

Schlussbericht zum Projekt Dual-LIBS-Q-Batt

Autorinnen/Autoren: M.Sc. Alexandra Meyer, M.Sc. Niclas Straßburger,
M.Sc. Yuanchun Huang, M.Sc. Carolyn Reinhold, Prof. Dr. Wilhelm Pfleging

Schlussbericht

Zuwendungsempfänger: Karlsruher Institut für Technologie Institut für Angewandte Materialien (KIT)	Förderkennzeichen: 03XP0464
Vorhabenbezeichnung: Zweiwellenlängen-Laser-Plasmaspektroskopie für Hochdurchsatzanalysen an Elektroden zur Qualitätsabsicherung in Beschichtungsprozessen und Auslegung von Zellarchitekturen für Batterien der nächsten Generation	
Laufzeit des Vorhabens: 01. September 2022 – 31. Dezember 2024	

Projektverantwortlicher:

Prof. Dr. Wilhelm Pfleging
Karlsruher Institut für Technologie (**KIT**)
IAM-AWP
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen
Tel. / E-Mail: 0721-608 22889
wilhelm.pfleging@kit.edu

Inhaltsverzeichnis

1.	Kurzdarstellung.....	2
1.1.	Ursprüngliche Aufgabenstellung	2
1.2.	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	2
1.3.	Kurzdarstellung der erzielten Ergebnisse	2
1.3.1.	Installation der neuen LIBS-Anlage.....	2
1.3.2.	Entwicklung einer inline-Messtechnik	3
1.3.3.	Analyse von Degradationsprozessen in Batterien.....	3
1.3.4.	Herstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für Elektroden	4
1.3.5.	Aufbau einer LIBS-Datenbank	4
1.3.6.	Validierung der Kalibrierung	4
1.3.7.	Skalierung von 3D-Elementabbildungen für Elektroden	5
2.	Zusammenfassung der Ziele und wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse von Dual-LIBS-Q-Batt	5
2.1.	3D-Elementabbildung	6
2.2.	Lithiumverteilung an großflächigen Elektroden	6
2.3.	Lithiumverteilung als Funktion des State of Charge.....	7
2.4.	Identifizierung von Degradationsprozessen.....	10
2.5.	Binder- und Leitrußverteilungen	18
2.6.	Datenmanagement/Datenbankaufbau	25
2.7.	Validierung der inline-LIBS-Diagnostik.....	31
3.	Einordnung in den aktuellen Stand der Forschung	37
4.	Verwertung der Projektergebnisse.....	38
5.	Publikationsliste	39
6.	Literaturquellen.....	39

1. Kurzdarstellung

1.1. Ursprüngliche Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung des Vorhabens „Dual-LIBS-Q-Batt“ besteht in der Entwicklung und Implementierung einer innovativen inline-Messtechnik auf Basis der Zweiwellenlängen-Laser-Plasmaspektroskopie (Dual-LIBS), um die Qualitätskontrolle und Prozessüberwachung in der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien zu verbessern. Ziel ist es mit der neuen Infrastruktur, eine schnelle und präzise Analyse der chemischen und strukturellen Eigenschaften von Elektroden zu ermöglichen, einschließlich der Verteilung von Aktivmaterialien, Bindemitteln und Leitruß, sowohl oberflächennah als auch tiefenwirksam. Die gewonnenen Daten sollen zur Identifizierung von Degradationsprozessen, zur Optimierung der Elektrodenarchitektur und zur Entwicklung langlebiger Hochenergie- und Hochleistungsbatterien beitragen. Das Vorhaben ist eng mit dem BMBF-Kompetenzcluster AQua und dem Teilprojekt IQ-EL verzahnt und zielt darauf ab, die LIBS-Technologie in eine Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsanlage zu integrieren, um eine industriennahe Anwendung zu gewährleisten und die deutsche Batterieforschung sowie -produktion nachhaltig zu stärken.

1.2. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Der wissenschaftliche und technische Stand zu Beginn des Vorhabens zeigt, dass die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) eine vielversprechende Methode zur chemischen Analyse von Batteriematerialien darstellt, insbesondere für die Untersuchung von Dickschichtelektroden mit hoher Tiefenauflösung. Am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) wurde LIBS erstmals erfolgreich eingesetzt, um 3D-Elementprofile in Elektroden bis zum Stromableiter zu erstellen und die Binderverteilung zu analysieren [1-3]. Im Vergleich zu konventionellen Methoden wie EDX, XPS oder ToF-SIMS bietet LIBS den Vorteil einer schnellen und volumetrischen Analyse, die für großflächige Elektroden geeignet ist. Zudem wurde gezeigt, dass LIBS zur Identifizierung von Degradationsprozessen und zur Untersuchung von Lithium-Diffusionspfaden in 3D-Elektroden verwendet werden kann [2, 4]. Die Methode hat international Nachahmung erfahren, etwa bei der semi-quantitativen Untersuchung von Kathodenmaterialien in Abhängigkeit vom Ladezustand [5, 6]. Die Ergebnisse belegen die Alleinstellungsmerkmale der LIBS-Technologie in der Batterieforschung und ihre Eignung für die Entwicklung neuer Elektroden- und Zellarchitekturen.

1.3. Kurzdarstellung der erzielten Ergebnisse

1.3.1. Installation der neuen LIBS-Anlage

Ein zentrales Ergebnis des Projekts war die erfolgreiche Installation einer innovativen Dual-LIBS-Anlage, die eine Zwei-Wellenlängen-Laser-Plasmaspektroskopie (UV-Laser und NIR-Laser) ermöglicht. Die Beschaffung der Anlage erfolgte durch ein offenes Verfahren gemäß den Vorgaben der Vergabeverordnung (VgV). Die Anlage wurde gemäß den spezifizierten Anforderungen installiert und erfolgreich in Betrieb genommen. Sie bietet eine hohe Präzision, Geschwindigkeit (Scangeschwindigkeit 36 m/min, Messfrequenz 1000 Hz) und Flexibilität für die Analyse von großflächigen Batteriematerialien und ermöglicht die Erstellung von 3D-Elementabbildungen sowie die Untersuchung von Binder- und Leitruß-Verteilungen. Die neue LIBS-Anlage stellt einen bedeutenden Fortschritt für die Batterieforschung dar und bildet die Grundlage für die Entwicklung innovativer Qualitätskontrollmethoden (inline LIBS) und die Optimierung von Elektrodenarchitekturen (3D Batterie-Konzept). Diese Infrastruktur ist ein entscheidender Meilenstein für die Weiterentwicklung des Anwendungsspektrums der LIBS-Technologie in der Batteriefertigung.

1.3.2. Entwicklung einer inline-Messtechnik

Im Rahmen des Projekts wurde eine innovative inline-LIBS-Diagnostik erprobt, die die Kontrolle der Binder- und Leitruß-Verteilung in Elektroden ermöglicht. Die Messungen wurden erfolgreich an einem bewegten Substrat durchgeführt, was die Eignung der Methode für industrielle Rolle-zu-Rolle-Prozesse bestätigt. Die LIBS-Messungen zeigten eine stabile und reproduzierbare Signalstruktur, die mit den stationären Messungen vergleichbar ist. Dies unterstreicht die Zuverlässigkeit der Methode auch unter dynamischen Bedingungen. Die inline-Messungen wurden an Graphit-Anoden und NMC 811-Kathoden durchgeführt, die bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen hergestellt wurden. Dabei konnte eine klare Abhängigkeit der Binderverteilung von der Trocknungstemperatur festgestellt werden. Höhere Temperaturen führten zu einer stärkeren Anreicherung des Binders an der Oberfläche, was mit einer potenziellen Beeinträchtigung der mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode einhergehen kann. Die Ergebnisse zeigen, dass die inline-LIBS-Diagnostik eine wertvolle Ergänzung für die Qualitätssicherung in der Elektrodenherstellung darstellt und eine präzise Kontrolle der Beschichtungsparameter ermöglicht. Dies ist ein entscheidender Schritt für die Optimierung von Batteriematerialien und die Sicherstellung hoher Fertigungsstandards.

1.3.3. Analyse von Degradationsprozessen in Batterien

Ein zentrales Ziel des Projekts war die Untersuchung von Degradationsprozessen in gealterten Lithium-Ionen-Zellen. Durch Post-mortem-Analysen konnten spezifische Degradationszentren in den Elektroden lokalisiert werden. Die Untersuchungen zeigten eine ungleichmäßige Lithiumverteilung sowie eine Anreicherung von Lithium im oberflächennahen Bereich der Anode und Kathode. Darüber hinaus wurden erstmals auch Ablagerungen von Übergangsmetallen wie Mangan auf der Anodenoberfläche festgestellt bzw. konnten erstmals mittels LIBS nachgewiesen werden. Diese Ablagerungen entstehen durch die Herauslösung von Mangan-Ionen aus dem NMC-Aktivmaterial, die über den Elektrolyten transportiert und an der Anodenoberfläche abgeschieden werden. Diese Prozesse führen zu irreversiblen Nebenreaktionen, wie der fortlaufenden Bildung der „Solid Electrolyte Interface“ (SEI) und der Reduktion des Elektrolyten. In der Folge kommt es zu einem Verlust von aktivem Lithium und einem Anstieg des Zellinnenwiderstands, was die elektrochemische Leistung der Zelle nachhaltig beeinträchtigt. Die Ergebnisse liefern wertvolle Erkenntnisse über den Aufbau der SEI und die Startpunkte von Degradationsprozessen und ermöglichen die Ableitung von Designkriterien für Elektrodenarchitekturen, die eine längere Lebensdauer der Zellen gewährleisten. Die Ergebnisse zeigen, dass UV-LIBS sich eher für die Analyse von SEI und oberflächennahen Konzentrationsänderungen eignet, während NIR-LIBS für die Darstellung von Li-Konzentrationsänderungen in hohen Tiefen, d.h. für die Analyse von dickeren Elektroden wegen der höheren Ablationsrate zu präferieren ist.

1.3.4. Herstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für Elektroden

Die Analyse der Elektroden zeigte, dass die Trocknungsparameter einen signifikanten Einfluss auf die Binder-Verteilung haben. Mithilfe der LIBS-Technologie konnten detaillierte 3D-Elementverteilungen erstellt werden, die die Migration des Binders und des Leitrus des innerhalb der Elektrodenschicht sichtbar machen. Es wurde festgestellt, dass höhere Trocknungstemperaturen zu einer stärkeren Migration des Binders zur Oberfläche führen, während die Konzentration am Stromableiter abnimmt. Diese ungleichmäßige Verteilung kann die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode negativ beeinflussen, da eine homogene Struktur für eine optimale Leistung entscheidend ist. Besonders bei Kathoden zeigte sich, dass eine Trocknung bei 200 °C eine starke Abnahme der Binderkonzentration über die Schichtdicke verursacht, was die Stabilität der Elektrode beeinträchtigen kann. Die Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung einer kontrollierten Trocknungsführung, um eine gleichmäßige Binderverteilung zu gewährleisten und die Leistungsfähigkeit der Batterie zu optimieren. Diese Erkenntnisse sind entscheidend für die Weiterentwicklung von Elektrodenmaterialien und die Verbesserung der Batterieleistung.

1.3.5. Aufbau einer LIBS-Datenbank

Ein weiteres Ziel war es erste Maßnahmen zum Aufbau einer LIBS-Datenbank, die qualitative, semi-quantitative und quantitative Auswertungen ermöglichen soll, zu ergreifen. Diese stetig zu erweiternde Datenbank dient als Grundlage für die Analyse von Batteriematerialien und unterstützt die Qualitätssicherung durch den Einsatz chemometrischer Methoden wie der Hauptkomponentenanalyse (PCA). Eine Datenbank für die Dual-LIBS-Technologie integriert die Ergebnisse aus UV- und NIR-LIBS-Messungen. Sie ermöglicht die zuverlässige Auswertung von Element- und Binderverteilungen in Elektroden und sichert die langfristige Nutzung der Projektergebnisse. Dieses Konzept wurde erfolgreich für die Integration neuer Materialchargen in den Beschichtungsprozess demonstriert und unterstützt die zukünftige Entwicklung von Designkriterien für Elektrodenarchitekturen. Durch die zukünftige Komplettierung der Datenbank sollen anstehende Forschungsarbeiten und industrielle Anwendungen maßgeblich unterstützt werden. Die Projektergebnisse zeigen, dass dies ein leistungsfähiges Werkzeug für die Qualitätssicherung und die Optimierung von Batteriematerialien darstellt.

1.3.6. Validierung der Kalibrierung

Die multivariate Kalibrierung mittels PLSR (Partial Least Square Regression) erwies sich als robuster und genauer als die univariate Kalibrierung. Sie ermöglicht eine zuverlässige quantitative Analyse der Lithiumkonzentration in Graphit-Anoden und NMC-Kathoden. Die multivariate Kalibrierung nutzt mehrere Spektrallinien gleichzeitig, wodurch komplexe Zusammenhänge zwischen Spektrum und Konzentration modelliert werden können. Dies ist besonders vorteilhaft bei Proben mit komplexer Matrix oder überlappenden Emissionslinien. Die Kalibrierung wurde durch die gezielte Entfernung störender Spektralbereiche weiter optimiert, was die Qualität der Analyse erheblich verbesserte. Die Ergebnisse zeigen, dass die multivariate Kalibrierung eine präzise Bestimmung der Lithiumkonzentration ermöglicht und eine zuverlässige Grundlage für die quantitative Auswertung von LIBS-Messungen darstellt. Diese Methode ist ein entscheidender Schritt für die Weiterentwicklung der LIBS-Technologie und die Verbesserung der Batteriematerialien.

1.3.7. Skalierung von 3D-Elementabbildungen für Elektroden

Die 3D-LIBS-Analyse ermöglichte die Darstellung großflächiger Elementverteilungen in Elektroden und lieferte wertvolle Einblicke in die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Die Methode zeigte eine klare Abhängigkeit der Binderverteilung von der Schichtdicke und den Trocknungsparametern. Höhere Trocknungstemperaturen führten zu einer stärkeren Anreicherung des Binders an der Oberfläche, während die Konzentration am Stromableiter abnahm. Diese ungleichmäßige Verteilung kann die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode negativ beeinflussen. Die Ergebnisse der 3D-Elementabbildung wurden erfolgreich für die Optimierung der Elektrodenstruktur und die Verbesserung der Batterieleistung genutzt. Darüber hinaus wurde die Methode für die Untersuchung von Degradationsprozessen eingesetzt, um lokale Inhomogenitäten wie Lithium-Plating oder Lithiumverarmung zu identifizieren. Die Analyse zeigte, dass die LIBS-Technologie eine hohe laterale und tiefenaufgelöste Messgenauigkeit bietet, wodurch sogenannte „Hot Spots“ in den Elektroden sichtbar gemacht werden konnten. Diese Erkenntnisse sind entscheidend für die Entwicklung von Designkriterien für Elektrodenarchitekturen, die eine längere Lebensdauer und eine höhere Leistungsfähigkeit der Batterien gewährleisten. Die 3D-LIBS-Analyse stellt somit ein leistungsfähiges Werkzeug dar, um die Qualität und Effizienz von Batteriematerialien zu verbessern und die Forschung im Bereich der Batterietechnologie und -sicherheit weiter voranzutreiben.

2. Zusammenfassung der Ziele und wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse von Dual-LIBS-Q-Batt

Dual-LIBS-Q-Batt war ein Projekt im Rahmen des Dachkonzepts „Forschungsfabrik Batterie“ des Rahmenprogramms „Vom Material zur Innovation“. Im Projekt sollten folgende technische und wissenschaftliche Ziele verfolgt werden:

- Entwicklung und Validierung einer inline-Messtechnik zur Bestimmung der Binder- und Leitrußverteilungen
- Hohe Zelllebensdauern durch Identifizierung von beginnenden Degradationsprozessen in Batterien, um daraus Designkriterien für Elektrodenarchitekturen abzuleiten
- Herstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien in Abhängigkeit des Stromabnehmers, des Binders, der Additive und der Aktivmaterialien
- Flankierung der Forschungsarbeiten zur Entwicklung großflächiger 3D-Elektrodenarchitekturen
- Aufbau einer Datenbank zur Absicherung hoher Fertigungsstandards durch eine LIBS-basierte Qualitätssicherung

Ein Konzeptschema für die Hochgeschwindigkeits-Dual-LIBS-Plattform, welche im Rahmen des Projekts spezifiziert und beschafft wurde, ist in Abbildung 1 gezeigt.

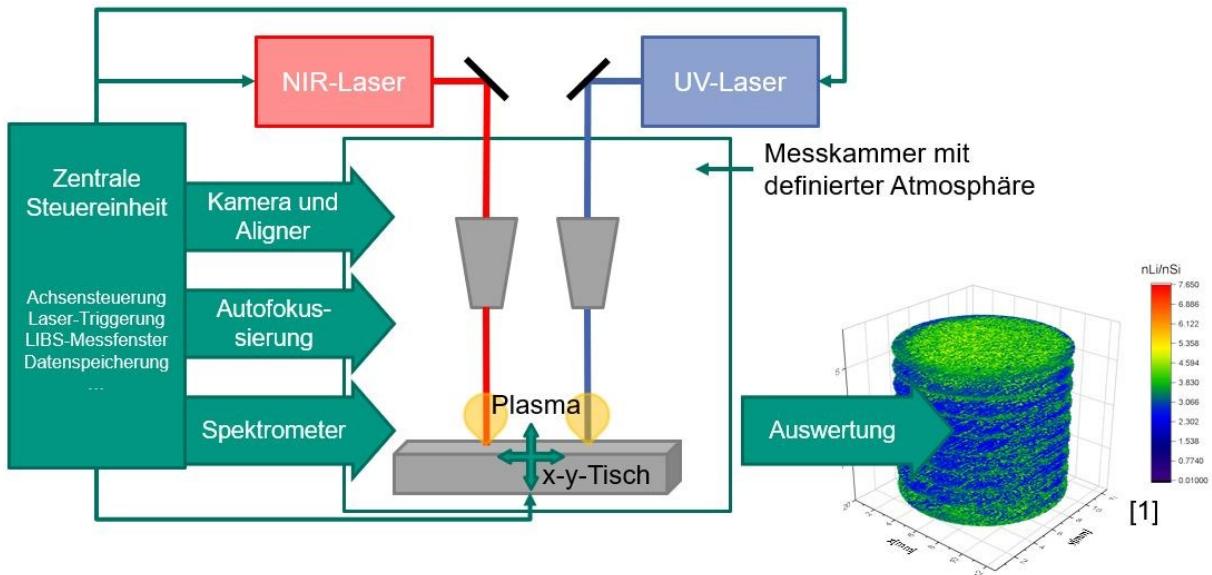


Abbildung 1: Konzeptschema der Hochgeschwindigkeits-Dual-LIBS-Plattform (UV-Laser und NIR-Laser) und 3D-Lithium-Elementabbildung („nLi/nSi“: Lithium-zu-Silizium-Verhältnis) in einer Silizium/Graphit-Elektrode [1].

2.1. 3D-Elementabbildung

Für ausgewählte Elektrodenmaterialien (NMC622, Graphit) sollen geeignete Vorgehensweisen zur Erstellung großflächiger dreidimensionalen (3D)-Elementabbildungen mittels LIBS für zyklische und unzyklische Elektroden erarbeitet werden. Die Elementabbildungen sollen über komplett Elektroden bis zum Stromableiter erfolgen. Zudem sollen Querschnittsprofile sowie Tiefenprofile erstellt werden. Für eine quantitative Darstellung der Lithiumkonzentration sollen eigens erstellte Kalibrierdaten zum Einsatz kommen.

2.2. Lithiumverteilung an großflächigen Elektroden

Für eine großflächige Elementabbildung muss ein *Trade-off* zwischen der Datenerfassung mit erforderlicher Genauigkeit, der Messdauer und entstehender Kosten erfolgen. Auch muss der Hintergrund der Durchführung der Messung berücksichtigt werden: Sind nur bestimmte Bereiche der Elektrode von Interesse oder muss die gesamte Elektrode vermessen werden? Müssen alle Elektroden einer Pouch-Zelle vermessen werden oder können einzelne Elektroden ausgewählt werden? Der minimal mögliche Abstand der Messpunkte wird durch die Größe des Laserpulses auf der Probe limitiert. Wird der UV-Laser verwendet, so kann theoretisch eine Fläche von 2 µm gemessen werden. Praktisch ist dabei jedoch die Plasmaemissionsausbeute zu gering, um Daten aufzunehmen. Für eine gute Plasmaemissionsausbeute wird ein Durchmesser von 80 µm bis 100 µm verwendet. Durch die Entstehung einer Wärmeeinflusszone und der Debrisablagerung muss der minimale Abstand zwischen den Pulsen dennoch größer gewählt werden, weshalb 150 µm als minimaler, sinnvoller Abstand der Messpunkte festgelegt wird. Der maximal mögliche Abstand ist vor allem von der benötigten Informationsdichte abhängig. Die Auswahl der Parameter für eine vollständige Darstellung der Elementverteilung in (zyklischen oder unzyklischen) Elektroden ist demnach stets Ermessenssache und von Fall zu Fall unterschiedlich.

Soll nun eine Modellelektrode (Kathode 135,0 mm x 200,5 mm, Anode 139,0 mm x 212,0 mm, 80 µm Schichtdicke) vollständig vermessen werden, so muss der Abstand der Messpunkte zueinander groß genug gewählt werden. Es wird ein Abstand in x- und y-Richtung von 1 mm angestrebt. Die Anzahl der Messpunkte beläuft sich somit auf mindestens 27.135 für die flächige Messung der Kathoden, sowie 29.468 Messpunkte bei den Anoden. Für eine 3D-

Elementabbildung wird die Elektrode bis zum Stromableiter vermessen. Je nach Dicke, Verdichtung, Zusammensetzung und Lithiierungszustand der Elektroden sowie je nach verwendeter Laserstrahlquelle variiert die Abtragtiefe (= LIBS-Informationstiefe) je Laserpuls, sodass für jede individuelle Elektrode die Anzahl der Messpulse in z-Richtung (= Abtragstiefe) festgelegt werden muss. Dies geschieht durch die Testmessung, bei der an einer separaten Stelle gemessen wird, um die benötigte Pulsanzahl festzulegen. Für die Beispielektroden sind 30 Pulse erforderlich, um den Stromableiter zu erreichen. Das Messverfahren sieht vor, dass an jedem definierten Messpunkt entsprechend viele Pulse mit einer hohen Repetitionsrate aufgebracht werden, bevor zum nächsten Messpunkt verfahren wird, sodass jeder Messpunkt nur einmal angefahren werden muss. Die Messung soll mäandernd erfolgen, wie es in Abbildung 2 dargestellt ist. Wie durch die beispielhafte Rechnung zu sehen ist, muss eine sehr große Datenmenge innerhalb kurzer Zeit verarbeitet werden. Softwareseitig erfolgt die Auswertung der Spektren, die Kalibrierung mithilfe von chemometrischen Methoden, die Erstellung einer Datenbank für die qualitative, semi-quantitative und quantitative Auswertung sowie die graphische Darstellung der Messergebnisse.

