



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

*Hamburg University of Applied Sciences*

# Bachelorthesis

Oliver Splieth

Spektrale Untersuchungen zur  
Zustandsbestimmung von Lithiumbatterien

Oliver Splieth  
Spektrale Untersuchungen zur  
Zustandsbestimmung von Lithiumbatterien

Bachelorthesis eingereicht im Rahmen der Bachelorprüfung  
im Studiengang Informations- und Elektrotechnik  
am Department Informations- und Elektrotechnik  
der Fakultät Technik und Informatik  
der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Betreuender Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Karl-Ragmar Riemschneider  
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Vollmer

Abgegeben am 19. März 2018

**Oliver Splieth**

**Thema der Bachelorthesis**

Spektrale Untersuchungen zur Zustandsbestimmung von Lithiumbatterien

**Stichworte**

Lithium-Eisenphosphat-Akkumulator,  $\text{LiFePO}_4$ , Anode, Kathode, optische Messtechnik, Spektrometer, Lithium-Interkalation, elektrochemischer Effekt, Elektrode

**Kurzzusammenfassung**

In dieser Arbeit werden spektrale Untersuchungen der optischen Effekte von Lithiumeisenphosphat- und Indiumzinnoxid-Elektroden beim Lade- und Entladezyklus unternommen. Zudem findet eine Prüfung von optischer Sensorik mittels Fasern mit einer Messsonde statt. Es wird ein Steuersystem für das Zyklieren der Zellen in Betrieb genommen und damit umfangreiche Messreihen durchgeführt. Bestehende Messsysteme und Skripte für die Datenauswertung wurden optimiert, um Ergebnisse adäquat darzustellen. Der Zusammenhang zwischen elektrischen Messgrößen und optischen Messgrößen wird in dieser Arbeit untersucht und bewertet.

**Oliver Splieth**

**Title of the paper**

Spectral observations for state determination of lithium batteries

**Keywords**

Lithium iron phosphate battery,  $\text{LiFePO}_4$ , anode, cathode, optical metrology, spectrometer, Lithium intercalation, electrochemical effect

**Abstract**

This study investigated the optical effects of lithium iron phosphate and indium tin oxide electrodes during the charging and discharging cycles. Furthermore, optical sensors using fibers were examined with a measuring probe. A control system for cycling cells was put into operation, thus carrying out extensive series of measurements. Existing measuring systems and scripts for data evaluation must be optimized and results adequately displayed. The relationship between electrical measuring data and optical measurements were explored and evaluated.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Motivation . . . . .	1
1.2. Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe BATSEN . . . . .	2
1.3. Ziel der Arbeit . . . . .	3
<b>2. Theorie</b>	<b>5</b>
2.1. Batterieprozess . . . . .	5
2.1.1. Lithium-Ionen-Batterietechnik . . . . .	6
2.1.2. Effekte an Lithiumbatterien . . . . .	13
2.1.3. ITO - Indiumzinnoxid als elektrochemischer Marker . . . . .	15
2.2. Optische Grundlagen . . . . .	15
2.3. Optische Messtechnik . . . . .	18
2.3.1. Sichtbares Spektrum . . . . .	18
2.3.2. Lichtwellenleiter . . . . .	19
2.3.3. Bestrahlungs- und Beobachtungswinkel . . . . .	21
2.3.4. Pulsoxymetrie als Beispiel für Referenzwertbildung . . . . .	22
2.4. Datenauswertung . . . . .	24
2.4.1. Mittelwertbildung . . . . .	24
2.4.2. Differenzspektrum . . . . .	24
2.4.3. Geometrischer Schwerpunkt . . . . .	24
2.4.4. Korrekturberechnung Temperatureinfluss . . . . .	25
2.4.5. Rauschunterdrückung . . . . .	25
<b>3. Voruntersuchungen und Messaufbauten</b>	<b>26</b>
3.1. Allgemeiner Laboraufbau . . . . .	26
3.1.1. Messaufbau der Fensterzelle und Faseraufbau . . . . .	27
3.1.2. Elektrischer Aufbau . . . . .	28
3.1.3. Zyklersystem . . . . .	29
3.1.4. Optischer Aufbau . . . . .	30
3.1.5. Aufbau und Herstellung der Fensterzellen . . . . .	36
3.2. Faseraufbau . . . . .	38
3.2.1. Voruntersuchungen mit Lichtleitfasern . . . . .	39
3.2.2. ITO-Zellaufbau mit Lichtleitfaser . . . . .	42



---

<b>4. Versuchsdurchführung und Auswertung</b>	<b>45</b>
4.1. Übersicht der Versuche . . . . .	45
4.2. Faseraufbau . . . . .	47
4.2.1. Versuchsdurchführung . . . . .	47
4.2.2. Beobachtung und Auswertung . . . . .	48
4.2.3. Ausblick . . . . .	51
4.3. Fensterzellen . . . . .	52
4.3.1. Übersicht der Fensterzellen . . . . .	52
4.3.2. Versuche mit LFP-Fensterzellen . . . . .	53
4.3.3. Versuche mit ITO-Fensterzellen . . . . .	68
<b>5. Fazit</b>	<b>86</b>
5.1. Zusammenfassung und Bewertung . . . . .	86
5.2. Gesamtbewertung . . . . .	88
5.3. Ausblick . . . . .	89
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>91</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>93</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>94</b>
<b>A. Quellcode</b>	<b>96</b>

# 1. Einleitung

## 1.1. Motivation

Die Batterie gewinnt im Zeitalter der Industrialisierung und durch den rasant anwachsenden, technischen Fortschritt zunehmend an Bedeutung. Für den stetig steigenden, weltweiten Energiebedarf wird ihre Effizienz immer wichtiger [7]. Speziell als Speicher für eine unterbrechungsfreie Stromversorgung und Kurzzeitpuffer in Phasen milder Umweltbedingungen für die Erzeugung regenerativer Energie bedarf es eines Einsatzes ausgereifter Batterietechnologie.

