1,25\cdot 10^{-15}$	$1,20\cdot 10^{-15}$
8 ns	628	0,13	0,12	$1,22\cdot 10^{-15}$	$1,08\cdot 10^{-15}$
7 ps	439	0,15	0,17	$3,32\cdot 10^{-15}$	$4,15\cdot 10^{-15}$
350 fs	449	0,47	0,32	$2,94\cdot 10^{-14}$	$1,35\cdot 10^{-14}$

#### 5.5.4.2 Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (GITT)

Eine GITT-Kurve für einen Lade- und Entladevorgang einer Zelle mit einer unstrukturierten U-LFP-Elektrode ist in Abbildung 5.28 a) dargestellt. Das für  $\text{LiFePO}_4$  typische Spannungsplateau während des Lade- und Entladevorgangs

ist ebenfalls in den Titrationskurven zu erkennen und entspricht dem Spannungsplateau bei den galvanostatischen Messungen (Abbildung 5.28 b). Die Plateaus in der GITT-Kurve liegen leicht unterhalb des theoretischen Wertes von 3,45 V. Am Ende des Lade- bzw. Entladeprozesses steigen bzw. fallen die Spannungen in den Titrationskurven wie in den galvanostatischen Messungen stark an bzw. ab. Die Ladeschlussspannung von 4,0 V bzw. Entladeschlussspannung von 2,5 V wird in den Titrationskurven bereits nach dem 11. bzw. 10. Titrationspuls erreicht, also vor Ende der nach Gleichung 3.38 berechneten Anzahl von 12 Titrationschritten für eine vollständige De- bzw. Interkalation der Lithium-Ionen aus dem bzw. in das Wirtsgitter. Wird angenommen, dass die Lithium-Ionen-Diffusion im flüssigen Elektrolyten hinreichend schnell ist im Vergleich zur Diffusion über die Grenzfläche in das Aktivmaterial und innerhalb des Aktivmaterials, verarmt gegen Ende des Ladeprozesses das Wirtsgitter an Lithium-Ionen und damit steigt die Aktivierungs- und Konzentrationspolarisation an. Gegen Ende des Entladeprozesses steigt die Konzentration an Lithium-Ionen an der Grenzfläche zwischen flüssigem Elektrolyt und Aktivmaterial, da die freien Lückenplätze im Wirtsgitter bereits zum größten Teil besetzt sind. Somit steigt ebenfalls die Konzentrations- und Aktivierungspolarisation an, wodurch bei beiden Prozessen die Spannung steigt.

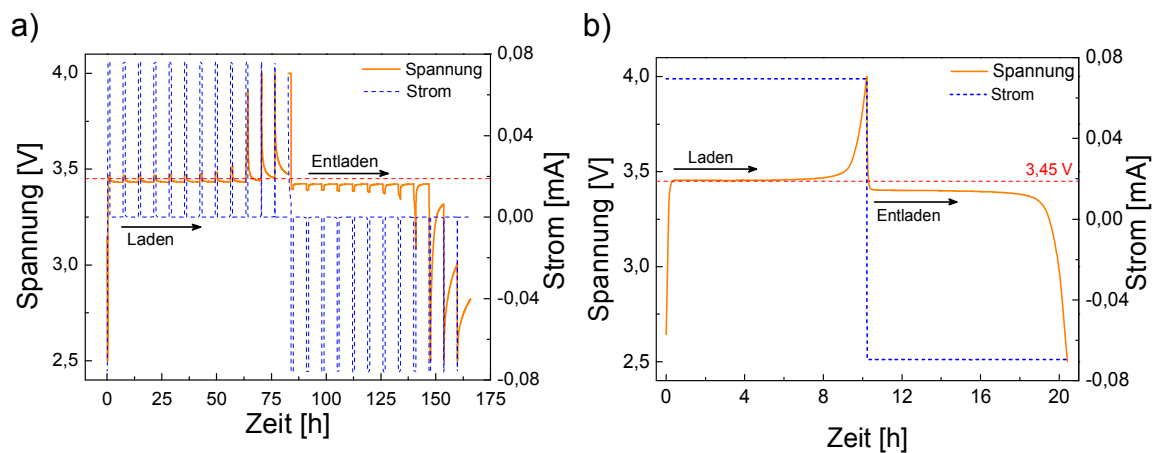


Abbildung 5.28: Darstellung einer a) GITT-Kurve und b) Spannung und Strom als Funktion der Zeit aus einer galvanostatischen Messung für einen Lade- und Entladevorgang einer Zelle mit einer unstrukturierten Kathode (selbst hergestellt, Swagelok®, Strompuls: C/10 für 1h, Unterbrechungszeit: 6h).

In Abbildung 5.29 ist der Vergleich des Spannungsverlaufs aus GITT-Messungen einer Zelle mit einer unstrukturierten Kathode und einer Zelle mit einer strukturierten Kathode während des Ladevorgangs dargestellt. Gleicher-

maßen wie eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode erreicht die Zelle mit einer strukturierten Kathode die Ladeschlussspannung von 4,0 V bereits mit dem 11. Zyklus und nicht nach der Gleichung 3.38 berechneten Anzahl von 12 Deinterkalationsschritten. Jedoch steigen die Spannungswerte für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode schneller an im Vergleich zu einer Zelle mit einer strukturierten Kathode. Bereits ab dem 3. Titrationschritt liegen deren Spannungswerte oberhalb einer strukturierten Zelle ( $\Delta U=6$  mV). Für den 11. Titrationschritt ist die Spannungsdifferenz auf einen Wert von  $\Delta U=209$  mV angestiegen. Gegen Ende des Ladeprozesses können durch eine Strukturierung die Polarisierungen in der Zelle und dadurch die Spannungswerte verringert werden.

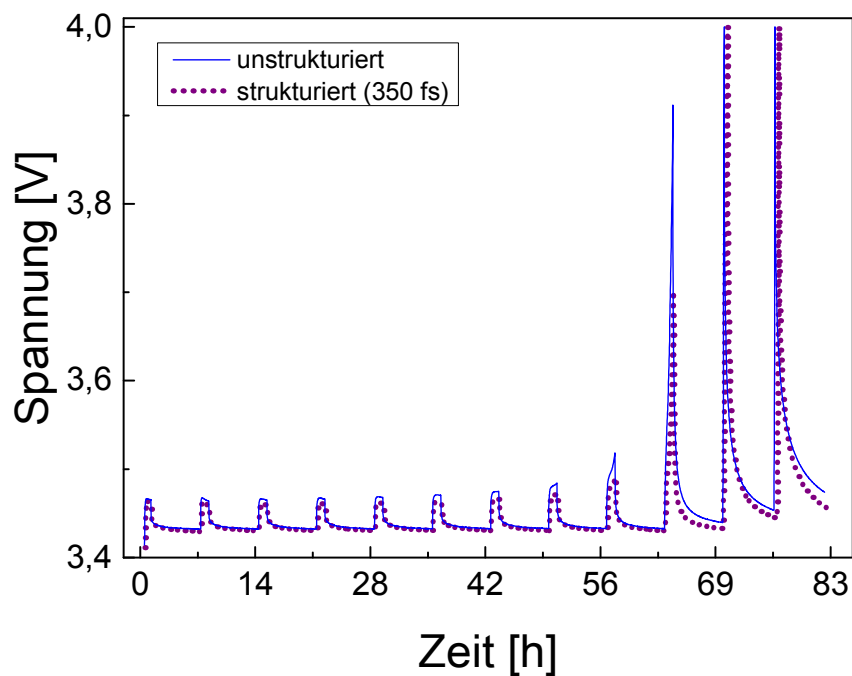


Abbildung 5.29: GITT-Kurve für einen Ladevorgang von Zellen mit einer unstrukturierten und mit einer mit 350fs laser-strukturierten Kathode (selbst hergestellt, Swagelok<sup>®</sup>, Strompuls: C/10 für 1h, Relaxationszeit: 6h).

Der ohmsche Widerstand der einzelnen Zellkomponenten, wie beispielsweise Aktivmaterial, Stromableiter und der Kontaktwiderstand zwischen den Komponenten einer Zelle, können wie bereits in Kapitel 3.4 erwähnt, recht einfach aus der Spannungsänderung nach einem Stromsprung ermittelt werden. Somit können der IR Drop sowie die flächenspezifische Impedanz  $\langle ASI \rangle$  aus den Titrationskurven abgelesen werden. Die ermittelten Werte einer Zelle mit einer unstrukturierten Kathode sollen mit den Werten für eine mit 350 fs laser-strukturierten Kathode im nachfolgenden Unterkapitel verglichen werden.

### 5.5.4.2.1 Ohmsche Polarisation und flächenspezifische Impedanz

In Abbildung 5.30 sind der IR Drop nach Zuschalten des Stroms ( $\text{IR Drop}_{\text{an}}$ ) und nach Abschalten des Stroms ( $\text{IR Drop}_{\text{aus}}$ ) sowie die Spannungsdifferenz  $\Delta U_i$  (Betrag der Differenz zwischen der Gleichgewichtsspannung  $U_S$  und der Spannung  $U_i$ , die sich nach Zu-/Abschalten eines Stroms  $i$  einstellt) im Spannungs-Zeit-Verlauf eines Titrationsschritts eingezeichnet (vgl. Abbildung 3.21). Beispielhaft wurde der 7. Titrationsschritt der GITT-Kurven aus Abbildung 5.29 jeweils für eine Zelle mit einer unstrukturierten (a) und einer mit 350 fs laserstrukturierten (b) Kathode gewählt. Die Werte für den IR Drop für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode sind größer als für eine Zelle mit einer strukturierten Kathode. Dies gilt gleichermaßen für die Spannungsdifferenz  $\Delta U_i$ . Durch die Generierung einer 3D-Struktur wird, wie bereits in den galvanostatischen Messungen und der zyklischen Voltammetrie gezeigt, das Lithium-Ionen-Transportvermögen verbessert. Aufgrund der Ladungsneutralität ist mit einer Erhöhung der Lithium-Ionen-Diffusion eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit verbunden, wodurch wiederum der ohmsche Widerstand in der Zelle verringert werden kann [58].

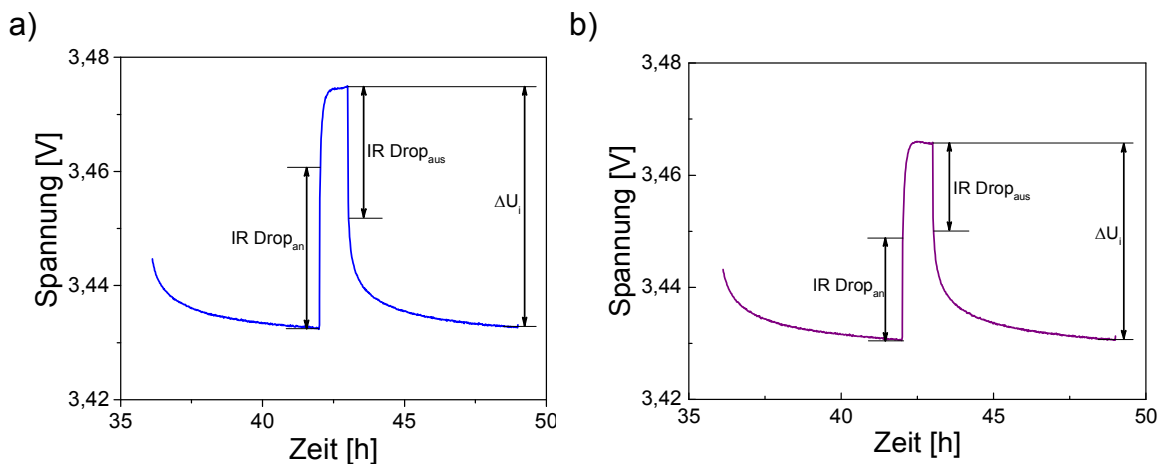


Abbildung 5.30: Beispielhafte Darstellung des IR Drops für einen Ladevorgang sowie von  $\Delta U_i$  im Spannungs-Zeit-Verlauf des 7. Titrationsschritts einer Zelle mit einer a) unstrukturierten und einer mit b) 350fs laserstrukturierten Kathode (selbst hergestellt, Swagelok<sup>®</sup>, Strompuls: C/10 für 1h, Unterbrechungszeit: 6h).

Die aus dem  $\text{IR Drop}_{\text{an}}$ ,  $\text{IR Drop}_{\text{aus}}$  und  $\Delta U_i$  berechneten Widerstände  $R_{\text{IR Drop}_{\text{an}}}$ ,  $R_{\text{IR Drop}_{\text{aus}}}$  und  $\langle \text{ASl} \rangle$  während des Ladens von einer Zelle mit einer unstrukturierten und einer Zelle mit einer strukturierten Kathode sind in Abbildung 5.31 als Funktion der Stöchiometrieänderung  $\Delta x$  dargestellt. Zur Bestimmung des  $\text{IR Drop}_{\text{an}}$  wird die Differenz zwischen dem Spannungswert 60 s nach Zuschal-



tung des Stroms und dem Durchschnitt aus 5 Spannungswerten am Ende der vorangegangenen Unterbrechungszeit gebildet; zur Bestimmung des  $R_{IR\ Drop_{aus}}$  die Differenz des letzten Spannungswertes vor Abschalten des Stroms und des Spannungswertes nach 60 s Unterbrechungszeit. Die Spannungsdifferenz  $\Delta U_i$  ergibt sich aus dem letzten Spannungswert vor Abschalten des Stroms und dem Durchschnitt aus 5 Spannungswerten am Ende der nachfolgenden Unterbrechungszeit. Die ermittelten Spannungen werden dann durch den auf die Aktivmasse normierten Ladestroms zur Berechnung des  $R_{IR\ Drop}$  und durch die auf die Aktivmasse normierte Stromdichte zur Berechnung von  $\langle ASI \rangle$  geteilt.

Abbildung 5.31 a) zeigt  $R_{IR\ Drop_{an}}$  und  $R_{IR\ Drop_{aus}}$  und Abbildung 5.31 b)  $\langle ASI \rangle$  als Funktion der Stöchiometrieänderung für einen Ladevorgang. Mit fortgeschrittenem Ladezustand, also abnehmendem  $x$  in  $Li_xFePO_4$ , nehmen die Widerstände  $R_{IR\ Drop_{aus}}$  und  $\langle ASI \rangle$  für  $x \leq 0,23$  deutlich für beide Zelltypen zu. Die höchsten Widerstände werden zum Ende des Ladevorgangs erreicht, wobei  $R_{IR\ Drop_{aus}}=11\ \Omega \cdot g^{-1}$  und  $\langle ASI \rangle=42\ \Omega \cdot cm^2 \cdot g^{-1}$  für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode und  $R_{IR\ Drop_{aus}}=12\ \Omega \cdot g^{-1}$  und  $\langle ASI \rangle=43\ \Omega \cdot cm^2 \cdot g^{-1}$  für eine Zelle mit einer strukturierten Kathode ist. Außer für  $x=0,06$  sind die Werte für  $R_{IR\ Drop_{an}}$  und  $\langle ASI \rangle$  für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode größer als für eine Zelle mit einer strukturierten Kathode. Dieser Trend war bereits in Abbildung 5.30 zu erkennen. Eine mögliche Ursache für die Abweichung könnte ein unvollständiges Quasi-Equilibrium in der Zelle mit einer unstrukturierten Kathode aufgrund zu hohem Innenwiderstand gegen Ende des Ladevorgangs sein. Somit ist die ermittelte Spannung am Ende der Unterbrechungszeit höher für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode als für eine strukturierte Kathode. Damit ergibt sich eine geringere Spannungsdifferenz zur Berechnung von  $R_{IR\ Drop}$ .

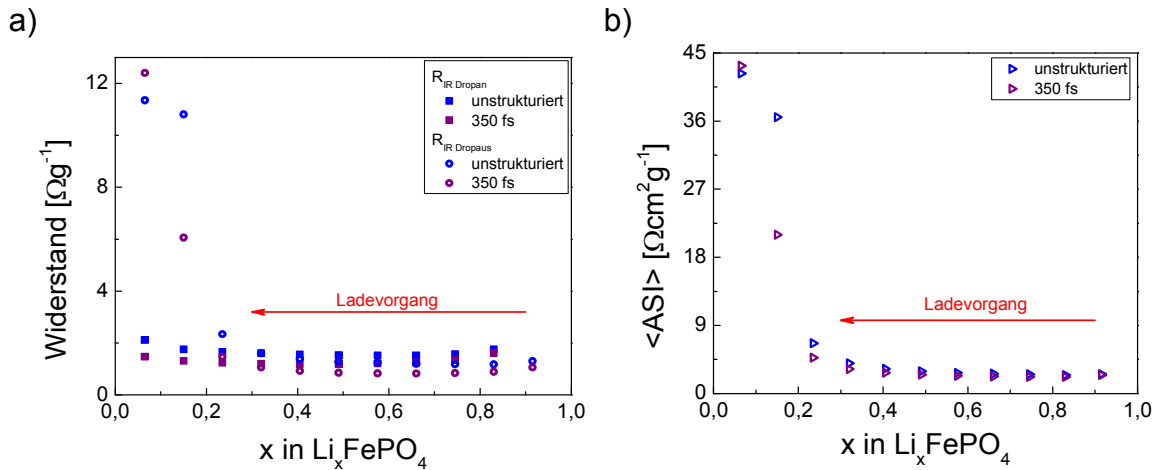


Abbildung 5.31: Vergleich der aus den Titrationsschritten ermittelten Werte von a)  $R_{IR\ Dropan}$  und b)  $\langle ASI \rangle$  einer Zelle mit einer unstrukturierten und einer mit 350fs laser-strukturierten Kathode während des Ladevorgangs (selbst hergestellt, Swagelok®, Strompuls: C/10 für 1h, Unterbrechungszeit: 6h).

Die Widerstandsdifferenzen zwischen einer Zelle mit einer unstrukturierten und strukturierten Kathode sind zu Beginn des Ladevorgangs am kleinsten und nehmen mit fortschreitendem Ladevorgang für  $R_{IR\ Dropan}$ ,  $R_{IR\ Dropaus}$  und  $\langle ASI \rangle$  zu. Die Werte der Differenzen sind für  $x=0,91$  und  $x=0,32$  in Tabelle 5.9 aufgelistet.

Tabelle 5.9: Differenz aus den Widerstandswerten einer Zelle mit einer unstrukturierten und einer Zelle mit einer strukturierten Kathode für die Stöchiometriezusammensetzungen  $Li_{0,91}FePO_4$  und  $Li_{0,32}FePO_4$ .

Widerstand R	x	$\Delta R$ (unstrukturiert-strukturiert)
$R_{IR\ Dropan} [\Omega \cdot g^{-1}]$	0,91	0,15
	0,32	0,4
$R_{IR\ Dropaus} [\Omega \cdot g^{-1}]$	0,91	0,28
	0,32	0,55
$\langle ASI \rangle [\Omega \cdot cm^2 \cdot g^{-1}]$	0,91	0,09
	0,32	0,74

Der durch den Widerstand  $R_{IR\ Dropan}$  resultierende Spannungsanstieg nach dem Zuschalten des Stroms ist hauptsächlich der Konzentrationspolarisation im Elektrolyten und im Elektrodenmaterial zuzuordnen und der durch den Widerstand  $R_{IR\ Dropaus}$  resultierende Spannungsabfall nach Abschalten des Stroms kann dem ohmschen Widerstand der Zelle und teilweise der Konzentrationspo-

larisation zugeordnet werden [117]. Zu Beginn des Ladevorgangs werden die Lithium-Ionen aus dem  $\text{LiFePO}_4$ -Wirtsgitter deinterkaliert. An der Grenzfläche zwischen Elektrode und flüssigem Elektrolyt steigt die Lithium-Ionen-Konzentration an und damit nimmt die Konzentrationspolarisation zu. Mit abnehmender Anzahl an Lithium-Ionen im Aktivmaterial verringert sich aufgrund der Ladungsneutralität der Anteil an Elektronen und der ohmsche Widerstand steigt an.

Die ermittelten Widerstände sind wie bereits diskutiert für eine Zelle mit einer Kathode mit einer strukturierten Oberfläche geringer im Vergleich zu einer mit einer Kathode mit einer unstrukturierten Oberfläche.

#### 5.5.4.2.2 Diffusionskoeffizient

Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten anhand Gleichung 3.42, wobei der Diffusionskoeffizient im Folgenden als  $D_{GITT}$  bezeichnet wird,

$$D_{GITT} = \frac{4}{\pi} \left( \frac{V_M}{A_{i,BET} F z_o} \right)^2 \left[ i_0 \left( \frac{\Delta U_s}{\Delta x} \right) / \left( \frac{\Delta U_t}{\Delta \sqrt{t}} \right) \right]^2 \quad (t \ll \frac{L^2}{D_{GITT}}) \quad (3.42')$$

können die benötigten Parameter  $\Delta U_s$  und  $\Delta U_t$  aus den Titrationskurven abgelesen werden. Abbildung 5.32 zeigt die Titrationskurven aus Abbildung 5.30 für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode. Eingezeichnet sind der Wert der Änderung der Spannung während eines Strompulses  $\Delta U_s$ , die Unterbrechungszeit  $\Delta T_{\text{Unterbrechungszeit}}$  des 6. und 7. Titrationschrittes und die Strompulszeit  $\Delta T_{\text{Strompuls}}$  (a). Zur Bestimmung von  $\Delta U_t / \Delta \sqrt{t}$  werden die Spannungswerte während des Strompulses als Funktion von  $\sqrt{t}$  (t: Zeit) aufgetragen (b). In einem Zeitbereich von 300 s ist der Verlauf der Spannung als Funktion von  $\sqrt{t}$  linear. Zur Bestimmung von  $\Delta U_s$  wird der Mittelwert aus 5 Spannungswerten am Ende der Unterbrechungszeit gebildet. Die Differenz aus den Mittelwerten zweier aufeinanderfolgender Pulse ergibt dann  $\Delta U_s$ . Die Spannungsänderung  $\Delta U_s$  während der Unterbrechungszeit ist in Abbildung 5.32 c) eingezeichnet. Der ermittelte Wert wird dann durch  $\Delta x$  für den jeweiligen Titrationschritt geteilt, um  $\Delta U_s / \Delta x$  zu erhalten.