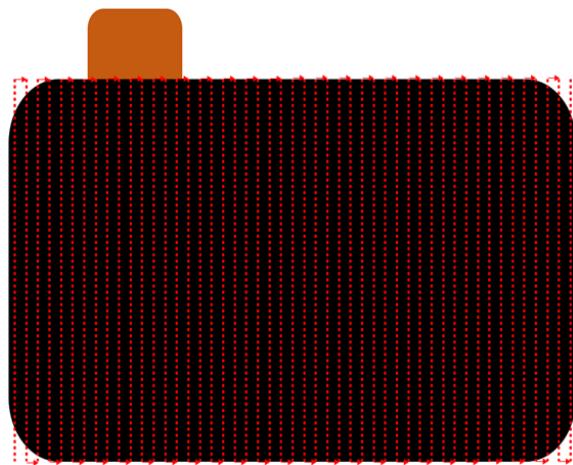


Abbildung 2: Messschema für die Durchführung großflächiger Messungen, beispielhaft dargestellt anhand einer Anode. Der Abstand der Messpunkt in x- und y-Richtung beträgt 1 mm.

2.3. Lithiumverteilung als Funktion des State of Charge

Die Lithiumverteilung als Funktion des Ladezustandes („State of Charge“, SoC) wird an Anoden (Graphit) und Kathoden (NMC622) bestimmt. Die Zusammensetzungen der Referenzelektroden sind in Tabelle 1 dargestellt. Nach dem Schlickerguss wurden die Elektroden kalandriert. Die eingestellte Porosität betrug bei den Anoden 40% und bei den Kathoden wurde das Material auf 35% kompaktiert.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Referenzelektroden.

Anode	Gew.-%	Kathode	Gew.-%
Graphit	93,00	NMC622	92
Leitruß	1,40	Leitruß Super C65	3
CMC	1,87	KS6L	2
SBR	3,73	PVDF	3

Die kalandrierten Elektroden wurden ausgeschnitten (15 mm Durchmesser der Anoden, 12 mm Durchmesser der Kathoden) und bei 100 °C für 24 h im Vakuumofen getrocknet. Anschließend wurden sie in der Glovebox in Knopfzellen (Halbzellenkonfiguration mit Lithium als Gegenelektrode) mithilfe einer elektrischen Presse (MSK-160D, MTI Corporation, USA)

verbaut. Der Knopfzellenaufbau ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Knopfzelle wurde im CR2032-Format gefertigt, das heißt sie hatte einen Durchmesser von 20 mm und eine Höhe von 3,2 mm. Als Elektrolyt wurden 120 µL LP57 mit Fluorethylkarbonat (*Fluorethylencarbonat*, FEC)-Additiv verwendet (1,3 M Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆), Ethylkarbonat (Ethylencarbonat, EC): Ethylmethyl-karbonat (Ethylmethylcarbonat, EMC) 3:7, 5 Gew.% FEC, Solvionic, Frankreich). Ein 25 µm dicker polypropylen (PP)-Separator (Celgard, USA) mit einem Durchmesser von 19 mm wurde verbaut.

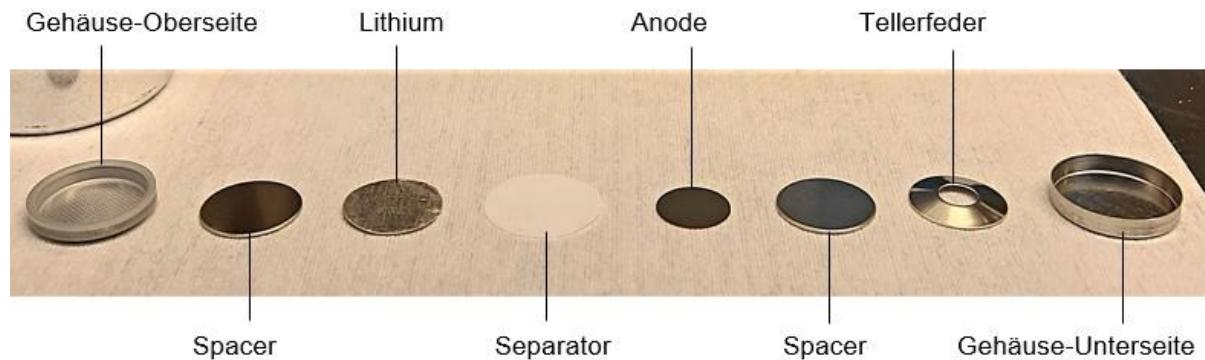


Abbildung 3: Knopfzellenaufbau in Halbzellenkonfiguration mit Gehäuse, Spacer, Lithium, Separator, Elektrode und Feder.

Für die elektrochemische Titration wurden die Zellen nach dem Zusammenbau zunächst für 20 h ruhen gelassen, sodass eine vollständige Benetzung mit Elektrolyt erfolgen kann. Mithilfe eines Zellzyklierers (MPG2, Biologic, Frankreich) wurden sie anschließend formiert, auf die gewählte Spannung gebracht und dort für mindestens 24 h gehalten. Die gewählten Spannungen sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2: Für elektrochemische Titration gewählte Spannungszustände.

Anode /V	0,01	0,05	0,06	0,085	0,10	0,11	0,13	0,15	0,19	0,23	0,3
Kathode /V	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,2	4,4

Nach Abschluss der Titration wurden die Zellen in der Glovebox disassembliert. Die Elektroden wurden für 10 min und im Anschluss für 5 min in Kohlensäuredimethylester (Dimethylcarbonat, DMC) gewaschen, um den Elektrolyt zu entfernen. Mithilfe einer Schere wurden die Elektroden zerschnitten. Ein Viertel der Elektrode wurde auf einen Objektträger aufgeklebt, während der Rest für die chemische Charakterisierung (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES) und Trägergasheißextraktion (TGHE) verwendet wurde. An den aufgeklebten Elektroden wurden LIBS-Messungen durchgeführt. Dafür wurde ein Raster von 10 x 10 Messpunkten mit einem Abstand von 300 µm mit jeweils 25 Pulsen für Anode und Kathode verwendet. Die verwendeten Laserparameter sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3: Laserparameter (LIBS) für die Messung der Lithiumverteilung der Anoden und Kathoden in Abhängigkeit vom SoC.

Wellenlänge /nm	1064
Repetitionsrate /Hz	50
Energie /mJ	1,5
Strahldurchmesser im Fokus /µm	100

Für die entwickelte Anwendung der multivariaten Kalibrierung wurde jeder sechste Puls gemittelt, sodass an jedem Messpunkt insgesamt nur vier statt der ursprünglich 24 Pulse (die erste Lage wurde aufgrund von starken Messdatenabweichungen bereits entfernt) berücksichtigt wurden, um die Prozesszeit für die Anwendung der Kalibrierung zu reduzieren (Abbildung 4).

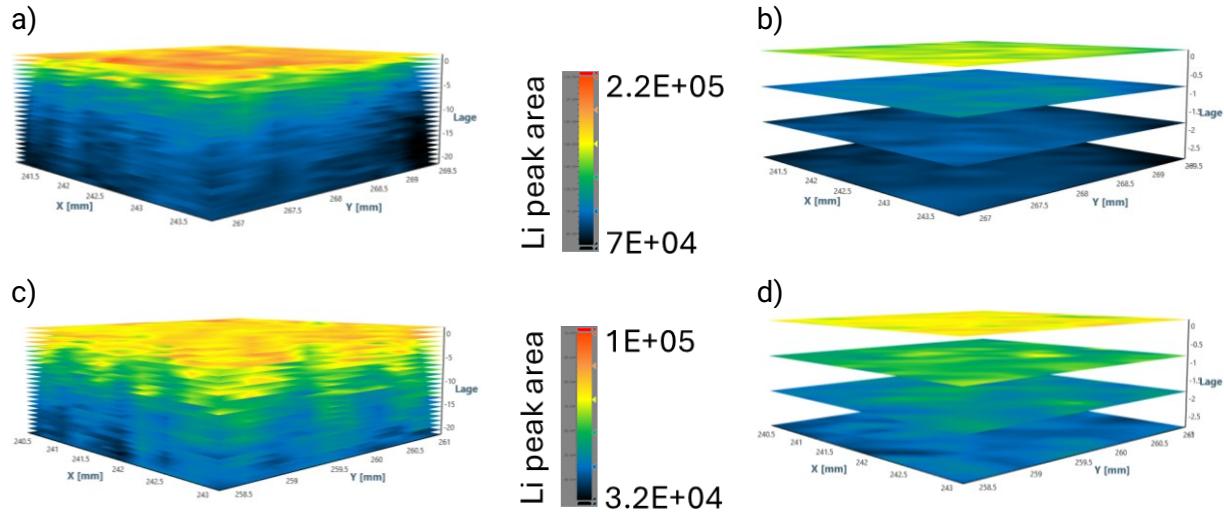


Abbildung 4: 3D-Lithiumverteilung der Graphitanode [a) und b)] und der NMC622-Kathode [c) und d)] vor [a) und c)] und nach [b) und d)] Mittelung der Pulse.

Zur Validierung der entwickelten Kalibriermodelle für die quantitative Bestimmung der Lithiumkonzentration mittels LIBS wurden exemplarisch eine auf 0,13 V titrierte Graphitanode sowie eine auf 3,9 V titrierte NMC622-Kathode untersucht. Die ermittelte quantitative Lithiumverteilung ist in Abbildung 5 gezeigt.

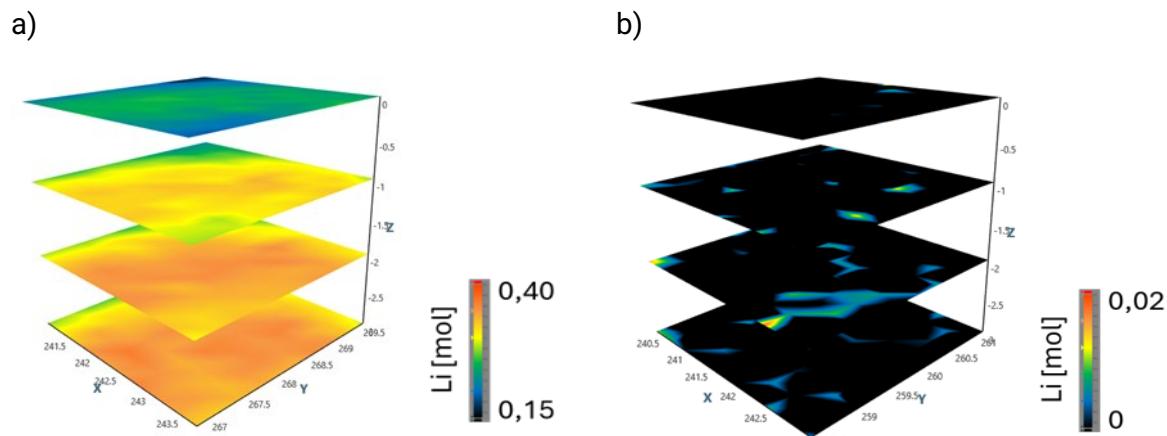


Abbildung 5: Quantitative Lithiumverteilung (ermittelt durch Anwendung der multivariaten Kalibrierung) für die auf a) 0,13 V titrierte Graphitanode und die auf b) 3,9 V titrierte NMC622-Kathode.

Für die Graphitanode fällt die quantitative Lithiumverteilung recht homogen aus, insbesondere in den unteren Lagen, was auf eine recht gleichmäßige Interkalation während der elektrochemischen Titration hindeutet. Die quantitative Auswertung mittels multivariater Kalibrierung ergibt eine mittlere Lithiumkonzentration, die mit einer Abweichung von 30% unter dem durch ICP-OES bestimmten Wert von 0,45 mol liegt. Insgesamt entspricht das Ergebnis dem Referenzbereich der ICP-OES Messungen und bestätigt damit die Eignung der Kalibrierung für die Analyse von Graphit-basierten Anodenmaterialien.

Im Gegensatz dazu weist die quantitative Auswertung mittels multivariater Kalibrierung für die NMC622-Kathode Lithiumkonzentrationen im Bereich von 0 bis 0,02 mol auf, was unter dem

durch ICP-OES bestimmten Gesamtwert von 0,59 mol liegt. Diese Diskrepanz deutet darauf hin, dass die multivariate Kalibrierung noch nicht optimal an die NMC622-Kathode angepasst wurde und/oder die Kalibrierproben eine unzureichende Qualität haben. Letzteres scheint sich an der ungleichmäßigen Lithiumverteilung im NMC622 innerhalb einer Lage zu bestätigen. Es sind unregelmäßig verteilte lokale Lithiumkonzentrationserhöhungen zu erkennen.

Die Ergebnisse machen deutlich, dass die multivariate Kalibrierung das Potenzial für eine zuverlässige quantitative Analyse aufweist. Es besteht jedoch noch Optimierungsbedarf, insbesondere hinsichtlich der Erzeugung der NMC622-Kalibrierproben und somit auch der Matrixanpassung.

2.4. Identifizierung von Degradationsprozessen

Post-mortem-Untersuchungen an gealterten Lithium-Ionen-Zellen mit, im Vergleich zur Ausgangskapazität, signifikant reduzierter Kapazität sollen Aufschluss über Startpunkte von Degradationsprozessen geben. Hierzu sollen die Elektroden im Hinblick auf Inhomogenitäten in der Lithiumverteilung sowie Lithium-Plating und mögliche Mangan (Mn)-Abscheidungen (Mn wird aus der Kathode herausgelöst) untersucht werden. Das Ziel ist die lokale Identifizierung von Degradationszentren in Elektroden und eine Korrelation zu Beschichtungsparametern.

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden Kathoden und Anoden hergestellt, in Pouchzellen assembledt sowie zyklert. Der ausführliche Herstellungsprozess der Elektroden für dieses Arbeitspaket kann [2] entnommen werden. Für die Kathodenherstellung wurde handelsübliches polykristallines NMC622-Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 8,7 µm verwendet. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit und Verdichtung wurden C-NERGY Super C65 und KS6L-Graphit eingesetzt. Das Bindemittel Solef 5130 Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Pulver wurde in dem Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gelöst, um eine homogene Mischung zu erzielen. Für die Anoden wurde synthetisches Graphitpulver mit einer mittleren Partikelgröße von 4,9 µm als Aktivmaterial verwendet, ebenfalls ergänzt durch Super C65 als leitfähiges Additiv. Diese Komponenten wurden in eine Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC)-Lösung gegeben und mit einem Labordissolver dispergiert. Anschließend wurde Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) zwecks seiner ergänzenden Eigenschaften als Bindemittel hinzugefügt. Das Massenverhältnis der Anodenkomponenten wurde auf G:C65:CMC:SBR = 93:1,3:1,87:3,73 eingestellt, mit einem Feststoffgehalt von 43 Gew.-%. Die Schlicker wurden auf Stromableiter aus Aluminiumfolie für die Kathoden und Kupferfolie für die Anoden aufgetragen, wobei eine Beschichtungsgeschwindigkeit von 5 mm/s verwendet wurde. Nach dem Gießen wurden die wässrigen Schlicker bei Raumtemperatur getrocknet, während die NMC-622-Schlicker mit PVDF-Bindemittel bei 75 °C für 2,5 Stunden getrocknet wurden. Nach dem Trocknen wurden die Kathoden und Anoden kalandriert, um die gewünschte Porosität von 35% für die Kathoden und 40% für die Anoden zu erreichen. Für die Herstellung von Pouch-Zellen wurden die Kathoden und Anoden mithilfe eines Ultrakurzpuls (UKP)-Lasers geschnitten (45 mm x 45 mm für Kathoden, 49 mm x 49 mm für Anoden) und die Nickel- und Aluminium-Tabs durch Ultraschallschweißen mit den jeweiligen Elektroden verbunden. Die Komponenten wurden dann unter Vakuum bei 60 °C getrocknet, um die Restfeuchtigkeit zu entfernen. Nach dem Stapeln der Elektroden in der Reihenfolge Kathode/PP-Separator/Anode wurde der Stapel mithilfe einer speziellen Aluminiumfolie und einem Versiegelungsgerät versiegelt, wobei ein Elektrolyt aus 1,3 M LiPF₆ in einer 3:7 Mischung aus EC und EMC sowie 5 Gew.% FEC-Additiv verwendet wurde. Nach einer 30-minütigen Benetzungszeit wurde der endgültige Versiegelungsprozess durchgeführt. Alle Pouch-Zellen wurden bei 20 °C für 20 Stunden gelagert, bevor elektrochemische Analysen

durchgeführt wurden. Die Messung der Ratenfähigkeit (C-Raten-Test) wurden mit einem Zellzyklierer durchgeführt, wobei ein Constant-Current-Constant-Voltage (CCCV)-Protokoll für das Laden und ein Constant-Current (CC)-Protokoll für das Entladen verwendet wurde. Die Zellen wurden verschiedenen C-Raten unterzogen, um ihre Leistung zu bewerten, gefolgt von Langzeitzyklen zur Untersuchung der Zyklenstabilität.

Nach dem Ende der Zyklierung erfolgte die Disassemblierung in der Glovebox. Die Pouch-Zelle wurde anschließend mit einer Keramikschere geöffnet und die einzelnen Elektroden für 10 min in DMC gewaschen. Die Elektroden wurden in der Glovebox getrocknet, sodass sichergestellt war, dass das DMC vollständig verdampft ist. Anschließend wurden sie ausgeschleust und auf Probenträger aufgeklebt. Die LIBS-Messung erfolgte unter Verwendung eines ultravioletten (UV)-Lasers und eines nahinfraroten (NIR)-Lasers. Die verwendeten Laserparameter sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Laserparameter für die Messung der Lithiumverteilung.

Wellenlänge /nm	193	1064
Repetitionsrate /Hz	50	50
Energie /mJ	5	2
Strahldurchmesser im Fokus /µm	100	100
Maske	Kreis	-

In x- und y-Richtung betrug der Abstand zwischen den Messpunkten eines Lasers 1 mm, wodurch insgesamt ein Abstand zwischen Messpunkten des Excimer- und Nd:YAG-Lasers von 0,5 mm realisiert wurde. Für die Anode wurde eine 50x50- und für die Kathode eine 46x46-Punktmatrix mit jeweils 30 Pulsen verwendet.

Für die Auswertung wurden die Lithium-, Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Kohlenstoff-Peaks verwendet, um Degradationsprozesse zu identifizieren. Folgende Peaks werden für die Auswertung betrachtet:

- Lithium: 610,3 nm
- Mangan: 257,6 nm (Excimer); 260,6 nm (Nd:YAG)
- Kobalt: 237,9 nm
- Nickel: 239,5 nm
- Kohlenstoff: 193,1 nm (Nd:YAG); 247,9 nm (Excimer)

Die Ergebnisse werden dreidimensional dargestellt. Außerdem werden Querschnittsprofile und Tiefenprofile dargestellt, wobei jeweils die erste Lage der Messpunkte weggelassen wird. Eine schematische Übersicht der Messungen sowie die Profilquerschnitte sind in Abbildung 6 gezeigt.

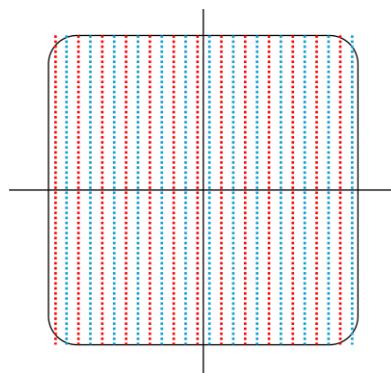


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Messweise von Excimer-Laser (blau) und Nd:YAG-Laser (rot) sowie Lage der Querschnittsprofile.

Die Ergebnisse der Zellformierung sind in Abbildung 7 dargestellt. Nach einer Benetzungszeit von 20 h wurde der Formierungsprozess gestartet und die Zelle nach dem ersten von drei Zyklen entgast.

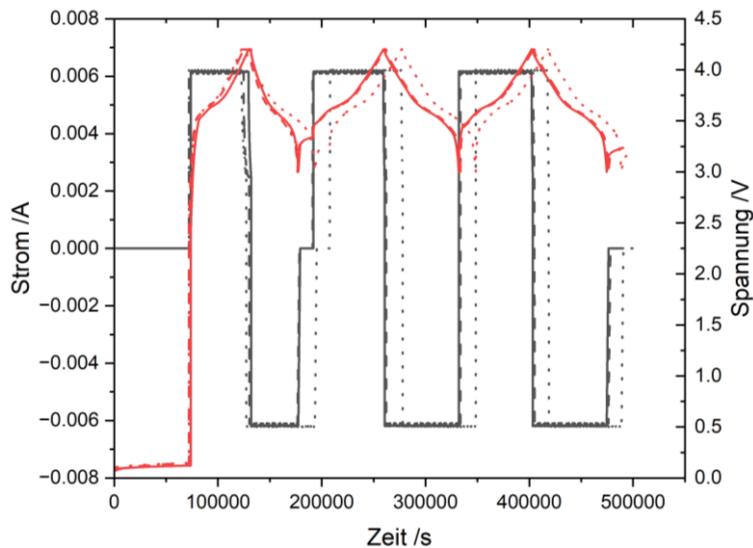


Abbildung 7: Strom und Spannung der Zellen während der Formierung.

Nach der Formierung hatten die Zellen spezifische Kapazitäten von 167 mAh g^{-1} bis 171 mAh g^{-1} und Gesamtkapazitäten von 121 mAh bis 122 mAh. Die Zellen wurden für mindestens 1100 Vollzyklen gealtert, die Ergebnisse sind in Abbildung 8 gezeigt. Die Zelllebensdauer - das End-of-Life - liegt bei 80% relativer Entladekapazität und wurde nach 291, 383 und 459 Zyklen, jeweils bei Zelle 1, 2 und 3, erreicht.