Zur Verminderung der Kohlendioxid-Emissionen muss die Entwicklung weg von fossilen Energieträgern, hin zu erneuerbaren Energien führen. Während die Industrien um Kohle und Kernenergie sich stetig vermindern, wächst die Branche der regenerativen Energien am Markt (vgl. Abbildung 1.1).

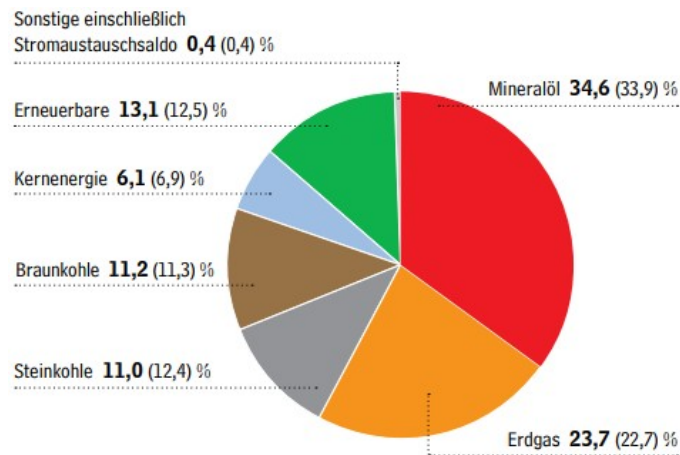


Abbildung 1.1.: Anteile der Energieträger am Primärenergieverbrauch in Deutschland Anfang 2017. In Klammern sind die Vorjahreswerte [1].

Dennoch erfährt auf der Schattenseite auch die Mineralölförderung einen Anstieg, der nicht zuletzt auf den Verkehrssektor zurückzuführen ist. Daher legt die Bundesregierung großes Augenmerk auf den Ausbau der Elektromobilität, da die Nutzung

von Verbrennungsmotoren die Luftverschmutzung in den Städten und den Klimawandel begünstigt.

Dafür muss vor allem die Batterie, das Herzstück des Elektroautos, hohen Standards gerecht werden. Sie muss nicht nur leistungsstark sein, sondern auch dauerhaft hohe Entladeströme und kurze Ladezeiten aufweisen. Zudem muss sie eine hohe Energiedichte haben und darf dabei nicht zu schwer sein. Bei der Herstellung dürfen keine zu hohen Kosten entstehen, da sie am Ende auch wirtschaftlich sein soll. Daher ist die Verwendung von kostengünstigen Rohstoffen notwendig. Der Erfolg der Elektromobilität ist von diesen Faktoren und vor allem der Kapazität und Lebensdauer der Batterie abhängig. Um diese Voraussetzungen zu erfüllen, ist die Überwachung des Systems durch entsprechende Sensorik und die daraus resultierende Fähigkeit einer Regelung des Batterieprozesses von hoher Priorität. Nach heutigem Stand ist die Lithium-Ionen-Technologie ein interessanter Kandidat für die Erfüllung der genannten Kriterien und somit prädestiniert für ein Objekt intensiver Untersuchungen.

## 1.2. Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe BATSEN

In der Arbeitsgruppe Batteriesensorik (BATSEN) an der HAW Hamburg wurde bereits in Vorarbeiten die Möglichkeit der Implementierung von optischen Messmethoden im Bereich der Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Sie soll die genaue Erfassung des Batteriezustandes unterstützen, da die etablierten Methoden über Spannung, Strom und Ladung nicht genügen. Aufschluss über den Zustand der Batterie in Bezug auf Ladezustand (State Of Charge - SOC) und Alterungszustand (State Of Health - SOH) bieten. Gerade in Anbetracht der stetig wachsenden Bedeutung von Batterien soll eine bestmögliche Überwachung der Zellen ermöglicht werden. Ziel ist es, die Korrelation zwischen Ladezustand und optischen Veränderungen der Elektroden während des Lade- und Entladevorgangs nachzuweisen. Dies kann eine Bestimmung des Zustandes der Batterie mittels spektraler Messungen darstellen.

In umfangreichen Untersuchungen sind Theorien und Feststellungen über elektrische und insbesondere optische Effekte von Lithiumbatterien auf Anoden- und Kathodenseite erarbeitet worden. Mit Blick auf die Batteriesensorik wurden durch Herrn Riemschneider und Herrn Roscher Mittel erforscht, um optische Veränderungen durch Verringerung des Kohlenstoffanteils und Beimengen eines elektrochemischen Markers deutlicher zu machen [17]. Eine aussagekräftige Analyse von optischen Effekten an der Kathode ist durch Herrn Gerken bereits durchgeführt worden [3].

Für die standardisierte Durchführung von Messreihen und eine integrierte Datenerfassung wurde ein Steuersystem für das automatisierte Laden und Entladen von Lithiumbatterien mit der Möglichkeit der optischen Messwerterfassung mittels einer Mikroskopkamera durch Herrn Griebach initiiert und von Herrn Rieckmann weiterentwickelt [6][16].

### 1.3. Ziel der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit soll an den Themen der Arbeitsgruppe BATSEN weitergeforscht werden. Hierfür soll das aus diesen Vorarbeiten entwickelte Steuersystem genutzt werden. Dieses wird für das automatisierte Laden und Entladen von Lithiumeisenphosphat-Batterien und die Erfassung von elektrischen Messdaten verwendet. Des Weiteren sollen mit einem Spektrometer die optischen Effekte beim Zyklieren der Batteriezellen beobachtet werden. Anschließend ist hierbei die Auswertung und Analyse von den spektralen und elektrischen Messdaten vorgesehen. Dafür sind nach der Versuchsplanung umfangreiche Messreihen aufzunehmen. Das Ziel dieser Arbeit ist im Besonderen das Finden und Untersuchen eines möglichen Referenzverfahrens, wie es zum Beispiel aus der Pulsoxymetrie bekannt ist. Aber auch andere mögliche optische Effekte sind hervorzuheben und auszuwerten.

Ein anderer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Prüfung der Eignung von optischen Fasern in Batteriezellen zur spektralen Überwachung der Elektroden. Diesbezüglich werden Voruntersuchungen angestellt und ein experimenteller Batterie-Faser-Sensor aufgebaut und untersucht.