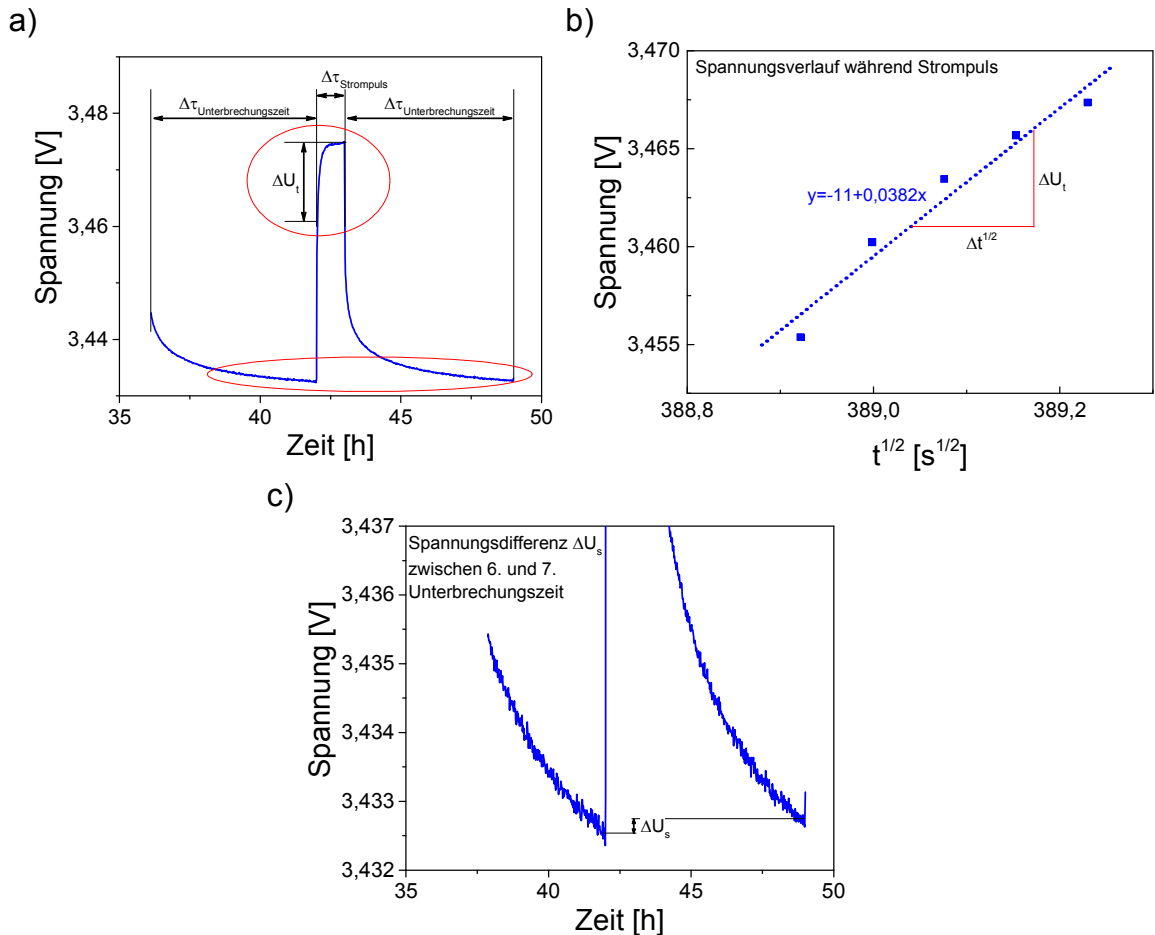


Abbildung 5.32: Ermittlung der Werte  $\Delta U_s$  während a) eines Titrationsschrittes, und während b) des Spannungsverlaufs während eines Strompulses als Funktion von  $\sqrt{t}$  (t: Zeit) und  $\Delta U_t$  c) während des Titrationsschrittes mit vergrößertem y-Achsenabschnitt (selbst hergestellt, Swagelok®, Strompuls: C/10 für 1h, Unterbrechungszeit: 6h).

Mit den aus den GITT-Messungen einer Zelle mit einer unstrukturierten und mit einer mit 350 fs laser-strukturierten Kathode ermittelten Parameter  $\Delta U_t / \Delta \sqrt{t}$  und  $\Delta U_s$ , dem aus Gleichung 3.38 errechneten Wert  $\Delta x$ , der aus der spezifischen Oberfläche bestimmte Wert von  $A_{i,BET}$  sowie dem aus dem Elektrodenvolumen, der molaren Elektrodenmasse und Aktivmasse ermittelten molaren Volumen kann  $D_{GITT}$  errechnet werden. In Abbildung 5.33 ist der errechnete Diffusionskoeffizient  $D_{GITT}$  einer Zelle mit einer unstrukturierten und mit einer mit 350 fs laser-strukturierten Kathode als Funktion der Stöchiometrieänderung dargestellt. Zu Beginn des Ladevorgangs ist der Diffusionskoeffizient für eine Zelle mit einer strukturierten Kathode deutlich höher im Vergleich zu einer unstrukturierten Kathode. Mit zunehmender Ladedauer ist  $D_{GITT}$  für beide Zellen ähnlich bis zu  $x=0,23$ . Für  $x=0,15$  steigen beide Diffusionskoeffizienten an und

der Wert für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode ist etwas höher im Vergleich zum Wert für eine Zelle mit einer strukturierten Kathode. Wie in Abbildung 5.31 gezeigt ist der Widerstand für eine strukturierte Kathode am Ende des Ladevorgangs größer als für eine unstrukturierte Kathode. Somit ist der Diffusionskoeffizient für eine Zelle mit einer strukturierten Kathode am Ende des Ladevorgangs geringer als für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode.

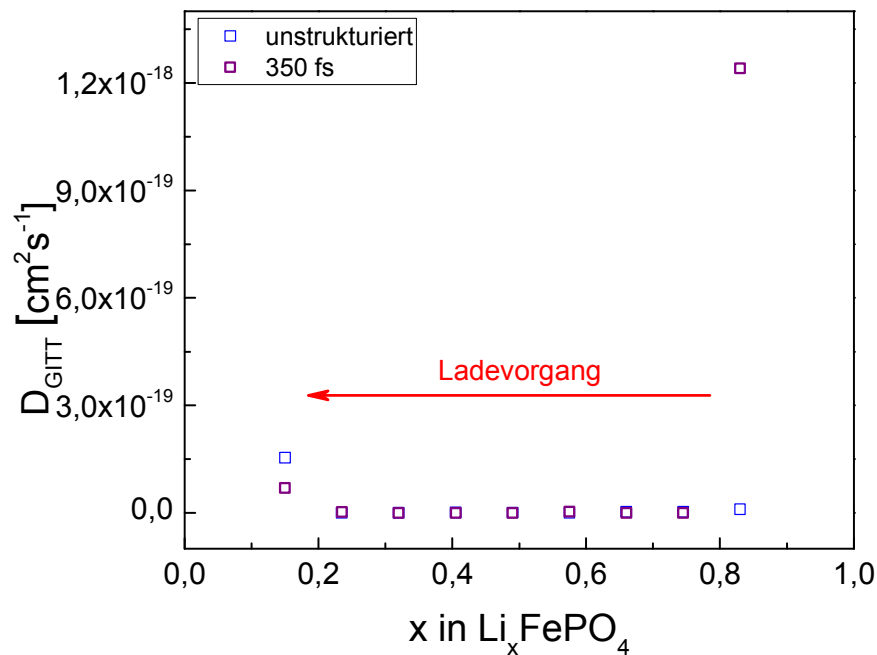


Abbildung 5.33: Verlauf des Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{GITT}}$  als Funktion der Zusammensetzung  $x$  in  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  für eine Zelle mit einer unstrukturierten und mit einer mit 350fs laser-strukturierten Kathode (selbst hergestellt, Swagelok®, Strompuls: C/10 für 1h, Unterbrechungszeit: 6h).

Die Widerstände  $R_{\text{IR Drop an}}$ ,  $R_{\text{IR Drop aus}}$  und  $\langle \text{ASI} \rangle$  sind bis auf  $x \leq 0,15$  für Zellen mit strukturierten Kathoden geringer als für Zellen mit unstrukturierten Kathoden, wohingegen die ermittelten Diffusionskoeffizienten über den Ladevorgang für beide Kathodentypen ähnlich sind. Durch das ausgeprägte Lade-/Entladeplateau von  $\text{LiFePO}_4$  ist die Bestimmung von  $\Delta E_s$  und damit  $\Delta E_s / \Delta x$  in diesem Stöchiometriebereich schwierig. Inwiefern sich also GITT zur Beschreibung der Lithium-Ionen-Diffusionskinetik eignet, soll noch genauer im Diskussionskapitel erläutert werden.

## 5.6 Fehlerbetrachtung

Im abschließenden Kapitel sollen mögliche Einflüsse auf die Messung vorgestellt und Messunsicherheiten angegeben werden. Hierfür wird die Ermittlungsmethode A der Standardmessunsicherheiten aus dem Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (DIN V ENV 13005) verwendet [131]. Bei der Berechnung der Standardabweichung wird von einer unendlichen Anzahl an Beobachtungen ausgegangen. Da jedoch aufgrund z.B. begrenzter Probenanzahl oder Messdauer nur eine gewisse Anzahl  $n$  an Beobachtungen durchgeführt werden kann, gibt es je nach Anzahl  $n$  für die angegebenen Unsicherheiten ebenfalls eine Unsicherheit [132].

### Schlickerzusammensetzung

Die Zusammensetzung der selbst hergestellten Schlicker zur Kathodenschichtherstellung wurde aus den festgelegten Masseverhältnissen berechnet und die Pulver (Aktivmaterial, Binder, Leitfähigkeitsadditiv) dementsprechend eingewogen. Die Abweichungen ergeben sich hierbei durch die Waage (Soehnle Professional, Modell 9432.01.010), wie z.B. durch Präzision der Waage, durch die Positionierung der Proben auf der Waage oder durch restliche Anhaftungen des Pulvers an dem Wägebehältnis.

### Viskosität

Die Viskosität ist abhängig von der Temperatur und dem Druck. Zur Messung der Viskosität wurde eine konstante Temperatur von 25°C mittels Temperaturbad eingestellt. Als Druck wurde der Umgebungsdruck angenommen. Die Messungen wurden am selben Tag durchgeführt. Der Durchschnitt  $\bar{\nu}$ , die empirische Standardabweichung  $s(\nu)$  und die empirische Standardabweichung des Mittelwerts  $s(\bar{\nu})$ , die als Maß für die Unsicherheit von  $\bar{\nu}$  verwendet werden kann, wurden bei den in der Arbeit verwendeten Scherraten 20 s<sup>-1</sup> und 33 s<sup>-1</sup> bestimmt (Tabelle 5.10).

Tabelle 5.10: Mittelwert, Standardabweichung und gemessene Unsicherheit der Viskositätswerte (n=2,3).

Lösemittelkonzentration			
	gering	mittel	hoch
$\bar{\nu} (s(\nu))$ [Pa·s]	7,166 (0,014)	2,740 (0,070)	1,282 (0,023)
$s(\bar{\nu})$	0,010	0,049	0,016
PVDF Anteil			
	3%	30%	
$\bar{\nu} (s(\nu))$ [Pa·s]	6,62 (0,25)	7,21 (0,09)	
$s(\bar{\nu})$	0,18	0,06	
Alterung			
	0 Tage	8 Tage	
$\bar{\nu} (s(\nu))$ [Pa·s]	6,64(0,21)	6,15 (0,17)	
$s(\bar{\nu})$	0,12	0,12	

### Fläche

Die Elektrodenflächen wurden zum einen berechnet über die geometrischen Daten der Elektrode ( $A_{Geo}$ ) und zum anderen mittels analytischer Methoden (BET-Methode ( $A_{i,BET}$ ) und Quecksilberporosimetrie ( $A_{i,Hg}$ )) bestimmt. Die Fehlereinflüsse auf  $A_{Geo}$  ergeben sich aus der Formgenauigkeit der Elektrode nach dem Ausschneiden mit dem Laser und inhomogener Schichtdicke. Mögliche Fehlereinflüsse auf  $A_{i,BET}$  können beispielsweise die Genauigkeit der Einwaage der Pulver oder eine unvollständige Adsorption bzw. Desorption des Pulvers mit  $N_2$  sein.  $A_{i,Hg}$  wird berechnet mit dem aus der Quecksilberporosimetrie bestimmten Porenvolumen der Elektrode. Hierfür wird eine gleichförmige Partikelverteilung mit einem runden Partikelradius mit einem Wert von D50 angenommen. Bezüglich der Messmethode können z.B. Fehler durch die Einwaage auftreten oder die Probe kann nur unvollständig mit flüssigem Quecksilber durchdrungen sein.

### Lade-, Entladestrom in galvanostatischen Messungen

Zur Berechnung des Lade-/Entladestroms der verschiedenen Zellen (Gl. 4.7) wurde zuerst die Gesamtmasse gewogen, wobei die Abweichungen beispielsweise durch die Waage (Soehnle Professional, Modell 9400.01.030), durch Ab-

lösen der Kathodenschicht beim Laserschneiden der Kathoden oder durch inhomogene Schichtdicken auftreten können.

Von der Gesamtmasse wurde dann die Masse des Aluminiumsubstrats abgezogen. Dieses wurde durch Wägung von fünf Vergleichsproben ermittelt. Ebenfalls sind mögliche Fehlerquellen die Präzision der Waage und Formtoleranzen beim Laserschneiden.

Um nun die Masse des Aktivanteils zu bestimmen, wurde die Kathodenschichtmasse mit dem Aktivanteil multipliziert. Der Anteil des Aktivanteils für die kommerziellen Schichten war durch Herstellerangaben festgelegt. Mögliche Fehlereinflüsse auf den Aktivanteil für die selbst hergestellten Schichten wurden bereits vorgestellt. Die Mittelwerte und Standardabweichungen für die Masse von kommerziellen und selbst hergestellten unstrukturierten und mit 350 fs laser-strukturierten Elektrodenschichten im Swagelok<sup>®</sup>-Zellformat sind in Tabelle 5.11 gezeigt. Die kombinierten Standardunsicherheiten aus Wägung der gesamten Kathodenschicht und des Aluminiumsubstrats ergeben sich aus der positiven Quadratwurzel der kombinierten Ergebnisse des Quadrats beider empirischer Standardunsicherheiten (Varianzen). Die Empfindlichkeitskoeffizienten werden hierbei mit einem Wert von eins angenommen.

Tabelle 5.11: Mittelwert  $\bar{m}_K$ , Standardabweichung  $s(m_K)$  und ermittelte Unsicherheit der Kathodenmassen  $s(\bar{m}_K)$  sowie kombinierte Unsicherheit der Kathodenmasse und des Aluminiumsubstrats  $s(\bar{m}_K, \bar{m}_{Alu})$  (U-LFP, kalandriert, n=2,3).

	kommerziell		selbst hergestellt	
	unstrukturiert	strukturiert	unstrukturiert	strukturiert
$\bar{m}_K (s(m_K))$ [mg]	21,69 (0,10)	13,96 (0,41)	11,12 (0,54)	9,50 (0,61)
$s(\bar{m}_K)$	0,05	0,24	0,16	0,21
$s(\bar{m}_K, \bar{m}_{Alu})$	0,05	0,24	0,16	0,21

Um abschließend den Lade-/Entladestrom zu bestimmen, wird die Masse mit der praktischen Kapazität multipliziert, welche für alle Elektrodenschichten durch Herstellerangaben vorgegeben war.



## Diffusionskoeffizient

### *Zyklische Voltammetrie*

Bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten gehen verschiedene veränderbare Faktoren wie die Temperatur, die Elektrodenfläche, Lithium-Ionen-Konzentration und die Scanrate ein. Als Temperatur wird die Raumtemperatur angenommen. Die Einflüsse auf die Fläche wurden bereits diskutiert. Die Scanrate ist abhängig von der Genauigkeit des Zyklirers. Für die Lithium-Ionen-Konzentration wurde angenommen, dass das Wirtsgitter vollständig lithiiert ist. Beim Laden wird jedoch das vollständig lithiierte Wirtsgitter sukzessive delithiiert, beim Entladen genau anders herum, wodurch sich die Lithium-Ionen-Konzentration während des Prozesses im Partikel ändert.

### *Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik*

Wie bei der Berechnung von  $D_{CV}$  geht die Elektrodenoberfläche in die Berechnung von  $D_{GIT}$  mit ein. Weiterhin ist es das molare Volumen, welches über das Elektrodenvolumen, die Aktivmasse und der molaren Masse des Aktivmaterials berechnet wurde. Das Elektrodenvolumen wird berechnet aus der Multiplikation von  $A_{GeO}$  und der Kathodenschichtdicke. Mögliche Ursachen für Abweichungen des Wertes von  $A_{GeO}$  wurden bereits vorgestellt. Der Strom wurde entsprechend der Berechnung für den Lade- und Entladestrom für die galvanostatischen Messungen ermittelt.

Zur Bestimmung des Quotienten  $\Delta U_s / \Delta x$  wurde  $\Delta U_s$  aus den Titrationskurven als Ergebnis der Subtraktion der arithmetischen Mittelwerte der Spannungswerte am Ende der Unterbrechungszeit von zwei aufeinanderfolgenden Pulsen berechnet. Fehlereinflüsse ergeben sich hierbei zum einen durch die Genauigkeit der ausgegebenen Werte. Zum anderen wurde vorausgesetzt, dass sich ein Quasi-Equilibrium beim vorgegebenen Abbruchkriterium eingestellt hat. Der Wert  $\Delta x$  wurde aus den variablen Werten des Stroms und der Aktivmasse berechnet. Der Quotient  $\Delta U_s / \Delta \sqrt{t}$  ergibt sich direkt aus der Titrationskurve. Mögliche Einflüsse auf diesen Wert sind die Genauigkeit des Zyklirers und das gewählte Zeitintervall, in dem die Steigung abgelesen wird. Weiterhin können Abweichungen von den Werten beispielsweise aufgrund unterschiedlicher Schichtdicken, Beladung und Porosität entstehen.

## 6 Diskussion

Die Einbringung einer 3D-Struktur mittels Laserablation hatte eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften zur Folge. Je nach Laserpulsdauer ergaben sich unterschiedliche Ergebnisse aus den galvanostatischen Messungen und Zyklovoltammogrammen, wobei die deutlichste Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften für ultrakurze Laserpulsdauern erreicht wurde. Durch eine Strukturierung des Elektrodenmaterials wurde die Lithium-Ionen-Transferrate vom Elektrodenmaterial zum flüssigen Elektrolyten und umgekehrt erhöht. Mittels chemischem Diffusionskoeffizienten konnte eine Erhöhung der Transfargeschwindigkeit nachgewiesen werden.

Bei der Ermittlung des Diffusionskoeffizienten spielt die Elektrodenfläche eine wichtige Rolle. Unterschiedliche Methoden wurden angewendet, um diese Oberfläche zu bestimmen. Der Einfluss der unterschiedlichen Laserpulsdauern auf das Ablationsverhalten und der mit unterschiedlichen Methoden bestimmten Elektrodenfläche auf den chemischen Diffusionskoeffizienten sollen im Folgenden diskutiert werden.

Weiterhin soll der Einfluss unterschiedlicher Aktivmaterialien auf die elektrochemischen Eigenschaften genauer betrachtet werden. Das verwendete Aktivmaterial  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  besteht aus sehr großen Partikeln mit D90 von 25  $\mu\text{m}$ . Inwiefern die Partikelgröße die elektrochemischen Eigenschaften beeinflusst, wurde untersucht. Hierfür wurde das Aktivmaterialpulver mit einer Kugelmühle gemahlen und Kathodenschichten mit Aktivmaterialpulvern mit unterschiedlichen Partikelgrößen hergestellt. Für  $\text{LiFePO}_4$  ist, aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeit, ein bewährter Ansatz das Aktivmaterial mit Kohlenstoff zu beschichten. Verschiedene LFP Aktivmaterialien – U-LFP, C-LFP, K-LFP – wurden daher hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften miteinander verglichen.

## 6.1 Einfluss der Laserparameter auf das Ablationsverhalten von $\text{LiFePO}_4$ -Kathodenschichten

In Kapitel 5.5.3.1 und 5.5.3.2 wurde gezeigt, dass die Kapazitätsvorhaltung, der Strom und  $\Delta U_P$  in den Zyklovoltammogrammen durch eine Strukturierung der Kathodenoberfläche verbessert werden konnte. Die ausgeprägteste Stromzunahme und Verringerung von  $\Delta U_P$  war für eine Strukturierung des Elektrodenmaterials mit ultrakurzen Laserpulsdauern zu erkennen, also mit Pulslängen von 350 fs und 7 ps. Durch die Einstellung einer 3D-Struktur wird die Mantelfläche und dadurch die Effizienz des Lithium-Ionen-Transports erhöht. Bei der Ablation von Kathodenmaterial werden je nach Laserpulsdauer unterschiedlich große Oberflächen erzeugt. Dieser Unterschied kann durch die jeweiligen Abtragsmechanismen erklärt werden. Bei Verwendung von ultrakurzen Laserpulsdauern findet ein kalter Abtrag statt ohne das Einbringen von thermisch induzierten Materialveränderungen. Für  $\text{LiCoO}_2$ -Kathodenschichten konnte bereits eine deutliche Reduktion des thermischen Einflusses durch Verkürzung der Laserpulsdauer beim Abtragsprozess nachgewiesen werden [133]. Die Bereiche mit erstarrter Schmelze wurden mit abnehmender Laserpulsdauer verkleinert. Bei einem Abtrag mit ultrakurzen Laserpulsdauern ist in den REM-Aufnahmen kein erstarrter Schmelzbereich mehr zu erkennen. Den Einfluss von ultrakurzen Laserpulsdauern (350 fs, 7 ps) auf den Abtrag einer kommerziellen LFP-Schicht im Vergleich zu einem Abtrag mit Laserpulsdauern im ns-Bereich (8 ns, 200 ns) zeigt Abbildung 6.1. Wellenlänge, Laserleistung, -pulsfrequenz, -pulsenergie und Scangeschwindigkeit wurden dabei konstant gehalten. Für alle Laserpulsdauern wurde die Ausbildung kugelförmig erstarrter Schmelzbereiche beobachtet.