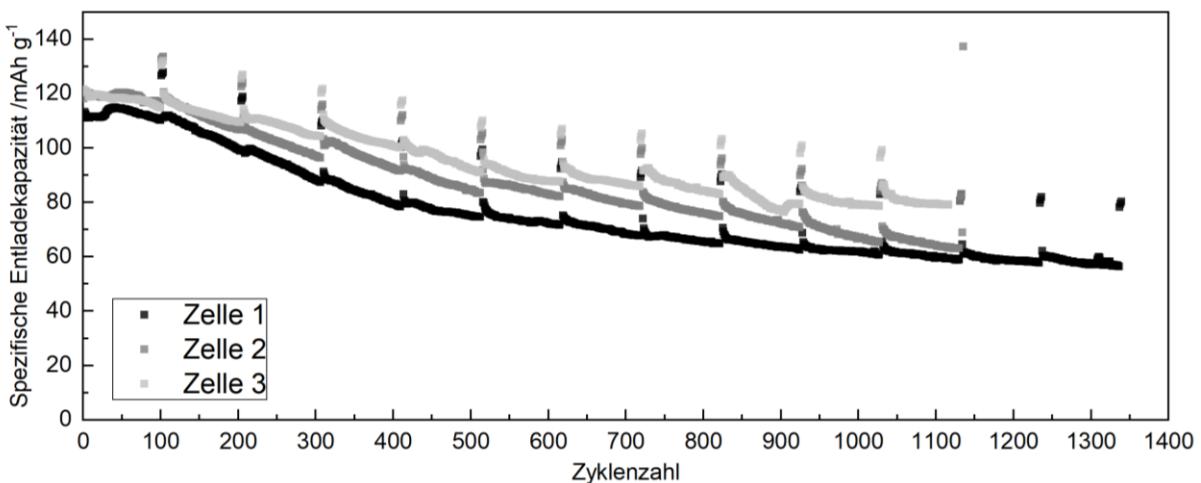


Abbildung 8: Spezifische Entladekapazitäten der Pouchzellen. Daten entnommen aus [2].

Die Ergebnisse der LIBS-Messungen werden exemplarisch durch Zelle 1 dargestellt. Die mittels Excimer (UV)- und Nd:YAG (NIR)-Laser ermittelten Lithiumverteilungen auf der Anodenseite sind in Abbildung 9 und Abbildung 12 dargestellt. Beide Messmethoden zeigen eine Anreicherung von Lithium im oberflächennahen Bereich der Anode, wobei die Lithiumkonzentration unterhalb der Oberfläche stark abfällt und Werte gegen „Null“ erreicht.

Die Untersuchung der Kathode (Abbildung 15 und Abbildung 16) zeigt ebenso eine Lithiumreicherung in oberflächennahen Bereichen. Die Unterschiede in der Lithiumverteilung sind bei der Messung mit dem Nd:YAG-Laser ausgeprägter als bei der Verwendung des Excimer-Lasers. Im Gegensatz zur Anode zeigen sich bei der Kathode jedoch geringere Inhomogenitäten innerhalb einer einzelnen Schicht. Das Lithiumkonzentrationsgefälle unterhalb der Oberfläche ist bei der Kathode im Vergleich zur Anode weniger stark ausgeprägt. Abbildung 10 (Excimer) und Abbildung 13 (Nd:YAG) zeigen die Kohlenstoffverteilung in der Anode, welche auf eine lokale Inhomogenität der Verteilung entlang der Oberfläche hindeutet. Die Sensitivität der Messung ist hierbei mit dem UV-Laser stärker ausgeprägt. Die Verteilung korreliert mit der SEI-Zusammensetzung.

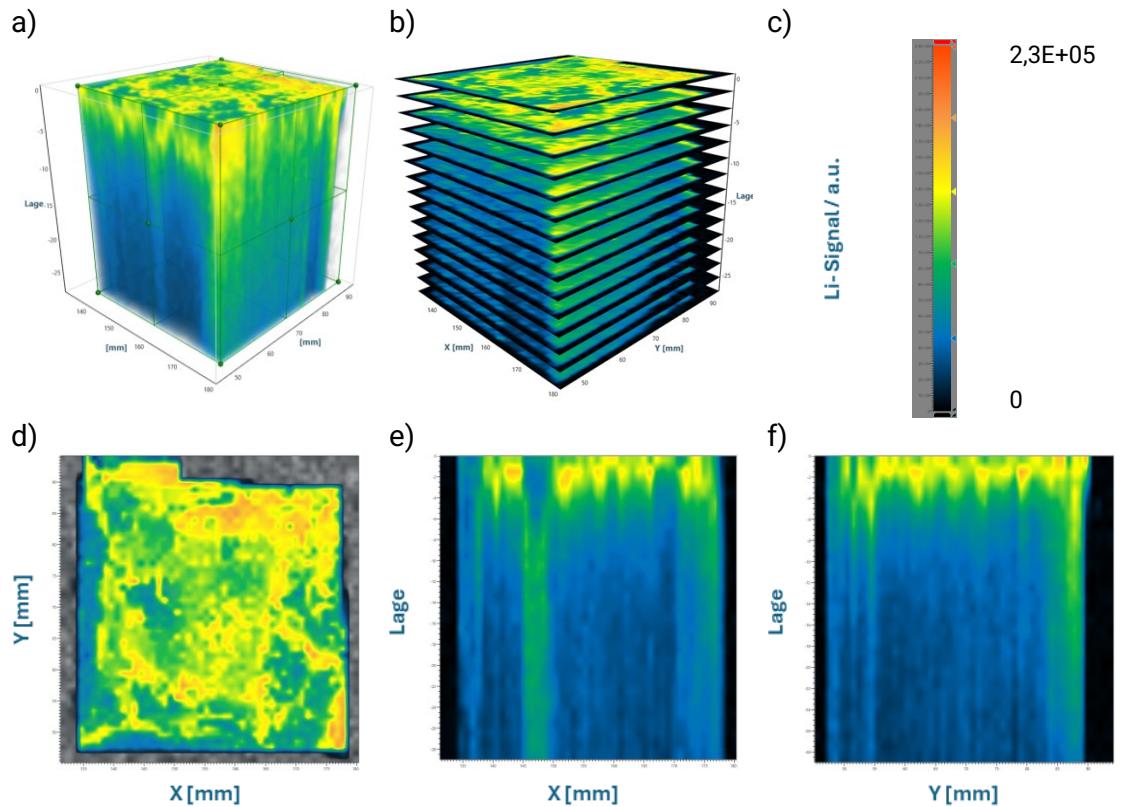


Abbildung 9: Lithiumverteilung der Anode gemessen mit dem Excimer-Laser: a) 3D-Verteilung, b) 3D-Verteilung mit Darstellung jeder 2.Lage, c) Legende, d) Draufsicht, e) Querschnittprofil in x-Richtung und f) Querschnittsprofil in y-Richtung.

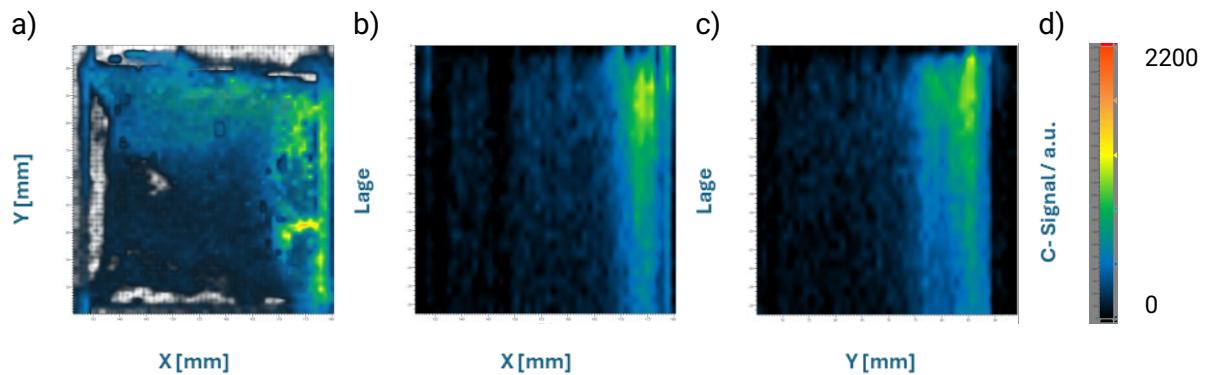


Abbildung 10: Kohlenstoffverteilung der Anode gemessen mit dem Excimer-Laser: a) Draufsicht, b) Querschnittprofil in x-Richtung, c) Querschnittsprofil in y-Richtung, d) Legende.

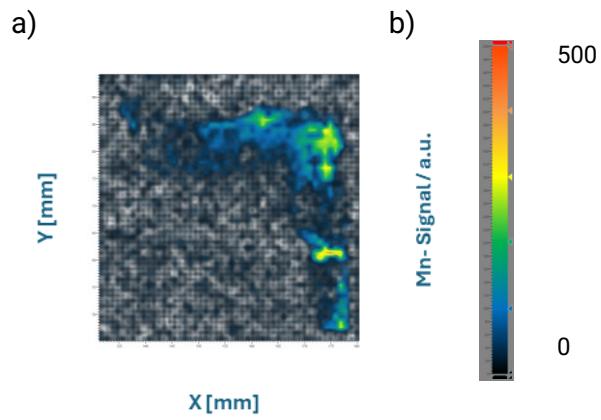


Abbildung 11: Manganverteilung der Anode gemessen mit dem Excimer-Laser: a) Draufsicht und b) Legende.

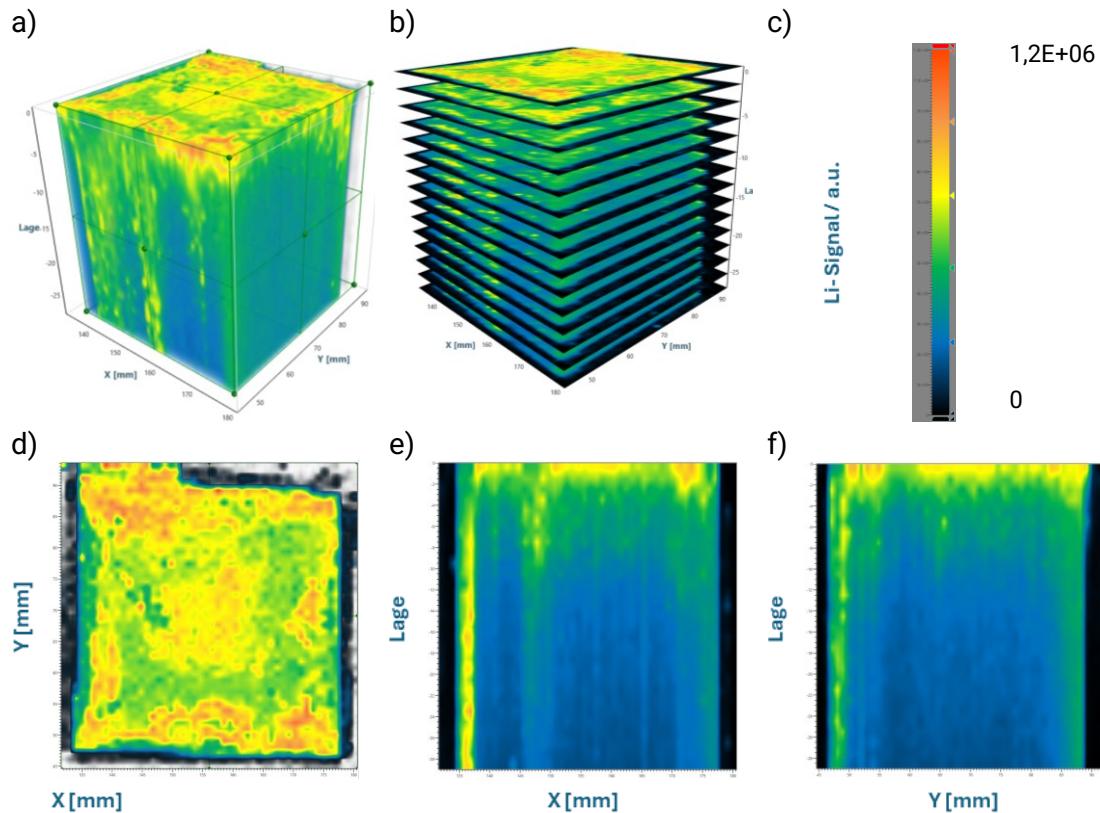


Abbildung 12: Lithiumverteilung der Anode gemessen mit dem Nd:YAG-Laser:
a) 3D-Verteilung, b) 3D-Verteilung mit Darstellung jeder 2. Lage, c) Legende,
d) Draufsicht, e) Querschnittsprofil in x-Richtung und f) Querschnittsprofil in y-Richtung.

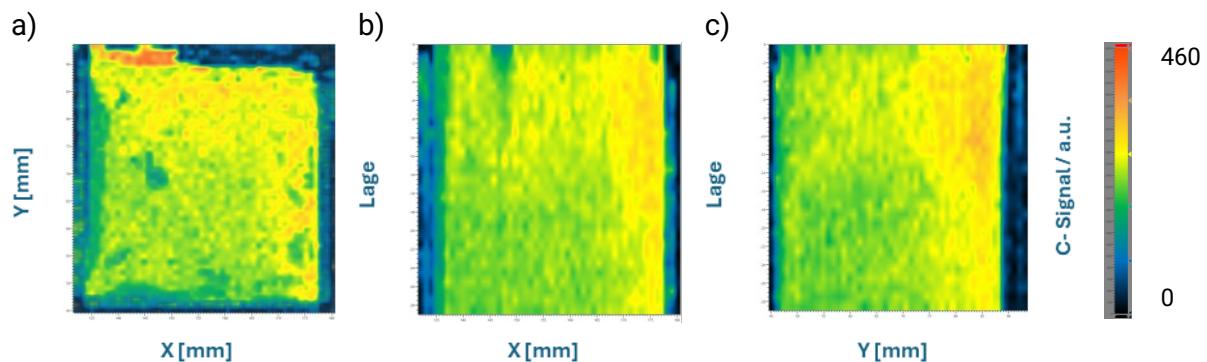


Abbildung 13: Kohlenstoffverteilung der Anode gemessen mit dem Nd:YAG-Laser:
a) Draufsicht, b) Querschnittsprofil in x-Richtung, c) Querschnittsprofil in y-Richtung, d) Legende.

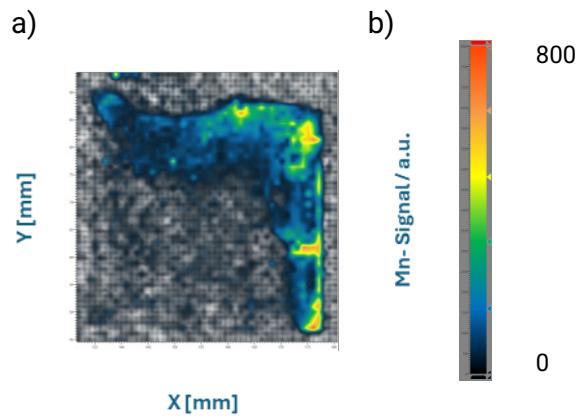


Abbildung 14: Manganverteilung der Anode gemessen mit dem Nd:YAG -Laser: a) Draufsicht und b) Legende.

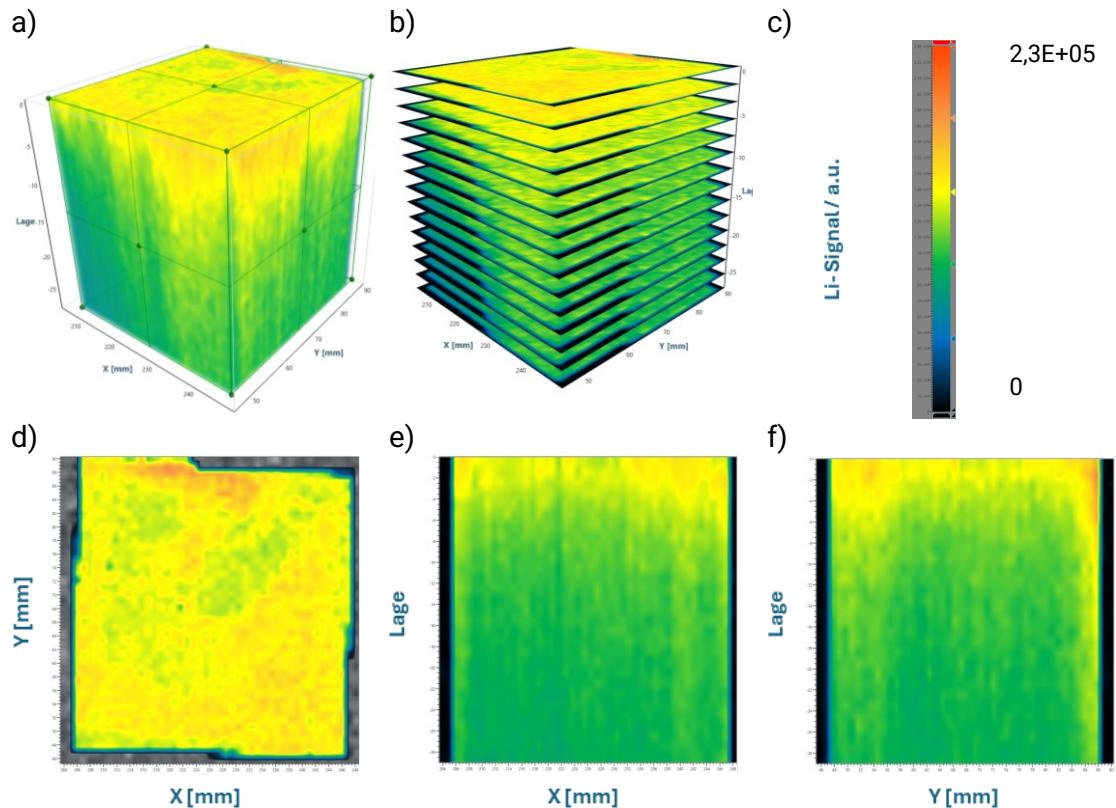
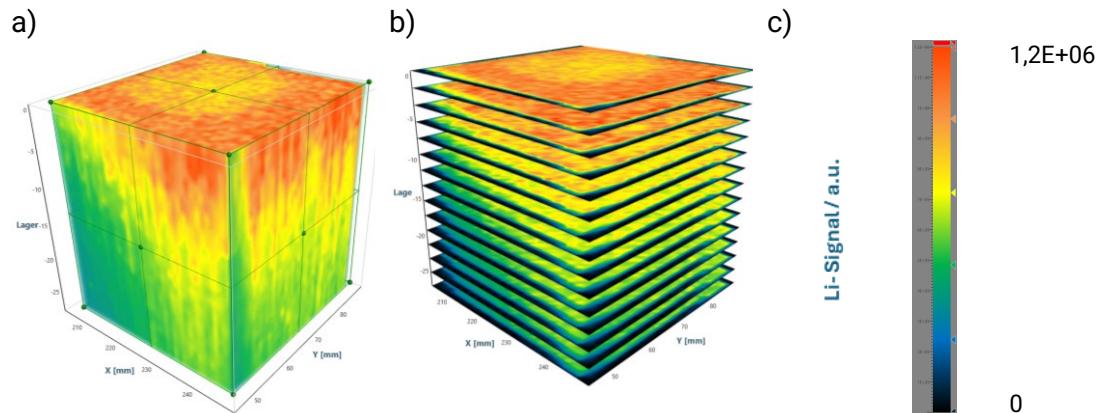


Abbildung 15: Lithiumverteilung der Kathode gemessen mit dem Excimer-Laser:
a) 3D-Verteilung, b) 3D-Verteilung mit Darstellung jeder 2.Lage, c) Legende, d) Draufsicht,
e) Querschnittprofil in x-Richtung und f) Querschnittsprofil in y-Richtung.



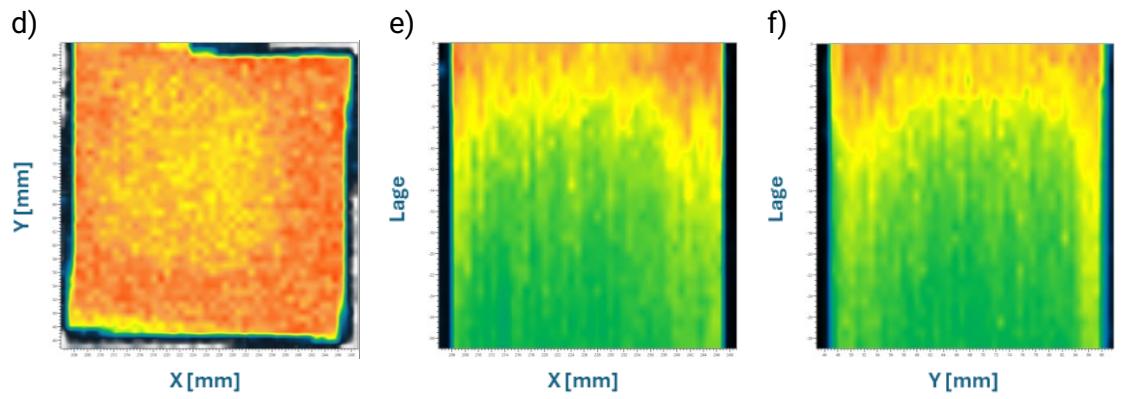


Abbildung 16: Lithiumverteilung der Kathode gemessen mit dem Nd:YAG-Laser:
a) 3D-Verteilung, b) 3D-Verteilung mit Darstellung jeder 2.Lage, c) Legende, d) Draufsicht,
e) Querschnittprofil in x-Richtung und f) Querschnittsprofil in y-Richtung.