Im Folgenden werden einzelne Punkte aufgezeigt:

- Einarbeitung in Grundlagen und Effekte bei Lithium-Batterien sowie studentische Vorarbeiten
- Entwurf und Modifikation von Matlab-Skripten für die Auswertung und Darstellung
- Vorabmessungen und Vorbereitungen für den Faseraufbau
- Vorbereitung des automatisierten Messbetriebes und der Datenerfassung der optischen Fensterzellen
- Eine Messsonde mit Plastikfaser in der Glovebox aufbauen und testen
- Montage der Fensterzellen mit Elektrodenproben
- Versuchsplanung und Durchführung von umfangreichen Zykliermessreihen

- 
- Spektrumsauswertung und Darstellung von Spektrumsveränderungen im Zyklierbetrieb
  - Zuordnung von Effekten zu Spektralbereichen und Hervorhebung von Besonderheiten
  - Zusammenfassung und Beurteilung der Messergebnisse
  - Bewertung der gewählten Konzepte und offene Punkte sowie einschränkende Beobachtungen

## 2. Theorie

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen für diese Arbeit erläutert. Dabei geht es im Wesentlichen um die Batterietechnik, optische Messtechnik und Verfahren zur Auswertung der Daten und Beobachtungen.

### 2.1. Batterieprozess

Eine Batterie ist ein Energiespeicher, bestehend aus einer oder mehreren zusammen geschalteten galvanischen Zellen. Diese Energie ist in chemischer Form gespeichert und kann durch einen chemisch-elektrischen Wandler entladen werden. Bei diesem Prozess entsteht elektrische Energie. Lässt sich der Entladeprozess umkehren und somit die Zelle wieder aufladen, so handelt es sich um eine Sekundärzelle, oder auch „Akkumulator“ genannt. Man spricht von einer Primärzelle, wenn die Energie lediglich entladen werden kann.

Im Allgemeinen besteht eine Batterie aus zwei Elektroden, die von einem Elektrolyten umgeben sind. Letzterer ist für den Transport der Ionen verantwortlich. Die Elektroden werden von einem Separator getrennt, damit sie keinen unmittelbaren Kontakt haben und sich das chemische Potential der Elektroden nicht sofort entlädt. Erst über die äußere Beschaltung kommt ein Stromfluss zustande. Im Entladezustand werden an der negativen Elektrode, der Anode, Elektronen abgegeben. Das Aktivmaterial oxidiert. Die positive Elektrode, die Kathode, nimmt die Elektronen auf. Der Vorgang nennt sich Reduktion. Während die Elektronen durch den äußeren Stromkreis fließen, wandern die Ionen im Elektrolyten durch den Separator und hängen sich in der Kathode an das Aktivmaterial [8].

Wird statt eines Verbrauchers eine Spannungsquelle an den äußeren Stromkreis geschlossen, so wird die Zelle geladen. Hierbei ist die positive Elektrode die Anode, da an ihr die Oxidation stattfindet. Die negative Elektrode wird reduziert und heißt somit Kathode.

Da die unterschiedliche Verwendung der Begriffe von Anode und Kathode beim Lade- und Entladevorgang eher zur Verwirrung führt, wird stets vom Fall der Entladung ausgegangen. Die Anode wird als negative und die Kathode als positive Elektrode definiert [8].

Die folgende Grafik 2.1 zeigt den Aufbau einer Zelle beim Entladevorgang.

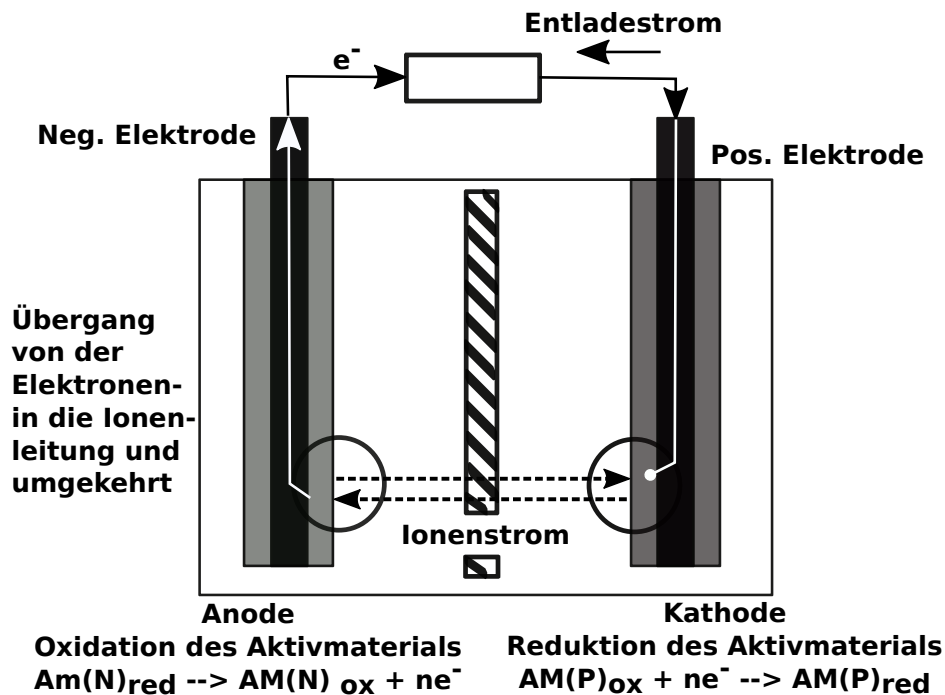


Abbildung 2.1.: Schema einer elektrochemischen Zelle für den Fall der Entladung in Anlehnung an [8]

Der Begriff „Batterie“ ist ein Überbegriff. Findet er in dieser Arbeit Verwendung, so ist von „Akkumulatoren“ die Rede.