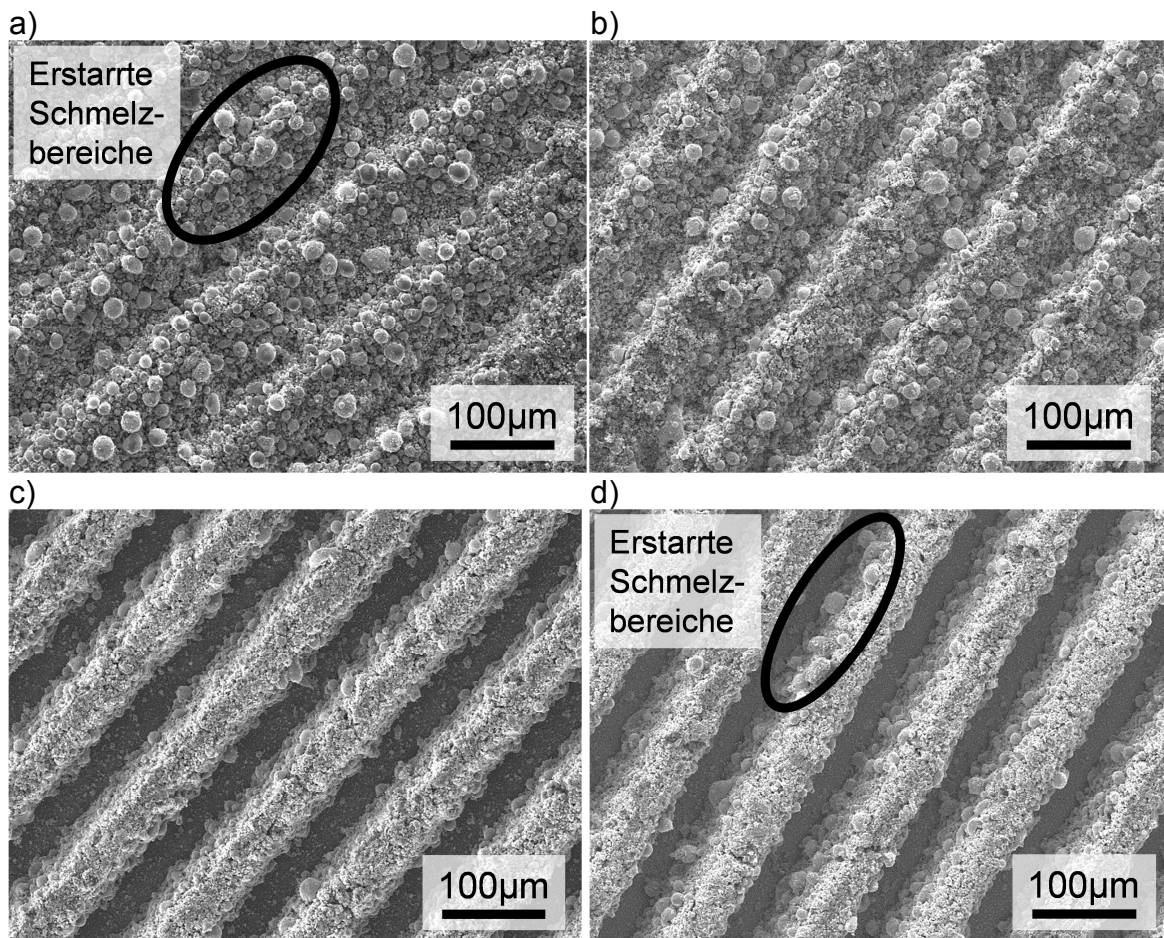


Abbildung 6.1: REM-Aufnahmen der Draufsichten von LFP-Schichten, welche strukturiert wurden mit einer Laserstrahlung mit Pulsdauern von a) 200ns, b) 8ns, c) 7ps und d) 350fs ( $P=3,1\text{ W}$ ,  $f=200\text{ kHz}$ ,  $v=400\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $E_{\text{Puls}}=100\text{ }\mu\text{J}$ ).

Bei hohen Repetitionsraten  $> 200\text{ kHz}$  kann selbst bei der Verwendung von Laserstrahlung mit ultrakurzen Laserpulsdauern Wärmeakkumulation auftreten. Die absorbierte Laserenergie kann dann nicht ausreichend schnell aus dem Laser-Material-Wechselwirkungsbereich abgeführt werden [134, 135]. Da  $\text{LiFePO}_4$  eine geringe Temperaturleitfähigkeit ( $0,003\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  [136]) aufweist, kann die Wärme nicht ausreichend schnell ins umgebende Material abgeführt werden. Wärmeakkumulation wird bestimmt durch die Scangeschwindigkeit und die Laserpulsfrequenz bzw. durch den Pulsüberlapp. Wird zudem eine zu hohe mittlere Laserleistung verwendet, treten erstarrte Schmelzbereiche in Elektrodenschichten auch bei Ablation mit ultrakurzen Laserpulsdauern auf. Die Laserleistung und Scangeschwindigkeit können über die Streckenenergie dargestellt werden. Hierbei berechnet sich die Streckenenergie  $S$  durch den Quotienten der Laserleistung  $P$  und der Scangeschwindigkeit  $v$  ( $S = P/v$ ). In

Abbildung 6.2 ist die Abtragstiefe als Funktion der Streckenenergie dargestellt. Die ermittelten Daten können in einen linearen und in einen nicht-linearen Bereich eingeteilt werden, wobei der Übergang bei einer Streckenenergie von  $30 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$  festzustellen ist. In Abbildung 6.2 sind der Übergang zwischen den beiden Bereichen sowie die linearen Fits als gestrichelte Linie durch die Werte der verschiedenen Leistungen eingezeichnet.

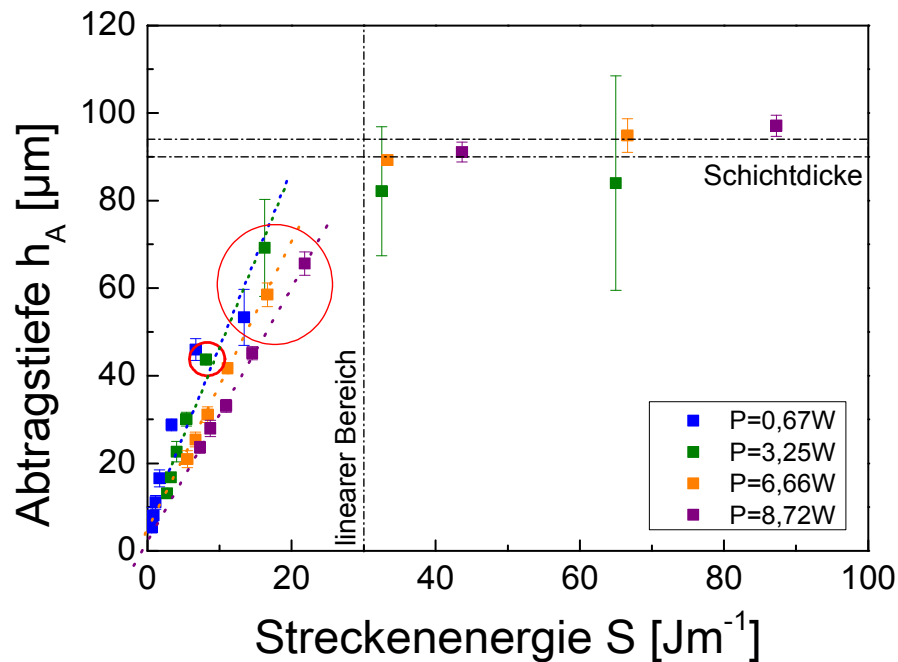


Abbildung 6.2: Abtragstiefe von U-LFP-Schichten als Funktion der Streckenenergie ( $\tau=350\text{fs}$ ,  $f=200\text{kHz}$ ,  $E_{\text{Puls}}=100\mu\text{J}$ ).

Der lineare Verlauf lässt sich über die Herleitung der Streckenenergie über die Energiebilanzgleichung erklären. Laserstrahlung mit einer transportierten Leistung  $P$  trifft auf eine Materialoberfläche, wobei ein Anteil  $P_a$  absorbiert wird. Um Material abzutragen, muss dieses in die schmelzförmige Phase überführt werden. Hierfür wird ein Energiebedarf je Masseinheit  $f(T_a)$  benötigt, der vom Werkstoff und der Prozessführung abhängt.

$$AP = \dot{M} \cdot f(T_a) + P_V \text{ und } \dot{M} = \rho \cdot \dot{V} \quad (6.1)$$

$\dot{M}$  ist die pro Zeiteinheit ablatierte Masse,  $\rho$  deren Dichte,  $T_a$  die Prozessstemperatur,  $A$  der Absorptionsgrad und  $P_V$  die durch Wärmeleitung in das Material auftretenden Verluste. Wird das pro Zeiteinheit bearbeitete Volumen  $\dot{V}$  durch das Produkt der Breite  $b$  und Tiefe  $h$  der generierten Struktur und der Prozessgeschwindigkeit  $v$  ausgedrückt, ergibt sich für Gleichung 6.1

$$A \cdot P = bh\nu\rho \cdot f(T_a) + P_V. \quad (6.2)$$

Die für den Abtrag  $h$  benötigte Leistung  $P_a$  lässt sich bestimmen aus

$$A \cdot P = bh\nu\rho \cdot (c(T_S - T_{WW}) + h_S) + P_V, \quad (6.3)$$

wobei  $c$  die spezifische Wärmekapazität,  $T_S$  die Schmelztemperatur,  $T_{WW}$  die Temperatur in der Wechselwirkungszone und  $h_S$  die Schmelzenthalpie sind. In Gleichung 6.3 entspricht das Produkt  $(bh\nu\rho)$  dem pro Zeiteinheit bearbeiteten Volumen und  $(c(T_S - T_{WW}) + h_S)$  der für das Aufschmelzen benötigten Energie. Geht der Absorptionsgrad als stoff- und wellenlängenabhängiger Proportionalitätsfaktor ein und entspricht  $b$  ungefähr dem fokussierten Laserstahldurchmesser, kann unter Vernachlässigung der Verluste durch Wärmeleitung ( $P_V \approx 0$ ) geschrieben werden

$$P \propto h \cdot v. \quad (6.4)$$

Die Streckenenergie ist definiert als Quotient aus Leistung und Prozessgeschwindigkeit [18]

$$S = \frac{P}{v} \propto h. \quad (6.5)$$

Im linearen Bereich bis zu einer Streckenenergie von  $30 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$  ist also der thermische Einfluss zu vernachlässigen. Die Streckenenergie ist bei konstanter Leistung umso geringer, je höher die Scangeschwindigkeit ist. Je höher die Scangeschwindigkeit ist, umso geringer ist wiederum der Pulsüberlapp. Trotz Verwendung ultrakurzer Laserpulsdauern muss der Pulsüberlapp also entsprechend angepasst werden, um den thermischen Einfluss zu minimieren. Dies zeigt sich beispielsweise bei Untersuchung des Einfluss der Laserpulsfrequenz bei konstanter Scangeschwindigkeit und damit einer Änderung des Pulsüberlapps. Durch die Erhöhung des Pulsüberlapps wird der Wärmeeintrag vergrößert. In Abbildung 6.3 sind die REM-Aufnahmen von den Draufsichten der Abträge einer U-LFP-Schicht gezeigt, die mit unterschiedlichen Laserpulsfrequenzen hergestellt wurden. Die Wellenlänge, mittlere Leistung, Pulsenergie und Scangeschwindigkeit wurden hierbei konstant gehalten. Bei einer Laserpulsfrequenz von 100 kHz (a) bzw. einem Puls-zu-Puls-Abstand von  $4 \mu\text{m}$  ist kein erstarrender Schmelzbereich anhand der REM-Aufnahmen zu erkennen. Wird die Laserpulsfrequenz auf 200 kHz (b) bzw. der Puls-zu-Puls-Abstand auf  $2 \mu\text{m}$



verringert, sind erstarrte kugelförmige Bereiche an den Kanalwänden zu beobachten. Bei weiterer Erhöhung der Frequenz auf 500 kHz und 2 MHz und einem damit geringeren Puls-zu-Puls-Abstand von 0,8  $\mu\text{m}$  und 0,4  $\mu\text{m}$  (c, d) steigt die Anzahl weiterer erstarrter kugelförmiger Bereiche nur geringfügig an. Vielmehr nimmt die Größe der kugelförmigen Bereiche zu.

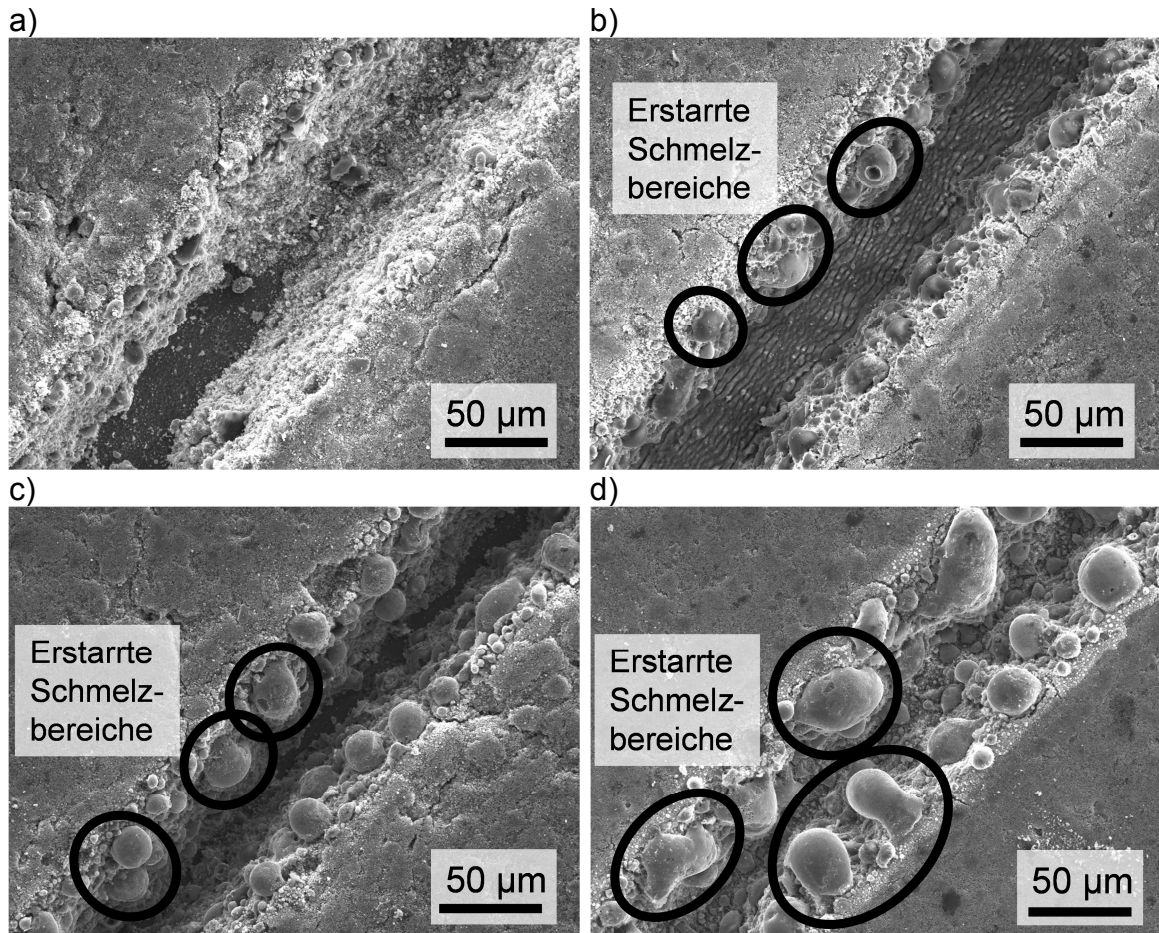


Abbildung 6.3: REM-Aufnahmen von Draufsichten strukturierter U-LFP-Schichten, welche mit einer Laserpulsfrequenz von a) 100kHz, b) 200kHz, c) 500kHz und d) 2MHz bearbeitet wurden ( $\tau=350\text{fs}$ ,  $P=3,1\text{W}$ ,  $v=400\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $E_{\text{Puls}}=100\mu\text{J}$ ).

Eine Erhöhung des Wärmeeinflusses mit steigender Laserpulsfrequenz haben ebenfalls Eaton, Zang und Herman [134] beobachtet. Sie haben die Temperatur als Funktion der Pulsanzahl für verschiedene Frequenzen berechnet (Abbildung 6.4). Zur Simulation der thermischen Diffusion wurde ein finites Differenzen-Modell verwendet. Bei einer Laserpulsfrequenz von 100 kHz ist keine Erhöhung der Temperatur zu beobachten. Der Puls-zu-Puls-Abstand ist ausreichend groß, sodass die Wärme aus dem Laser-Material-Wechselwirkungsbereich abgeführt werden kann. Mit zunehmender Laserpulsfrequenz akkumuliert sich die im Laser-Material-Wechselwirkungsbereich entstehende Wärme mit jedem weiteren

einfallenden Puls. Für eine Laserpulsfrequenz von 1 MHz wird eine Temperatur von ca. 7000 °C nach 20 Pulsen erreicht.

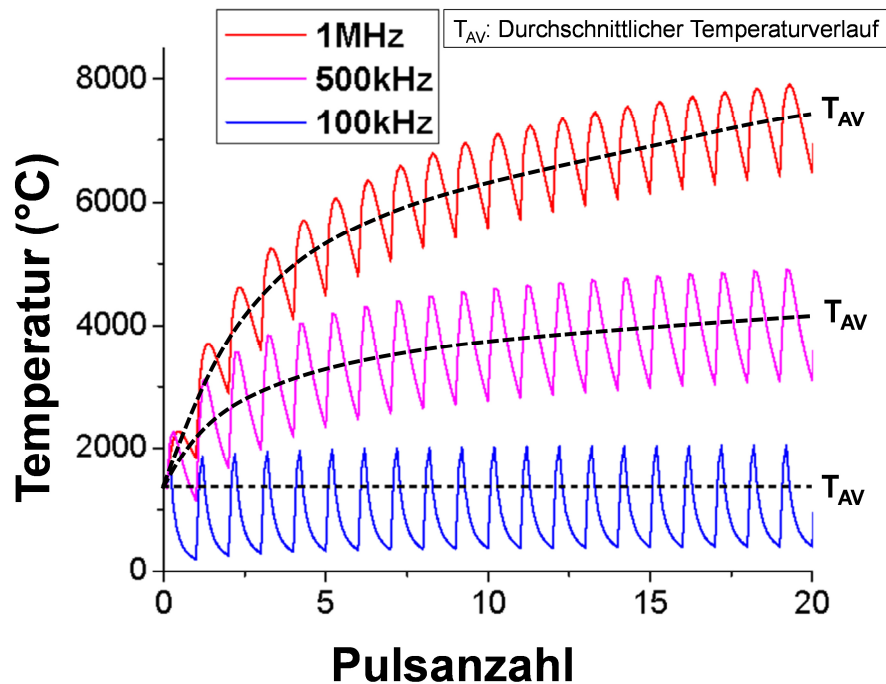


Abbildung 6.4: Berechnete Temperatur als Funktion der Pulsanzahl (Material: Glas, Yb-dotierter Faserlaser,  $\tau=375\text{fs}$ ,  $\lambda=1064\text{nm}$ ) [134].

Eine höhere Vergrößerung der REM-Aufnahmen der kugelförmig erstarrten Schmelzbereiche zeigt Abbildung 6.5. Zum einen sind die U-LFP-Partikel am Rand der Kanalstruktur vollständig aufgeschmolzen und wieder erstarrt. Zum anderen sind nur teilweise erstarrte Schmelzränder an Partikeln am Kanalstrukturgrund zu erkennen (Abbildung 6.5 a). Dass die erstarrten Bereiche sich nur am Rand der U-LFP-Aggregate befinden, zeigt Abbildung 6.5 b. Hier ist deutlich zu erkennen, dass sich innerhalb des Aggregats noch thermisch unbeeinflusste U-LFP-Partikel befinden. Pröll [113] hat in seiner Arbeit eine Dicke des erstarrten Bereichs eines LMO-Partikels von 900 nm berechnet. Verwendet wurde hierbei eine Laserpulsdauer von 200 ns. Der erstarrte Schmelzrand ist also gering im Vergleich zum Partikeldurchmesser.



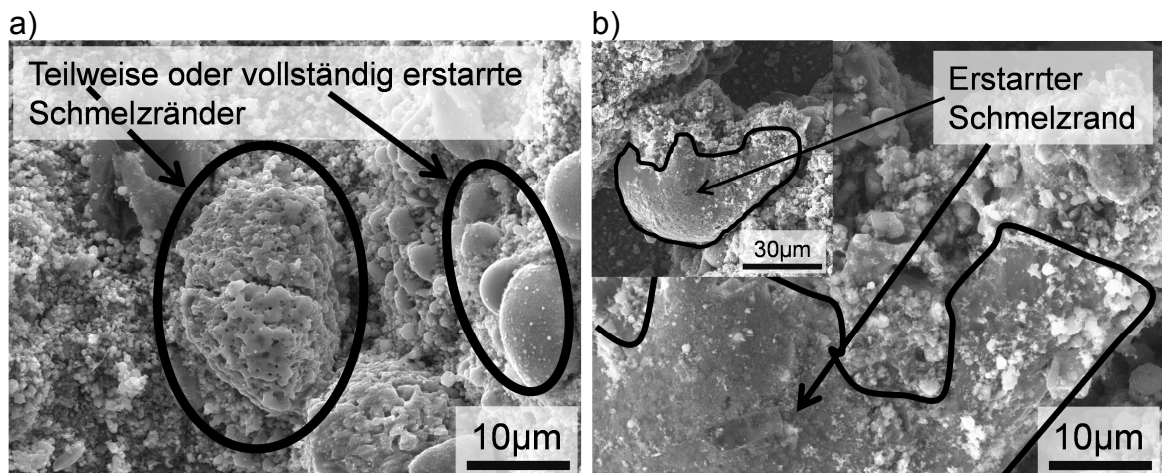


Abbildung 6.5: REM-Aufnahmen von a) erstarren Schmelzbereichen am Grund einer Linienstruktur und b) einem Aggregat mit erstarrem Schmelzrand und thermisch unbeeinflussten Partikeln ( $\tau=350\text{fs}$ ,  $P=3,1\text{W}$ ,  $v=400\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $E_{\text{Puls}}=100\mu\text{J}$ ).