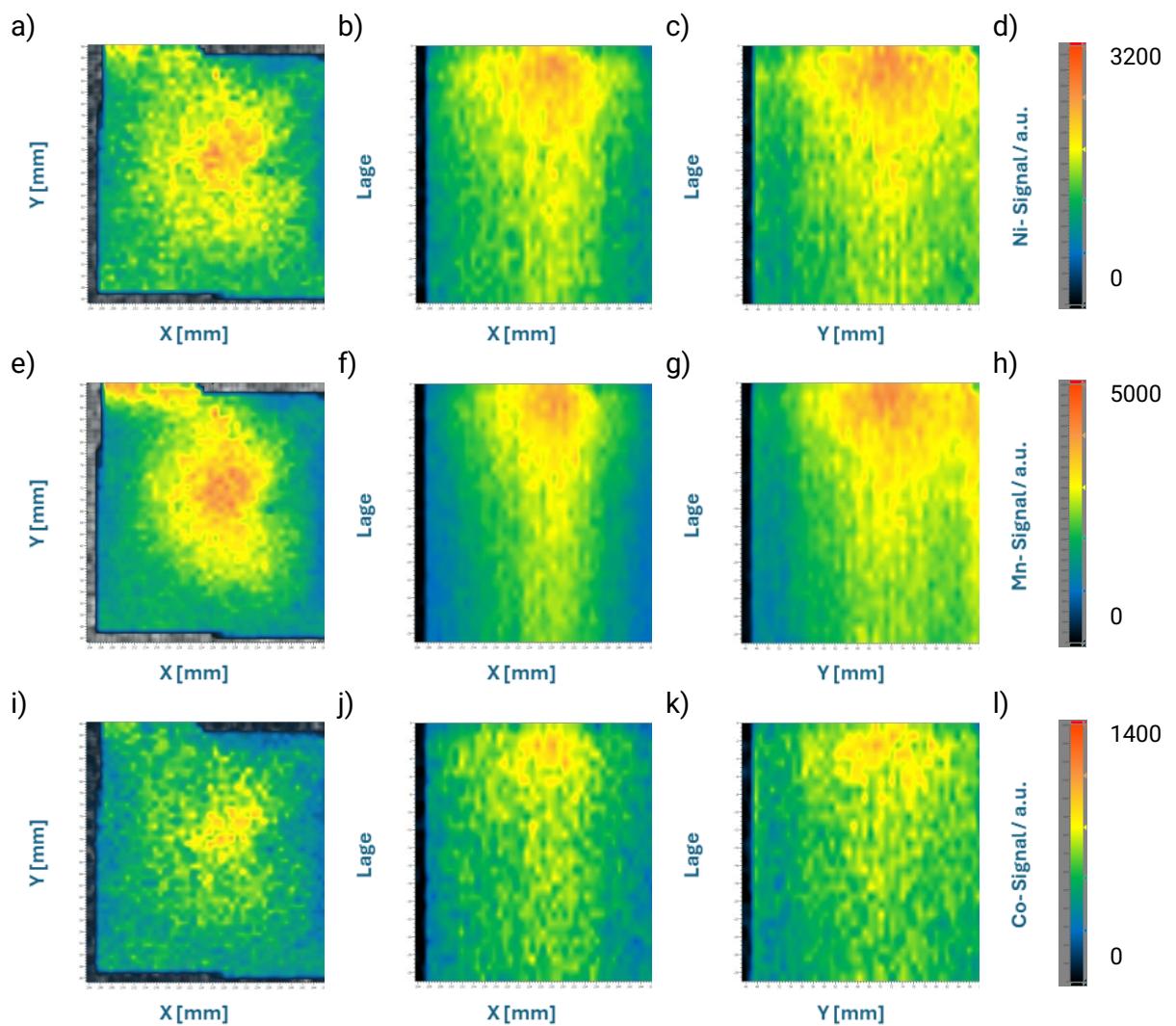


Abbildung 17: a) - d) Nickel-, e) - h) Mangan- und i) - l) Kobaltverteilung der Kathode gemessen mit dem Excimer-Laser: a), e), i) Draufsicht, b), f), j) Querschnittprofil in x-Richtung und c), g), k) Querschnittsprofil in y-Richtung und d), h), l) Legende.

Darüber hinaus konnte erstmals auf der Anodenoberfläche eine Ablagerung gelöster Übergangsmetalle, insbesondere Mangan, nachgewiesen werden. Die Messungen mit dem Excimer- und dem Nd:YAG-Laser liefern hierzu ein konsistentes Bild (Abbildung 11 und Abbildung 14). In beiden Fällen zeigt sich im gleichen Bereich der Anodenoberfläche eine lokale Mangananreicherung. Dies deutet darauf hin, dass sich während des Zyklierens Mangan-Ionen aus dem NMC-Aktivmaterial herauslösen, über den Elektrolyten zur Anode transportiert werden und sich dort an der Oberfläche abscheiden. Die Ablagerung und Anreicherung dieser gelösten Übergangsmetalle induziert irreversible Nebenreaktionen, die eine fortlaufende Bildung der „solid electrolyte interface“ (SEI) sowie eine Reduktion des Elektrolyten zur Folge haben. In der Konsequenz kommt es zu einem Verlust von aktivem Lithium und zu einem Anstieg des Zellinnenwiderstands, was die elektrochemische Leistung der Zelle nachhaltig beeinträchtigt. Damit ist erstmals nachgewiesen, dass LIBS für die Bewertung des SEI-Aufbaus in großformatigen gealterten Zellen erfolgreich genutzt werden kann. Bei der Analyse der Nickel-, Mangan- und Kobaltverteilung in der Kathode, aufgenommen mit dem Excimer- und dem Nd:YAG-Laser (Abbildung 17 und Abbildung 18), zeigt sich, dass die erhöhten Konzentrationen der einzelnen Elemente prinzipiell an denselben Stellen innerhalb der Elektrode auftreten. Während für beide Lasertypen eine Anreicherung im Zentrum der Elektrodenoberfläche erkennbar ist, ergibt sich über die Schichttiefe hinweg ein unterschiedliches Bild.

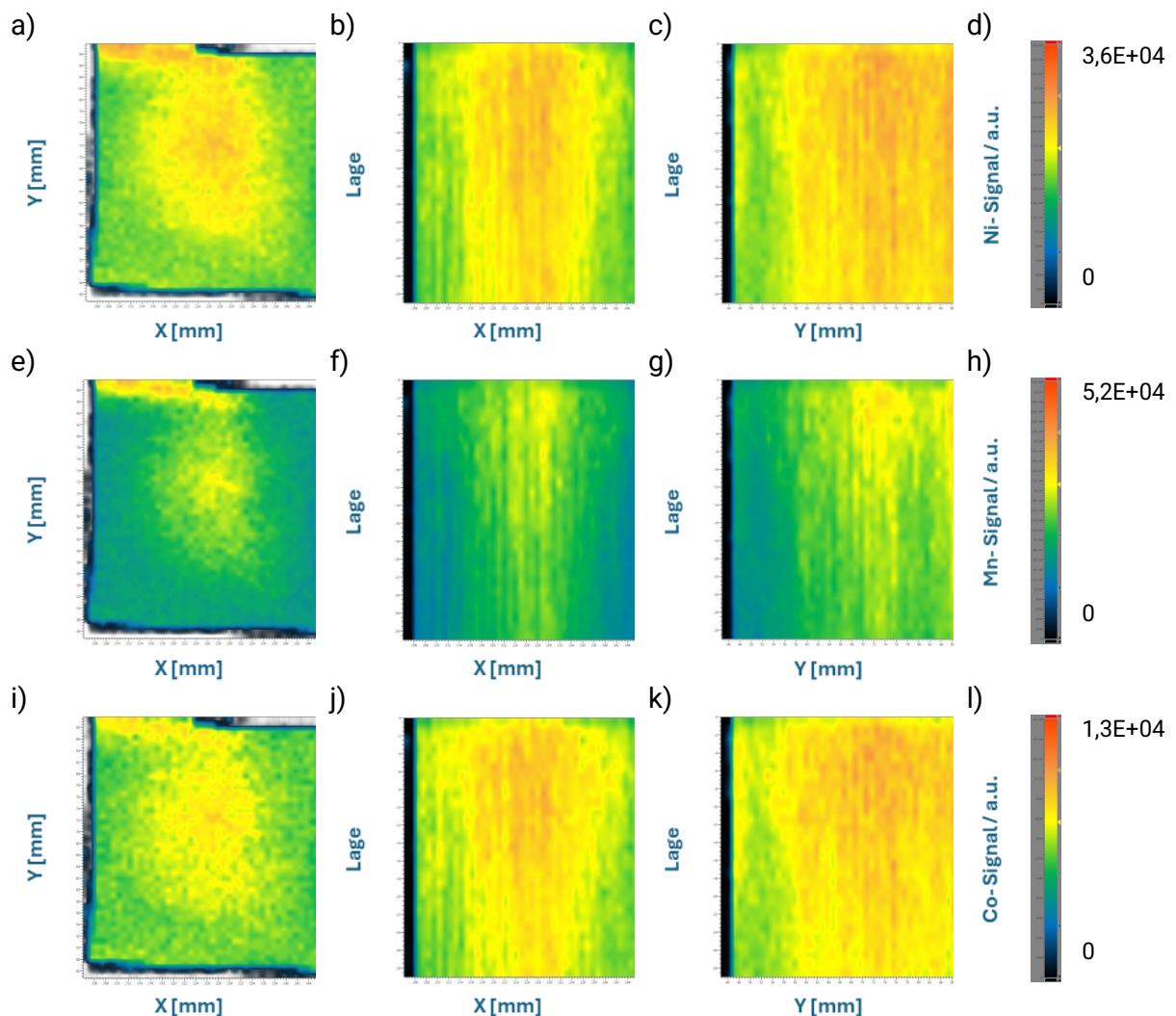


Abbildung 18: a) - c) Nickel-, d) - f) Mangan- und g) - i) Kobaltverteilung der Kathode gemessen mit dem Nd:YAG-Laser: a), d), g) Draufsicht, b), e), h) Querschnittprofil in x-Richtung und c), f), i) Querschnittsprofil in y-Richtung.

So zeigen die Messungen mit dem Nd:YAG-Laser eine weitgehend homogene Verteilung, wohingegen bei Verwendung des Excimer-Lasers eine verstärkte Anreicherung im oberflächennahen Bereich beobachtet wird. Dieser Effekt beruht auf der unterschiedlichen Abtragsselektivität der LIBS-Laserstrahlquellen. Die UV- bzw. Excimer-Laserstrahlung eignet sich aufgrund des eher photolytischen Ablationsprozesses und der zur Wellenlänge proportionalen optischen Eindringtiefe eher für die Analyse von oberflächennahen Stöchiometrie-Änderungen im Vergleich zu LIBS mit NIR-Laserstrahlung. NIR-LIBS hingegen ist für die Darstellung von Lithiumkonzentrationsänderungen in hohen Tiefen, d.h. für die Analyse von dickeren Elektroden wegen der höheren Ablationsrate zu präferieren.

2.5. Binder- und Leitrußverteilungen

Ein zentrales Ziel des Vorhabens ist die Darstellung von Binder- und Leitrußverteilungen in Dickschichtelektroden als Funktion der Beschichtungs- und Trocknungsparametern mittels LIBS über die gesamte Elektrodenfläche. Hierbei soll LIBS als *offline* Methode etabliert werden.

Drei verschiedene von IQ-EL zur Verfügung gestellte Kathodentypen, welche die gleiche Zusammensetzung und Beschichtungsdicke aufweisen, aber bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet wurden, wurden mithilfe von LIBS charakterisiert. Die Zusammensetzung, die Dicke nach dem Trocknen und Trocknungstemperaturen sind in Tabelle 5 gezeigt. Die Elektroden wurden im unkalandrierten Zustand vermessen und haben eine Beschichtungsbreite von 70 mm.

Tabelle 5: Zusammensetzung und Dicke der untersuchten Kathoden nach dem Trocknen sowie Trocknungstemperaturen.

Material	Massenanteil /%	Dicke unkalandriert /μm	Trocknungstemperatur /°C
NMC622	93	$136,4 \pm 1,8$	90
PVDF	3	$134,9 \pm 1,0$	120
Leitruß	3	$135,4 \pm 1,6$	150
Graphit KS6L	1		

Fünf verschiedene Anoden mit der jeweils gleichen Zusammensetzung und Beschichtungshöhe, aber unterschiedlichen Trocknungstemperaturen wurden ebenfalls hergestellt. Mithilfe von LIBS-Messungen wird auch hier die Binderverteilung bestimmt. Die Zusammensetzung, Dicken und Trocknungstemperaturen sind in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6: Zusammensetzung, Dicke und Trocknungstemperaturen der untersuchten Anoden.

Material	Massenanteil /%	Dicke unkalandriert (kalandriert) /μm	Trocknungstemperatur /°C
Graphit	80	$86,1 \pm 2,0$ (65,7)	RT
Silizium	5	$85,6 \pm 2,9$ (64,7)	25
Leitruß	5	$88,9 \pm 1,9$ (70,3)	35
CMC	5	$78,1 \pm 2,1$ (59,7)	50
SBR	5	$79,5 \pm 5,9$ (56,9)	90

Die schematische Darstellung der Messbereiche ist in Abbildung 19 gezeigt. Für die Kathoden wurde ein Abstand der Messpunkte von 1 mm gewählt, wodurch sich eine Matrixgröße von 80 x 5 Messpunkten und ein Messbereich von 80 mm x 4 mm ergibt. Die gesamte Beschichtungsbreite wurde dabei abgedeckt. Bei den Anoden wurde eine Probe aus der Mitte der Beschichtungsbreite entnommen und mit einem Messpunktabstand von 0,3 mm wurde ein Messbereich von 9,9 mm x 9,9 mm abgedeckt mit einer Matrixgröße von 34 x 34 Messpunkten. Die Kathoden weisen alle eine ähnliche Dicke auf, wodurch jeweils 15 Messlagen („Layer“) für die komplette Messung der Elektrode bis zum Stromableiter benötigt

wurden. Bei den Anoden kam es zu geringen Abweichungen der Dicke im Mittelwert, wodurch 20 oder 25 Messlagen verwendet werden mussten.

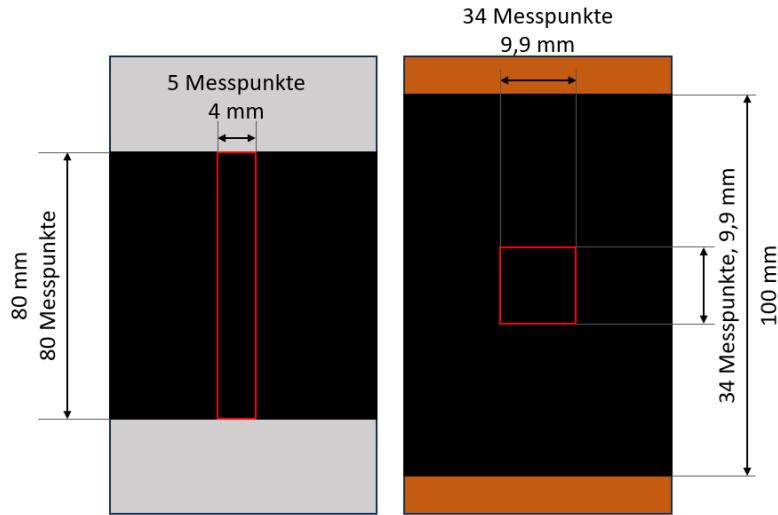


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Messbereiche für Kathoden und Anoden.

Die LIBS-Messung wurde mit einem diodengepumpten Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm, mit einer maximalen Pulsennergie von 3 mJ und einer Pulsdauer von 1,5 ns unter einer Laserpulsfrequenz von 100 Hz durchgeführt. Der Laserstrahl wurde mittels einer Fokussieroptik auf die Probenoberfläche fokussiert. Zur Analyse der Emissionen wurde ein Czerny-Turner-Spektrometer in Kombination mit zwei ladungsgekoppelten Detektoren (CCD) des Typs Hamamatsu S11155 (Hamamatsu, Japan) verwendet. Das Spektrometer besitzt ein Reflexionsgitter mit 1200 Rillen/mm und einer Blaze-Wellenlänge von 250 nm. Die Detektoren erschließen mit jeweils 2048 Pixeln, einer Pixelbreite von 14 µm und einer elektronischen Shutterfunktion einen detektierten Bereich von 229,49 nm bis 499,06 nm und 569,56 nm bis 793,29 nm.

Die Auswertung zur Binderverteilung der Anoden wurde mithilfe einer sogenannten „single line analysis“ (SLA) durchgeführt. Dafür wurden die Daten zunächst mit zwei Filtern geglättet. Der Untergrund der Spektren wurde mithilfe eines gleitenden Mittelwerts mit einer Fensterbreite von 50 Werten korrigiert. Eine Savitzky-Golay-Glättung (Polynomglättung zweiten Grades mit fünf Stützstellen) kam zum Einsatz, um das Rauschen zu vermindern. Der Flächeninhalt des Natriumpeaks Na(I) wurde für den Bereich von 584,83 nm bis 595,224 nm ermittelt und - bezogen auf den Flächeninhalt des gesamten Spektrums - ausgewertet. Für eine verbesserte Darstellungsweise wurde der sich ergebende Wert mit einem Faktor von 100 multipliziert. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 20 dargestellt.

Mit der im Rahmen des Projektes angeschafften Dual-LIBS-Anlage wurde die Binder- und Leittrüßverteilung sowohl an Anoden (Graphit) als auch an Kathoden (NMC811) bestimmt. Dafür wurden zwei verschiedene Elektrodenzusammensetzungen verwendet. Beide Schlicker wurden wasserbasiert hergestellt, um mithilfe des Na-CMC Binders die Möglichkeit zu haben über die Natriumverteilung auf die Binder- und Leittrüßverteilung schließen zu können. Die Zusammensetzung der Elektroden ist in Tabelle 7 gezeigt. Als Trocknungstemperaturen wurden 27 °C, 100 °C und 200 °C verwendet. Bei einer Trocknungstemperatur von 100 °C wurde eine weitere Variante untersucht, bei der zur Trocknung zusätzlich eine 300W IR-Lampe eingesetzt wurde. Die LIBS-Messung erfolgte unter Verwendung des Nd:YAG-Lasers. Die verwendeten Laserparameter sind in Tabelle 8 dargestellt. In x-Richtung betrug der Abstand zwischen den Messpunkten 5 mm, während dieser in y-Richtung bei 2 mm lag.

Tabelle 7: Zusammensetzung der verwendeten Kathoden und Anoden.

Anode	Gew.-%	Kathode	Gew.-%
Graphit	94,0	NMC811	92
Leitruß	1,4	Leitruß	3
CMC	1,6	KS6L	2
SBR	3,0	CMC	1
		TRD202A	2

Tabelle 8: Laserparameter für die Aufnahme der Binder- und Leitrußverteilung.

Wellenlänge /nm	1064
Repetitionsrate /Hz	50
Energie /mJ	1,5
Strahldurchmesser im Fokus /μm	100

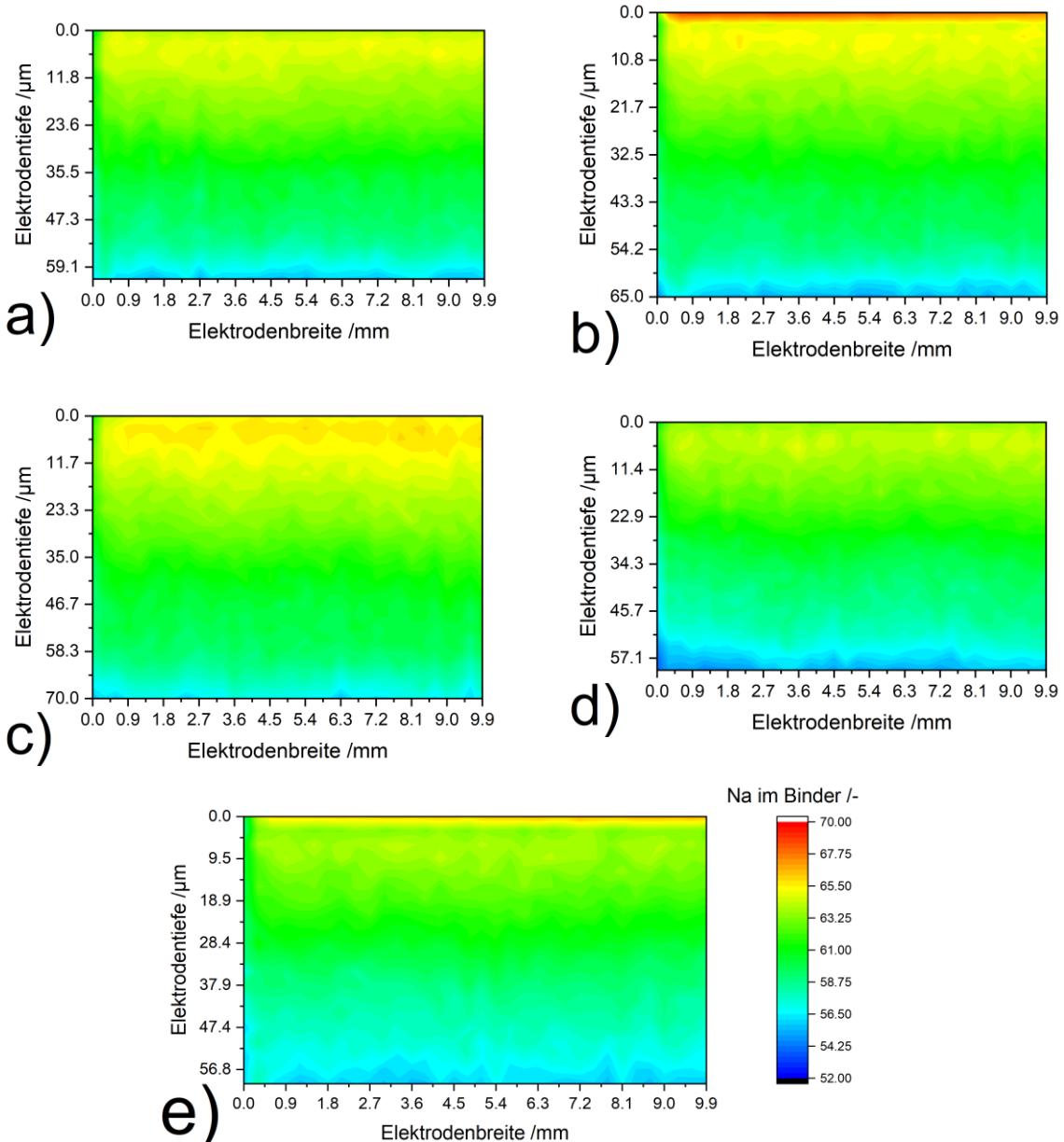


Abbildung 20: LIBS-Elementverteilungen in Querschnittsansicht für Anoden (varierter Beschichtungsparameter: Trocknungstemperatur): a) Raumtemperatur mit einer Beschichtungsdicke d von 60 μm b) 25 °C, d = 65 μm c) 35 °C d = 70 μm d) 50 °C d = 60 μm e) 90 °C d = 60 μm.