### 2.1.1. Lithium-Ionen-Batterietechnik

Der Grund für die Verwendung von Lithium in Batterien liegt an dem geringen Gewicht und dem höchsten elektrochemischen Standardpotential. Mit einem Atomgewicht von 7 g/mol und einer Dichte von nur 0.53 g/cm<sup>3</sup> ist Lithium das leichteste feste Element mit der Ordnungszahl 3 im Periodensystem. Diese Eigenschaften sind optimal für den Einsatz in Batterien, die vor allem in tragbaren Geräten zum Einsatz kommen. Der größte Nachteil von Lithium ist die starke Reaktion mit Wasser. Es entsteht dabei gasförmiger, reaktiver Wasserstoff. Da auch Sauerstoff und Stickstoff mit Lithium eine gefährliche Reaktion verursachen können, werden Lithium-Batterien in sogenannten Handschuhkästen mit Edelgas-Atmosphäre (99% Argon, 0.25% Luftfeuchtigkeit) hergestellt [8].

### **Vor- und Nachteile von Lithium als Batteriematerial**

- + Sehr leicht
- + sehr hohes Standardpotential
- sehr reaktionsfreudig mit Wasser, Sauerstoff und Stickstoff

Weiter wird auf die folgenden Punkte eingegangen:

- Aufbau und Funktionsprinzip von Lithium-Ionen-Zellen
- Aktivmaterialien der Anode und Kathode
- Separator
- Elektrolyt

### **Aufbau und Funktion**

Der Aufbau und das Funktionsprinzip eines wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Akkumulators gleichen dem einer Batterie. Je nach Einsatzgebiet werden jedoch unterschiedliche Aktivmaterialien eingesetzt. Auf die verschiedenen Materialien wird später noch eingegangen. Es gibt auch hier zwei Elektroden, die in einem Elektrolyten von einem Separator getrennt sind. Lithium-Ionen lösen sich im Aktivmaterial von den Elektronen und wandern durch den Elektrolyten zur gegenüberliegenden Elektrode anderen Aktivmaterials und Potentials. Dort eingelagert, gehen sie mit den Elektronen wieder eine Verbindung ein. Der feinporige Separator verhindert ein Durchkommen der Elektronen. Dadurch sind diese gezwungen, sich ihren Weg durch einen äußeren Strompfad zu bahnen. So entsteht ein Stromfluss. Beim Entladen der Zelle, wandern die Lithium-Ionen beispielsweise von der Anode zur Kathode. Die Elektronen fließen durch einen externen Verbraucher und lagern sich verbunden mit den Lithium-Ionen als Gastatome im Wirtsgitter der Kathode ein. Den Vorgang des Einlagerns nennt man Interkalation [8]. Beobachtet man diesen Prozess mit einer Mikroskopkamera, so ist dieser durch eine Verdunkelung beobachtbar.

Die Grafik 2.2 zeigt das Schema einer Lithium-Ionen Zelle für den Fall der Ladung und Entladung.



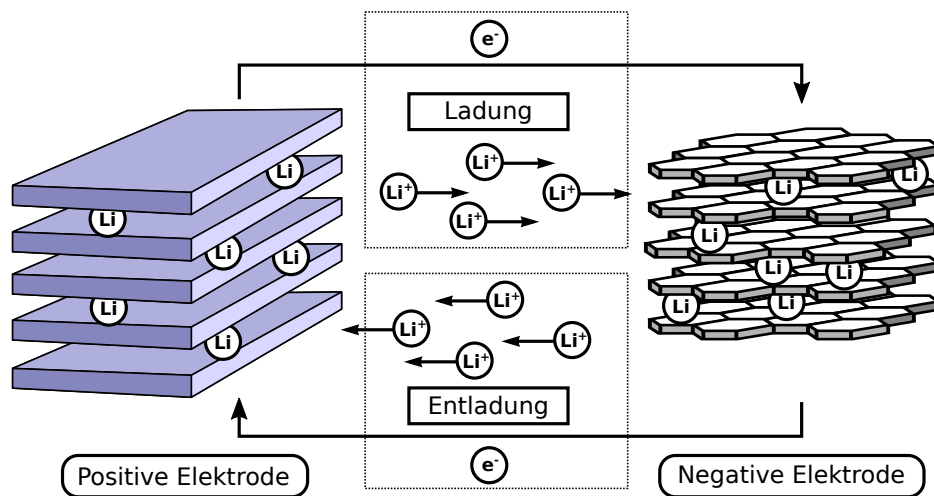


Abbildung 2.2.: Schema einer Lithium-Ionen-Zelle für den Fall der Ladung und Entladung. Ergänzt nach [8].

### Anode (negative Elektrode)

Mit der Zeit wurden verschiedene Materialien als Elektrode verwendet und erprobt. Sie haben alle ihre Vor- und Nachteile. Auf die Folgenden wird näher eingegangen, da sie Bestandteil dieser Arbeit sind.

- Lithium-Metall
- Amorpher Kohlenstoff
- Graphit
- Lithiumlegierungen

Theoretisch stellt **Lithium-Metall** das am besten geeignete Material zur Verwendung als negative Elektrode dar, da es die höchste gravimetrische und volumetrische Kapazität bietet (3860 mAh/g und 2100 mAh/ml). Es ist kein Wirtsmaterial als Träger notwendig und das Potential liegt bei 0,0 V gegen Lithium-Metall, also bei einer maximalen Zellspannung gegenüber der positiven Elektrode. In der Praxis ergaben sich jedoch bei der Verwendung einige Nachteile. Es herrscht pro Lade- und Entladezyklus wegen einer nicht vollständigen Rückabscheidung des Lithiums auf die metallische Oberfläche ein Lithiumverlust von 0,3%. Für eine angemessene Lebensdauer von mehreren hundert Zyklen muss die Lithiumelektrode daher mit Lithium überdimensioniert werden (ca. 2-4 mal so viel), was zu einer Verringerung der Energiedichte führt. Die Verwendung von metallischem Lithium ergab zudem ein erhöhtes Sicherheitsproblem durch die Bildung von Nadeln aus Lithium, die durch den Separator wachsen - die sogenannten Dendriten. Durch speziell

behandelte Oberflächen des Stromableiters lässt sich der Lithiumverlust und das Sicherheitsproblem durch die Dendriten mit Einsatz eines dichten Elektrolyten (Polymer) und eines speziellen Separators eindämmen. Daraus entstehende Nachteile wie zum Beispiel sehr hohe Ladezeiten, verringern jedoch die Nachfrage auf dem Markt.