Wie in Kapitel 3.2.2.2 bereits diskutiert gibt es bisher kein Phasendiagramm zu dem quaternären System  $\text{Li-Fe-P-O}_2$ . Verschiedene Autoren [77, 78] haben eine Zersetzung von  $\text{LiFePO}_4$  in Nicht-Olivin-Komponenten, abhängig vom Lithiumgehalt, ab einer Temperatur von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $500\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet. Die entstehenden Phasen nach der Abkühlung hängen zudem von den vorherigen Aufheizbedingungen ab. Ong et al. [76] hingegen weisen auf eine Stabilität von  $\text{LiFePO}_4$  bis zu einer Temperatur von  $1500\text{ K}$  hin. Bei höheren Temperaturen entstehen dann Lithiumphosphate, z.B.  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Mittels AES wurden die erstarren Schmelzbereiche untersucht, wobei als Referenzmaterial U-LFP-Pulver verwendet wurde. Aufgrund fehlender spezifischer Standardproben war keine quantitative Analyse möglich. Generell konnte festgestellt werden, dass die kugelförmigen Bereiche aus dem Grundmaterial  $\text{LiFePO}_4$  bestehen. Teilweise wurden Anteile an Kupfer gefunden, welche auf die bestehenden Verunreinigungen des U-LFP-Pulvers zurückzuführen sind (Vgl. Tabelle 5.2).

Bei Betrachtung der Queransichten der Abtragsstudie aus Abbildung 6.1 zeigt sich bei den mit ns-Laserpulsdauern entstandenen Strukturen (Abbildung 6.6 a, b) ein inhomogener Verlauf. Im Vergleich dazu zeichnen sich die Kanalgeometrien, welche durch ps- und fs-Laserpulsdauern (Abbildung 6.6 c, d) hergestellt wurden, eindeutig ab. Des Weiteren können vor allem für  $200\text{ ns}$  (Abbildung 6.6 a) größere kugelförmige erstarre Schmelzbereiche beobachtet werden. Mit zunehmendem thermischen Eintrag wird die Dimension der kugelförmigen Bereiche vergrößert und nur im geringen Anteil deren Anzahl erhöht. Dies konnte

bereits in den REM-Aufnahmen der Draufsichten beobachtet werden (Abbildung 6.1). Weiterhin ist die Abtragtiefe in der Kathodenschicht bei der Verwendung von ns-Laserpulsdauern deutlich geringer. Im Vergleich dazu entsprechen die Abtragstiefen bei den mit ultrakurzen Laserpulsdauern erzeugten Strukturen der Elektrodenschichtdicke. Wird die Abtragsgeometrie entsprechend dem Aspektverhältnis  $h_A/b_A$  ausgedrückt, sind die Werte für eine Strukturierung mit einer Laserpulsdauer von 200 ns 0,8, für 8 ns 0,7, für 7 ps und 350 fs 2,8.

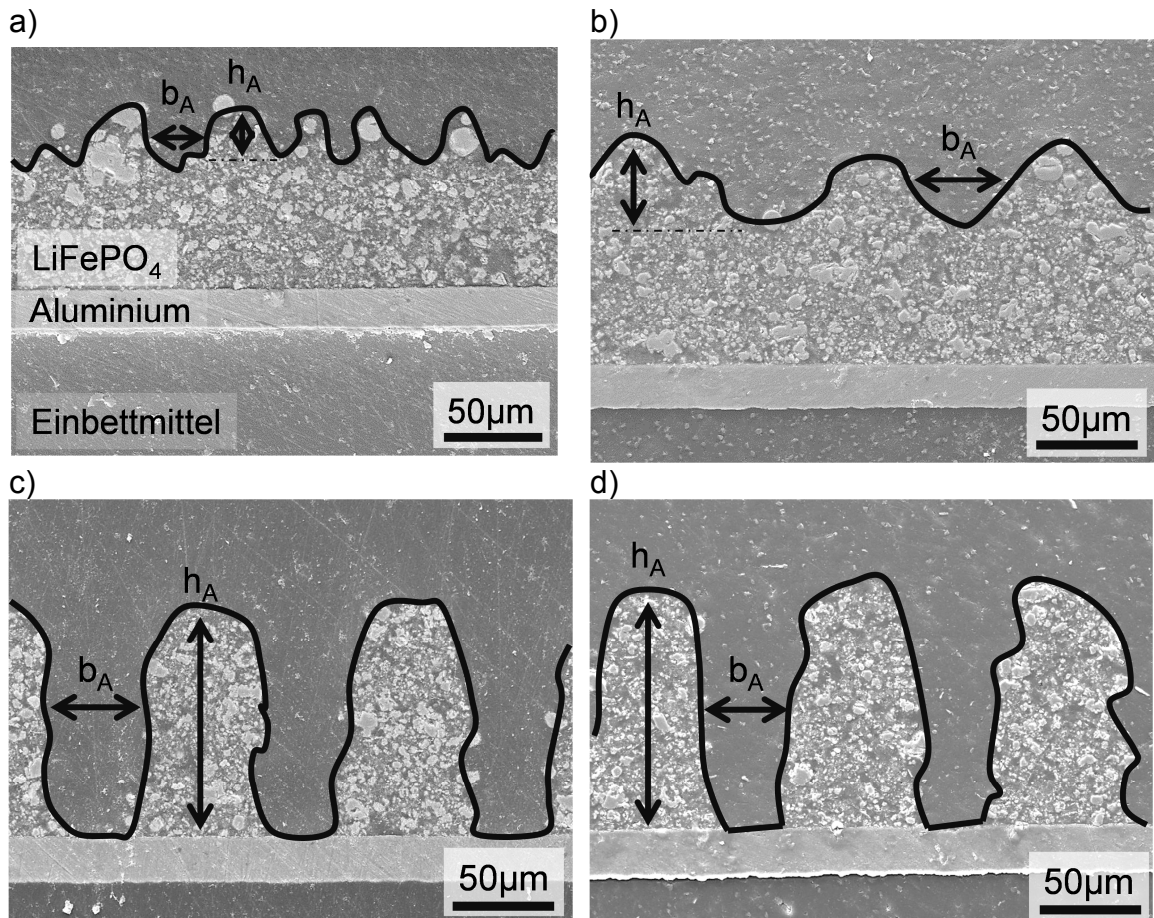


Abbildung 6.6: REM-Aufnahmen von Querschnitten von a) 200ns, b) 8ns, c) 7ps und d) 350fs laser-strukturierten U-LFP-Schichten ( $P=3,1W$ ,  $f=200kHz$ ,  $v=400mm\cdot s^{-1}$ ,  $E_{Puls}=100\mu J$ ).

Durch die Verwendung von Laserstrahlung mit ultrakurzen Laserpulsdauern kann das Aspektverhältnis vervierfacht und die Abtragseffizienz damit gesteigert werden. Der Abtrag pro Puls für die verschiedenen Laserpulsdauern ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Für ultrakurze Laserpulsdauern ist die Abtragstiefe  $0,9\mu m/Puls$  im Vergleich zu einer Abtragstiefe von  $0,3\mu m/Puls$  für Laserpulsdauern im ns-Bereich. Damit verbunden ist eine Verringerung der Zeitdauer zur Generierung von 3D-Strukturen in Elektrodenschichten. Die Prozesszeit bei der

Verwendung von ultrakurzen Laserpulsdauern kann in diesem Beispiel um einen 3fachen Wert verringert werden.

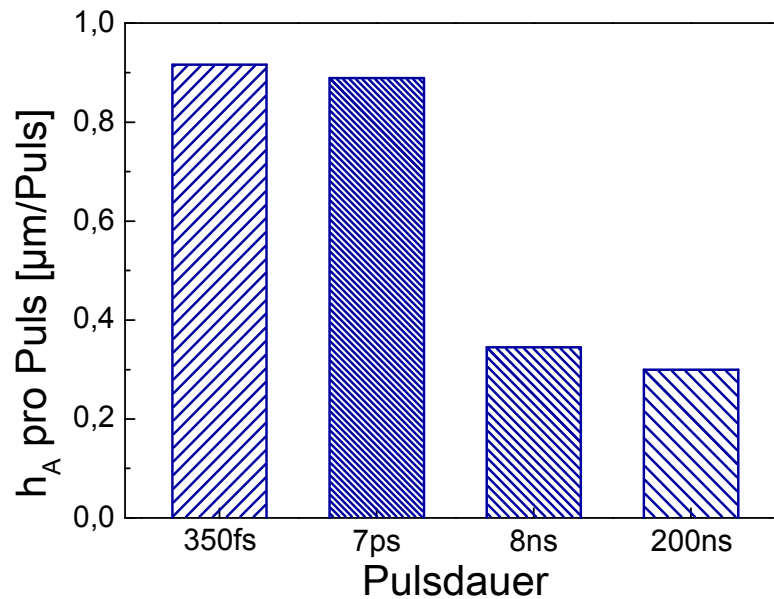


Abbildung 6.7: Abtragstiefe  $h_A$  pro Puls von U-LFP-Schichten, welche mit Laserpulsdauern von 350fs, 7ps, 8ns und 200ns erstellt wurden ( $P=3,1\text{W}$ ,  $f=200\text{kHz}$ ,  $v=400\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $E_{\text{Puls}}=100\mu\text{J}$ ).

## 6.2 Vergleich von verschiedenen Aktivmaterialien

Im Rahmen der Arbeit wurden bei der Verwendung von LMO-Pulvern der Einfluss der Partikelgröße, bei der Verwendung von LFP-Pulvern der Einfluss eines Kohlenstoffadditivs – Zugabe von Kohlenstoff zum Aktivmaterialpulver oder Beschichtung mit einer nm dicken Kohlenstoffschicht – untersucht.

### 6.2.1 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : Einfluss der Partikelgröße des Aktivmaterials

Die Partikelgröße hat Einfluss auf den Schichtaufbau in der Elektrode und auf die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle [137]. Beispielsweise sind für  $\text{LiFePO}_4$ -Kathodenschichten Partikelgrößen im nm-Bereich von Vorteil, um dem mit anderen Elektrodenmaterialien vergleichweisen kleinen Lithium-Ionen-Diffusionskoeffizient entgegenzuwirken (Vgl. Tabelle 3.3). Nachteilig bei der Verwendung von geringen Partikelgrößen ist deren erhöhte Agglomerationsneigung, wodurch neue Herausforderungen bei der Elektrodenherstellung entstehen, wie z.B. Aktivmaterialdichte und Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs in der Elektrodenschicht (Kapitel 3.2.2.2 und 3.4.1). Für LMO-Partikel kann darüber



hinaus bei der Verwendung von kleinen Partikeln und der damit erhöhten Partikeloberfläche die Disproportionierung von  $Mn^{3+}$  begünstigt werden [137]. In den LMO-Elektrodenschichten sind große Partikel bis 25  $\mu m$  zu beobachten (siehe Abbildung 5.12). Große Partikel zeigen eine erhöhte Neigung zu Rissbildung. Zudem ist der Lithium-Ionen-Diffusionsweg aus dem Partikelinnern zur Partikeloberfläche länger und damit die Diffusionskinetik gehemmt. Die Aktivmaterialdichte in der Elektrode ist ebenfalls für große Partikel gering, kann jedoch durch Zugabe dementsprechend kleinerer Partikel zur Einstellung einer bimodalen Partikelverteilung erhöht werden [137]. Zur Untersuchung des Einflusses der LMO-Partikelgröße wurde das ursprüngliche Pulver mit einer Kugelmühle gemahlen. Mit den ungemahlenen und kugelgemahlenen Aktivmaterialpulvern wurden Schlicker hergestellt, diese auf Aluminiumfolie beschichtet, getrocknet und kalandriert. Die Kathodenschichtherstellung erfolgte für beide Aktivmaterialpulver gleich. Die REM-Aufnahmen der mit un bearbeitetem und kugelgemahlenem Aktivmaterialpulver hergestellten Schichten zeigt Abbildung 6.8. Obwohl sich der Lösemittelanteil und die Herstellung für beide Kathodenschichten entsprechen, ist die Schichtdicke für eine mit gemahlenem Pulver hergestellte Schicht um 12  $\mu m$  größer. Durch die geringere Partikelgröße nimmt vergleichbar mit der Zugabe von Ruß anstelle von Graphit als Leitfähigkeitsadditiv (Vergleich Kapitel 5.5.1) die Viskosität des Schlickers zu, wodurch sich eine höhere Schichtdicke einstellt.

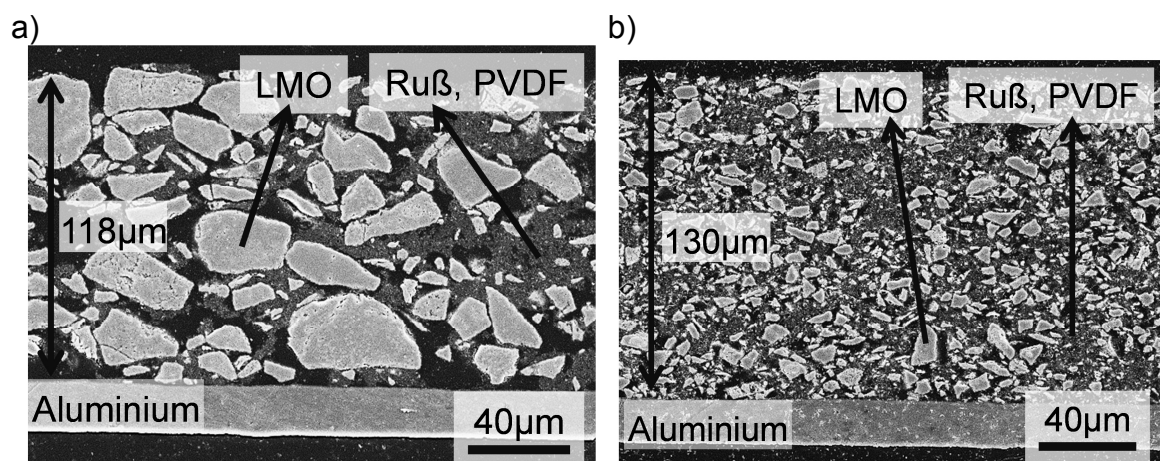


Abbildung 6.8: REM-Aufnahmen von Elektrodenschichten, welche mit a) un bearbeitetem und b) mit kugelgemahlenem Aktivmaterialpulver hergestellt wurden.

Durch Kugelmahlen der Pulver wurde die Partikelgröße verringert. Beim Vergleich der Beladung und der Porosität ist jedoch zu erkennen, dass beide Werte

für die verschiedenen Kathodenschichten nur geringfügig voneinander abweichen (Tabelle 6.1). Für die untersuchten Elektrodenschichten kann durch eine Verringerung der Partikelgröße des Aktivmaterialpulvers keine Erhöhung der Packungsdichte erreicht werden. Die Beladung entspricht dem doppelten Wert, welcher Wood et al. [138] für die Berechnung der Prozesskosten für Elektroden angenommen hat. Die Porosität der untersuchten Kathodenschichten ist um ca. 20 % höher als von Wood et al. angegeben.

Tabelle 6.1: Beladung und Porosität von Kathodenschichten hergestellt mit unbehandeltem und kugelgemahlenem LMO-Pulver.

Pulver	Beladung [mg·cm <sup>2</sup> ]	Porosität [%]
Unbehandelt	19,9	67
Kugelgemahlen	20,5	68

Die mit ungemahlenem und kugelgemahlenem Pulver hergestellten Elektrodenschichten wurden in Swagelok<sup>®</sup>-Zellen verbaut und die elektrochemischen Eigenschaften untersucht und miteinander verglichen. Der Entladekapazitätsverlauf aus den galvanostatischen Messungen (Abbildung 6.9 a) und das zweite Strommaximum als Funktion von  $\sqrt{\nu}$  ( $\nu$  : Scanrate) (Abbildung 6.9 b) wurde für einen Entladevorgang aus den Zyklovoltammogrammen ermittelt. Für den Verlauf der Kapazität als Funktion der Zyklenzahl sowie der Strommaxima als Funktion von  $\sqrt{\nu}$  ist kein Unterschied im untersuchten Bereich für die verschiedenen Kathodenschichten zu erkennen. Aufgrund der ähnlichen Beladungen für die Kathodenschichten mit unbehandeltem und mit kugelgemahlenem Aktivmaterial (Tabelle 6.1) können fast gleiche Mengen von Ladung, vor allem für geringe C-Raten  $< C/2$ , den Kathoden entnommen werden. Dies gilt ebenfalls für die Menge an Strom, da sich die Ladung durch Strom multipliziert mit der Zeit berechnet. Auch bei hohen C-Raten und Scanraten sind die Kapazitäts- und Stromwerte für die Zellen mit unterschiedlichen Elektrodenschichten ähnlich. Zu erwarten wäre eine Verbesserung beider Werte bei der Zelle mit der Elektrodenschicht, die mit kugelgemahlenem Pulver hergestellt wurde [139, 140]. Durch die verkleinerten Partikel wird die Diffusionslänge der Lithium-Ionen im Aktivmaterialpartikel verringert sowie die Partikeloberfläche und damit die innere Oberfläche vergrößert. Somit wäre eine Verbesserung der Lithium-Ionen-

Diffusion zu erwarten, wodurch sich eine Verbesserung der Kapazitätswahrung und des Stroms vor allem bei hohen C-Raten und Scanraten einstellen würde [140]. Yi et al. [137] konnten ebenfalls keine Verbesserung der Lithium-Ionen-Diffusion bei geringen Partikelgrößen beobachten. Als Ursache wird die Verzerrung der Gitterstruktur bei der Zyklisierung und die Induzierung von Defekten vor allem bei kugelmahlenen Aktivmaterialpulvern aufgeführt [137].

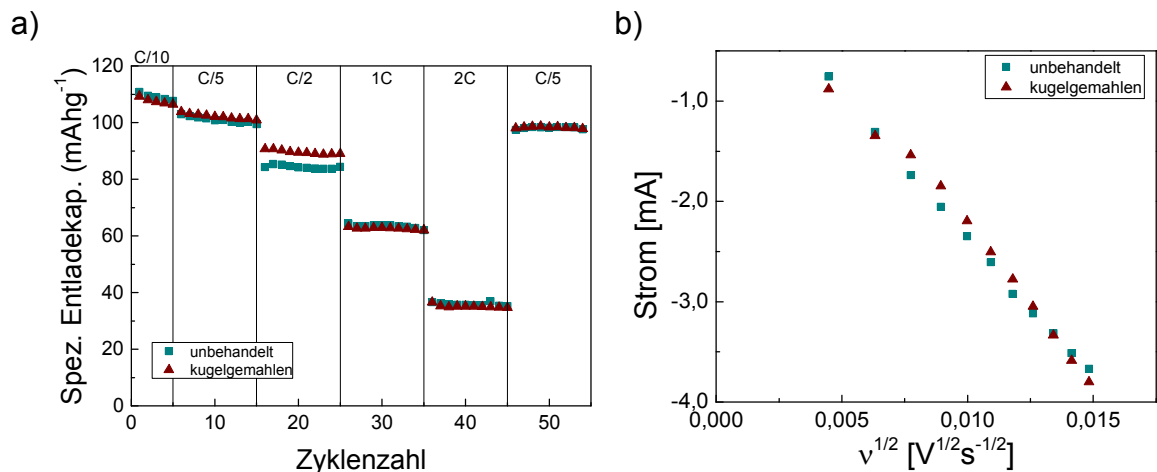


Abbildung 6.9: Vergleich a) der spezifischen Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl und b) des Entladestroms als Funktion von  $v^{1/2}$  von Zellen mit Elektroden-schichten hergestellt mit ungemahlenem und kugelmahlenem LMO-Pulver.

Durch die Verringerung der Partikelgröße des LMO-Pulvers mittels Kugelmahlen konnte keine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Verringerung der Partikelgröße während des Pulverherstellungsprozesses, welcher in der Arbeit nicht untersucht wurde. Für hergestellte LMO-Pulver mit Partikelgrößen im nm-Bereich konnte eine Verbesserung der Kapazitätsrückhaltung und der Lithium-Ionen-Diffusion beobachtet werden [140].

### 6.2.2 $\text{LiFePO}_4$ : Einfluss des Kohlenstoffadditivs

Eine deutliche Verbesserung der Zyklen- und Ratenstabilität ist durch die Generierung von 3D-Strukturen bei den untersuchten Zellen mit LFP-Elektroden zu beobachten (Kapitel 5.5.3.1). Andererseits sind im Vergleich zu anderen Veröffentlichungen die in der Arbeit ermittelten spezifischen Kapazitäten sowie maximal möglichen C-Raten geringer. Beispielsweise erzielen Chen et al. [141] mit amorphem Kohlenstoff beschichteten  $\text{LiFePO}_4$ -Submikrofasern eine Entladeka-

pazität von  $138 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  bei 5C, Lei et al. [142] mit einem 3D-Netzwerk aus nm großen  $\text{LiFePO}_4$ -Partikeln, Kohlenstoff-Nanodrähten und Graphen eine spezifische Entladekapazität von  $115,8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  bei 20C und Bai et al. [143] mit einem Netzwerk aus Kohlenstoff beschichteten  $\text{LiFePO}_4$ -Nanodrähten eine Entladekapazität von  $150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  bei 20C.

Die verwendeten kommerziellen Elektrodenschichten (Kap. 5.5.3) hatten einen hohen Anteil von 91 – 95 Ma.-% reinem  $\text{LiFePO}_4$ -Pulver. Hingegen verwendeten Chen et al. [141], Bai et al. [143] und Lei et al. [142] einen Aktivmaterialanteil von 80 und 85 Ma.-% und mit Kohlenstoff vorbehandeltes Aktivmaterial.

Da  $\text{LiFePO}_4$  im Gegensatz zu anderen Kathodenmaterialien eine geringe elektrische Leitfähigkeit hat (Tabelle 3.3), wird es meist nicht als reines Pulver verwendet, sondern mit einer Kohlenstoffbeschichtung versehen. Des Weiteren ist durch den hohen Aktivmaterialanteil der Leitfähigkeitsadditivanteil in den kommerziellen Schichten gering. Wang und Sun [8] geben einen Leitfähigkeitsadditivanteil von 5 bis 20 Ma.-% an, welcher benötigt wird, um einen ausreichenden Elektronentransport in  $\text{LiFePO}_4$ -Elektrodenschichten zu gewährleisten.