Für die an den IQ-EL durchgeführten Messungen zeigt sich bei allen Trocknungstemperaturen die erwartete Binderverteilung, welche zum Beispiel auch in [3] gezeigt wurde. Eine Anreicherung des Binders an der Elektrodenoberfläche sowie eine Binderverarmung am Stromableiter stellen sich ein. Dabei ist bei den hier vorliegenden Ergebnissen allerdings festzustellen, dass die am stärksten ausgeprägte Binderansammlung für die bei 25 °C getrockneten Probe anzufinden ist. Eine homogenere Binderverteilung mit einer geringeren Anreicherung des Binders an der Oberfläche ist für die Trocknung bei 50 °C aufzufinden. Dies widerspricht den in [3] oder [4] gezeigten Ergebnissen, wonach bei höherer Trocknungstemperatur bzw. kürzerer Trocknungszeit immer eine stärkere Anreicherung an der Oberfläche bzw. Binderverarmung am Stromableiter aufzufinden ist. Die Durchschnittswerte des Natriumgehalts der einzelnen Lagen („Layer“) in Abhängigkeit der normierten Elektrodendicke sind in Abbildung 21 dargestellt. Der erste Layer wurde dabei weggelassen, da dieser starke Messdatenabweichungen im Vergleich zu den restlichen Layern aufweist und eine Kontamination der Oberfläche, die dieses verursachen könnte, nicht ausgeschlossen werden kann. Es lässt sich der klare Trend der Binderansammlung an der Oberfläche sowie der Binderverarmung am Stromableiter, analog zu [4, 5], eindeutig für alle Elektroden darstellen. Der Verlauf der Binderverteilung ist zunächst von der Oberfläche (0,0) bis 0,7 linear, und weist dann einen kurzen, nahezu waagrechten Verlauf („Sattelpunkt“) auf (0,7 bis 0,8), bis dann wieder ein lineares Absinken bis zum Stromableiter zu beobachten ist (0,8 bis 1,0). Nur für die sehr hohe Trocknungstemperatur von 90 °C ist ein stetig linear abnehmender Binderanteil zu beobachten. Zwischen den Trocknungstemperaturen ist ein kleiner Offset zu beobachten, welcher durch die Wahl der SLA-Auswertemethode bedingt ist.

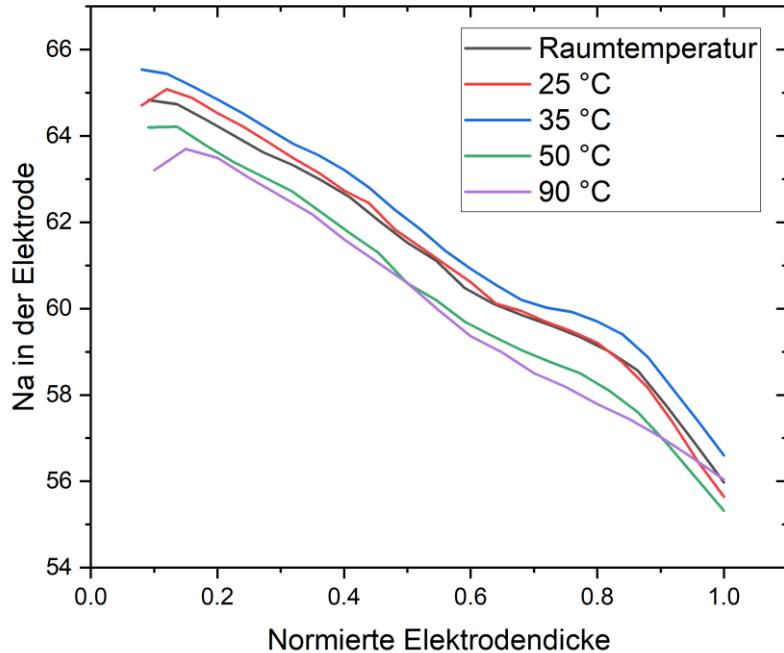


Abbildung 21: Normierter Bindergehalt in Abhängigkeit der normierten Elektrodendicke für Anoden verschiedener Trocknungstemperaturen.

Die Ergebnisse der Kathodenmessungen sind in Abbildung 22 dargestellt. Auch hierfür wurde auf die SLA-Methode zurückgegriffen. Der Flächeninhalt des Kohlenstoffpeaks C(I) wurde über den Wellenlängenbereich von 247,356 nm bis 248,216 nm bestimmt, auf den Flächeninhalt des gesamten Spektrums bezogen und mit einem Faktor von 10.000 multipliziert, um eine bessere Darstellungsweise zu erzielen. Das Element Kohlenstoff ist im Binder PVDF ($(C_2H_2F_2)_n$), dem Leitruß sowie in den Graphitpartikeln aufzufinden. Es wird davon ausgegangen, dass der Leitruß mit dem Binder zur Oberfläche migriert, da die Partikelgröße sehr gering ist. Dieses Verhalten wurde bereits in [3] gezeigt, weshalb hier auf die Messung des Kohlenstoffpeaks zurückgegriffen werden kann, um die Binderverteilung indirekt und direkt zu messen. Es zeigt sich stets eine Anreicherung des Kohlenstoffs an der Elektrodenoberfläche. Für die Trocknung bei 120 °C und 150 °C ist eine größere Differenz des Kohlenstoffanteils zwischen der Elektrodenoberfläche und der dem Stromableiter zugewandten Seite erkennbar. Dies ist am stärksten bei der höchsten Trocknungstemperatur von 150 °C messbar. Randeffekte bis zu einem Abstand von 3 mm können ebenfalls dargestellt werden. Dort hat die Elektrode geringere Schichtdicken und die Trocknung verläuft schneller, außerdem wird bei der LIBS-Messung innerhalb einer geringeren Pulszahl der Stromableiter erreicht, weshalb Messwerte bei größeren Tiefen differenziert zu bewerten sind.

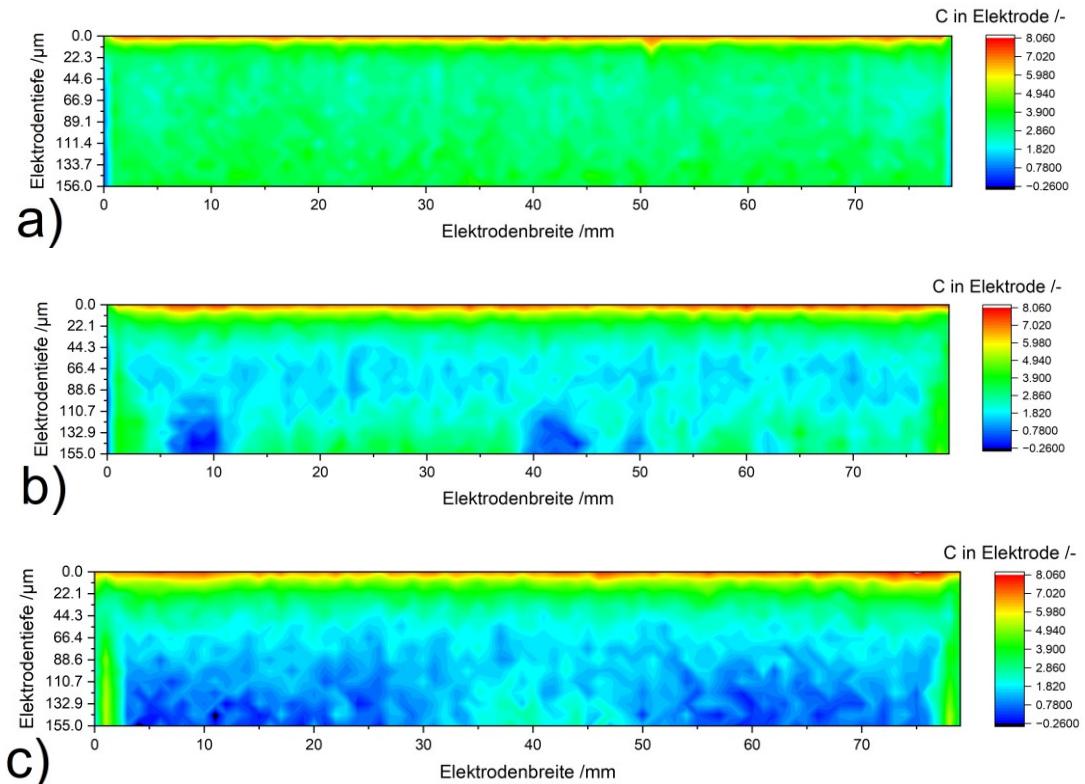


Abbildung 22: Kohlenstoffverteilung innerhalb der Elektroden, dargestellt im Querschnitt.

Für die selbst hergestellten Graphitanoden und NMC811-Kathoden, welche mit der Dual-LIBS-Anlage untersucht wurden, sind die 3D-Natriumverteilungen für die verschiedenen Trocknungstemperaturen in Abbildung 23 und Abbildung 24 zu finden.

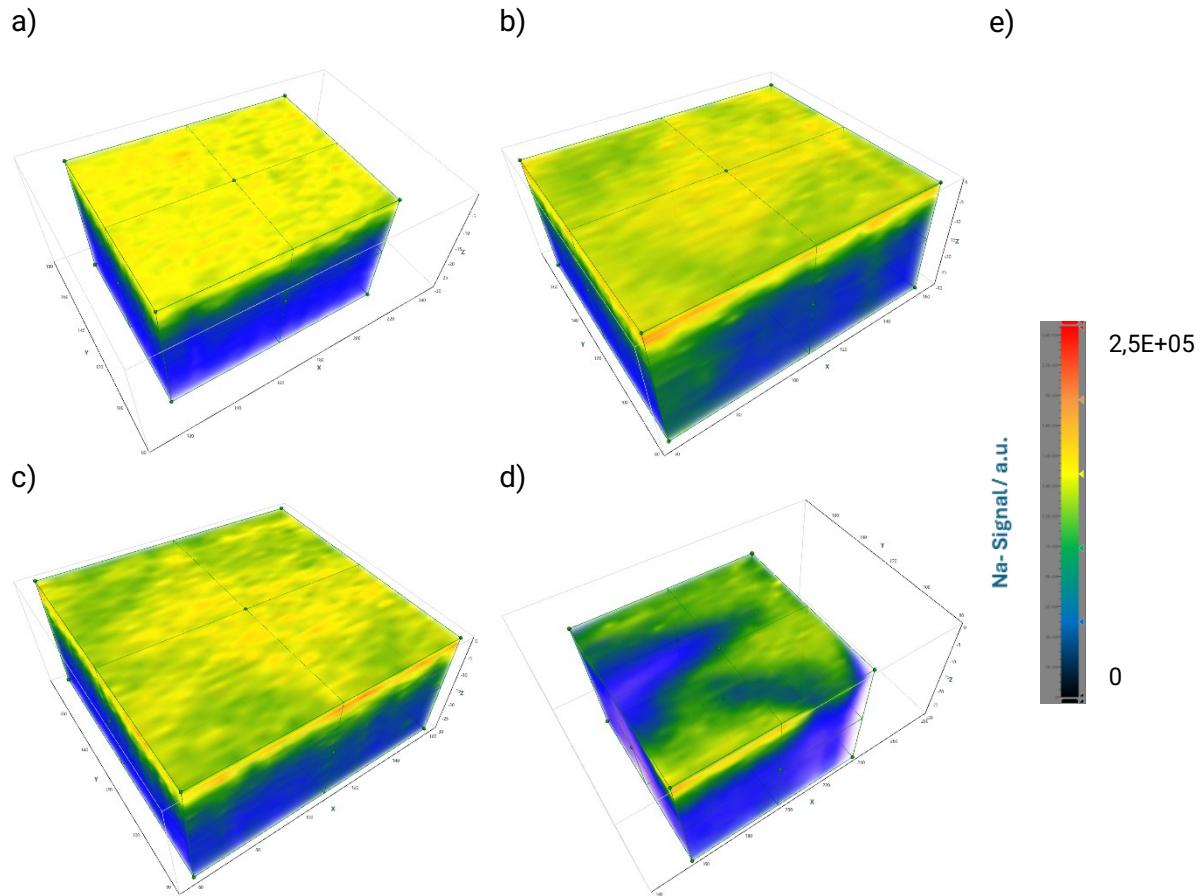


Abbildung 23: 3D-Elementverteilung von Natrium in den Graphitanoden getrocknet bei a) 27 °C, b) 100 °C, c) 100 °C + 300 W, d) 200 °C und e) Legende.

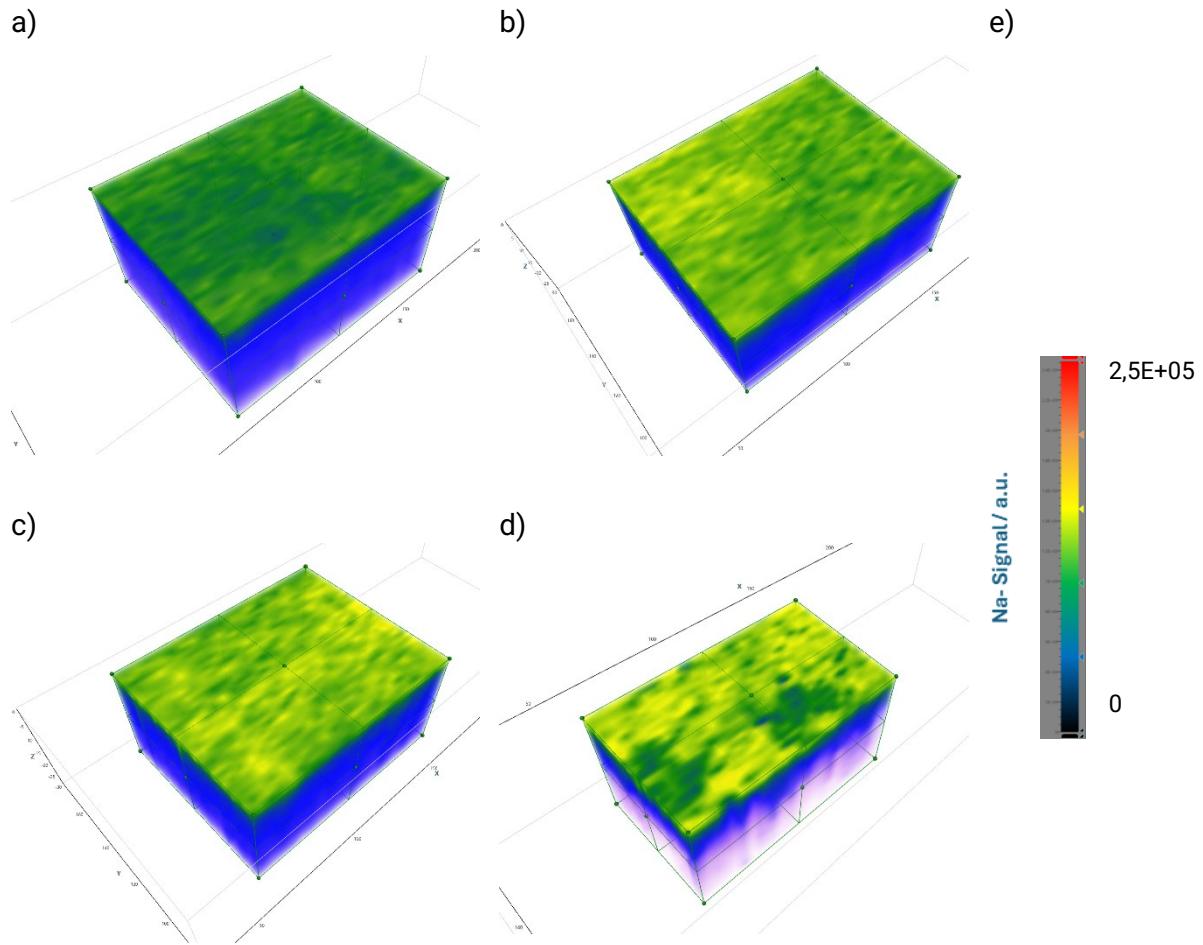


Abbildung 24: 3D-Elementverteilung von Natrium in den NMC622-Kathoden getrocknet
bei a) 27 °C, b) 100 °C, c) 100 °C + 300 W, d) 200 °C und e) Legende.

Diese zeigen sowohl bei den Anoden als auch bei den Kathoden eine klare Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur. In allen Fällen kommt es dabei zu einer Anreicherung des Binders an der Elektrodenoberfläche verbunden mit einer Verringerung der Binderkonzentration mit zunehmender Schichtdicke (Abbildung 25). Zudem steigt mit zunehmender Trocknungstemperatur die Standardabweichung der Messwerte, was auf eine zunehmende lokale Inhomogenität der Schichtmatrix schließen lässt und ein wichtiger Messparameter für die Qualitätskontrolle im Beschichtungsprozess darstellt.

Für die Graphitanode lässt sich aus der Darstellung der durchschnittlichen Natriumintensität über der Schichtdicke erkennen, dass die gewählte Trocknungstemperatur keinen größeren Einfluss auf den Verlauf der Binderverteilung hat. Hiervon ausgeschlossen sind die bei 200 °C getrockneten Elektroden, bei welchen stark ausgeprägte Trocknungsrisse und eine stark verminderte Haftfestigkeit aufgetreten sind. Beides kann – durch sowohl breite und lange Rissformationen als auch durch Schichtablösung infolge des Ablationsprozess – zu den in Abbildung 23 und Abbildung 24 erkennbaren Unterschieden in den Konzentrationsprofilen führen. Lediglich im Bereich der ersten drei Lagen weisen die bei 100 °C getrockneten Graphitanoden einen höheren Gradienten auf als die bei 27 °C getrocknete Graphitanode. Dies steht in Übereinstimmung mit den in [6] gezeigten Ergebnissen.

Bei den Kathoden zeigt sich eine mit steigender Trocknungstemperatur zunehmend stärker ausgeprägte Bindermigration. Insbesondere bei einer Trocknungstemperatur von 200 °C tritt eine starke Abnahme der Natriumkonzentration über der Schichtdicke auf, was mit einer Beeinträchtigung der mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode einhergeht. Es zeigt sich für beide Elektroden, dass der ergänzende Einsatz einer IR-Lampe keinen signifikanten Einfluss auf den Verlauf der Binderverteilung über der Schichtdicke ausübt. Insbesondere bei der Kathode bildet sich jedoch durch die Verwendung der IR-Lampe eine etwas inhomogenere Binderverteilung an der Elektrodenoberfläche aus.

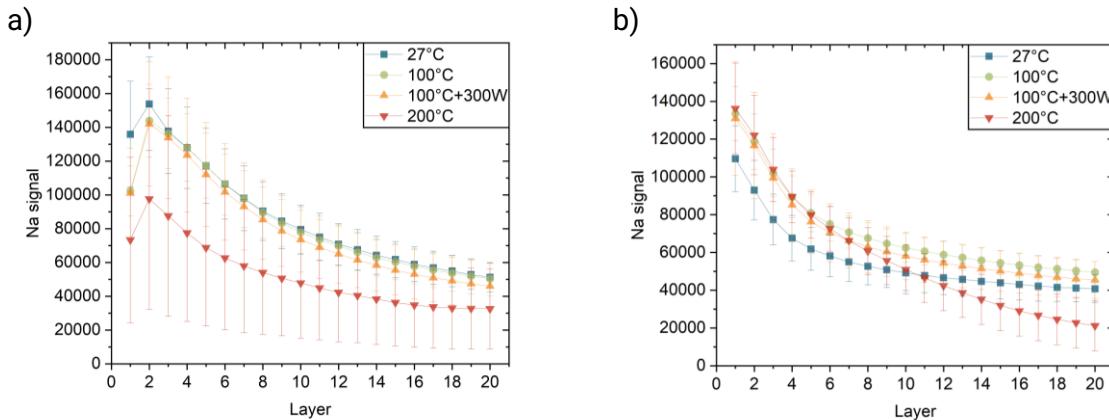


Abbildung 25: Durchschnittliche Na-Intensität als Funktion der Lage (bzw. Schichtdicke) für a) die Graphitanoden und b) NMC811-Kathoden getrocknet bei 27 °C, 100 °C, 100 °C + 300 W und 200 °C.

Die Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung einer kontrollierten Trocknung für die Herstellung homogener Elektrodenstrukturen. Die 3D-LIBS-Analyse erweist sich dabei als leistungsfähiges Werkzeug zur Bewertung und Optimierung der Binderverteilung in Abhängigkeit von Beschichtungs- und Trocknungsparametern.

2.6. Datenmanagement/Datenbankaufbau

Das Ziel dieses Arbeitspakets ist der konzeptionelle Aufbau einer auf das Dual-LIBS anwendbaren – d.h. die Aggregation aus zwei Datenbankstrukturen (für UV- und NIR-LIBS) – und stetig erweiterbaren Datenbank für Batteriematerialien (Kathoden und Anoden) zur Element- und Binderanalyse. Diese Daten werden für die qualitative, semi-quantitative und quantitative Auswertung in AP1, AP2 und AP3 benötigt und sichern das langfristige Nutzungskonzept ab. Durch den Einsatz chemometrischer Methoden, wie bspw. der Hauptkomponentenanalyse (PCA), soll die Qualitätssicherung bei AQua und bei nachfolgenden Kooperationsprojekten, z.B. bei der Integration neuer Materialchargen in den Beschichtungsprozess, maßgeblich unterstützt werden.

Referenzelektroden sowie Knopfzellen wurden hergestellt. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 1 und der Knopfzellenaufbau in Abbildung 3 dargestellt. Für die elektrochemische Titration wurden die Zellen nach dem Zusammenbau zunächst für 20 h ruhen gelassen, sodass eine vollständige Benetzung mit Elektrolyt erfolgen kann. Mithilfe eines Zellzyklierers (MPG2, Biologic, Frankreich) wurden sie anschließend formiert, auf die gewählte Spannung gebracht und dort für mindestens für 24 h gehalten. Die gewählten Spannungen sind in Tabelle 2 gezeigt. Exemplarische Diagramme der Formierung und Titration für Anoden und Kathoden sind in Abbildung 26 gezeigt.

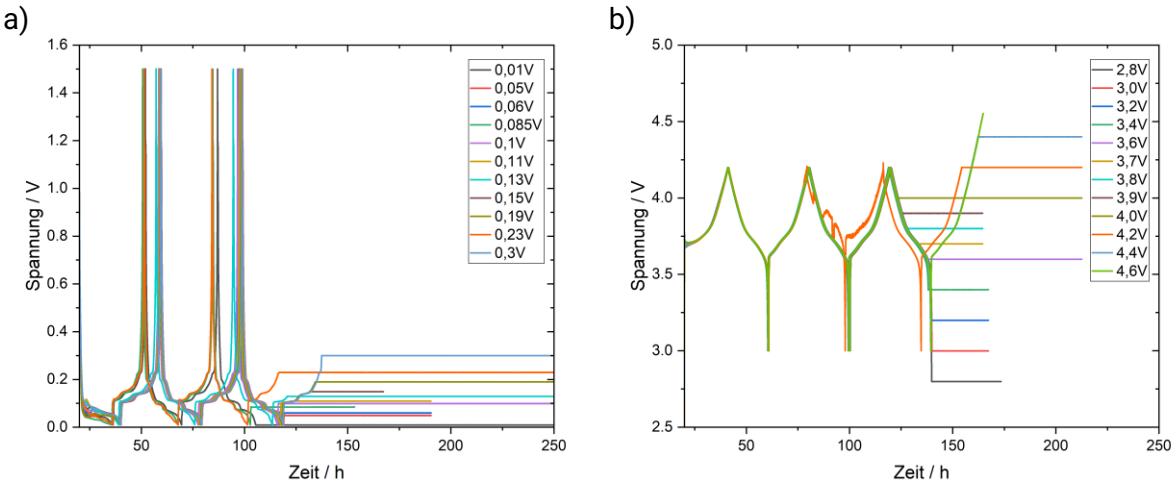


Abbildung 26: Spannung-Zeit-Diagramm von der Formierung und Titration
der a) Graphitanoden und b) NMC622-Kathoden.