Die Verwendung von **amorphem Kohlenstoff** als negative Elektrode führte zur erfolgreichen Kommerzialisierung von Lithiumzellen. Durch das Einlagern des Lithiums in den Kohlenstoff, ergeben sich weniger Sicherheitsprobleme. Es ist kein elementares, metallisches Lithium in der Zelle mehr vorhanden. Eine  $C_6$  Formeleinheit kann 0,5-0,6 Lithiumatome reversibel einlagern. Im Vergleich zum Lithium-Metall ist die Energiedichte dementsprechend niedrig und durch eine erhöhte Potential-Lage zum Lithium eine geringere Spannung möglich.

Dagegen kann **Graphit** theoretisch ein Lithiumatom pro  $C_6$ -Formeleinheit aufnehmen, was eine fast doppelt so hohe Speicherkapazität im Vergleich zu amorphem Kohlenstoff ergibt. Zudem ist das Sicherheitsverhalten ähnlich gut. Aus diesen Vorteilen ergab sich, dass Graphit als Anode in heutigen Lithium-Ionen-Zellen den Standard darstellt.

Bei **Lithiumlegierungen** findet keine Interkalation (Einlagern) des Lithiums in das Material statt. Hier treten Rekonstitutionsreaktionen (Phasenumwandlungen) auf, die für eine sehr hohe Volumenänderung von bis zu 400% führen. Dies ist ein großer Nachteil. Lithiumlegierungen sind binäre Verbindungen mit beispielsweise Aluminium, Zinn oder Silizium.

Die Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht der Materialien für die negative Elektrode.

	Lithium Metall	Amorpher Kohlenstoff	Graphit	Lithium-Legierungen	Lithium-Oxide	Titanat, $Li_4Ti_5O_{12}$
Potentialbereich mV vs. Li/Li+	0	100-700	50-300	50-600	50-600	1400-1600
Kapazität mAh/g	Achtung: Referenz, andere Basis! 3860	ca. 200	372	3990 für Silizium bzw. 1000 für Zinn	Bis ca. 1500, aber hohe irreversible Kapazität	150
Sicherheit	-	+	+	0	+	++
Stabilität	-	+	+	-	-	++
Preis	+	0	+	++	-	0

Tabelle 2.1.: Übersicht der Kathodenmaterialien [8]

### Kathode (positive Elektrode)

Das Material der Kathode spielt in dieser Arbeit eine übergeordnete Rolle, da anhand der optischen Veränderung des Kathodenmaterials der Ladezustand bemessen wird. Im folgenden Abschnitt werden Vor- und Nachteile von verschiedenen Materialien für die positive Elektrode vorgestellt.

- $\text{LiCoO}_2$  - Lithiumcobaltdioxid
- $\text{LiNiO}_2$  - Lithiumnickeldioxid
- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  - Lithiummanganspinell
- $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$  - Stoffsystem/Gemisch aus Nickel, Cobalt und Mangan
- $\text{LiFePO}_4$  - Lithiumeisenphosphat

**$\text{LiCoO}_2$**  ist das am meisten verwendete Standardmaterial für die positive Elektrode. Dies ist nicht nur historisch bedingt. Gute Eigenschaften machen es zum attraktiven Kandidaten. Das Material weist eine hohe mittlere Entladespannung von 3,9 V gegenüber Lithium-Metall auf und kann eine Kapazität von 150 mAh/g erzielen. Gebremst wird die Nutzung von Lithiumcobaltdioxid vom stetig steigenden Preis von Cobalt und der Notwendigkeit von Sicherheitselektronik in der Zelle. Ab einer Spannung von 4,4 V oder bei hohen Temperaturen finden starke exotherme Reaktionen unter Sauerstoffabgabe statt. Der Betrieb dieser Zelle muss daher überwacht und begrenzt werden.

**$\text{LiNiO}_2$**  ist dem Lithiumcobaltdioxid ähnlich und weist eine mittlere Entladespannung von 3,8 V auf. Die Kapazität ist mit 170 mAh/g sehr hoch. Die höhere Energiedichte und ein besseres Verhalten bei hohen Strombelastungen machen das Material zu einem interessanten Kandidaten. Jedoch ist das Verhalten bezüglich der Sicherheit noch kritischer als bei  $\text{LiCo}_2$ . Preislich ist Nickel nur geringfügig günstiger. Wegen der geringeren Sicherheit findet das Material in reiner Form keine Anwendung.

**$\text{LiMn}_2\text{O}_4$**  ist lithiiertes Manganoxid. Die mittlere Entladespannung liegt bei 4,0 V gegen Lithium und die Kapazität beträgt 120 mAh/g, was wesentlich geringer als bei Cobalt und Nickel ist. Manganspinell hat jedoch ein besseres Sicherheitsverhalten bei hohen Temperaturen und es finden keine Zersetzungsreaktionen bei höheren Spannungen statt. Der geringe Preis und das reichliche und unbedenkliche Vorkommen in der Natur machen das Material ebenfalls zu einem guten Kandidaten. Ein großer Nachteil ist jedoch die Instabilität der Kristallstruktur unterhalb einer Spannung von 3,1 V gegen Lithium (Jahn-Teller-Verzerrung). Durch diesen Effekt kommt es zum Kapazitätsverlust, also zur beschleunigten Alterung der Zelle. Auch bei einer teilentladenen Zelle tritt dieser Effekt auf.

Aus den genannten Vor- und Nachteilen der Materialien ist die Idee entstanden,

ein Gemisch der drei Stoffe zu erzeugen. Die Hoffnung ist, dass sich die Nachteile aufheben und Vorteile durchsetzen, was auch funktioniert.