Chen et al. [73] haben beispielsweise Zellen verglichen, die zum einen Elektrodenschichten mit reinem  $\text{LiFePO}_4$ -Pulver beinhalten, und zum anderen Elektrodenschichten mit Aktivmaterial, welches in einem Kohlenstoffnetzwerk mit zusätzlich 8 Ma.-% Kohlenstoffadditiv eingebettet wurde. Für eine geringe C-Rate von C/10 konnte für alle Zellen eine Kapazität von  $140 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  erreicht werden. Bei Erhöhung der C-Rate wurde jedoch eine deutlich verringerte Kapazitätsvorhaltung für die Zelle mit einer Kathode, welche mit reinem LFP-Pulver hergestellt wurde, beobachtet.

Durch den zusätzlichen Anteil an Leitfähigkeitsadditiv konnte der Elektronentransfer verbessert werden. Zudem ist aufgrund der Ladungsneutralität eine ausreichende Lithium-Ionen-Diffusion erforderlich. Dies wird im Beispiel von Chen et al. durch eine entsprechende Porenstruktur zur Erzeugung der aktiven Oberfläche gewährleistet.

Im Folgenden werden die Kapazitäten, die Strommaxima und  $\Delta U_P$  aus den Zyklovoltammogrammen von Zellen mit U-LFP, C-LFP und K-LFP miteinander verglichen. Abbildung 6.10 a) zeigt die spezifischen Entladekapazitäten als Funktion der Zyklenzahl der unterschiedlichen Zellen. Für eine C-Rate von C/10 erreicht die Zelle mit C-LFP die höchste Kapazität mit einem Wert von

156 mA·h·g<sup>-1</sup>, was 91 % der theoretischen Kapazität entspricht [68]. Bis 2C ist die Kapazität für diese Zellen im Vergleich zu den Zellen mit U-LFP und K-LFP am größten, sinkt jedoch mit zunehmender C-Rate ab. Die Zellen mit U-LFP und K-LFP erreichen bei C/10 jeweils 77 % und 57 % der theoretischen Kapazität. Ebenfalls nehmen für diese Zellen die Kapazitäten mit zunehmender C-Rate ab. Die größte Kapazitätsabnahme ist bei 2C für die Zelle mit C-LFP zu beobachten. Innerhalb 100 Zyklen verringert sich der Wert um 76 mA·h·g<sup>-1</sup>. Im Vergleich dazu beträgt die Kapazitätsabnahme für Zellen mit U-LFP und mit K-LFP 10 mA·h·g<sup>-1</sup> und 7 mA·h·g<sup>-1</sup>. Für C-Raten größer als 2C können nur für die Zelle mit C-LFP noch Kapazitätswerte ermittelt werden. Wird die C-Rate am Ende der Zyklierung auf C/5 verringert, können für alle Zellen ähnliche Kapazitätswerte wie zu Anfang der Zyklierung gemessen werden. Die Abnahme der Kapazität kann damit auf eine Verringerung der Kinetik der elektroaktiven (Li<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>) Komponenten zurückgeführt werden [144].

Hingegen ist kein Unterschied in den Strommaxima  $i_p$  der Zellen mit den unterschiedlichen Elektroden für alle Scanraten  $\nu$  zu beobachten (Abbildung 6.10 b). Ausschließlich für den Ladevorgang mit  $\sqrt{\nu} \geq 0,006 \text{ V}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$  steigen die Strommaxima der Zelle mit U-LFP im Vergleich zu den Zellen mit C-LFP und K-LFP geringfügig stärker an.

Einen deutlichen Unterschied zeigt sich dagegen beim Verlauf der Spannungsverschiebung  $\Delta U_p$  als Funktion von  $\nu$  (Abbildung 6.10 c). Hierbei zeigt sich die größte Spannungsverschiebung für die Zelle mit C-LFP. Der Wert steigt mit zunehmender C-Rate an; beispielsweise um 0,40 V zwischen kleinster und größter Scanrate. Die geringste Spannungsverschiebung ist für die Zelle mit der Elektrode hergestellt mit K-LFP zu beobachten. Die Zunahme des Wertes beträgt 0,05 V zwischen kleinster und größter Scanrate.



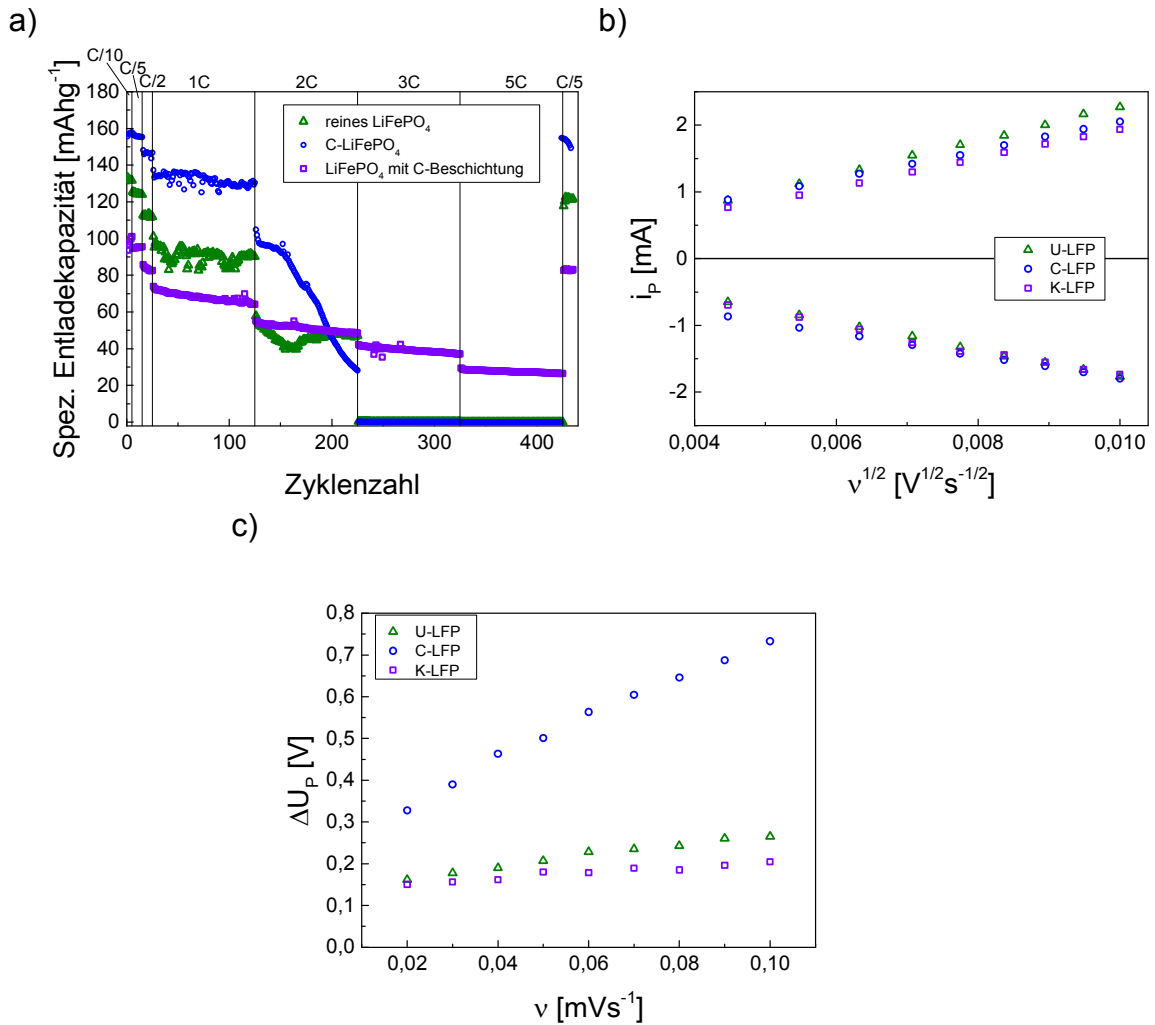


Abbildung 6.10: Vergleich a) der spezifischen Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl, b) des Strommaximums  $i_P$  als Funktion von  $\sqrt{v}$  und c) der Spannungsverschiebung  $\Delta U_P$  als Funktion von  $v$  von Zellen mit Kathoden, welche mit unterschiedlichen Aktivmaterialien hergestellt wurden.

In den selbst hergestellten Elektrodenschichten ist ebenfalls wie für die kommerziellen Schichten der Anteil an Leitfähigkeitsadditiv mit einem Wert von 5 Ma.-% sehr gering. Durch die Zugabe von Ruß mit einem Massenanteil größer als 5 % zeigten sich nach der Trocknung Risse in der Elektrodenschicht, woraufhin der Anteil zu 5 Ma.-% gewählt wurde. Vermutlich wurde für alle Elektrodenschichten der kritische Volumenanteil zum vollständigen Aufbau einer elektrisch leitfähigen Matrix nicht erreicht. Die elektrische Leitfähigkeit in der Elektrodenschicht ist daher gering. Nur für eine Zelle mit K-LFP kann die Kapazitätsvorhaltung und der Stofftransferwiderstand verringert werden. Durch die Kohlenstoffbeschichtung wurde die elektrische Leitfähigkeit der einzelnen Partikel verbessert und damit der interne Zellwiderstand verringert. Zur Erhöhung

der Kapazität und des Stromflusses sind dennoch ein höherer elektrischer Leitfähigkeitsteil und dementsprechend eine hohe aktive Oberfläche zur Gewährleistung der Lithium-Ionen-Diffusion erforderlich. Die deutliche Erhöhung der Kapazität bei C/10 und C/5 für eine Zelle mit C-LFP kann durch die geringere Partikelgröße des Aktivmaterials im Vergleich zu einer Zelle mit U-LFP erklärt werden. In Abbildung 6.11 sind die REM-Aufnahmen der Querschliffe von Kathodenschichten hergestellt mit a) U-LFP und b) C-LFP dargestellt. Zur besseren Darstellung wurden einige Partikel umrandet. Für die Kathodenschicht mit U-LFP sind die Partikel in den REM-Aufnahmen gut zu erkennen im Vergleich zur Kathodenschicht mit C-LFP. Der Wert D50 des C-LFP-Pulvers ist 1,23  $\mu\text{m}$  im Vergleich zum Wert des U-LFP-Pulvers von 5,15  $\mu\text{m}$ .

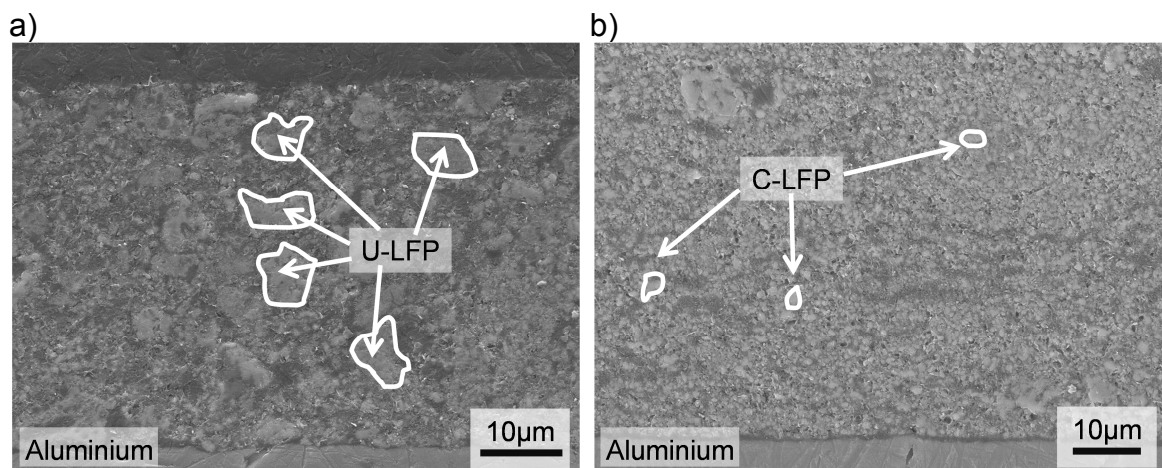


Abbildung 6.11: REM-Aufnahmen von Querschliffen einer Kathodenschicht hergestellt mit a) U-LFP und b) C-LFP.

Die Verringerung der Partikelgröße ist nicht ausreichend, um vor allem bei hohen C-Raten und Scanraten eine ausreichende Lithium-Ionen-Diffusion zu gewährleisten. Durch den geringen Anteil an Leitfähigkeitsadditiven, auch bei der Zugabe von weiterem Kohlenstoff zum Aktivmaterial, konnte die elektrische Leitfähigkeit nicht hinreichend erhöht werden. Somit sind die Entladekapazität und der Strom für alle Zellen gering. Wird nun eine 3D-Struktur in die verschiedenen Kathodenoberflächen eingebracht, können durch eine Erhöhung der Mantelfläche die elektrochemischen Eigenschaften in den Zellen verbessert werden. Durch die sehr inhomogene Oberfläche aufgrund von K-LFP-Aggregaten in der Elektrodenoberfläche konnte auch nach dem Kalandriervorgang keine einheitliche Oberflächenstrukturierung dieser Schichten erfolgen. Daher wurde eine Strukturierung der Oberfläche nur für die mit U-LFP und C-LFP her-

gestellten Elektrodenschichten durchgeführt. Der Vergleich der in Zellen verbauten unstrukturierten und strukturierten U- und C-LFP-Elektrodenschichten ist in Abbildung 6.12 gezeigt. Dargestellt sind a) die spezifische Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl, b) das Strommaximum als Funktion von  $\sqrt{\nu}$  ( $\nu$ : Scanrate) und c) die Spannungsverschiebung  $\Delta U_P$  als Funktion von  $\nu$  aus den Zyklovoltammogrammen. Durch die Generierung einer 3D-Struktur in die verschiedenen Kathodenschichten können die Kapazitätsvorhaltung verbessert und die Werte der Strommaxima erhöht werden.

Der Verlauf der spezifischen Entladekapazität ist für Zellen mit unstrukturierten und für Zellen mit strukturierten Kathoden für C-Raten  $\leq 1C$  ähnlich (a). Für C-Raten  $\geq 2C$  ist am Ende der Zyklisierung mit einer C-Rate von 2C die spezifische Entladekapazität für Zellen mit strukturierten Kathoden größer als für Zellen mit unstrukturierten Kathoden. Für eine Zelle mit U-LFP ist die spezifische Entladekapazität für eine unstrukturierte Elektrodenschicht zu Beginn der Zyklisierung bei 2C höher als für eine Zelle mit einer strukturierten Kathode. Genauer gesagt ist der Wert  $104 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  und verringert sich nach 100 Zyklen auf  $28 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Hingegen ist der Wert der spezifischen Entladekapazität für eine Zelle mit einer strukturierten U-LFP-Schicht zu Beginn von 2C  $70 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  und nach 100 Zyklen  $41 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Für eine Zelle mit einer strukturierten C-LFP-Schicht sind die Werte der spezifischen Entladekapazität für C-Raten  $\geq C/2$  immer oberhalb der Werte für eine Zelle mit einer unstrukturierten C-LFP-Schicht. Bei 3C ist nur noch für Zellen mit strukturierten Kathoden eine Zyklisierung möglich, wobei eine Zelle mit C-LFP die höchste Kapazität von  $68 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  (275. Zyklus) aufweist und die Kapazität einer Zelle mit U-LFP  $9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  (275. Zyklus) beträgt. Bei 5C ist nur noch eine Zyklisierung für eine Zelle mit strukturierter C-LFP-Schicht möglich. Am Ende der Zyklisierung, bei Verringerung der C-Rate auf C/5, zeigen alle Zellen ähnliche Kapazitäten wie zu Beginn der Zyklisierung bei derselben C-Rate. Auch beim Verlauf der Strommaxima zeigt sich für alle Scanraten eine Erhöhung der Werte durch eine Strukturierung der Kathodenoberfläche (b). Wie im Verlauf der spezifischen Entladekapazität bereits zu erkennen, kann vor allem durch eine Strukturierung der Elektrode mit C-LFP der Strom erhöht werden. Beim Vergleich von  $\Delta U_P$  der Zellen mit unstrukturierten und strukturierten Schichten mit unterschiedlichen Aktivmaterialien kann eine Verringerung von  $\Delta U_P$  durch eine Strukturierung der Kathode gezeigt werden (c). Der innere Zell-

widerstand wird also durch eine Strukturierung verringert, was in einer Erhöhung der Stromwerte und Kapazitäten der Zellen resultiert.

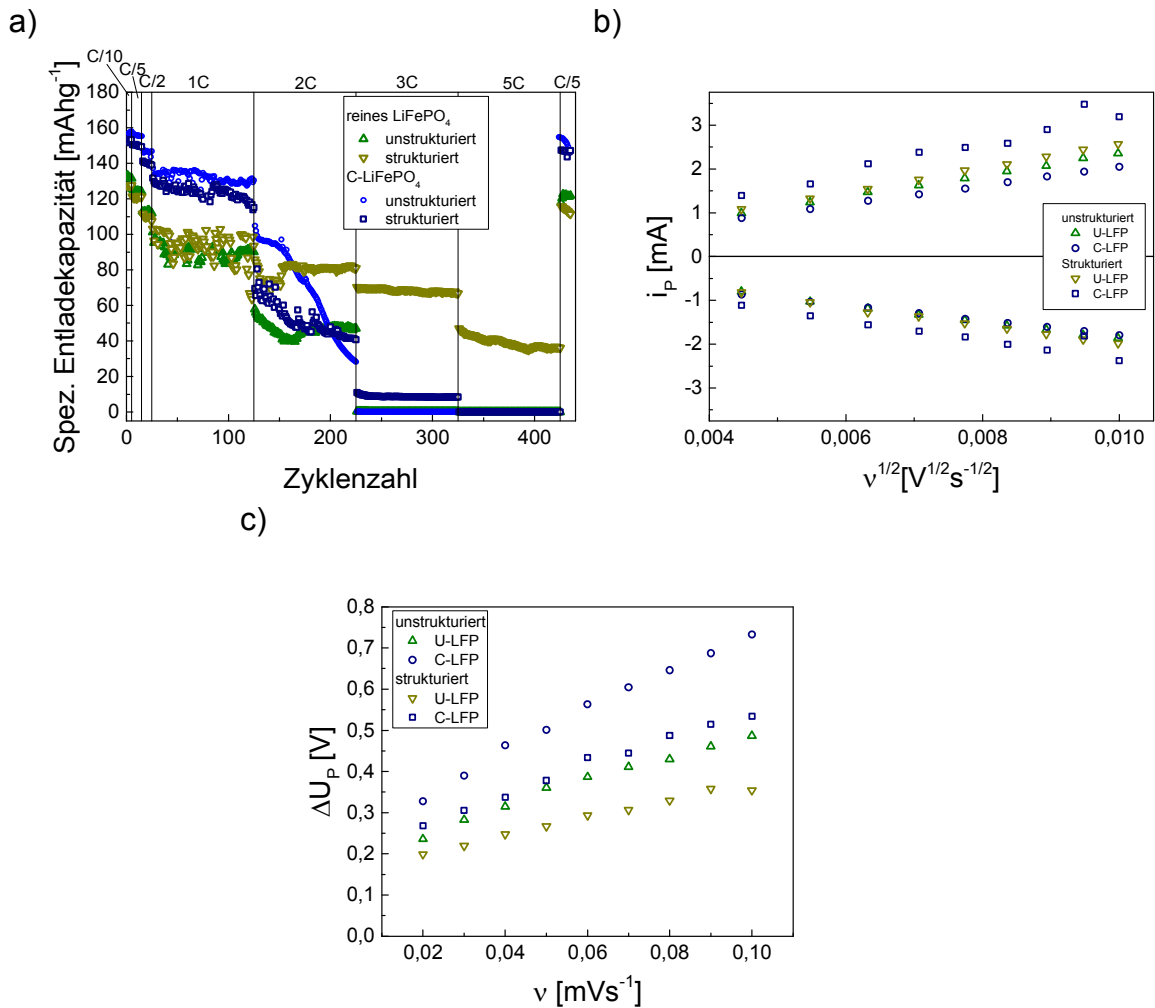


Abbildung 6.12: Vergleich der a) spezifischen Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl, b) des Strommaximums  $i_p$  als Funktion von  $\sqrt{v}$  und c) der Spannungsverschiebung  $\Delta U_p$  als Funktion von  $v$  von Zellen mit unstrukturierten und strukturierten Kathodenschichten hergestellt mit U-LFP und C-LFP.

Durch die Einstellung einer 3D-Struktur kann ein schnellerer Austausch von Lithium-Ionen durch die Erhöhung der Mantelfläche gewährleistet werden. Die Wege für die Lithium-Ionen aus dem Aktivmaterial zum Elektrolyten sind durch das Porensystem und durch die Strukturierung verkürzt. Wie bereits erwähnt ist jedoch der Leitfähigkeitsadditivanteil zu gering, um ein zusammenhängendes elektrisches Netzwerk zu ermöglichen. Für eine Zelle mit C-LFP ist zwar der Kohlenstoffanteil erhöht, der Anteil von 1,8 Ma.-% aber weiterhin zu gering. Des Weiteren weisen die Elektroden-schichten mit C-LFP nur geringe Porositäten auf, die durch die geringere Partikelgröße und damit dichtere Elektrodenpa-

ckungsdichte im Vergleich zu Elektrodenschichten mit U-LFP erklärt werden können. Die Elektrodenschicht mit U-LFP zeigt dagegen eine offenere Porenstruktur. Für die unstrukturierten Elektrodenschichten mit K-LFP kann die elektrische Leitfähigkeit verbessert und dadurch die Aktivierungspolarisation und ohmsche Polarisation in der Zelle verringert werden.

### **6.3 Einfluss der Elektrodenoberfläche auf die Lithium-Ionen-Diffusion**

Strukturierte Kathodenschichten mit unterschiedlichen Aktivmaterialien weisen im Vergleich zu unstrukturierten Kathodenschichten verbesserte elektrochemische Eigenschaften auf. Mit der zyklischen Voltammetrie bzw. galvanostatisch intermittierenden Titrationstechnik wurden über die gesamte Elektrodenreaktion gemittelte chemische Diffusionskoeffizient  $D_{CV}$  bzw. der chemische Diffusionskoeffizient  $D_{GIT}$  als Funktion der Stöchiometrieänderung bestimmt. In der Literatur sind Werte dargestellt, welche in mehreren Größenordnungen voneinander abweichen. Ein Erklärungsansatz für die großen Abweichungen ist die unterschiedliche Beschreibung der aktiven Oberfläche in den verschiedenen Veröffentlichungen, wie beispielsweise durch die BET-Oberfläche oder die geometrische Oberfläche [115]. Die Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und flüssigem Elektrolyt setzt sich aus der Mantelfläche und der inneren Elektrodenfläche zusammen. Eine schematische Darstellung der unterschiedlichen Flächen ist in Abbildung 5.5 gezeigt. In Kapitel 5.5.4.1 und 5.5.4.2 wurde die aus der spezifischen Oberfläche ermittelte Fläche verwendet, welche mittels BET-Methode bestimmt wurde. Nun soll der Einfluss der mit unterschiedlichen Methoden bestimmten Oberflächen auf  $D_{CV}$  und  $D_{GIT}$  diskutiert werden.