Nach Abschluss der Titration wurden die Zellen in der Glovebox disassembliert. Die entnommenen Elektroden wurden zunächst für 10 min und anschließend für 5 min in DMC gewaschen, um den Elektrolyt vollständig zu entfernen. Nach der Zuschneidung der Elektroden wurde ein Viertel dieser Elektroden für LIBS-Messungen auf einen Objekträger geklebt, während der Rest für die chemische Charakterisierung (ICP-OES, TGHE) verwendet wurde. Für LIBS wurden je Wellenlänge (193 nm und 1064 nm) ein Messraster von 5x5 Messpunkten angefahren und an jedem Messpunkt 6 Spektren aufgenommen. Das jeweils erste Spektrum wurde für die Erstellung der Kalibrierdaten nicht berücksichtigt, da auf der Oberfläche der Elektrode Kontaminationen vorhanden sein können. Insgesamt wurden somit 125 Spektren je Wellenlänge und Elektrode aufgenommen, um die Kalibrierkurve zu erstellen. Die verwendeten Laserparameter sind in Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 9: Laserparameter (LIBS) für die Aufnahme der Kalibrierspektren.

Wellenlänge /nm	193	1064
Repetitionsrate /Hz	50	50
Energie /mJ	5	1,5
Strahldurchmesser im Fokus /µm	100	100
Maske	Kreis	-
Modus	Bohrend	Bohrend

Für die quantitative Auswertung von LIBS-Messungen ist eine Kalibrierung notwendig, um die gemessene Intensität der Emissionslinien in Konzentrationswerte der jeweiligen Elemente zu überführen. Dabei kommen zwei grundlegende Ansätze zum Einsatz: univariate und multivariate Kalibrierung. Die univariate Kalibrierung basiert auf der Annahme, dass die Intensität einer einzelnen, charakteristischen Emissionslinie direkt proportional zur Konzentration des entsprechenden Elements ist. Hierbei wird für jedes Element eine separate Kalibrierkurve erstellt. Dieser Ansatz ist einfach und intuitiv, stößt jedoch an seine Grenzen, wenn Matrixeffekte, Linienüberlagerungen oder Plasma-Inhomogenitäten auftreten. Die multivariate Kalibrierung hingegen nutzt statistische Methoden wie die PCA oder die Regression der partiellen kleinsten Quadrate (*Partial Least Square PLS*), um Informationen aus mehreren Spektrallinien gleichzeitig zu berücksichtigen. Dadurch können komplexe Zusammenhänge zwischen Spektrum und Konzentration modelliert werden, was insbesondere bei Proben mit komplexer Matrix oder überlappenden Linien zu deutlich besseren Ergebnissen führt. Die PLS ähnelt der PCA, es wird allerdings ein zweiter Datenraum y verwendet. Die einfachste Variante der PLS beinhaltet eine einzige Zielgröße y (hier: Lithiumkonzentration einer Probe) und viele Messgrößen X .

(aufgezeichnete Spektren einer Probe). Diese Methode ist PLS1 genannt. Für die genaue Durchführung der PLS1-Methode wird auf Kessler [7] und für die Anwendung der PLS1-Methode zur Kalibrierung eines LIBS-Gerätes auf Smyrek [8] verwiesen.

Für die univariate Kalibrierung wurde der Lithium-Peak bei einer Wellenlänge von 812,7 nm verwendet (Abbildung 27). Des Weiteren wurde bei dieser Variante ein Mittelwert aus je fünf Spektren gebildet, sodass anstatt der 125 Einzelspektren lediglich 25 Spektren als Eingangsgröße verwendet wurden. Abhängig vom eingesetzten Laser und der Tatsache, ob die Graphitanode bzw. die NMC622-Kathode betrachtet wird, wurden bei der multivariaten Analyse spezifische Bereiche des Gesamtspektrums herausgenommen (Abbildung 28). Hierzu gehören beispielsweise die Wellenlängenbereiche, die durch laserinduzierte Artefakte, Selbstabsorption oder spektral irrelevante Signale beeinflusst werden. Durch die gezielte Entfernung dieser Wellenlängenbereiche konnte die Qualität der quantitativen Analyse verbessert, störende Einflüsse auf die Kalibrierung minimiert und die Prozessgeschwindigkeit erhöht werden. Sowohl für die multivariate Kalibrierung mittels PLS1 der Graphitanode als auch der NMC622-Kathode wurden je sechs PLS-Faktoren angewandt.

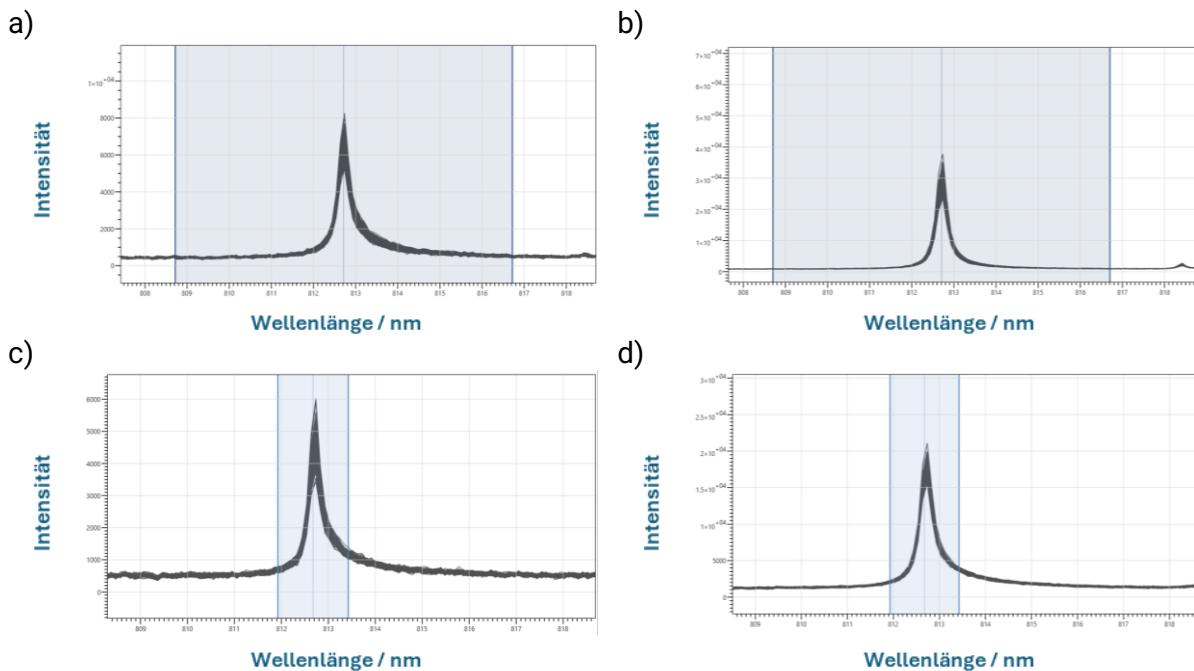


Abbildung 27: Lithium-Peak der Graphitanode gemessen mittels a) Excimer-Laser und b) Nd:YAG-Laser sowie der NMC622-Kathode gemessen mittels c) Excimer-Laser und d) Nd:YAG-Laser.

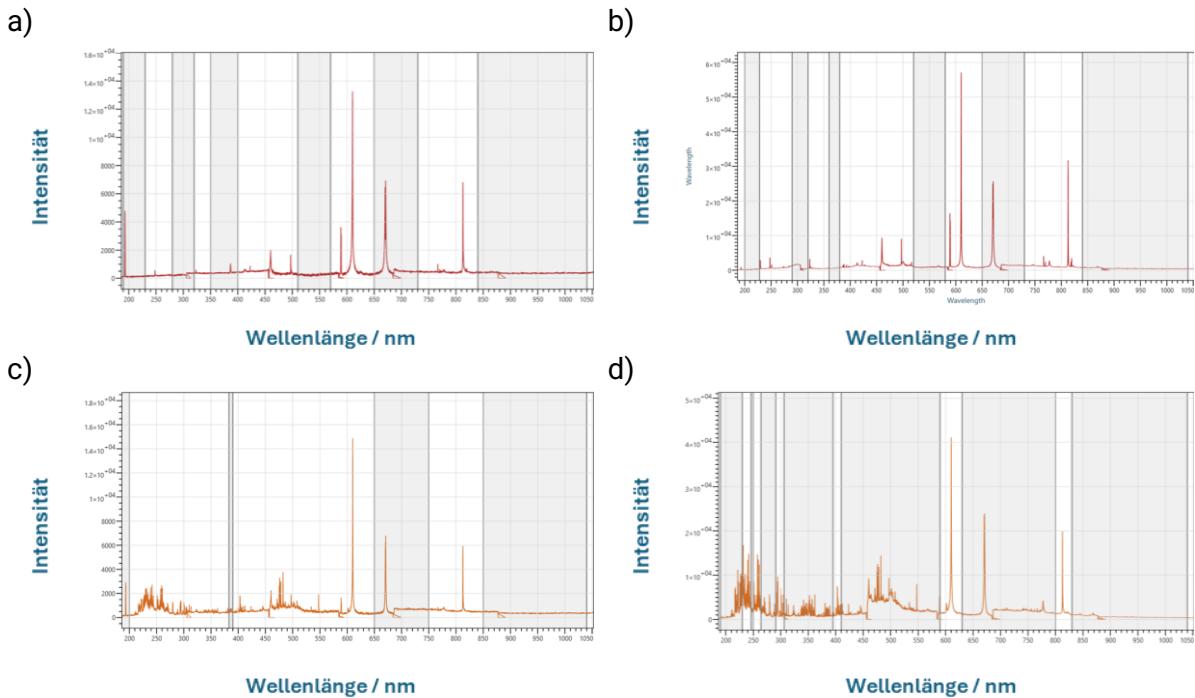


Abbildung 28: LIBS-Spektrum einer Graphitanode gemessen mittels a) Excimer-Laser und b) Nd:YAG-Laser sowie einer NMC622-Kathode gemessen mittels c) Excimer-Laser und d) Nd:YAG-Laser. Die in Grau gekennzeichneten Bereiche wurden bei der multivariaten Analyse aus dem Gesamtspektrum herausgenommen.

Die bei verschiedenen Zellspannungen mittels ICP-OES Analyse gemessenen Lithiumkonzentrationswerte der Graphitanoden sowie der NMC622-Kathoden, welche für die Kalibrierung der LIBS-Spektren herangezogen wurden, sind in Tabelle 10 und Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 10: Stoffmengenverhältnis von Lithium und Kohlenstoff der analysierten Graphitanoden (Kalibrierproben) als Funktion der Zellspannung gemessen mittels ICP-OES Analyse.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6
Zellspannung	0,01V	0,05V	0,06V	0,085V	0,1V	0,11V
wt.% Li	5,86±0,06	5,68±0,03	5,66±0,02	5,28±0,09	3,98±0,03	3,89±0,02
	Probe 7	Probe 8	Probe 9	Probe 10	Probe 11	
Zellspannung	0,13V	0,15V	0,19V	0,23V	0,30V	
wt.% Li	3,52±0,03	2,25±0,04	1,78±0,02	1,08±0,02	0,94±0,02	

Tabelle 11: Lithiumkonzentrationswerte x_{Li}^{NMC} der analysierten NMC622-Kathoden (Kalibrierproben) als Funktion der Zellspannung gemessen mittels ICP-OES Analyse.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6
Zellspannung	2,8V	3,0V	3,2V	3,4V	3,6V	3,7V
wt.% Li	5,41±0,06	5,42±0,06	5,47±0,07	5,46±0,07	5,13±0,05	4,41±0,06
	Probe 7	Probe 8	Probe 9	Probe 10	Probe 11	Probe 12
Zellspannung	3,8V	3,9V	4,0V	4,2V	4,4V	4,6V
wt.% Li	3,79±0,07	3,19±0,05	2,77±0,03	2,33±0,04	1,60±0,03	1,09±0,03

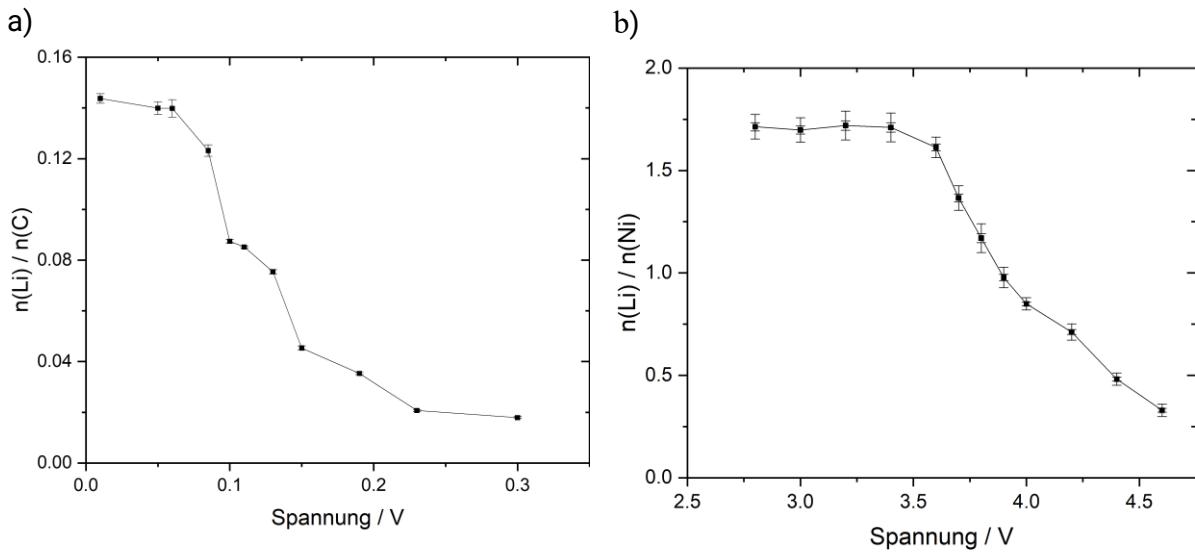


Abbildung 29: Lithium-Konzentrationen gemessen mittels ICP-OES als Funktion der Zellspannung für a) Graphitanode und b) NMC622-Kathode.

Zur Kalibrierung des LIBS-Systems wurden die Lithiumkonzentrationswerte (Tabelle 10, Tabelle 11 und Abbildung 29) den jeweils aufgezeichneten LIBS-Spektren und der jeweiligen Kalibrierprobe zugewiesen. Die erstellten univariaten und multivariaten Lithiumkalibrierungskurven der Graphitanode und der NMC622-Kathode sind für die beiden verschiedenen Laser in Abbildung 30 und Abbildung 31 zu finden.

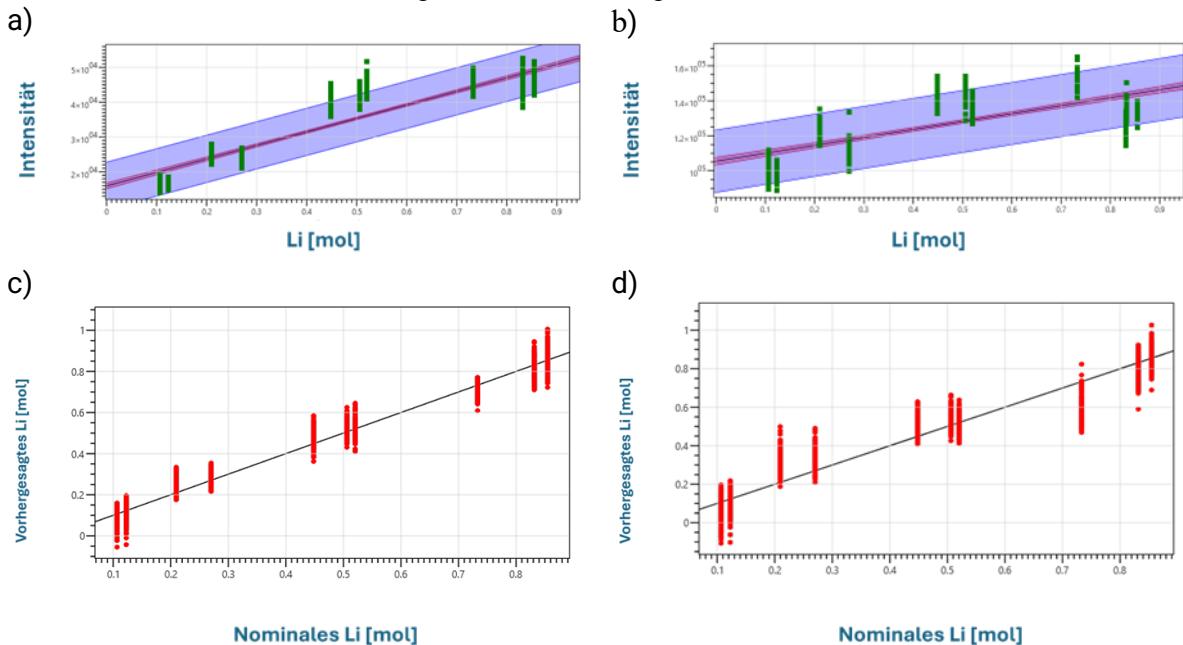


Abbildung 30: Univariate Lithium-Kalibrierungskurven der Graphitanode erstellt aus den LIBS-Spektren a) des Excimer-Lasers und b) des Nd:YAG-Lasers sowie multivariate Lithiumkalibrierungskurven der Graphitanode erstellt aus den LIBS-Spektren c) des Excimer-Lasers und d) des Nd:YAG-Lasers.

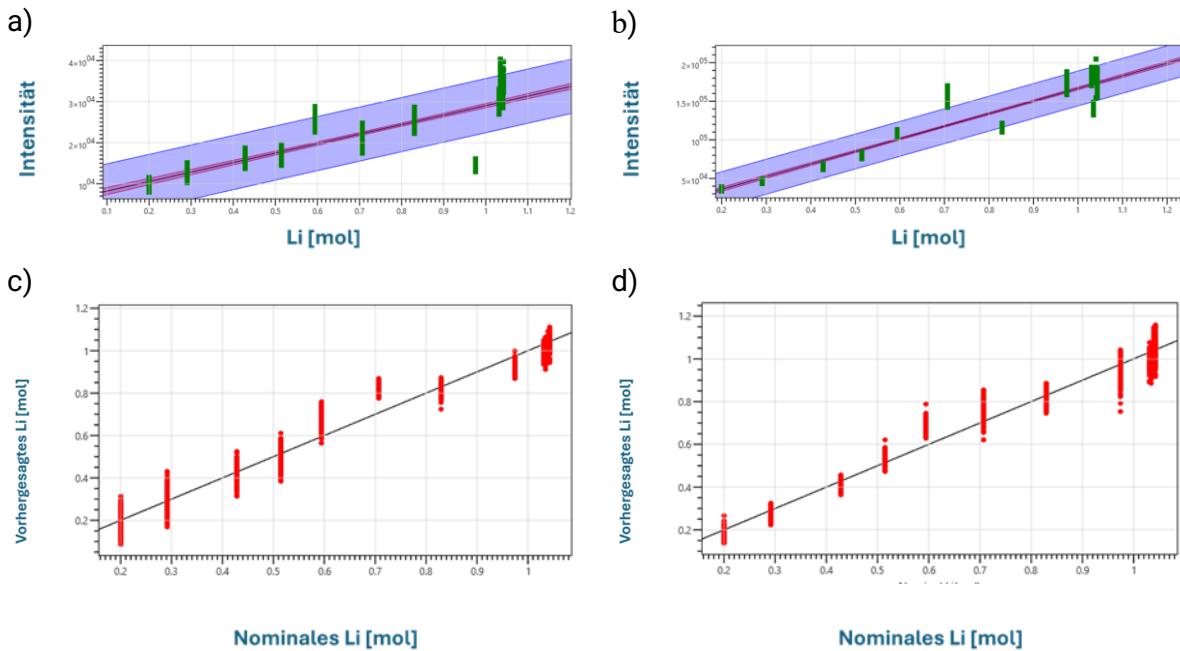


Abbildung 31: Univariate Lithium-Kalibrierungskurven der NMC622-Kathode erstellt aus den LIBS-Spektren
 a) des Excimer-Lasers und b) des Nd:YAG-Lasers sowie multivariate Lithiumkalibrierungskurven der
 NMC622-Kathode erstellt aus den LIBS-Spektren c) des Excimer-Lasers und d) des Nd:YAG-Lasers.

Die dargestellten univariaten Kalibrierkurven zeigen die Beziehung zwischen der Lithiumkonzentration (x-Achse) und der gemessenen Intensität des LIBS-Signals (y-Achse). Die grünen Punkte repräsentieren die experimentellen Messwerte einzelner Kalibrierproben. Die rote Linie stellt die lineare Regressionsfunktion dar, die den besten Fit durch die Datenpunkte beschreibt. Die blaue Schattierung um die Linie zeigt den Konfidenz- oder Prognosebereich, also die Unsicherheit der Vorhersage.

Für die Graphitanode weist die univariate Kalibrierung mit dem Excimer-Laser eine grundsätzlich lineare Beziehung zwischen Signalintensität und Lithiumkonzentration auf, jedoch mit erhöhter Streuung der Datenpunkte und breiten Prognoseintervallen. Dasselbe gilt auch für die univariate Kalibrierung mit dem Nd:YAG-Laser, trotz der höheren Signalintensität. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der NMC622-Kathode. Auch hier zeigt die univariate Kalibrierung mit dem Excimer-Laser eine akzeptable, aber durch Streuung und Unsicherheiten eingeschränkte Vorhersagekraft. Die mit dem Nd:YAG-Laser erstellte univariate Kalibrierkurve weist hingegen eine gute Linearität, geringere Streuung und engere Konfidenzbereiche über den gesamten Konzentrationsbereich hinweg auf.

Die dargestellten multivariaten Kalibrierkurven zeigen die Beziehung zwischen der nominalen Lithiumkonzentration (x-Achse) und der durch das PLSR-Modell vorhergesagten Konzentration (y-Achse). Die roten Punkte repräsentieren die experimentellen Kalibrierproben, während die schwarze Linie die ideale 1:1-Beziehung darstellt, bei der Vorhersage und tatsächlicher Wert übereinstimmen.