**Li(Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>)O<sub>2</sub>** ist ein Stoffsystem, das in der Kristallstruktur in einem bestimmten Mengenverhältnis alle drei Elemente enthält und mit dem die folgenden positiven Eigenschaften ausgenutzt werden können.

- hohe Kapazität von LiCoO<sub>2</sub>
- gute Hochstromfähigkeit von LiNiO<sub>2</sub>
- Überladestabilität und Preisvorteil von LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Die Kapazität beträgt hierbei 130-160 mAh/g und die mittlere Entladespannung 3,9 V. Diese sind abhängig von den gewählten Indizes für  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Es gilt:  $x + y + z = 1$ . Die Werte liegen zwischen 0,2-0,6.

**Lithiumeisenphosphat** weist eine hohe thermische Stabilität und somit ein sehr gutes Sicherheitsverhalten auf. Die Kapazität ist mit 160 mAh/g groß und die mittlere Entladespannung beträgt 3,4 V. Durch die geringe Potentiallage ergibt sich eine niedrige Energiedichte. Die vollständig umkehrbare Reaktion lautet:



Das Hauptproblem bei Lithiumeisenphosphat ist die schlechte elektrische und ionische Leitfähigkeit aufgrund des Materials. Dies kann durch Dotierungen und eine Beschichtung der Oberfläche des Materials verbessert werden. Ein Akkumulator mit Lithiumeisenphosphat eignet sich wegen des niedrigen Preises und des guten Alterungs- und Sicherheitsverhaltens besonders gut als Traktionsbatterie [8].

Die Tabelle 2.2 zeigt eine Übersicht der Materialien für die positive Elektrode.

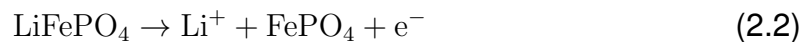
	LiCoO <sub>2</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li(Ni <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> Mn <sub>z</sub> )O <sub>2</sub>	LiFePO <sub>4</sub>
Mittlere Spannung mV vs. Li/Li+	3.9	3.8	4.0	3.8-4.0	3.4
Kapazität mAh/g	150	170	120	130-160	160
Sicherheit	-	-	+	0	++
Stabilität	-	-	0	0	++
Preis	-	-	+	0	+

Tabelle 2.2.: Übersicht der Kathodenmaterialien [8]

### Reaktionsgleichung beim Lade- und Entladevorgang

Der chemische Vorgang beim Laden und Entladen eines Akkumulators kann anhand der Reaktionsgleichung verdeutlicht werden. Bei einem weit verbreiteten Aufbau einer Zelle besteht die Kathode zum Beispiel aus Lithiumeisenphosphat und die Anode aus Graphit.

Die Reaktionsgleichung beim **Laden** sieht dann wie folgt aus:



Das Lithium oxidiert, trennt sich vom Eisenphosphat und wandert zur Anode. Die Elektronen fließen über einen äußeren Strompfad zum selben Ziel. Dort angelangt, werden die Lithiumionen reduziert und lagern sich zusammen mit den Elektronen im Graphit ein.

Die Reaktionsgleichung sieht folgendermaßen aus:



Beim **Entladen** der Zelle findet der entgegengesetzte Vorgang statt. Elektronen und Lithiumionen trennen sich wieder vom Graphit und gliedern sich in der Kathode, repräsentiert vom Eisenphosphat, ein.

Chemische Reaktion in der Anode:



Chemische Reaktion in der Kathode:



### Separator

Der Separator ist eine hochporöse Plastikfolie bestehend aus Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP). Die Anforderungen an ihn sind sehr hoch. Er soll nicht nur die Lithium-Ionen durchlassen und einen Kontakt der Elektroden (Kurzschluss) verhindern, sondern ein möglichst geringes Volumen haben und stabil gegen die organischen Lösungsmittel des Elektrolyten sein. Auch bei erhöhten Temperaturen muss der Separator langzeitstabil sein. Überschreitet die Temperatur jedoch einen gewissen Grenzwert, so soll es zum sogenannten „shut down“- Effekt kommen. Dabei verschmelzen die Poren des Separators und der Ionenfluss bzw. Stromfluss wird aufgehoben oder zumindest minimiert. Bei PE Separatoren liegt der Schmelzpunkt bei 130-135 °C und bei PP sind es 160°C. Moderne Separatoren bestehen in der

Regel aus zwei Lagen PP und einer Lage PE in der Mitte. So kann die höhere Oxidationsbeständigkeit von PP und der geringere Schmelzpunkt von PE gut ausgenutzt werden. Dies erhöht die Langlebigkeit des Separators [8].

## Elektrolyt

Der Elektrolyt soll für den Ionentransport zuständig sein. Dazu benötigt er vor allem eine gute Leitfähigkeit und muss über den gesamten Spannungsbereich stabil bleiben. Anhand der Beschaffenheit des Elektrolyten wird die Lithiumzelle klassifiziert. Es gibt die drei folgenden, häufigsten Arten:

- Lithium-Ionen-Zellen: Der Elektrolyt setzt sich aus einer Mischung aus organischer Lösungsmittel, einem Lithium-Ionen enthaltenden Leitsalz ( $\text{LiPF}_6$  - Lithiumhexafluorophosphat) und Zusätze in fester oder flüssiger Form zusammen. Es darf kein Wasser vorkommen, da es sonst zur Bildung von Flusssäure kommen kann. Diese Art stellt den Standard im Bereich wiederaufladbarer Lithiumzellen dar.
- Lithium-Polymer (Gel-) Zellen: Hier wird ein festgelegter, in einer Matrix aufgesaugter Elektrolyt verwendet. Die Matrix besteht aus Polymeren. (PVdF, PMMA, etc.) Durch das Gel erhöht sich der Innenwiderstand, was wiederum ein Nachteil ist. Ein Vorteil ist durch die Auslaufsicherheit gegeben.
- Lithium (Fest-) Polymer Zellen: Der Elektrolyt besteht aus einem Polymer in dem ein Lithiumsalz gelöst ist. Diese Art findet weniger Gebrauch, da sie erst bei einer Temperatur von 60-70°C funktionsfähig sind.