#### **6.3.1 Zyklische Voltammetrie**

In Abbildung 6.10 und Abbildung 6.12 sind die Strommaxima von Zellen mit U-LFP-Kathoden als Funktion von  $\sqrt{v}$  aufgetragen. Für alle Zellen ist ein linearer Verlauf zu erkennen. Somit kann der Vorgang als diffusionskontrolliert beschrieben und der chemische Diffusionskoeffizient mittels Gleichung (3.36) bestimmt werden. Die Anzahl der übertragenen Elektronen  $n_e$  ist 1 und die anfängliche Lithium-Ionen-Konzentration  $C_o^*$  wird angenommen als der Wert der

Konzentration, wenn ein Partikel vollständig lithiiert ist. Mit einer Dichte von  $3,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  und einer molaren Masse von  $157,76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ergibt sich so eine Konzentration von  $0,0228 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  [106]. Der Quotient  $i_p/\sqrt{v}$  resultiert aus der Steigung des Verlaufs des Strommaximums als Funktion von  $\sqrt{v}$  in Abbildung 6.12. Im Folgenden werden nur die Zellen mit U-LFP betrachtet.

Die Elektrodenoberfläche kann wie bereits erwähnt mit unterschiedlichen Methoden ermittelt werden. Die innere Elektrodenfläche, die die Porenoberfläche in der Elektrodenschicht beschreibt, wurde mittels BET-Methode und Quecksilberporosimetrie bestimmt. Die Mantelfläche der Elektrode wird durch deren Topographie beschrieben. In Abbildung 6.13 ist der chemische Diffusionskoeffizient von Zellen mit unstrukturierten und Zellen mit strukturierten Kathoden als Funktion der Fläche dargestellt, welche aus den verschiedenen Methoden ermittelt wurde. Die Fläche definiert über die Topographie wird als  $A_{\text{Geo}}$ , die Fläche festgestellt mit der BET-Methode als  $A_{i,\text{BET}}$  und die Fläche festgestellt mit der Quecksilberporosimetrie als  $A_{i,\text{Hg}}$  bezeichnet. Des Weiteren wurden die Mantelfläche und die innere Elektrodenfläche addiert ( $A_{\text{Geo+BET}}$  und  $A_{\text{Geo+Hg}}$ ). In Abbildung 6.13 a) ist zu sehen, dass  $D_{\text{CV}}$  berechnet mit  $A_{\text{Geo}}$  am größten ist. Des Weiteren ist zu erkennen, dass durch eine Strukturierung der Kathode der chemische Diffusionskoeffizient erhöht werden konnte. Beim Ladevorgang konnte  $D_{\text{CV}}$  um annähernd eine Größenordnung gesteigert werden. Ein Unterschied in den Diffusionskoeffizienten, welche mit  $A_{i,\text{BET}}$ ,  $A_{i,\text{Hg}}$ ,  $A_{\text{Geo+BET}}$  und  $A_{\text{Geo+Hg}}$ , berechnet wurden, ist in dieser Darstellung nicht zu erkennen. Daher wurden nur die chemischen Diffusionskoeffizienten miteinander verglichen, für dessen Berechnung die Flächen  $A_{i,\text{BET}}$ ,  $A_{i,\text{Hg}}$ ,  $A_{\text{Geo+BET}}$  und  $A_{\text{Geo+Hg}}$  angenommen wurden (Abbildung 6.13 b). Ebenfalls sind für alle hier berechneten Diffusionskoeffizienten die Werte für Zellen mit strukturierten Kathoden höher als für Zellen mit unstrukturierten Kathoden. Die deutlichste Zunahme von  $D_{\text{CV}}$  ist beim Ladevorgang zu beobachten.

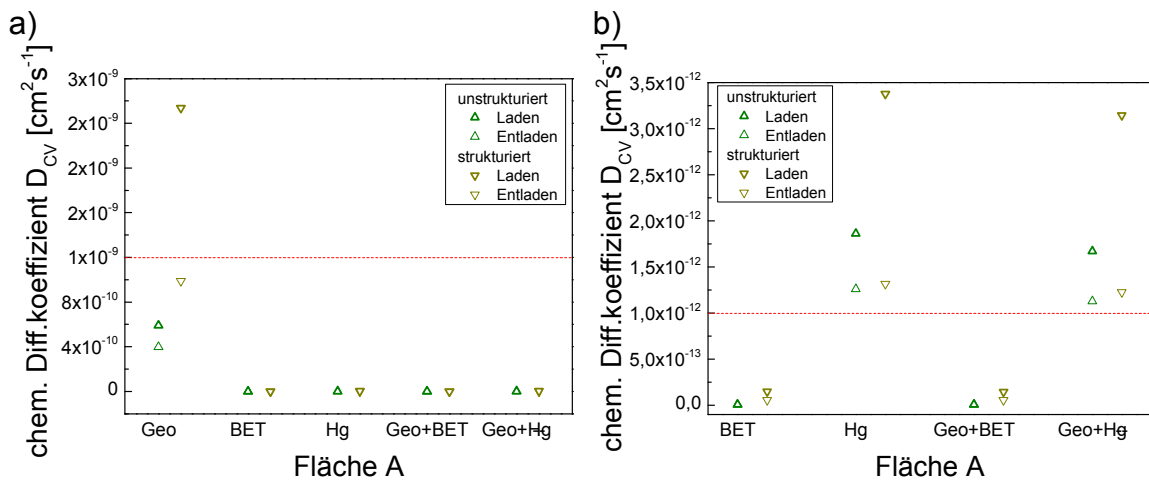


Abbildung 6.13: Einfluss der verschiedenen Flächen a)  $A_{i,Geo}$ ,  $A_{i,BET}$ ,  $A_{i,Hg}$ ,  $A_{Geo+BET}$ ,  $A_{Geo+Hg}$  und b)  $A_{i,BET}$ ,  $A_{i,Hg}$ ,  $A_{Geo+BET}$ ,  $A_{Geo+Hg}$  auf  $D_{CV}$ .

Ein Unterschied der ermittelten Diffusionskoeffizienten ergibt sich also bereits durch die unterschiedlichen Beschreibungen der Fläche. Dies stimmt mit der Aussage von Churikov [115] überein. Somit kann zur quantitativen Beschreibung der Lithium-Ionen-Diffusionskinetik der chemische Diffusionskoeffizient nicht herangezogen werden. Ein qualitativer Vergleich der Lithium-Ionen-Diffusionskinetik von Zellen mit unstrukturierten und Zellen mit strukturierten Kathoden kann bei gleicher Beschreibung der Fläche jedoch erfolgen. Smyrek et al. [16] vermuten, dass der größte Anteil der Lithium-Ionen-Diffusion über die Mantelfläche der Elektrodenschicht erfolgt. Sie stellen die These auf, dass durch die Einbringung der Laserstrukturen ein neuer Zugang zur Lithium-Ionen-Diffusion generiert wird. Hierfür haben sie die Lithium-Verteilung in unstrukturierten und laser-strukturierten  $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ -Elektroden nach der Zyklierung mittels laser-induzierter Plasmaspektroskopie untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Lithiumgehalt an den Rändern der 3D-Linienstrukturen ansteigt (Abbildung 6.14).

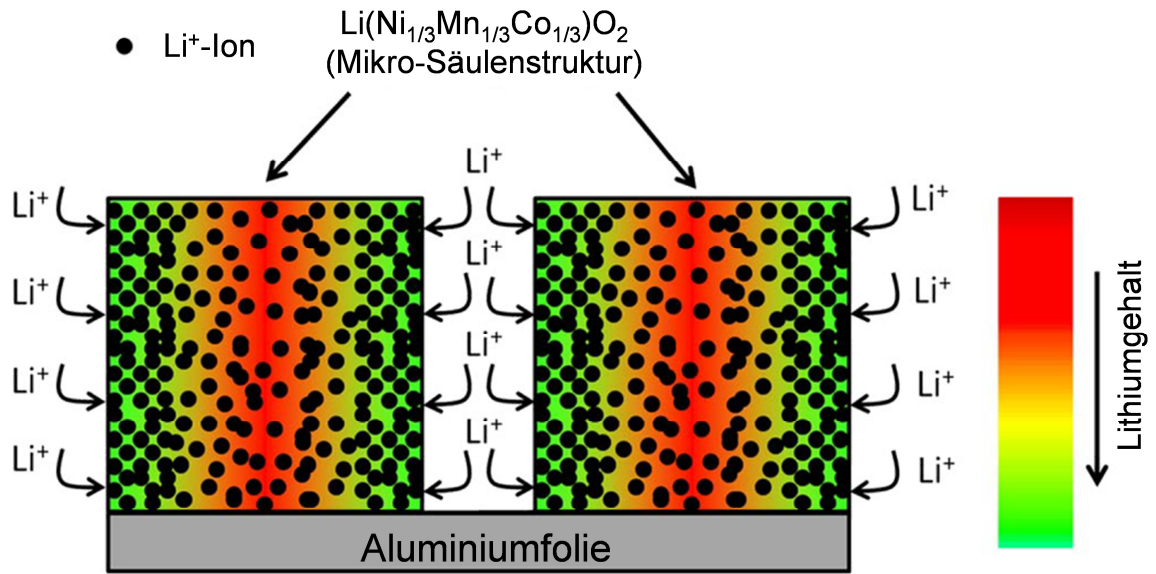


Abbildung 6.14: Schematische Darstellung der Lithium-Verteilung und Lithium-Ionen-Diffusion in einer laser-strukturierten  $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ -Kathode während der Zyklierung [16].

Dies passt mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein. Erfolgt der größte Anteil der Lithium-Ionen-Diffusion über die laser-generierte Mantelfläche, kann so der Masse-Transfer-Widerstand verringert werden. Dies verdeutlicht sich in den Ergebnissen gezeigten Verbesserung der Ratenstabilität, der Zyklenstabilität, einer Erhöhung des Stroms und einer Verringerung von  $\Delta U_P$  in den Zyklovoltammogrammen und einer Verringerung der Widerstände  $R_{\text{IR Drop an}}$ ,  $R_{\text{IR Drop aus}}$  und  $\langle \text{ASI} \rangle$  für die Zellen mit strukturierten Kathoden im Vergleich zu Zellen mit unstrukturierten Kathoden. Daher wurde zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $A_{\text{Geo}}$  verwendet. Da die Fläche jedoch im Nenner eingeht, geht eine Oberflächenvergrößerung negativ in den Diffusionskoeffizienten mit ein.

### 6.3.2 Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik

Bei der Bestimmung von  $D_{\text{GITT}}$  mittels Gleichung (3.42') ist die Elektrodenoberfläche ebenfalls relevant. In Abbildung 6.15 ist  $D_{\text{GITT}}$  als Funktion von  $x$  in  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  bei einem Ladevorgang dargestellt, wobei  $D_{\text{GITT}}$  mit den verschiedenen Flächenwerten  $A_{\text{Geo}}$ ,  $A_{\text{i,BET}}$ ,  $A_{\text{i,Hg}}$ ,  $A_{\text{Geo+BET}}$  und  $A_{\text{Geo+Hg}}$  berechnet wurde. Im Vergleich zum Einfluss der Fläche bei der Bestimmung von  $D_{\text{CV}}$  ist in Abbildung 6.15 keine Änderung von  $D_{\text{GITT}}$  um eine Größenordnung über den gesamten Stöchiometriebereich zu beobachten. Im Bereich  $0,20 \leq x \leq 0,55$  ist weiterhin



keine Tendenz im Verlauf von  $D_{\text{GITT}}$  für eine Zelle mit einer unstrukturierten im Vergleich zu einer Zelle mit einer strukturierten U-LFP-Kathode zu erkennen. Bei  $x \leq 0,11$  und  $x \geq 0,64$ , also zu Beginn und zu Ende des Ladevorgangs, liegen die Werte von  $D_{\text{GITT}}$  bestimmt mit  $A_{\text{Geo}}$  oberhalb der Werte von  $D_{\text{GITT}}$  bestimmt mit  $A_{\text{i,BET}}$ ,  $A_{\text{i,Hg}}$ ,  $A_{\text{Geo+BET}}$  und  $A_{\text{Geo+Hg}}$ .

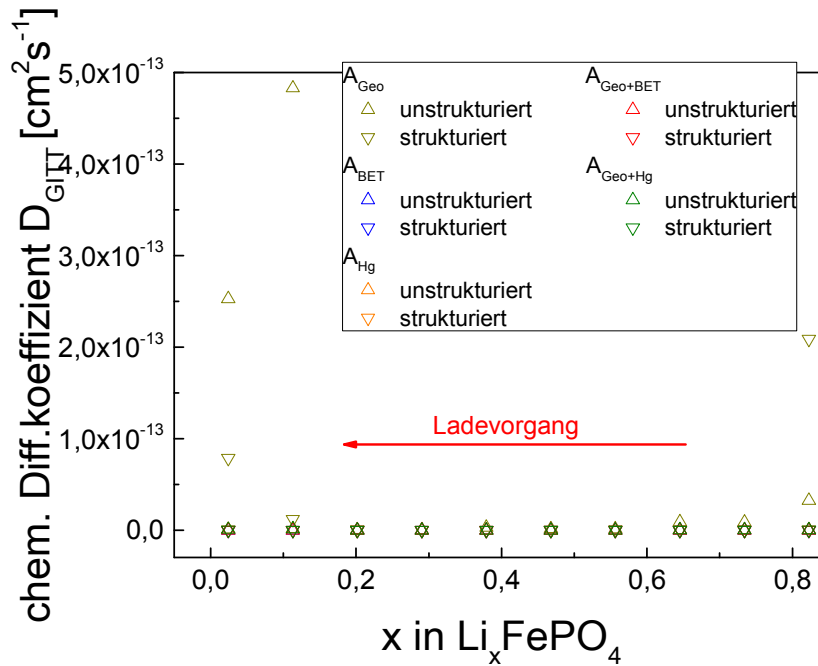


Abbildung 6.15: Chemische Diffusionskoeffizient  $D_{\text{GITT}}$  als Funktion von  $x$  in  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , wobei  $D_{\text{GITT}}$  berechnet wurde mit unterschiedlich ermittelten Flächenwerten (U-LFP).

Wie bereits in Kapitel 5.5.4.2.2 erwähnt, ist durch das ausgeprägte Plateau in der Spannungskurve von LFP die Bestimmung der Spannungsänderung  $\Delta U_s$  zwischen den verschiedenen Relaxationsschritten und damit des Quotienten  $\Delta U_s / \Delta x$  diffizil [127]. Insbesondere durch eine Strukturierung der Kathode wird die Ausbildung des Plateaus begünstigt, vor allem bei hohen Lade- und Entladeraten. In Abbildung 6.16 ist die Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität für Zellen mit einer unstrukturierten und strukturierten kommerziellen Kathode dargestellt. Bei einer C-Rate von C/10 (a) ist bei beiden Zellen ein deutliches Spannungsplateau zu erkennen. Hierbei entspricht für eine Zelle mit einer strukturierten Kathode das Spannungsplateau während des Ladevorgangs dem Literaturwert von 3,45 V [68]. Für den Entladevorgang sind beide Plateaus zu geringeren Spannungen hin verschoben. Wird die C-Rate auf 1C erhöht (b), ist weiterhin ein Spannungsplateau für eine Zelle mit einer struktu-

rierten Kathode zu erkennen, wobei dieses für den Lade- und Entladevorgang zu höheren bzw. geringeren Spannungen hin verschoben wurde. Eine Erhöhung der Stromrate führt zu höheren Oxidations- und Reduktionspotentialen für die Lithium-Ionen-De-/Interkalation und damit einem erhöhten Massetransferwiderstand in der Zelle [130]. Dies wird vor allem für eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode deutlich. Bei 1C ist kein Spannungsplateau für den Lade- und Entladevorgang zu erkennen.

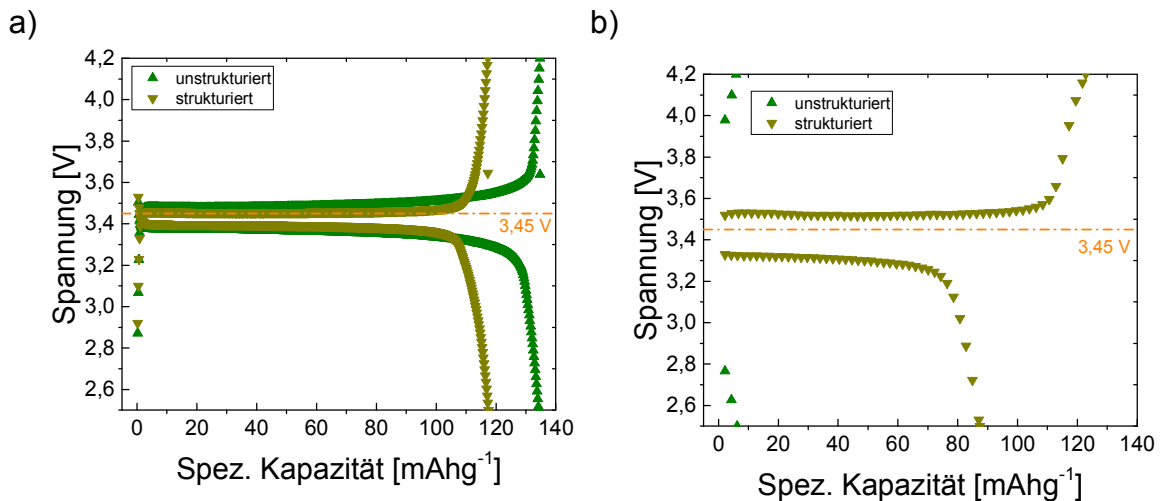


Abbildung 6.16: Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität für eine Zelle mit einer a) unstrukturierten und b) strukturierten Kathode.

Mit Hilfe der galvanostatischen Messungen und der zyklischen Voltammetrie kann gezeigt werden, dass durch die Einstellung einer 3D-Struktur der Lithium-Ionen-Transport erleichtert werden kann. Keine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{GITT}}$  (Abbildung 6.15) ist jedoch zu erkennen. Aufgrund der Herleitung von Gleichung (3.42') über das Fick'sche Gesetz gilt die Bestimmung von  $D_{\text{GITT}}$  nur für Zellen mit Elektrodenschichten, in welchen Diffusion über Konzentrationsunterschiede erfolgt [127]. In den Voltammogrammen ist ein linearer Verlauf bei der Darstellung des Strommaximums als Funktion von  $\sqrt{v}$  zu erkennen, was auf ein diffusionskontrolliertes Verhalten in der Zelle hindeutet [127]. Hingegen weist das ausgeprägte Spannungsplateau auf ein Zweiphasengebiet hin, in welchem zusätzlich eine Phasengrenzenbewegung auftritt und die Beschreibung des chemischen Diffusionskoeffizienten über eine Konzentrationsänderung nicht ausreichend ist [127, 144, 145]. Allgemein zeigen viele Lithium-Ionen-Interkalationsmaterialien eine Phasenumwandlung während des Ein- und Ausbaus von Lithium-Ionen, wie z.B.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und Graphit. In diesem Bereich

ist aufgrund der Gibbschen Phasenregel ein invarianter Bereich in der Spannung zu beobachten [145]. Für viele  $\text{Li}^+$ -Interkalationsmaterialien ist der Spannungsbereich, in denen das Zwei-Phasen-Gebiet erkennbar ist, sehr klein im Vergleich zum kompletten Arbeitsspannungsbereich und kann daher vernachlässigt werden [126, 146]. Das Zweiphasengebiet von  $\text{LiFePO}_4$  ist hingegen über fast den gesamten Arbeitsspannungsbereich ausgeprägt. Srinivasan und Newman [145] haben den Konzentrationsbereich des Zweiphasengebiets zu  $0,02 \leq x \leq 0,9525$  in  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  für den Entladezustand abgeschätzt. Morgan et al. [147] haben dementsprechend den Diffusionskoeffizienten von  $\text{LiFePO}_4$  innerhalb der Einphasengebiete, also im lithiumreichen und -armen Bereich, bestimmt. Prosini et al. [144] geben an, dass mittels Diffusionskoeffizient die Intensität von kurzen- und weitreichenden Wechselwirkungen zwischen interkalierten Spezies beschrieben werden kann. Sie begründen die Berechnung des Diffusionskoeffizienten auf den Ansatz von Levi und Aurbach [146]. Levi und Aurbach argumentieren, dass der Vorgang der Interkalation entsprechend dem Vorgang der Adsorption von Spezies an einer Oberfläche beschrieben werden kann. Adsorption wird anhand von Isothermen dargestellt, welche die Oberflächenbedeckung als Funktion der Elektrodenpotential angeben. Wird eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit angenommen, können Interkalation und Adsorption durch ähnliche Gleichungen beschrieben werden. Im Falle starker anziehender Wechselwirkungen zwischen den Interkalationsplätzen wird der Interkalationsprozess mit einer Frumkin-Isotherme beschrieben. Hierfür wird eine dimensionslose Konstante  $g$  eingeführt, welche ein Maß für die mittlere Wechselwirkungsenergie zwischen den Interkalationsplätzen ist. Positive Werte bedeuten hierbei abstoßende und negative anziehende Energien [146]. Für  $g \leq (-4)$  tritt ein Zweiphasengebiet aufgrund stark anziehender Wechselwirkungen zwischen den Interkalationsplätzen auf. In diesem Bereich wird ein negativer Diffusionswert ermittelt [144, 148]. Prosini et al. [144] haben für  $g$  einen Wert von  $(-3,8)$  ermittelt, welcher nahe dem Grenzwert von  $(-4)$  liegt und damit auf eine starke Wechselwirkung zwischen den Interkalationsplätzen hinweist. Das dadurch bevorzugte Zweiphasengebiet konnte mittels in-situ Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden. Der Diffusionskoeffizient wurde berechnet unter der Vorgabe, dass dies nur unter moderaten Wechselwirkungskräften zwischen den Interkalationsplätzen möglich ist. Srinivasan und Newman [145]

merken jedoch an, dass die Gleichgewichtsspannung bei Prosini et al. eine Steigung beinhaltet anstelle einem für Zweiphasenreaktionen typischen invarianten Kurvenverlauf.