Für die Graphitanode zeigt die multivariate Kalibrierung mit dem Excimer-Laser eine insgesamt gute Übereinstimmung mit der idealen Geraden, jedoch mit einer gewissen Streuung der Datenpunkte. Dies weist auf eine solide, aber nicht optimale Modellgüte hin. Die Kalibrierung mit dem Nd:YAG-Laser zeigt ein ähnliches Bild. Für die NMC622-Kathode lässt sich für die multivariate Kalibrierung mit den beiden Lasern dasselbe beobachten.

Prinzipiell ist die multivariate Kalibrierung mittels PLSR einer univariaten Kalibrierung zu bevorzugen, da diese von der Nutzung mehrerer spektraler Informationen profitiert und daher robuster gegenüber Störeinflüssen wie Linienüberlagerungen oder Matrixeffekten ist. Jedoch ist zu beachten, dass aufgrund des breiten spektralen Messbereichs und großen Anzahl an Sensorpixeln die multivariate Kalibrierung zu einer langen Berechnungszeit führt. Im direkten Vergleich ist die univariate Kalibrierung im Vorteil, dennoch ist dieses Kalibriermodell empfindlich gegenüber Schwankungen der Messwerte und erfordert eine geeignete Datenmittelung. Hier zeigt die multivariate Kalibrierung an der NMC622-Kathode mit Nd:YAG Laser eine gute Annäherung der Mess- und Referenzwerte, trotz einer großen Abweichung bei der Validierung nach dem Modelleinsatz (Abbildung 5). Dies weist darauf hin, dass die Zuverlässigkeit der Kalibrierung nicht allein durch die Anpassungsgüte bestimmt wird. Um die Güte der Kalibrierung noch weiter zu optimieren, wären beispielsweise die Anpassung der Laserintensität und die Verwendung eines Prozessgases weitere mögliche Ansätze.

Nachfolgend wird beispielhaft die Anwendung einer Optimierungsoption des Kalibrierungsmodells für die NMC622-Kathode behandelt. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 32 dargestellt. Modell 1 in Abbildung 32 a) entspricht dem in Abbildung 5 b) verwendeten multivariaten Kalibrierungsmodell. Statt der in Abbildung 28 d) gewählten Analysebereiche für Modell 1, weist Modell 2 weniger Einschränkungen hinsichtlich des verwendeten Wellenlängenspektrums auf.

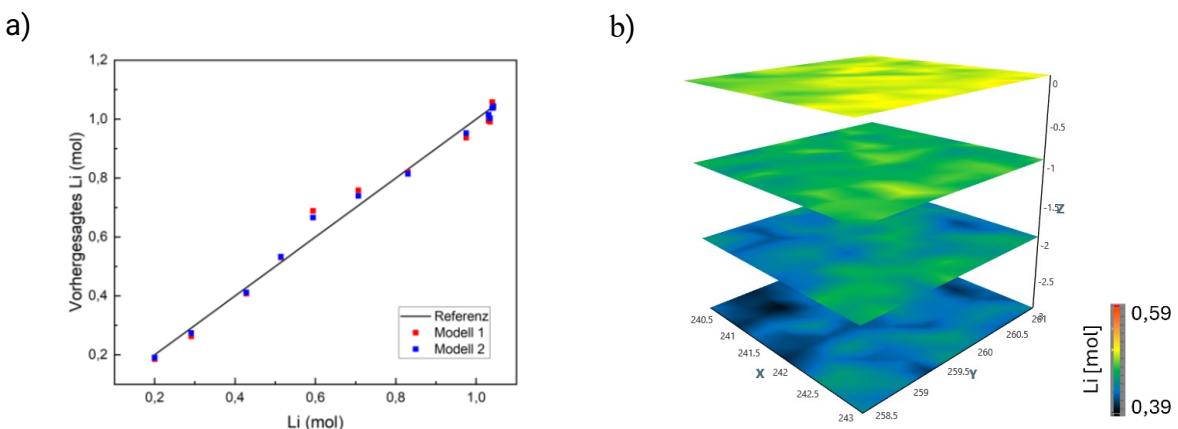


Abbildung 32: a) Vorhergesagte Lithium-Konzentration nach verschiedenen multivariaten Kalibrierungsmodellen für die NMC622-Kathode mit Nd:YAG Laser im Vergleich zum Referenzwert mittels ICP-OES. b) Quantitative Lithiumverteilung nach dem multivariaten Kalibrierungsmodell 2 für die auf 3,9 V titrierte NMC622 Kathode.

Die nach demselben PLSR-Verfahren vorhergesagten Lithiumkonzentrationen zeigen leichte Abweichungen gegenüber Modell 1 bei gleichzeitig erhöhter Rechenzeit. Nach der Anwendung auf die Validierungsprobe liegen die vorhergesagten Lithiumkonzentrationen im Bereich von 0,39 bis 0,59 mol und weichen somit im Durchschnitt um 22% von dem durch ICP-OES bestimmten Gesamtwert von 0,59 mol ab. Die deutlich reduzierte Abweichung zwischen dem Referenzwert und dem durch Modell 2 vorhergesagten Wert, im Vergleich zu Modell 1, entspricht einer höheren Anpassungsgüte, was den Einfluss der Optimierung des Analysebereichs auf komplexe Spektren des Kathodenmaterials verdeutlicht.

2.7. Validierung der inline-LIBS-Diagnostik

Während in vorigen Abschnitten bereits gezeigt wurde wie LIBS als *offline*-Messmethode eingesetzt werden kann, ist hier das Ziel die Auslegung einer geeigneten *inline*-LIBS-Diagnostik zur Kontrolle der Binder-/Leitruß-Verteilung als Funktion der Trocknungs- und Beschichtungsparameter. Hierzu muss die LIBS-Messung an einem bewegten Substrat durchgeführt werden.

Das UV- und das NIR-LIBS sollen jeweils konkurrierend zur Anwendung kommen. Die LIBS-Analysen werden jeweils mit einem einzigen Laserpuls (Pulslänge ca. $5 \cdot 10^{-9}$ s) durchgeführt, was die Messung am bewegten Substrat durch die kurze Belichtungszeit erfüllt. Durch die Analyse-Messparameter ist die *inline*-Messtiefe im Bereich von 100 nm (UV-LIBS) bis zu ca. 20 µm (NIR-LIBS) prinzipiell einstellbar. Es soll ein breites Prozessfenster der Beschichtung (Rezeptur, Massenbeladung, Trocknungsparameter) berücksichtigt und die Stabilität der *inline*-Diagnostik im Hinblick auf eine Vorhersage der Binder-/Leitruß-Verteilung validiert werden.

Für die Durchführung der LIBS-Messungen in der Rolle-zu-Rolle (R2R) Anlage sowie für die Validierung der Messungen, welche am sich bewegenden Substrat durchgeführt wurden, wurde ein diodengepumpter Nd:YAG mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet, um das Plasma zu generieren. Die maximale Pulsennergie betrug 3 mJ. Die Messungen wurden mit einer Pulsdauer von 1,5 ns und einer Repetitionsrate von 50 bis 100 Hz durchgeführt. Der Laserstrahl wurde mittels eines Fokussierspiegels mit 75 mm Brennweite auf die Probenoberfläche fokussiert. Zur Analyse der Emissionen wurde ein Czerny-Turner-Spektrometer in Kombination mit zwei ladungsgekoppelten Detektoren (CCD) des Typs Hamamatsu S11155 (Hamamatsu, Japan) verwendet. Das Spektrometer besitzt ein Reflektionsgitter mit 1200 Rillen/mm und einer Blaze-Wellenlänge von 250 nm. Die Detektoren erschließen mit jeweils 2048 Pixeln, einer Pixelbreite von 14 µm und einer elektronischen Shutterfunktion einen detektierten Bereich von 229,49 nm bis 499,06 nm und 569,56 nm bis 793,29 nm.

Zunächst erfolgten stationäre Referenzmessungen. Dafür wurden zwei verschiedene Elektrodenzusammensetzungen (Graphit, NMC811) verwendet. Beide Schlicker wurden wasserbasiert hergestellt, um mithilfe des Na-CMC Binders die Möglichkeit zu haben über die Natriumverteilung auf die Binderverteilung schließen zu können. Die Zusammensetzung der Elektroden ist in Tabelle 12 gezeigt.

Tabelle 12: Zusammensetzung der Elektroden für R2R-LIBS-Messungen.

Anode	Gew.-%	Kathode	Gew.-%
Graphit	94,0	NMC811	92
Leitruß	1,4	Leitruß	3
CMC	1,6	KS6L	2
SBR	3,0	CMC	1
		TRD202A	2

Zunächst erfolgten Einzelpulsmessungen am Nassfilm, um eine grundsätzliche Durchführbarkeit dieser Messung zu bestätigen. Des Weiteren wurden Elektroden hergestellt und bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend erfolgten Einzelpulsmessungen am unbewegten Substrat mit unterschiedlichen Pulsabständen zwischen 60 µm und 300 µm.

Die bestehende R2R-Beschichtungsanlage wurde anschließend umgebaut, um LIBS-Messungen am bewegten Substrat - in Analogie zum Applikationsszenario - zu ermöglichen. Einige technische Zeichnungen der umgebauten Anlage sind in Abbildung 33 sowie deren praktische Umsetzung in Abbildung 34 gezeigt. Der LIBS-Messkopf wurde nach der Trocknereinheit verbaut, somit kann die Binderverteilung im trockenen Zustand gemessen werden. Bei abgeschalteter Trocknereinheit können ebenfalls Nassfilmmessungen durchgeführt werden. Durch die minimal erreichbare Geschwindigkeit der R2R-Anlage von 6 mm s^{-1} und einer maximalen Repetitionsrate des Lasers von 100 Hz, kann ein minimaler Pulsabstand von 60 µm auf dem sich bewegenden Substrat erreicht werden.

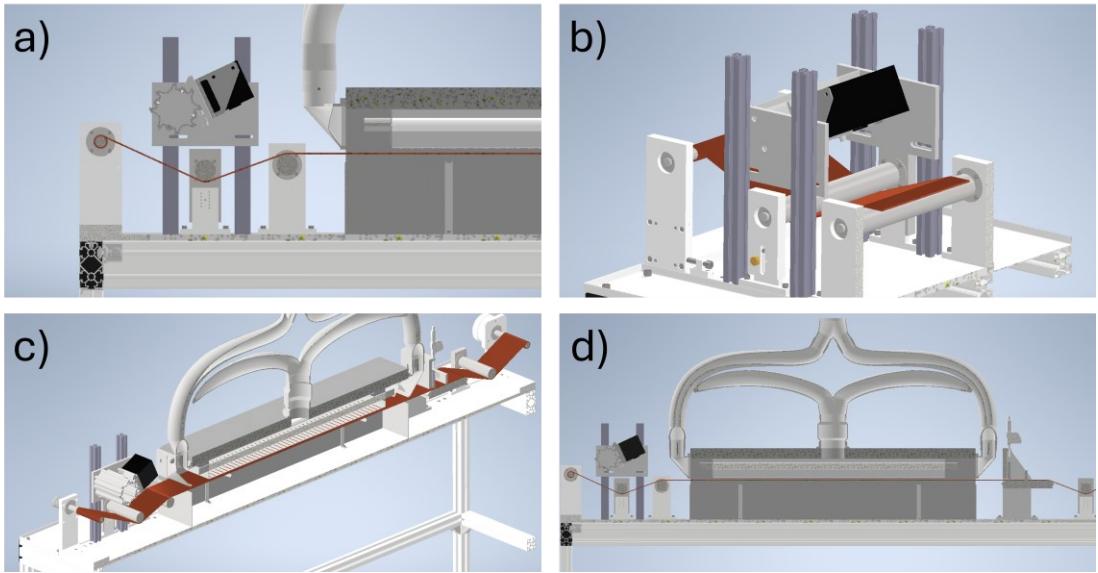


Abbildung 33 : Schematische Darstellung der konstruierten LIBS-R2R-Beschichtungsanlage, a) Seitansicht LIBS-Messkopf, b) Schrägansicht LIBS-Messkopf, c) Schrägansicht (Schnitt) R2R-Anlage mit Abwickel- und Aufwickel-einheit, Beschichtungseinheit, sowie Ofen und LIBS-Messkopf, d) Seitansicht (Schnitt) R2R-Anlage mit Abwickel- und Aufwickeleinheit, Beschichtungseinheit, sowie Ofen und LIBS-Messkopf.

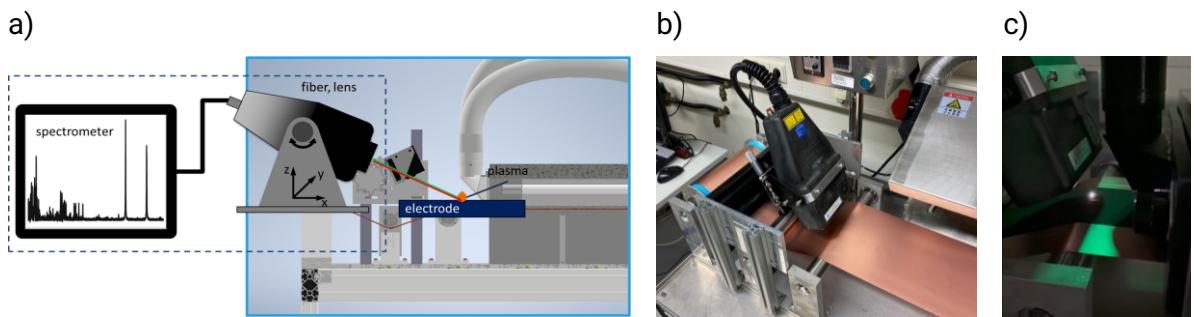


Abbildung 34: Darstellung der an der R2R-Anlage installierten LIBS-Messeinheit,
a) Schematische Darstellung in Seitenansicht, b) Bild des installierten LIBS-Messkopfes,
c) Bild aufgenommen während einer inline-LIBS-Messung.

Des Weiteren wurden an den Graphit- und NMC811-Elektroden, welche bei unterschiedlichen Temperaturen ($27\text{ }^{\circ}\text{C}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C} + 300\text{ W}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) getrocknet wurden, vergleichende Messungen mit einem inline- und offline-LIBS-Aufbau durchgeführt. Für die inline LIBS-Messung kam ein passiv modengekoppelter Nd:YAG-Laser (Pulslänge 1,5 ns, Pulsenergie 3 mJ) zum Einsatz, während für die offline LIBS-Messung ein gütegeschalteter Nd:YAG-Laser (Pulslänge 5 ns, Pulsenergie 1,5mJ), welcher in der Dual-LIBS-Anlage eingebaut ist, verwendet wurde. Die verwendeten Laserparameter sind in Tabelle 13 aufgeführt. Im Fall der inline LIBS-Messungen wurden jeweils eine Linienmessung durchgeführt und dazu Spektren mit einem Abstand von 120 µm aufgenommen, wobei an jedem Messpunkt ein Puls abgegeben wurden. Dies ist in Abbildung 35 exemplarisch für eine NMC811-Kathode gezeigt. Auffällig ist die unterschiedliche Ausbildung (Breite) der erzeugten Ablationsbereiche. Dies ist im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Strahlqualitäten (Intensitätsverteilung) und die bei der Offline-Messung höhere Pulsanzahl (30 Pulse pro Messpunkt) zurückzuführen. Ebenso ist anzumerken, dass bei der offline Messung der Mess-Laser unter normaler Inzidenz eingekoppelt wird, während bei der inline-Messung ein Winkel von ca. 30° zwischen Lasereintritt und Probennormalen vorliegt.

Tabelle 13: Laserparameter für den Vergleich der inline und offline LIBS-Messung.

	Inline	Offline
Wellenlänge /nm	1064	1064
Repetitionsrate /Hz	50	50
Energie /mJ	3	1,5

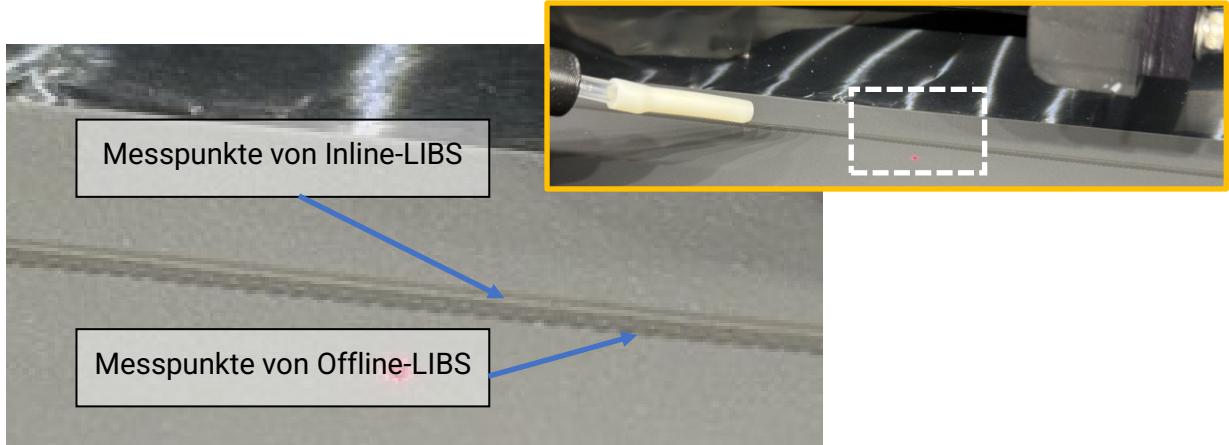


Abbildung 35: Exemplarische Darstellung der vergleichenden inline und offline LIBS-Messungen am Beispiel einer NMC811-Kathode. Links: Detailansicht mit Messpunkten (vorne) resultierend aus der offline LIBS-Messung und Messpunkten (hinten) resultierend aus der inline LIBS-Messung. Rechts: Übersichtsdarstellung - mit gekennzeichnetem Detailbereich - für die Probe, die sich in der Dual-LIBS-Messkammer befindet (aufgenommen nach offline LIBS-Messung).

Für die Offline-Messungen sind in Abbildung 36, exemplarisch mit jeweils 11 Messpunkten, die Tiefenprofile der gemessenen Natriumintensität für Anode und Kathode bei jeweils 27 °C Trocknungstemperatur dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen Halbwertsbreiten - für Anoden breiter als für Kathoden - sowie eine Ausbildung von Intensitätsplateaus analog zu den Ergebnissen in Abbildung 21.

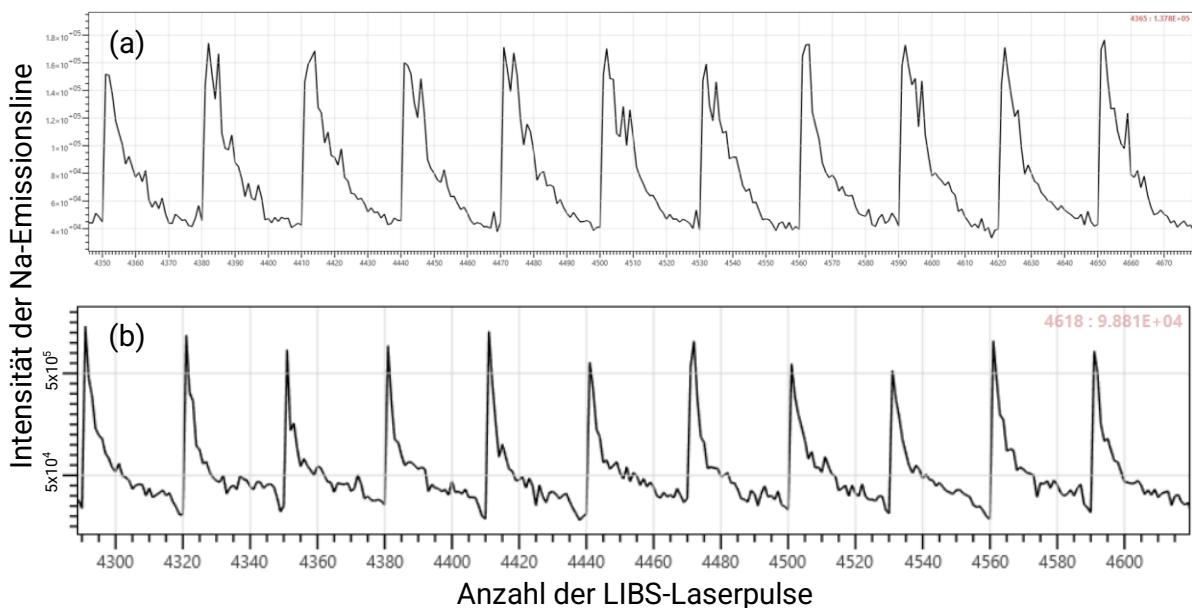


Abbildung 36: Intensität der Natrium-Emissionslinie aus der offline LIBS-Messung für 11 beliebig ausgewählte Messpunkte, wobei pro Messpunkt 30 Messungen in die Tiefe dargestellt sind;
a) Graphitanode und b) NMC811-Kathode; (Trocknungstemperatur jeweils 27 °C).

Zur Überprüfung der Durchführbarkeit von Nassfilmmessungen wurden erste Versuche an Graphit-Schlickern durchgeführt. Dabei wurden 50 Pulse auf einer Stelle im Schlicker

eingebbracht und das Spektrum ausgewertet. Einige Beispieldspektren sind in Abbildung 37 gezeigt. Der Kohlenstoffpeak bei 247,856 nm, die zwei Natriumpeaks bei 588,995 nm und 589,593 nm, der Wasserstoffpeak bei 656,286 nm, die Stickstoffpeaks bei 744,23 nm und 746,831 nm sowie der Sauerstoffpeak bei 777,421 nm können eindeutig zugeordnet werden. Auch im Nassfilm ist dementsprechend eine Binderdetektion möglich. Die Flächeninhalte der Peaks wurden ausgewertet, die graphische Darstellung ist in Abbildung 38 gezeigt. Die Flächeninhalte des Kohlenstoff-, Natrium-, Stickstoff-, sowie Sauerstoffpeaks können gut dargestellt werden. Der Flächeninhalt des Wasserstoffpeaks ist aufgrund starker Linienverbreiterung sehr groß, auf eine graphische Darstellung wird daher verzichtet. Es ist zu erkennen, dass der Natriumgehalt innerhalb relativ enger Grenzen konstante Werte annimmt.