Eine weitere, bisher weniger kommerzielle Art von Zellen sind Dünnschicht- oder Festkörperzellen mit festem Elektrolyten. Die Leitfähigkeit ist geringer als bei flüssigem Material.

Ein wichtiger Faktor bildet die sogenannte SEI-Schicht („solid electrolyte interface“). Sie entsteht auf der negativen Elektrode (Anode) und schützt vor Korrosion. Beim Lade- und Entladevorgang bildet sie sich weiter aus und ist prägnant am Alterungsprozess der Zelle beteiligt [8].

### 2.1.2. Effekte an Lithiumbatterien

Beim Laden einer Zelle, deren Anode aus Graphit und Kathode aus Lithiumeisenphosphat besteht, wandern die Lithiumionen von der Kathode durch den Elektrolyten und dem Separator zur Anode und lagern sich dort im Graphit ein. Dieser Vorgang wird Interkalation genannt. Der rückläufige Prozess, der beim Entladen

abläuft, wird Deinterkalation genannt. Die Lithiumionen wandern wieder zurück zur Kathode. Die beim Oxidationsprozess freigewordenen Elektronen wandern über den äußeren Strompfad zur Kathode, wo sie sich zusammen mit den Lithiumionen dem Aktivmaterial anschließen.

Der Effekt der Einlagerung an der Kathode konnte mit Hilfe einer Mikroskopkamera sichtbar gemacht werden und wird in Abbildung 2.3 gezeigt [17]. Zu sehen ist eine farbliche Änderung am Rand der Kathode. Dies beruht darauf, dass Eisenphosphat eine gelb-bräunliche Farbe besitzt, während Lithiumeisenphosphat grau bis schwarz ist.

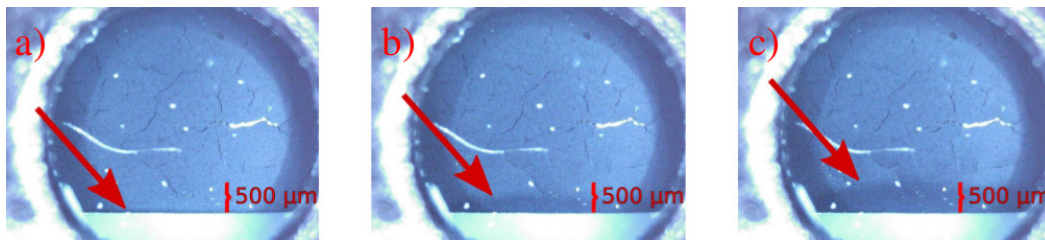


Abbildung 2.3.: Das Bild zeigt den optischen Effekt beim Entladevorgang der Zelle. Zu sehen ist die Änderung des Reflexionsgrades an der Kathode. Letztere besteht aus Lithiumeisenphosphat [17]. Von Teilbild a) bis c) erhöht sich der Anteil von Lithium im Eisenphosphat und damit die Verdunkelung der Elektrode am Rand.

Dass ausschließlich farbliche Änderungen am Rand auf den erst  $500\ \mu\text{m}$  der Elektrode stattfinden verdeutlicht die Abbildung 2.4 aus der Arbeit von Herrn Roscher und Prof. Riemschneider [17]. Die Gegend mit näherem Kontakt zum Elektrolyten ist von der Einspeicherung der Lithiumionen im Aktivmaterial eher betroffen.

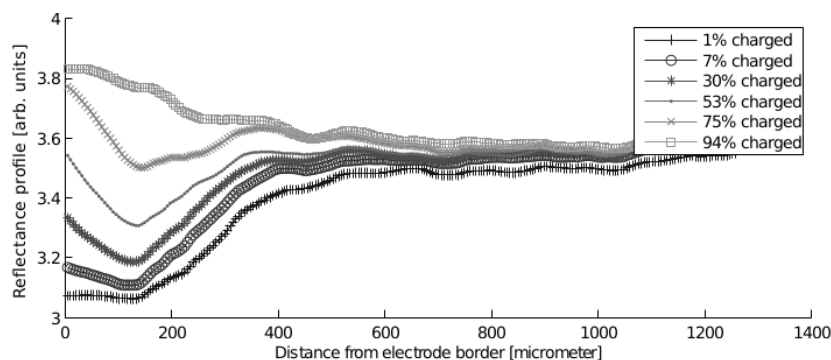


Abbildung 2.4.: Zu sehen ist das Reflexionsprofil der Kathode bei fast vollständig geladener und entladener Zelle. Je mehr die Zelle geladen ist, desto mehr Licht wird reflektiert. Die größte Änderung ist im Bereich der Grenzfläche zwischen Elektrode und Separator zu beobachten [17]

### 2.1.3. ITO - Indiumzinnoxid als elektrochemischer Marker

Um der hohen Lichtabsorption von herkömmlichen Materialien für Elektroden wie LFP (Lithiumeisenphosphat) und Kohlenstoff entgegenzuwirken und die Eigenschaften, insbesondere den Interkalationsvorgang, besser beobachtbar zu machen, wird ein sogenannter elektrochemischer Marker eingesetzt. Als solcher Marker kann zum Beispiel Indiumzinnoxid (ITO - Indium Tin Oxid) genutzt werden. Letztgenannter ist ein transparenter Stoff bestehend aus 90% Indiumoxid und 10% Zinnoxid. Die Besonderheit ist, dass das Mischoxid elektrisch leitfähig ist und gleichzeitig durchsichtig bleibt. Diese Eigenschaft macht den Halbleiter besonders nützlich in der Displaytechnologie und zur Herstellung von transparenten Elektroden. Von letzterer Anwendbarkeit wird sich auch in dieser Arbeit zu nutze gemacht.

Für die Beobachtung der Zellen kann von den guten optischen Eigenschaften von ITO Gebrauch gemacht werden. Denn es ist ein transparentes, leitendes Oxid (Transparent Conducting Oxid - TCO) mit elektrochromen Eigenschaften. Elektrochrom ist die Veränderbarkeit von optischen Eigenschaften bei Molekülen und Kristallen durch ein äußeres Feld oder Stromfluss.