Durch die Einstellung einer 3D-Struktur in die Elektrode können die Zelleigenschaften verbessert werden. Eine Erklärung ist die Erhöhung der Lithium-Ionen-Transporteffizienz. Zur Beschreibung der Transporteigenschaften mittels chemischem Diffusionskoeffizient müssen vor allem für Zellen mit  $\text{LiFePO}_4$ -Elektroden verschiedene Methoden, wie von Tang et al. [127] vorgeschlagen oder Modelle wie von Levi und Aurbach [146] aufgestellt, verwendet werden. Dies muss in weiteren Arbeiten erfolgen, auch mit angepasster Beschreibung der aktiven Oberfläche zum Vergleich der Lithium-Ionen-Transporteigenschaften von Zellen mit unstrukturierten und Zellen mit laser-strukturierten LFP-Schichten.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Durch eine Laser-Strukturierung der Kathodenoberfläche können die elektrochemischen Eigenschaften von Lithium-Ionen-Zellen verbessert werden. Für kommerzielle  $\text{LiFePO}_4$ -Dickschichtelektroden kann beispielsweise bereits ab 1C und bei selbst hergestellten  $\text{LiFePO}_4$ -Schichten ab 2C keine Kapazität für Zellen mit unstrukturierten Kathoden im betrachteten Spannungsbereich von 2,5 bis 4 V ermittelt werden im Vergleich zu Zellen mit strukturierten Kathoden. Weiterhin kann für eine Zelle mit einer strukturierten Kathode im betrachteten Zyklendauerbereich von 1500 Zyklen kein Abfall der Kapazität unter 80 % der Anfangskapazität beobachtet werden, wohingegen eine Zelle mit einer unstrukturierten Kathode bereits nach 465 Zyklen einen starken Abfall im Kapazitätsverlauf zeigt. Dementsprechend bewirkt eine Strukturierung der Kathodenoberfläche eine Zunahme der Strommaxima in den Zyklovoltammogrammen. Für eine Scanrate von  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  konnte der Stromwert um den 4fachen Wert für den Ladevorgang und um den 3fachen Wert für den Entladevorgang vergrößert werden. Auch die Spannungsverschiebung des Strommaximums in Richtung höherer bzw. geringerer Werte für steigende Scanraten kann durch die Einbringung einer 3D-Struktur verringert werden. Das Oxidations- und Reduktionspotential entspricht hierbei der Triebkraft zur De-/Interkalation der Lithium-Ionen aus dem/in das Wirtsgitter [130]. Durch eine Strukturierung kann also die Triebkraft und damit der innere Zellwiderstand verringert werden. Mit Vergrößerung der Mantelfläche wird die Lithium-Ionen-Diffusion erleichtert und damit die Konzentrationspolarisation verringert. Eine Verbesserung der Lithium-Ionen-Diffusion ist ebenfalls in den galvanostatischen Messungen festzustellen. Am Ende einer Zyklierung wird die C-Rate wieder verringert und es können Kapazitätswerte wie zu Beginn der Zyklierung beobachtet werden. Insofern ist die Abnahme der Kapazitätswerte bei Zunahme der C-Rate auf eine Verminderung der Beweglichkeit der elektroaktiven ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{e}^-$ ) Komponenten zurückzuführen. Zur Beschreibung der Lithium-Ionen-Diffusionskinetik wurden chemische Diffusionskoeffizienten herangezogen. Mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Messungen

statisch intermittierender Titrationstechnik wurde ein gemittelter chemischer Diffusionskoeffizient  $D_{CV}$  und ein von der Stöchiometrie abhängiger chemischer Diffusionskoeffizient  $D_{GIT}$  bestimmt. Dabei spielt die Beschreibung der Elektrodenfläche eine wichtige Rolle. Je nach Methode zu deren Bestimmung, wie z.B. über die Geometrie oder spezifische Oberfläche, werden deutlich unterschiedliche Werte ermittelt und die Diffusionskoeffizienten können um bis zu einem Faktor 10000 voneinander abweichen. Daher können keine quantitativen Werte bei der Bestimmung der Lithium-Ionen-Diffusion angegeben werden. Ein qualitativer Vergleich der chemischen Diffusionskoeffizienten für Zellen mit unstrukturierten und strukturierten Kathoden ist jedoch bei der Beschreibung der Oberfläche, die mit gleichen Methoden ermittelt wurde, möglich. Die Lithium-Ionen-Diffusion erfolgt für strukturierte Elektrodenflächen hauptsächlich über die Mantelfläche. Bei Berechnung des chemischen Diffusionskoeffizienten  $D_{CV}$  von kommerziellen und selbst hergestellten LFP-Elektrodenschichten wurde der Wert durch eine Strukturierung erhöht: Für eine kommerzielle Kathodenschicht von  $0,04 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  auf  $2,94 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  für den Ladevorgang und von  $0,03 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  auf  $1,35 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  für den Entladevorgang und für eine selbst hergestellte Kathodenschicht von  $1,07 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  auf  $14,8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  für den Ladevorgang und von  $0,72 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  auf  $5,78 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  für den Entladevorgang. Auch durch einen erhöhten Strukturabstand von  $200 \mu\text{m}$  auf  $\geq 400 \mu\text{m}$  kann die Elektrolytbenetzung und die Lithium-Ionen-Diffusion verbessert werden. Nach Pflüger und Pröll [14] führt eine Linienstruktur mit einem Abstand von  $600 \mu\text{m}$  zu verbesserten elektrochemischen Eigenschaften bei minimalem Aktivmaterialverlust. Denn durch die Generierung einer 3D-Struktur wird die Leistungsdichte der Zelle aufgrund erhöhter Lithium-Ionen-Diffusion verbessert, durch Ablation bzw. Reduzierung des Aktivanteils die Energiedichte wiederum verringert. Somit soll der Masseverlust minimiert werden, um optimale Energie- und Leistungsdichten zu erhalten. Durch die Strukturierung mit Laserstrahlung mit ultrakurzen Laserpulsdauern kann das Aspektverhältnis der erzeugten Strukturen aufgrund verringerter thermischer Verluste erhöht werden. Durch die Verwendung einer Laserpulsdauer von  $350 \text{ fs}$  im Vergleich zu einer Laserpulsdauer von  $200 \text{ ns}$  wird das Aspektverhältnis vervierfacht. Einhergehend mit einer erhöhten Abtragseffizienz ist eine Verkürzung der Prozessdauer um einen entsprechenden Faktor.

Trotz Einstellung einer 3D-Struktur in der LFP-Elektrodenoberfläche sind die verwendeten C-Raten und die erreichten Kapazitäten geringer im Vergleich zu Werten in Veröffentlichungen mit Elektrodenschichten hergestellt mit nm-Partikeln. Mit einer Erhöhung der Lithium-Ionen-Diffusion muss ebenfalls eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgen. Meistens wird dies durch Beschichtung der LFP-Partikel mit Kohlenstoff realisiert. In der Arbeit wurden verschiedene LFP-Aktivmaterialien verglichen: unbehandelt, Zugabe von Kohlenstoff und mit Kohlenstoff beschichtet. Die besten Ergebnisse konnten weiterhin für eine strukturierte Elektrodenschicht hergestellt mit unbehandeltem  $\text{LiFePO}_4$ -Aktivmaterial beobachtet werden. Die geringen Kapazitätswerte im Vergleich zu den Literaturwerten konnten durch die immer noch zu geringe Zugabe von zusätzlichem Leitfähigkeitsadditiv zur Schlickerherstellung erklärt werden.

### **Ausblick**

Zukünftig müssen daher  $\text{LiFePO}_4$ -Elektrodenschichten mit ausreichendem Leitfähigkeitsadditivanteil  $> 5 \text{ Ma.-%}$  hergestellt werden. Des Weiteren soll  $\text{LiFePO}_4$ -Pulver mit einer Kohlenstoffbeschichtung zur Schichtherstellung verwendet werden. Die daraus hergestellten Elektroden sollen strukturiert und der Einfluss der Laserstrahlung auf die Kohlenstoffbeschichtung untersucht werden. Die elektrochemischen Eigenschaften von Zellen mit unstrukturierten und strukturierten Schichten hergestellt mit unterschiedlichen Aktivmaterialien sollen untersucht werden. Die Ergebnisse sollen dann mit Zellen mit LFP-Elektrodenschichten hergestellt mit nm-Aktivmaterialpartikeln verglichen werden. Zur Beschreibung des Lithium-Ionen-Diffusionskoeffizienten müssen vor allem für  $\text{LiFePO}_4$  andere Methoden verwendet werden. Mittels zyklischer Voltammetrie kann ein qualitativer Vergleich erfolgen, um die Eigenschaften der Zellen mit den unterschiedlich behandelten Kathodenschichten vergleichen zu können. GITT ist hingegen ungeeignet für die Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten in Zellen mit LFP-Schichten. Durch das deutlich ausgeprägte Zwei-Phasengebiet, vor allem für strukturierte Kathodenschichten, ist die Bestimmung von  $\Delta E_s / \Delta x$  und damit die Bestimmung von  $D_{\text{GITT}}$  diffizil [127]. Entsprechend Morgan et al. [147] können die Diffusionskoeffizienten innerhalb der Einphasengebiete bestimmt werden. Hierfür müssen die Schrittweiten für  $\Delta x$  jedoch weiter verringert werden. Oder es können Modelle zur Beschreibung der Diffusion verwendet werden wie beispielsweise von Levi und Aurbach vorge-

stellt [146]. Mittels GITT können weiterhin verschiedenste Widerstände ermittelt werden, wie z.B. die aus dem Spannungsanstieg bzw. -abfall nach Zu- bzw. Abschalten des Stroms resultierenden Widerstände  $R_{IR\ Drop\ in}$  und  $R_{IR\ Drop\ out}$ . Diese resultieren unter anderem aus der Konzentrationspolarisation. Durch eine Strukturierung konnten beide Werte über den gesamten Stöchiometrieverlauf verringert werden konnten.



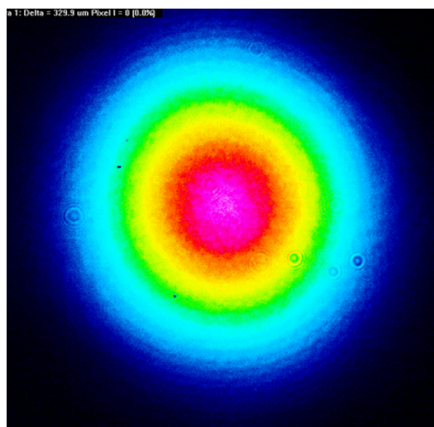
### Messung von ultrakurzen Pulsen

Zur Messung der ultrakurzen Laserpulsdauern ist nach der Verstärkereinheit des Tangerine ein teildurchlässiger Spiegel eingebaut. Der größte Anteil der Intensität der Laserstrahlung wird um  $90^\circ$  in Richtung des Moduls zur Frequenzvervielfachung umgelenkt. Der restliche Anteil der Laserstrahlung transmittiert durch diesen Spiegel und wird nach einer weiteren Umlenkung in den Autokorrelator geleitet. Im Autokorrelator wird die Laserstrahlung mittels eines Strahlteilers in zwei Teilstrahlen unterteilt. Ein Teilstrahl wird an einem feststehenden, der andere an einem beweglichen Reflektor zurückgestrahlt. Die beiden Teilstrahlen werden abschließend im Kristall überlappt und die Intensität des Laserstrahls wird gemessen. Die Funktionsweise des Autokorrelators wurde in Kapitel 3.1.1 erläutert.

### Bestimmung des Strahlprofils

Durch die Profilmessung kann der Intensitätsverlauf dargestellt werden, was beispielhaft in Abbildung 7.1 dargestellt ist. Ebenso können Staub auf den Spiegeln oder schadhafte Optiken leicht ermittelt werden, welche eine Verringerung der Laserintensität verursachen. Diese zeigen sich als Unregelmäßigkeiten, wie z.B. schwarze Flecken, im Strahlprofil.

a)



b)

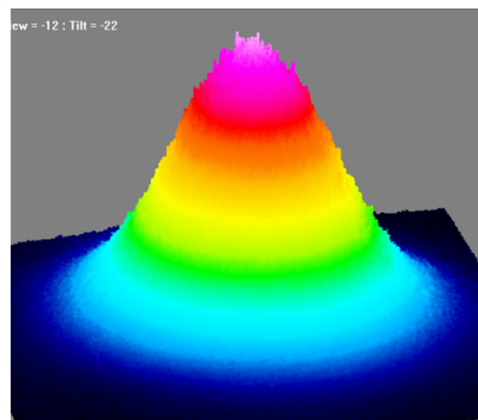


Abbildung 7.1: Von einem gemessenen Intensitätsverlauf die a) Draufsicht und b) 3D-Aufnahme.

## **Messung von $M^2$**

Zur Bestimmung der Beugungsmaßzahl  $M^2$  wurde die Kamera auf einem Linearisch montiert. Für jede Wellenlänge wurde zusätzlich ein Linsensystem in den Strahlverlauf eingefügt. Bei der Messung von  $M^2$  muss die optische Achse mit der zu messenden Laserstrahlung coaxial sein. Daher wird die Laserstrahlung in der Kamera an der Anfangsposition und an der Endposition des Linearisches zentriert. Dies kann z.B. durch das Einbringen von zwei Umlenkspiegeln in den Strahlengang realisiert werden. Dabei wird über den ersten Spiegel an der Anfangsposition und über den zweiten Spiegel an der Endposition der Strahl in der Kamera zentriert.

Smashing through the boundaries

Lunacy has found me

Cannot stop the Battery

Pounding out aggression

Turns into obsession

Cannot kill the Battery

Cannot kill the family

Battery is found in me

(Battery von Metallica)



## Literaturverzeichnis

1. Viehmann, S. *Das vergessene erste Auto – ein Elektromobil*. 2011 [cited 22.07.2016; Available from: <https://www.zeit.de/auto/2011-11/elektroauto-pionier>.
2. Mangang, M., *Photographische Aufnahme aus dem Mercedes-Benz Museum*
3. Andre, D., Kim, S.J., Lamp, P., Lux, S.F., Maglia, F., Paschos, O., and Stiaszny, B., *Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective*. *J. Mater. Chem. A*, 2015. **3**(13): p. 6709-6732.
4. Bruce, P.G., Scrosati, B., and Tarascon, J.M., *Nanomaterials for rechargeable lithium batteries*. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2008. **47**(16): p. 2930-2946.
5. Limbach, L.K., Li, Y., Grass, R.N., Brunner, T.J., Hintermann, M.A., Muller, M., Gunther, D., and Stark, W.J., *Oxide nanoparticle uptake in human lung fibroblasts effects of particle size agglomeration and diffusion at low concentration*. *Environmental Science & Technology*, 2005. **39**(23): p. 9370 - 9376.
6. Lam, K.K. and Newton, J.M., *Influence of particle-size on the adhesion behavior of powders, after application of an initial press-on force*. *Powder Technol.*, 1992. **73**(2): p. 117-125.
7. Chen, Z.H. and Dahn, J.R., *Reducing carbon in LiFePO<sub>4</sub>/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density*. *J. Electrochem. Soc.*, 2002. **149**(9): p. A1184-A1189.
8. Wang, J.J. and Sun, X.L., *Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries*. *Energy Environ. Sci.*, 2012. **5**(1): p. 5163-5185.
9. *Laser als Schlüsseltechnologie für die Solarbranche*. [cited 16.01.2017; Available from: <http://www.scanlab.de/branchen/solarindustrie-photovoltaik>.
10. Kohler, R., Besser, H., Hagen, M., Ye, J., Ziebert, C., Ulrich, S., Pröll, J., and Pfleging, W., *Laser micro-structuring of magnetron-sputtered SnO<sub>x</sub> thin films as anode material for lithium-ion batteries*. *Microsyst. Technol.*, 2011. **17**(2): p. 225-232.
11. Pröll, J., Kohler, R., Mangang, A., Ulrich, S., Ziebert, C., and Pfleging, W., *3D structures in battery materials*. *J. Laser Micro Nanoeng.*, 2012. **7**(1): p. 97-104.
12. Kim, H., Pröll, J., Kohler, R., Pfleging, W., and Pique, A., *Laser-Printed and Processed LiCoO<sub>2</sub> Cathode Thick Films for Li-Ion Microbatteries*. *J. Laser Micro Nanoeng.*, 2012. **7**(3): p. 320-325.
13. Kohler, R., Pröll, J., Bruns, M., Ulrich, S., Seifert, H.J., and Pfleging, W., *Conical surface structures on model thin-film electrodes and tape-cast electrode materials for lithium-ion batteries*. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.*, 2013. **112**(1): p. 77-85.

14. Pflöging, W. and Pröll, J., *A new approach for rapid electrolyte wetting in tape cast electrodes for lithium-ion batteries*. J. Mater. Chem. A, 2014. **2**(36): p. 14918-14926.
15. Pröll, J., Kim, H., Pique, A., Seifert, H.J., and Pflöging, W., *Laser-printing and femtosecond-laser structuring of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  composite cathodes for Li-ion microbatteries*. J. Power Sources, 2014. **255**: p. 116-124.
16. Smyrek, P., Pröll, J., Seifert, H.J., and Pflöging, W., *Laser-induced breakdown spectroscopy of laser-structured  $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$  electrodes for Lithium-ion batteries*. J. Electrochem. Soc., 2016. **163**(2): p. A19-A26.
17. Eichler, J. and Eichler, H.J., *Laser Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*. 5 ed. 2003: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
18. Hügel, H. and Graf, T., *Laser in der Fertigung Strahlquellen, Systeme, Fertigungsverfahren*. 2 ed. 2009: Vieweg + Teubner Verlag/ GWV Fachverlage GmbH.
19. Sugioka, K. and Cheng, Y., *Ultrafast lasers-reliable tools for advanced materials processing*. Light-Sci. Appl., 2014. **3**.
20. Meijer, J., Du, K., Gillner, A., Hoffmann, D., Kovalenko, V.S., Masuzawa, T., Ostendorf, A., Poprawe, R., and Schulz, W., *Laser machining by short and ultrashort pulses, state of the art and new opportunities in the age of the photons*. CIRP Ann-Manuf. Technol., 2002. **51**(2): p. 531-550.
21. Liu, X., Du, D., and Mourou, G., *Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses*. IEEE J. Quantum Electron., 1997. **33**(10): p. 1706-1716.
22. Rullière, C., *Femtosecond laser pulses: principles and experiments*. 2005: Springer Heidelberg New York.
23. Meschede, D., *Optik, Licht und Laser*. 3 ed. 2008: Vieweg + Teubner GWV Fachverlage GmbH.
24. Dirscherl, M., *Ultrakurzpulslaser - Grundlagen und Anwendungen*. 1 ed. 2005: Gruner Druck GmbH.
25. Phillips, K.C., Gandhi, H.H., Mazur, E., and Sundaram, S.K., *Ultrafast laser processing of materials: a review*. Adv. Opt. Photonics, 2015. **7**(4): p. 684-712.
26. Murray, J.E. and Lowdermilk, W.H., *Nd - YAGD regenerative amplifier*. J. Appl. Phys., 1980. **51**(7): p. 3548-3555.
27. Lowdermilk, W.H. and Murray, J.E., *The multipass amplifier - Theory and numerical-analysis*. J. Appl. Phys., 1980. **51**(5): p. 2436-2444.
28. French, P.M.W., *The generation of ultrashort laser-pulses*. Rep. Prog. Phys., 1995. **58**(2): p. 169-262.
29. Trebino, R., Bowlan, P., Gabolde, P., Gu, X., Akturk, S., and Kimmel, M., *Simple devices for measuring complex ultrashort pulses*. Laser Photon. Rev., 2009. **3**(3): p. 314-342.
30. Barry, L.P., Bollond, P.G., Dudley, J.M., Harvey, J.D., and Leonhardt, R., *Autocorrelation of ultrashort pulses at  $1.5 \mu\text{m}$  based on nonlinear response of silicon photodiodes*. Electron. Lett., 1996. **32**(20): p. 1922-1923.

31. Sugioka, K. and Cheng, Y., *Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication*. Appl. Phys. Rev., 2014. **1**(4).
32. Chang, T.C. and Molian, P.A., *Excimer pulsed laser ablation of polymers in air and liquids for micromachining applications*. J. Manuf. Syst., 1999: p. 1-17.
33. Schaffer, C.B., Brodeur, A., and Mazur, E., *Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses*. Meas. Sci. Technol., 2001. **12**(11): p. 1784-1794.
34. Du, D., Liu, X., Korn, G., Squier, J., and Mourou, G., *Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7 ns to 150 fs*. Appl. Phys. Lett., 1994. **64**(23): p. 3071-3073.
35. Kruger, J. and Kautek, W., *The femtosecond pulse laser: a new tool for micromachining*. Laser Phys., 1999. **9**(1): p. 30-40.
36. Yao, Y.L., Chen, H.Q., and Zhang, W.W., *Time scale effects in laser material removal: a review*. Int. J. Adv. Manuf. Technol., 2005. **26**(5-6): p. 598-608.
37. Zeng, D.W., Yung, K.C., and Xie, C.S., *UV Nd : YAG laser ablation of copper: chemical states in both crater and halo studied by XPS*. Appl. Surf. Sci., 2003. **217**(1-4): p. 170-180.
38. Wellershoff, S.S., Hohlfeld, J., Gudde, J., and Matthias, E., *The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals*. Applied Physics and Materials Science & Processing, 1999. **69**: p. S99-S107.
39. Nolte, S., Momma, C., Jacobs, H., Tunnermann, A., Chichkov, B.N., Wellegehausen, B., and Welling, H., *Ablation of metals by ultrashort laser pulses*. J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys., 1997. **14**(10): p. 2716-2722.
40. Corkum, P.B., Brunel, F., Sherman, N.K., and Srinivasanrao, T., *Thermal response of metals to ultrashort-pulse laser excitation*. Phys. Rev. Lett., 1988. **61**(25): p. 2886-2889.
41. Chichkov, B.N., Momma, C., Nolte, S., von Alvensleben, F., and Tunnermann, A., *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*. Applied Physics and Materials Science & Processing, 1996. **63**(2): p. 109-115.
42. Hohlfeld, J., Wellershoff, S.S., Gudde, J., Conrad, U., Jahnke, V., and Matthias, E., *Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals*. Chem. Phys., 2000. **251**(1-3): p. 237-258.
43. Booth, H., *Laser Processing in Industrial Solar Module Manufacturing*. J. Laser Micro Nanoeng., 2010. **5**(3): p. 183-191.
44. Dorman, C. and Schulze, M., *Picosecond micromachining update*. Laser Technik Journal, 2008. **5**(4): p. 44-47.
45. Sher, M.J., Winkler, M.T., and Mazur, E., *Pulsed-laser hyperdoping and surface texturing for photovoltaics*. MRS Bull., 2011. **36**(6): p. 439-445.
46. Nava, G., Osellame, R., Ramponi, R., and Vishnubhatla, K.C., *Scaling of black silicon processing time by high repetition rate femtosecond lasers*. Opt. Mater. Express, 2013. **3**(5): p. 612-623.
47. Dobrzanski, L.A., Drygala, A., Golombek, K., Panek, P., Bielanska, E., and Zieba, R., *Laser surface treatment of multicrystalline silicon for enhancing optical properties*. J. Mater. Process. Technol., 2008. **201**(1-3): p. 291-296.