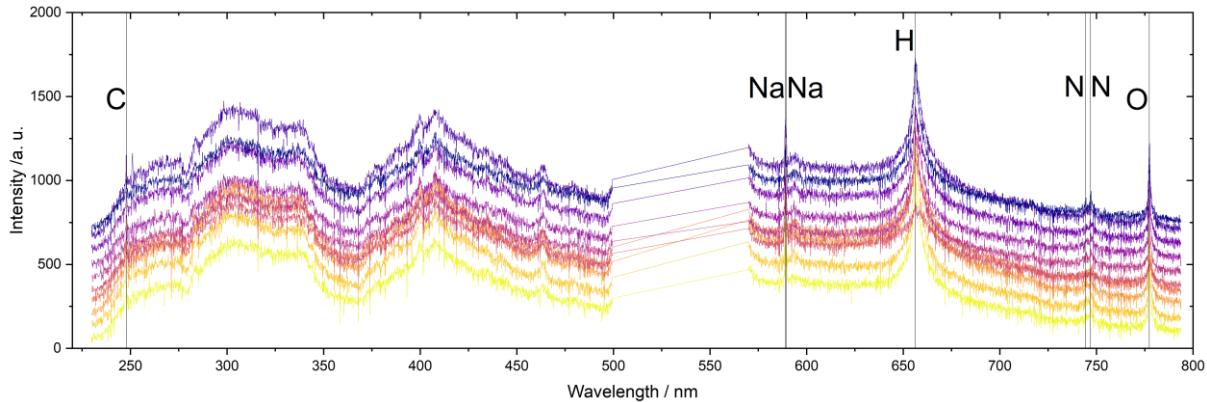


Abbildung 37: Ausgewählte Spektren von Einzelpuls-Nassfilm-Messungen an Graphit-Schlickern.

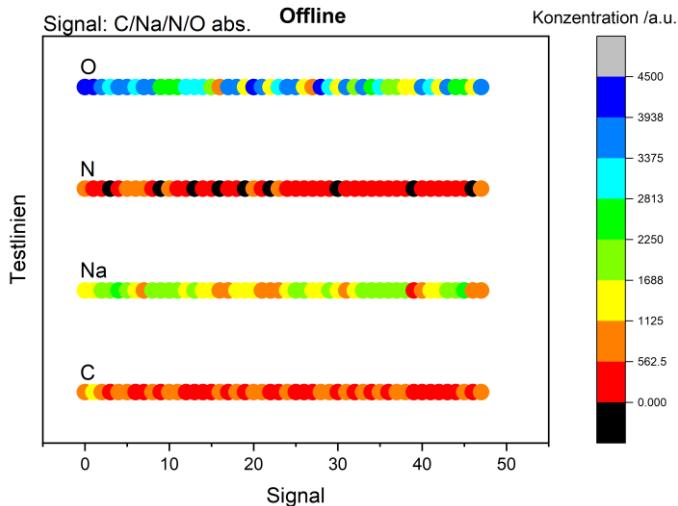


Abbildung 38: Flächeninhalte der Kohlenstoff-, Natrium-, Stickstoff- und Sauerstoff-Peaks.

In Abbildung 39 ist der Flächeninhalt des Natrium-Peaks von Linienmessungen abgebildet, welche mit unterschiedlichen Pulsabständen (60 – 300 µm) als Offline-LIBS-Messung an getrockneten Graphitanoden durchgeführt wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass beim geringsten Pulsabstand von 60 µm höhere Natriumkonzentrationen gemessen werden als bei größeren Pulsabständen. Während bei geringen und mittleren Pulsabständen die Binderverteilung entlang der Linie eine gewisse Streuung aufweist, fällt die gemessene Binderverteilung bei größeren Pulsabständen wesentlich homogener aus (z.B. 240 µm und 300 µm). Ein höherer Pulsabstand bedeutet, dass die Messbereiche sich nicht gegenseitig beeinflussen, was die geringe Streuung der Na-Signalintensität erklärt. Allerdings ermöglichen geringere Pulsabstände eine etwas höhere Tiefeninformation, wodurch mögliche Variationen der Binderverteilung unterhalb der Oberfläche besser erfasst werden können.

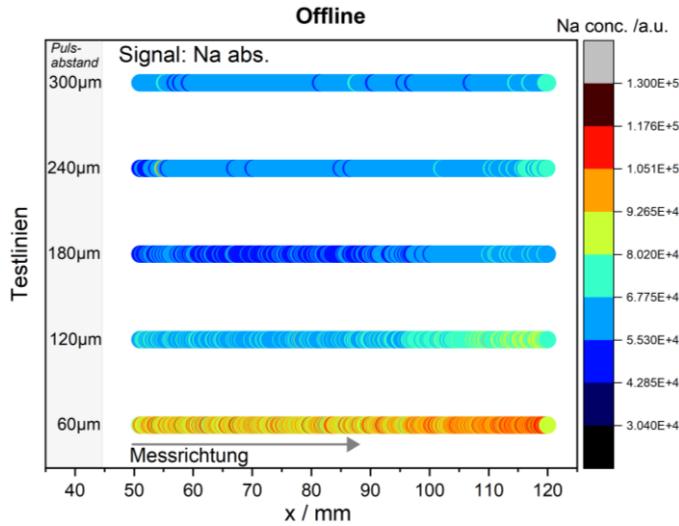


Abbildung 39: Flächeninhalt des Natriumpeaks bei Offline-Linienmessungen mit unterschiedlichen Pulsabständen.

Im nächsten Schritt wurden die LIBS-Messungen am sich bewegenden Substrat mit einem konstanten Pulsabstand von 120 µm durchgeführt, um die Binderverteilung von Graphitanoden und NMC811-Kathoden zu bestimmen, welche bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet wurden.

Die daraus resultierenden Ergebnisse der Linienmessung sind in Abbildung 40 und Abbildung 41 gezeigt. Die Signalintensität und -verteilung deuten hierbei auf eine ausreichend stabile und reproduzierbare Messung trotz Bewegung des Substrats hin. Während sich bei der Graphitanode recht homogene und auch untereinander sehr ähnliche vergleichende Natriumverteilungen ergeben, ist bei den NMC811-Kathoden zu beobachten, dass mit steigender Trocknungstemperatur, die Natriumkonzentration ansteigt. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den im Kapitel 2.5 gezeigten 3D-Natriumverteilungen für eine Offline-Flächenmessung, welche an denselben Elektroden durchgeführt wurde sowie mit der Literatur von Westphal et al. [9], die sich mit dem Einfluss der Trocknungsparametern auf wasserbasierte Elektroden befasst.

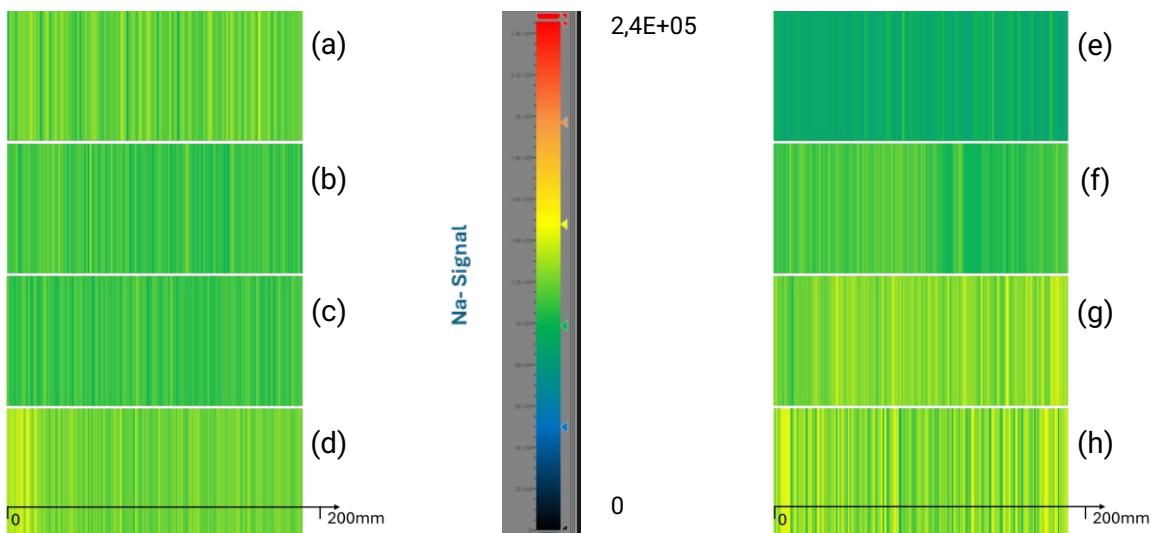


Abbildung 40: Farbdarstellung zum Flächeninhalt der Natrium-Emissionslinie bei Inline-Linienmessungen mit einem konstanten Pulsabstand von 120 µm für Graphitanoden getrocknet mit a) 27 °C, b) 100 °C, c) 100 °C + 300 W, d) 200 °C und NMC811-Kathoden getrocknet mit e) 27 °C, f) 100 °C, g) 100 °C + 300 W und h) 200 °C.

In Abbildung 41 wurden die Ergebnisse der inline LIBS-Messungen als Mittelwert über die gesamte Länge dargestellt, um neben der Farbdarstellung von Abbildung 40 ebenfalls einen numerischen Vergleich des Einflusses der Trocknungstemperatur darzustellen. Auch diese Daten stimmen mit den in Kapitel 2.5 gezeigten zugehörigen 3D-Natriumverteilungen qualitativ überein.

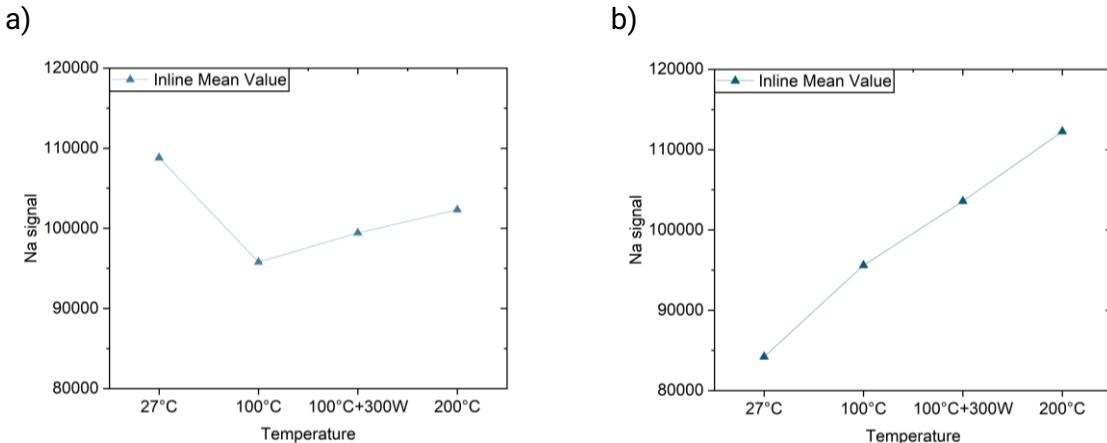


Abbildung 41: Gemittelte Intensitäten der Na-Emissionslinie aus der inline LIBS-Messung in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur für a) Graphitanoden und b) NMC811-Kathoden.

3. Einordnung in den aktuellen Stand der Forschung

Für die wissenschaftlich-technische Einordnung der Projektergebnisse werden aktuelle FuE-Ergebnisse Dritter berücksichtigt. Hierzu sind insbesondere die jüngeren Forschungsarbeiten von Junsu Park et al. [5] hervorzuheben. Die koreanische Forschergruppe hat analog zu den Arbeiten am KIT die LIBS-Technologie zur 3D-Element-Verteilung in laserstrukturierten Elektroden eingesetzt, um Lithium-Diffusionsprofile in 3D Elektroden zu untersuchen. Die vorgestellten Daten ermöglichen – im Gegensatz zu den Arbeiten und Publikationen vom KIT – jedoch keine quantitative Analyse; sie zeigen aber das besondere Potential der LIBS-Messtechnik und bestätigen die hohe Relevanz der vom KIT vorgegebenen Forschungsrichtung für die Batterieentwicklung. Die neue Zwei-Wellenlängen-LIBS-Anlage hat hierzu eine maßgebliche Erweiterung zum Stand der Technik ermöglicht.

LIBS-Messungen an Elektroden von Lithium-Ionen-Zellen mit hoher lateraler Auflösung von circa 2 µm wurden von Fernandes et al. [10] durchgeführt. Durch die geringe Plasmaausbeute ist die Instrumentensensitivität von besonderer Bedeutung und es muss ein großes Augenmerk auf das Timing des Messfensters („gate width“ und „gate delay“ des Spektrometers) gelegt werden. In [10] wurde der Querschnitt einer Zelle vermessen, wobei sich zeigte, dass zwar Informationen aus der Tiefe der Elektrode erlangt, jedoch keine Informationen aus der Fläche der Elektrode gewonnen werden konnten. In der Folge ist es nicht möglich das örtlich selektive Vorhandensein von sogenannten "Hot-Spots" oder Lithium-Plating sowie Lithiumverarmung zu detektieren, was bei der am KIT durchgeföhrten Studie allerdings möglich war.

Basler et al. [11, 12] zeigen in ihren Veröffentlichungen eine inline LIBS-Messmethode, um tiefenaufgelöste Elementverteilungen nach der Trocknung von Elektroden zu bestimmen. Dabei wird der LIBS-Messkopf während der Messung entsprechend der Bandgeschwindigkeit der Elektrodenfolie entlang einer Achse („LIBS-Achse“) bewegt, um zu garantieren, dass alle Laserpulse den gleichen Messpunkt treffen. Bandgeschwindigkeiten von 17 m min^{-1} wurden

erreicht, und 10 Laserpulse waren nötig, um eine 100 µm dicke Elektrodenschicht bis zum Stromableiter abzutragen und zu analysieren. Ein Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm, 10 mJ Leistung, 6 ns Pulslänge und einer Repetitionsrate von 100 Hz wurde dafür verwendet. Im Vergleich zu der hier präsentierten Messmethode ist bei Basler et al. eine starke Begrenzung der Bandgeschwindigkeit gegeben, da bei höheren Geschwindigkeiten nicht garantiert werden kann, den gleichen Messpunkt mehrfach zu treffen. Auch ist die Länge der zu installierenden LIBS-Achse ein limitierender Faktor. Im Vergleich dazu wurde im Rahmen von **Dual-LIBS-Q-Batt** gezeigt, dass eine kontinuierliche Messung der oberflächennahen Elementverteilung bereits ausreichend ist, um die Binderverteilung zu charakterisieren und Änderungen während der Trocknung *inline* zu bestimmen. Die Investitionskosten für eine zusätzliche LIBS-Achse und eine aufwendige Steuerungselektronik für den LIBS-Messkopf sowie die Diskontinuierlichkeit der Analyse sind zu berücksichtigen bei der Anwendung dieser von Basler et al. vorgeschlagenen Messmethode.

Wang et al. [13] untersuchten die chemische Zusammensetzung und volumetrische Ausdehnung zyklischer Elektroden verschiedener Ladungszustände von kommerziellen Zellen mit LIBS. Ein Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 266 nm, einer Pulslänge von 5 ns, einer Leistung von 10 mJ und einer Repetitionsrate von 10 Hz wurde verwendet. Ein Lithium-Ionen-Zell-Stapel bestehend aus einer Anode, Separator und einer Kathode wurden zum einen als Einheit („Unit-cell“) gemessen, aber auch einzeln. Sie identifizierten sog. „Hot-Spots“, in denen höhere Lithiumkonzentrationen oder beginnendes Lithium-Plating in der Anode gemessen wurde. Die volumetrische Veränderung der „Unit-cell“ einer Lithium-Ionen-Batterie konnte ebenfalls mit LIBS bestimmt werden.

Yang et al. [14] untersuchten die chemische Zusammensetzung von Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) Elektroden. Eine Detektion von Abweichungen in der Stöchiometrie des Aktivmaterials konnte realisiert werden, da ein linearer Zusammenhang besteht zwischen den Flächeninhalten der mit LIBS detektierten Spektren der Elemente und ihrer Massenanteilsverhältnisse.

Als Ausgangsmaterial für die Anodenherstellung wird oftmals künstliches („artificial“) Graphit verwendet, welches aus Koks hergestellt wird. Eine hohe Reinheit des Anodenmaterials ist für die spätere Performance der Batterie sehr wichtig, weshalb eine Qualitätssicherung erfolgen muss. Diese kann durch LIBS-Messungen unterstützt werden, wie Hu et al. [15] in ihrer Veröffentlichung zeigen.

4. Verwertung der Projektergebnisse

Die Kenntnisse aus dem Projekt fließen in die Lehre des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) ein (Vorlesung „Lasergestützte Methoden und deren Einsatz für Energiespeichermaterialien“). Es ist weiterhin vorgesehen, dass die wissenschaftlichen Ergebnisse des Projektes und die stetige Erweiterung der LIBS-Datenbank in einer Doktorarbeit am KIT dokumentiert und damit im Sinne der Absicherung der wissenschaftlichen Anschlussfähigkeit auch nach Projektende zur Verfügung zu stehen. Die im Rahmen des Projektes erprobte inline-LIBS für den Beschichtungsprozess ermöglicht nun für unterschiedlichste Materialsysteme Trocknungsparameter schnell zu screenen und im Hinblick auf die Bindermigration zu bewerten. Dies wird die Auslegung geeigneter Trocknungsparameter und die Qualitäts-sicherung sowie -Kontrolle bei der Beschichtung wesentlich vereinfachen. In einer weiteren Doktorarbeit wird dies am KIT dokumentiert und sichert damit auch für diesen Bereich die wissenschaftliche Anschlussfähigkeit ab. Im Rahmen eines BMBF-Projektes („High-E-Life“),

eines DFG-Projektes („Prozessskalierung laserstrukturierter Dickschichtelektroden in Hochleistungs-Li-Ionen-Batterien“, Projektnummer 519141407) und EU-Projekten („High-Spin“, <https://cordis.europa.eu/project/id/101069508>; „LESIA“ <https://cordis.europa.eu/project/id/101131106>), werden die aus dem Projekt gewonnenen Erkenntnisse angewendet und auch auf andere Materialsysteme, z.B. Kathoden aus Lithiumeisenphosphat, übertragen.

5. Publikationsliste

Einladene Vorträge auf wissenschaftlichen Konferenzen, in denen das Dual-LIBS Konzept vorgestellt wurde:

- W. Pfleging, Laser Technology for Development of Advanced Batteries, Light Conference on Laser & Quantum (2025), Shanghai, China, 11.03.2025 – 12.03.2025, <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000181512>, invited
- W. Pfleging, Upscaling Advanced 3D Electrode Architectures for Fast Charging Batteries, 42. International Battery Seminar and Exhibit (2025), Orlando, FL, USA, 17.03.2025 – 20.03.2025, <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000181511>, invited
- W. Pfleging, Refining Battery Technology Through New Perspectives in Electrode Design and Analysis, AOFKA 2025 “Applied Surface and Solid State Analysis for Future Technologies”, 30 June 30 – 2 July 2 2025, Session: Electromobility & Battery Technology, Fraunhofer Center Kaiserslautern, <https://www.aofka.de/scientific-program>, keynote
- Wilhelm Pfleging, Yannic Sterzl, Niclas Straßburger, Carolyn Reinhold, Penghui Zhu, Jhanis Gonzalez, Jong Yoo, Rick Russo, Laser Ablation of Electrodes for High-Throughput Manufacturing and Analytics of 3D Electrodes for Advanced 3D Battery Concept, 248th ECS Meeting Chicago, IL, October 12-16, 2025 (<https://ecs.confex.com/ecs/248/meetingapp.cgi/Paper/211321>), invited

6. Literaturquellen

- [1] Y. Zheng, D. Yin, H. J. Seifert, and W. Pfleging, "Investigation of Fast-Charging and Degradation Processes in 3D Silicon–Graphite Anodes," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 1, p. 140, 2021, doi: 10.3390/nano12010140.
- [2] P. Zhu, Y. Sterzl, and W. Pfleging, "Impact of Laser Ablation Strategies on Electrochemical Performances of 3D Batteries Containing Aqueous Acid Processed Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂ Cathodes with High Mass Loading," *Batteries*, vol. 10, no. 10, p. 354, 2024, doi: 10.3390/batteries10100354.
- [3] M. Müller *et al.*, "Investigation of binder distribution in graphite anodes for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 340, pp. 1-5, 2017/02/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.051>.
- [4] S. Jaiser, M. Muller, M. Baunach, W. Bauer, P. Scharfer, and W. Schabel, "Investigation of film solidification and binder migration during drying of Li-Ion battery anodes," (in English), *Journal of Power Sources*, vol. 318, pp. 210-219, Jun 30 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.018.
- [5] J. Park *et al.*, "Three-dimensionalization via control of laser-structuring parameters for high energy and high power lithium-ion battery under various operating conditions," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 64, pp. 93-102, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jec.2021.04.011>.
- [6] Y. S. Zhang *et al.*, "Applications of advanced metrology for understanding the effects of drying temperature in the lithium-ion battery electrode manufacturing process," *Journal of Materials*

Chemistry A, 10.1039/D2TA00861K vol. 10, no. 19, pp. 10593-10603, 2022, doi: 10.1039/D2TA00861K.

- [7] W. Kessler, "Multivariate Datenanalyse: für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik," 2007.
- [8] P. Smyrek, "Laserinduzierte Plasmaspektroskopie an strukturierten Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid Dickschichtelektroden," PhD, KIT-Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2022.
- [9] B. G. Westphal and A. Kwade, "Critical electrode properties and drying conditions causing component segregation in graphitic anodes for lithium-ion batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 18, pp. 509-517, 2018.
- [10] J. Fernandes et al., "Looking inside electrodes at the microscale with LIBS: Li distribution," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 221, p. 107047, 2024/11/01/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.107047>.
- [11] C. Basler, A. Hofmann, A. Blättermann, and D. Carl, "Zusammensetzung von Elektrodenfolien inline überwachen," *Journal für Oberflächentechnik*, vol. 3, 2024.
- [12] C. Basler, M. Kappeler, and D. Carl, "Depth-Resolved Elemental Analysis on Moving Electrode Foils with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *Sensors*, vol. 23, no. 3, p. 1082, 2023, doi: 10.3390/s23031082.
- [13] X. Wang, Y. Lee, and J. J. Yoh, "Characterization of element distribution and thickness change in a high-capacity lithium-ion battery unit cell before and after charging via laser-induced plasma spectroscopy," *Optics Express*, vol. 32, no. 26, p. 45955, 2024, doi: 10.1364/oe.543271.
- [14] L. Yang et al., "The detection of elemental content changes in electrode coating using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 214, p. 106896, 2024/04/01/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.106896>.
- [15] S. Hu, J. Ding, Y. Dong, T. Zhang, H. Tang, and H. Li, "Rapid quantitative analysis of petroleum coke properties by laser-induced breakdown spectroscopy combined with random forest based on a variable selection strategy," *RSC Advances*, vol. 14, no. 23, pp. 16358-16367, 2024, doi: 10.1039/d4ra02873b.