48. Dobrzanski, L.A. and Drygala, A., *Laser processing of multicrystalline silicon for texturization of solar cells*. J. Mater. Process. Technol., 2007. **191**(1-3): p. 228-231.
49. Otto, M., Algasinger, M., Branz, H., Gesemann, B., Gimpel, T., Fuchsel, K., Kasebier, T., Kontermann, S., Koynov, S., Li, X.P., Naumann, V., Oh, J., Sprafke, A.N., Ziegler, J., Zilk, M., and Wehrspohn, R.B., *Black Silicon Photovoltaics*. Adv. Opt. Mater., 2015. **3**(2): p. 147-164.
50. Her, T.H., Finlay, R.J., Wu, C., Deliwala, S., and Mazur, E., *Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses*. Appl. Phys. Lett., 1998. **73**(12): p. 1673-1675.
51. [cited 07.03.2016; Available from: <http://sionyx.com/about-sionyx/>].
52. Kaiser, J., Wenzel, V., Nirschl, H., Bitsch, B., Willenbacher, N., Baunach, M., Schmitt, M., Jaiser, S., Scharfer, P., and Schabel, W., *Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen; Process and Product Development of Electrodes for Lithium-Ion Cells*. Chemie Ingenieur Technik, 2014. **86**(5): p. 695-706.
53. Jossen, A. and Weydanz, W., *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. 1 ed. 2006: Inge Reichardt Verlag.
54. Linden, D. and Reddy, T., *Handbook of batteries*. 2002: R. R. Donnelley & Sons Company.
55. Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., and Goodenough, J.B., *Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries*. J. Electrochem. Soc., 1997. **144**(4): p. 1188-1194.
56. Braun, P.V., Cho, J., Pikul, J.H., King, W.P., and Zhang, H.G., *High power rechargeable batteries*. Curr. Opin. Solid State Mat. Sci., 2012. **16**(4): p. 186-198.
57. Bruce, P.G., *Solid state electrochemistry*. 1995: Press Syndicate of the University of Cambridge.
58. Park, M., Zhang, X.C., Chung, M.D., Less, G.B., and Sastry, A.M., *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*. J. Power Sources, 2010. **195**(24): p. 7904-7929.
59. Thackeray, M.M., *Manganese oxides for lithium batteries*. Prog. Solid State Chem., 1997. **25**(1-2): p. 1-71.
60. Fergus, J.W., *Recent developments in cathode materials for lithium-ion batteries*. J. Power Sources, 2010. **195**(4): p. 939-954.
61. Nitta, N., Wu, F.X., Lee, J.T., and Yushin, G., *Li-ion battery materials: present and future*. Mater. Today, 2015. **18**(5): p. 252-264.
62. Hunter, J.C., *Preparation of a new crystal form of Manganese-Dioxide -  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>*. J. Solid State Chem., 1981. **39**(2): p. 142-147.
63. Paulsen, J.M. and Dahn, J.R., *Phase diagram of Li-Mn-O spinel in air*. Chem. Mat., 1999. **11**(11): p. 3065-3079.
64. Luo, C.H. and Martin, M., *Stability and defect structure of spinels  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4-\delta}$ : I. In situ investigations on the stability field of the spinel phase*. J. Mater. Sci., 2007. **42**(6): p. 1955-1964.



65. Cupid, D.M., Lehmann, T., Bergfeldt, T., Berndt, H., and Seifert, H.J., *Investigation of the lithium-rich boundary of the  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  cubic spinel phase in air*. J. Mater. Sci., 2013. **48**(9): p. 3395-3403.
66. Zhang, W.J., *Structure and performance of  $LiFePO_4$  cathode materials: A review*. J. Power Sources, 2011. **196**(6): p. 2962-2970.
67. Park, O.K., Cho, Y., Lee, S., Yoo, H.C., Song, H.K., and Cho, J., *Who will drive electric vehicles, olivine or spinel?* Energy Environ. Sci., 2011. **4**(5): p. 1621-1633.
68. Yuan, L.X., Wang, Z.H., Zhang, W.X., Hu, X.L., Chen, J.T., Huang, Y.H., and Goodenough, J.B., *Development and challenges of  $LiFePO_4$  cathode material for lithium-ion batteries*. Energy Environ. Sci., 2011. **4**(2): p. 269-284.
69. Doeff, M.M., Wilcox, J.D., Kostecki, R., and Lau, G., *Optimization of carbon coatings on  $LiFePO_4$* . J. Power Sources, 2006. **163**(1): p. 180-184.
70. Meethong, N., Kao, Y.H., Speakman, S.A., and Chiang, Y.M., *Aliovalent Substitutions in Olivine Lithium Iron Phosphate and Impact on Structure and Properties*. Adv. Funct. Mater., 2009. **19**(7): p. 1060-1070.
71. Kang, B. and Ceder, G., *Battery materials for ultrafast charging and discharging*. Nature, 2009. **458**(7235): p. 190-193.
72. Delmas, C., Maccario, M., Croguennec, L., Le Cras, F., and Weill, F., *Lithium deintercalation in  $LiFePO_4$  nanoparticles via a domino-cascade model*. Nat. Mater., 2008. **7**(8): p. 665-671.
73. Chen, J.M., Hsu, C.H., Lin, Y.R., Hsiao, M.H., and Fey, G.T.K., *High-power  $LiFePO_4$  cathode materials with a continuous nano carbon network for lithium-ion batteries*. J. Power Sources, 2008. **184**(2): p. 498-502.
74. Andersson, A.S. and Thomas, J.O., *The source of first-cycle capacity loss in  $LiFePO_4$* . J. Power Sources, 2001. **97-8**: p. 498-502.
75. Laffont, L., Delacourt, C., Gibot, P., Wu, M.Y., Kooyman, P., Masquelier, C., and Tarascon, J.M., *Study of the  $LiFePO_4/FePO_4$  two-phase system by high-resolution electron energy loss spectroscopy*. Chem. Mat., 2006. **18**(23): p. 5520-5529.
76. Ong, S.P., Wang, L., Kang, B., and Ceder, G.,  *$Li-Fe-P-O-2$  phase diagram from first principles calculations*. Chem. Mat., 2008. **20**(5): p. 1798-1807.
77. Delacourt, C., Poizot, P., Tarascon, J.M., and Masquelier, C., *The existence of a temperature-driven solid solution in  $Li_xFePO_4$  for  $0 \leq x \leq 1$* . Nat. Mater., 2005. **4**(3): p. 254-260.
78. Dodd, J.L., Yazami, R., and Fultz, B., *Phase diagram of  $Li_{(x)}FePO_4$* . Electrochem. Solid State Lett., 2006. **9**(3): p. A151-A155.
79. Zhou, F., Maxisch, T., and Ceder, G., *Configurational electronic entropy and the phase diagram of mixed-valence oxides: The case of  $Li_xFePO_4$* . Phys. Rev. Lett., 2006. **97**(15).
80. Xu, K., *Secondary batteries - Lithium rechargeable systems | Electrolytes: Overview*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 51-70.

81. Kanamura, K., *Secondary batteries - Lithium rechargeable systems | Negative Electrodes: Lithium Metal*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 27-39.
82. Inaba, M., *Secondary batteries - Lithium rechargeable systems - Lithium-ion | Negative Electrodes: Graphite*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 198-208.
83. Abe, T., *Secondary batteries – Lithium rechargeable systems – Lithium-ion | Negative Electrodes: Carbon*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 192-197.
84. Zhang, S.S., *A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries*. *J. Power Sources*, 2007. **164**(1): p. 351-364.
85. Li, J.L., Daniel, C., and Wood, D., *Materials processing for lithium-ion batteries*. *J. Power Sources*, 2011. **196**(5): p. 2452-2460.
86. Daniel, C. and Besenhard, J.O., *Handbook of Battery Materials*. 2 ed. 2011: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
87. Li, C.C., Wang, Y.H., and Yang, T.Y., *Effects of surface-coated carbon on the chemical selectivity for water-soluble dispersants of LiFePO<sub>4</sub>*. *J. Electrochem. Soc.*, 2011. **158**(7): p. A828-A834.
88. Kurzweil, P., *Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. 10 ed. 2015: Springer Vieweg.
89. Bauer, W. and Notzel, D., *Rheological properties and stability of NMP based cathode slurries for lithium-ion batteries*. *Ceram. Int.*, 2014. **40**(3): p. 4591-4598.
90. Yoshio, M., Brodd, R., and Kozawa, A., *Lithium-ion Batteries Science and Technologies*. 2009.
91. Hu, S.J., Li, Y., Yin, J.C., Wang, H.Q., Yuan, X.M., and Li, Q.Y., *Effect of different binders on electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material in lithium-ion batteries*. *Chem. Eng. J.*, 2014. **237**: p. 497-502.
92. Yoo, M., Frank, C.W., and Mori, S., *Interaction of poly(vinylidene fluoride) with graphite particles. 1. Surface morphology of a composite film and its relation to processing parameters*. *Chem. Mat.*, 2003. **15**(4): p. 850-861.
93. Spahr, M.E., Goers, D., Leone, A., Stallone, S., and Grivei, E., *Development of carbon conductive additives for advanced lithium-ion batteries*. *J. Power Sources*, 2011. **196**(7): p. 3404-3413.
94. Kim, K.M., Jeon, W.S., Chung, I.J., and Chang, S.H., *Effect of mixing sequences on the electrode characteristics of lithium-ion rechargeable batteries*. *J. Power Sources*, 1999. **83**(1-2): p. 108-113.
95. Lee, G.W., Ryu, J.H., Han, W., Ahn, K.H., and Oh, S.M., *Effect of slurry preparation process on electrochemical performances of LiCoO<sub>2</sub> composite electrode*. *J. Power Sources*, 2010. **195**(18): p. 6049-6054.
96. Ligneel, E., Lestriez, B., and Guyomard, D., *Relationships between processing, morphology and discharge capacity of the composite electrode*. *J. Power Sources*, 2007. **174**(2): p. 716-719.

97. Deutsches Institut für Normung e.V.: 2003, *Viskosität Teil 1: Rheologische Begriffe*
98. Mezger, T.G., *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. Vol. 2. 2006: Vincentz Network GmbH & Co. KG.
99. Deutsches Institut für Normung e.V.: 2008, *Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 1: Grundlagen und Messgeometrie*
100. Kiennemann, J., Chartier, T., Pagnoux, C., Baumard, J.F., Huger, M., and Lamerant, J.M., *Drying mechanisms and stress development in aqueous alumina tape casting*. J. European Ceram. Soc., 2005. **25**(9): p. 1551-1564.
101. Baunach, M., Jaiser, S., Schmelzle, S., Nirschl, H., Scharfer, P., and Schabel, W., *Delamination behavior of lithium-ion battery anodes: Influence of drying temperature during electrode processing*. Dry. Technol., 2016. **34**(4): p. 462-473.
102. Zheng, H.H., Tan, L., Liu, G., Song, X.Y., and Battaglia, V.S., *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, 2012. **208**: p. 52-57.
103. Winter, M. and Brodd, R.J., *What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?* Chem. Rev., 2004. **104**(10): p. 4245-4269.
104. Kim, M.G. and Cho, J., *Reversible and high-capacity nanostructured electrode materials for Li-Ion batteries*. Adv. Funct. Mater., 2009. **19**(10): p. 1497-1514.
105. Zhang, W.J., *Comparison of the rate capacities of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials*. J. Electrochem. Soc., 2010. **157**(10): p. A1040-A1046.
106. Yu, D.Y.W., Fietzek, C., Weydanz, W., Donoue, K., Inoue, T., Kurokawa, H., and Fujitani, S., *Study of LiFePO<sub>4</sub> by cyclic voltammetry*. J. Electrochem. Soc., 2007. **154**(4): p. A253-A257.
107. Sato, Y., Nakano, T., Kobayakawa, K., Kawai, T., and Yokoyama, A., *Particle-size effect of carbon powders on the discharge capacity of lithium-ion batteries*. J. Power Sources, 1998. **75**(2): p. 271-277.
108. Oudenhoven, J.F.M., Baggetto, L., and Notten, P.H.L., *All-solid-state Lithium-ion microbatteries: A review of various three-dimensional concepts*. Adv. Energy Mater., 2011. **1**(1): p. 10-33.
109. Kronthaler, M.R., Schloegl, F., Kurfer, J., Wiedenmann, R., Zaeh, M.F., and Reinhart, G., *Laser cutting in the production of Lithium-Ion cells*. Laser Assisted Net Shape Engineering 7, 2012. **39**: p. 213-224.
110. Kurfer, J., Westermeier, M., Tammer, C., and Reinhart, G., *Production of large-area lithium-ion cells - Preconditioning, cell stacking and quality assurance*. CIRP Ann-Manuf. Technol., 2012. **61**(1): p. 1-4.
111. Lee, D., Patwa, R., Herfurth, H., and Mazumder, J., *Computational and experimental studies of laser cutting of the current collectors for lithium-ion batteries*. J. Power Sources, 2012. **210**: p. 327-338.
112. Pröll, J., Kohler, R., Torge, M., Ulrich, S., Ziebert, C., Bruns, M., Seifert, H.J., and Pfleging, W., *Laser microstructuring and annealing processes for lithium manganese oxide cathodes*. Appl. Surf. Sci., 2011. **257**(23): p. 9968-9976.

113. Pröll, J., *Lasergestützte Modifikation von Lithiummanganoxid und Lithiumnickelmangancobaltoxid*, in *Fakultät für Maschinenbau 2014*, Karlsruher Institut für Technologie: Karlsruhe.
114. Weppner, W. and Huggins, R.A., *Determination of kinetic-parameters of mixed-conducting electrodes and application to system  $L_3SB$* . J. Electrochem. Soc., 1977. **124**(10): p. 1569-1578.
115. Churikov, A.V., Ivanishchev, A.V., Ushakov, A.V., and Romanova, V.O., *Diffusion aspects of lithium intercalation as applied to the development of electrode materials for lithium-ion batteries*. J. Solid State Electrochem., 2014. **18**(5): p. 1425-1441.
116. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical methods fundamentals and application*. 2001: John Wiley & Sons Inc.
117. Al Hallaj, S., Prakash, J., and Selman, J.R., *Characterization of commercial Li-ion batteries using electrochemical-calorimetric measurements*. J. Power Sources, 2000. **87**(1-2): p. 186-194.
118. Hong, J.S., Maleki, H., Al Hallaj, S., Redey, L., and Selman, J.R., *Electrochemical-calorimetric studies of lithium-ion cells*. J. Electrochem. Soc., 1998. **145**(5): p. 1489-1501.
119. Hong, J.S. and Selman, J.R., *Relationship between calorimetric and structural characteristics of lithium-ion cells - II. Determination of Li transport properties*. J. Electrochem. Soc., 2000. **147**(9): p. 3190-3194.
120. Corporation, M. *Battery R&D Equipment*. 02.02.2017; Available from: <http://www.mtixtl.com/batterycapacitorequipment.aspx>.
121. Eichler, J., Dünkel, L., and Eppich, B., *Die Strahlqualität von Lasern – Wie bestimmt man Beugungsmaßzahl und Strahldurchmesser in der Praxis?* Laser Technik Journal, 2004. **1**(2): p. 63-66.
122. Gruner, V., *Determination of oxygen in oxides by carrier gas hot extraction analysis with simultaneous  $CO_x$  detection*. Fresenius J. Anal. Chem., 1999. **365**(7): p. 597-603.
123. Juntgen, H. and Schwuger, M., *Aussagekraft der Quecksilber-Porosimetrie bei der Charakterisierung poröser Stoffe*. Chemie Ingenieur Technik, 1966. **38**(12): p. 1271-1278.
124. Cho, K.Y., Kwon, Y.I., Youn, J.R., and Song, Y.S., *Evaluation of slurry characteristics for rechargeable lithium-ion batteries*. Mater. Res. Bull., 2013. **48**(8): p. 2922-2926.
125. Rui, X.H., Ding, N., Liu, J., Li, C., and Chen, C.H., *Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in  $Li_3V_2(PO_4)_3$  cathode material*. Electrochim. Acta, 2010. **55**(7): p. 2384-2390.
126. Markevich, E., Levi, M.D., and Aurbach, D., *Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes*. J. Electroanal. Chem., 2005. **580**(2): p. 231-237.
127. Tang, K., Yu, X.Q., Sun, J.P., Li, H., and Huang, X.J., *Kinetic analysis on  $LiFePO_4$  thin films by CV, GITT, and EIS*. Electrochim. Acta, 2011. **56**(13): p. 4869-4875.

128. Zhu, Y.J. and Wang, C.S., *Strain accommodation and potential hysteresis of LiFePO<sub>4</sub> cathodes during lithium ion insertion/extraction*. J. Power Sources, 2011. **196**(3): p. 1442-1448.
129. Bridel, J.S., Azais, T., Morcrette, M., Tarascon, J.M., and Larcher, D., *Key parameters governing the reversibility of Si/Carbon/CMC electrodes for Li-Ion batteries*. Chem. Mat., 2010. **22**(3): p. 1229-1241.
130. Lu, C.H. and Lin, S.W., *Influence of the particle size on the electrochemical properties of lithium manganese oxide*. J. Power Sources, 2001. **97-8**: p. 458-460.
131. Deutsches Institut für Normung e.V.: 1999, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*
132. Bureau International des Poids et Mesures: 2008, *Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement*
133. Mangang, M., Pröll, J., Tarde, C., Seifert, H.J., and Pflöging, W., *Ultrafast laser microstructuring of LiFePO<sub>4</sub> cathode material*. Laser-Based Micro- and Nanoprocessing VIII, 2014. **8968**.
134. Eaton, S.M., Zhang, H.B., and Herman, P.R., *Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate*. Opt. Express, 2005. **13**(12): p. 4708-4716.
135. Eaton, S.M., Zhang, H., Ng, M.L., Li, J.Z., Chen, W.J., Ho, S., and Herman, P.R., *Transition from thermal diffusion to heat accumulation in high repetition rate femtosecond laser writing of buried optical waveguides*. Opt. Express, 2008. **16**(13): p. 9443-9458.
136. Nagpure, S.C., Dinwiddie, R., Babu, S.S., Rizzoni, G., Bhushan, B., and Frech, T., *Thermal diffusivity study of aged Li-ion batteries using flash method*. J. Power Sources, 2010. **195**(3): p. 872-876.
137. Yi, T.F., Hu, X.G., Dai, C.S., and Gao, K., *Effects of different particle sizes on electrochemical performance of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials*. J. Mater. Sci., 2007. **42**(11): p. 3825-3830.
138. Wood, D.L., Li, J.L., and Daniel, C., *Prospects for reducing the processing cost of lithium-ion batteries*. J. Power Sources, 2015. **275**: p. 234-242.
139. Zheng, J.P., Crain, D.J., and Roy, D., *Kinetic aspects of Li intercalation in mechano-chemically processed cathode materials for lithium ion batteries: Electrochemical characterization of ball-milled LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Solid State Ion., 2011. **196**(1): p. 48-58.
140. Kiani, M.A., Mousavi, M.F., and Rahmanifar, M.S., *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., 2011. **6**(7): p. 2581-2595.
141. Chen, Q.Q., Qiao, X.C., Peng, C., Zhang, T.T., Wang, Y.B., and Wang, X.Y., *Electrochemical performance of electrospun LiFePO<sub>4</sub>/C submicrofibers composite cathode material for lithium ion batteries*. Electrochim. Acta, 2012. **78**: p. 40-48.
142. Lei, X.L., Zhang, H.Y., Chen, Y.M., Wang, W.G., Ye, Y.P., Zheng, C.C., Deng, P., and Shi, Z.C., *A three-dimensional LiFePO<sub>4</sub>/carbon nanotubes/graphene*

- composite as a cathode material for lithium-ion batteries with superior high-rate performance.* J. Alloy. Compd., 2015. **626**: p. 280-286.
143. Bai, N.B., Xiang, K.X., Zhou, W., Lu, H.Y., Zhao, X.S., and Chen, H., *LiFePO<sub>4</sub>/carbon nanowires with 3D nano-network structure as potential high performance cathode for lithium ion batteries.* Electrochim. Acta, 2016. **191**: p. 23-28.
  144. Prosini, P.P., Lisi, M., Zane, D., and Pasquali, M., *Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO<sub>4</sub>.* Solid State Ion., 2002. **148**(1-2): p. 45-51.
  145. Srinivasan, V. and Newman, J., *Discharge model for the lithium iron-phosphate electrode.* J. Electrochem. Soc., 2004. **151**(10): p. A1517-A1529.
  146. Levi, M.D. and Aurbach, D., *Frumkin intercalation isotherm - a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review.* Electrochim. Acta, 1999. **45**(1-2): p. 167-185.
  147. Morgan, D., Van der Ven, A., and Ceder, G., *Li conductivity in Li<sub>x</sub>MPO<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni) olivine materials.* Electrochem. Solid State Lett., 2004. **7**(2): p. A30-A32.
  148. Levi, M.D. and Aurbach, D., *The application of electroanalytical methods to the analysis of phase transitions during intercalation of ions into electrodes.* J. Solid State Electrochem., 2007. **11**(8): p. 1031-1042.