Mit einer dünnen Schicht auf Glas - mit dem Sputter-Verfahren (Herauslösen von Atomen durch Beschuss mit energiereichen Ionen) - aufgebracht ITO wird als Stromableiter verwendet, um die Vorgänge in der Zelle beobachten zu können. Es kann aber auch in einem Gemisch aus Kohlenstoff und LFP als Elektrode für verbesserte optische Effekte verwendet werden. Bei der Ladung und Entladung von Zellen mit ITO als Elektrode, kristallisiert sich heraus, dass die optischen Veränderungen in positiver Korrelation zur Spannung sind. Bei herkömmlichen Aktivmaterialien wie LFP oder Graphit besteht eher ein positiver Zusammenhang zur Ladung. [17].

## 2.2. Optische Grundlagen

Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen für das Verstehen vom Verhalten der Lichtwellen behandelt, dass in dieser Arbeit eine große Rolle spielt.

**Reflexion und Brechung** Die Lichtgeschwindigkeit ist nicht immer gleich. In Medien wie Luft, Wasser oder Glas ist sie geringer als die bekannte Lichtgeschwindigkeit im Vakuum mit etwa  $3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ . Die Brechzahl  $n$  ist definiert als das Verhältnis der



Geschwindigkeiten von Licht im Vakuum zur Lichtgeschwindigkeit in unterschiedlichen Medien. Die Formel lautet:

$$n = \frac{c}{c_n} \quad (2.6)$$

Zum Beispiel hat Wasser eine Brechzahl von  $n=1,33$  oder Glas eine zwischen  $n=1,5$  und  $n=1,6$ . Die Luft hat hingegen eine niedrige Zahl von  $n=1,0003$ . Trifft ein Lichtstrahl auf die Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Medien, wie zum Beispiel Luft und Glas, dann wird der Strahl teilweise reflektiert und ein anderer Teil gelangt in das zweite Medium. Bei einem winkelbehafteten Auftreffen auf die Grenzschicht hat der einfallende nicht denselben Winkel wie der ausfallende Strahl, da die Geschwindigkeiten des Lichtstrahls in den Medien unterschiedlich ist. Diese Eigenschaft nennt man Brechung [19]. Die folgende Grafik 2.5 veranschaulicht das Prinzip.

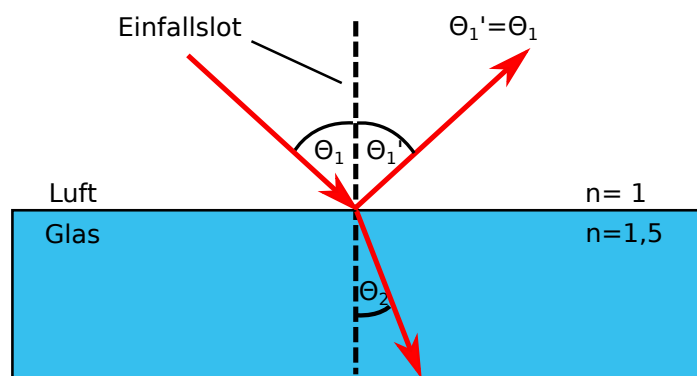


Abbildung 2.5.: Brechung und Reflexion eines Lichtstrahls beim Übergang von Luft in Glas. Ein Teil wird mit gleichem Winkel wie der Einfallswinkel  $\theta_1$  reflektiert:  $\theta_1' = \theta_1$ . Ein anderer Teil wird an der Grenzschicht gebrochen und durchläuft das optisch dichtere Glas mit einem geringeren Brechungswinkel  $\theta_2$

Bei der Reflexion unterscheidet man außerdem noch in Spiegelreflexion an einer glatten Oberfläche oder in diffuser Reflexion, bei der die Lichtstrahlen an einer rauen Oberfläche regellos in verschiedene Richtungen reflektiert werden [19].

**Transmission** bezeichnet den Anteil des Lichtes, der das Medium durchdringt, also weder absorbiert noch reflektiert wurde.

**Absorption** von elektromagnetischer Strahlung - wie zum Beispiel Licht - bedeutet im Allgemeinen das Aufnehmen einer Welle durch einen Stoff. Wenn Strahlung

absorbiert wird, geht ein Atom eines energetisch tieferen Zustandes in einen Zustand höherer Energie über. Der Umkehrprozess von Lichtabsorption ist die Lichtemission [5].

**Interferenz** Die Interferenz ist eine Überlagerung von zwei Wellen während ihrer räumlichen Ausbreitung. Sie können sich dabei auslöschen oder verstärken. Da dieser Effekt im Zusammenhang mit Lichtwellen auftreten kann, wird er in dieser Arbeit erwähnt. Löschen sich die Amplituden zweier oder mehrerer Wellen gegenseitig aus, so spricht man von destruktiver Interferenz. Die Phasendifferenz der Wellen beträgt dann  $\pi$  oder ein ungeradzahliges Vielfaches von  $\pi$  und die Amplituden subtrahieren sich. Wenn die Wellen hingegen in Phase sind oder ihre Phasendifferenz ein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$ , so kommt es zu konstruktiver Interferenz und die Amplituden addieren sich [19]. Die folgende Grafik 2.6 beschreibt das Prinzip, wenn eine Phasenverschiebung zweier Wellen durch Brechung und Reflexion entsteht. Ein Strahl einer bestimmten Wellenlänge wird an Punkt A reflektiert, während der andere Strahl in ein optisch dichteres Medium eintritt. An einer weiteren Grenzschicht wird dieser Strahl reflektiert und zur vorherigen Schicht geleitet, wo er wiederum gebrochen und in die gleiche Richtung, wie anfangs gelenkt wird. Somit ist die zurückgelegte Distanz des Strahls größer und es kann zur konstruktiven oder destruktiven Interferenz kommen. Dies ist abhängig von der Phasenlage der Wellen und somit von der Schichtdicke „d“.

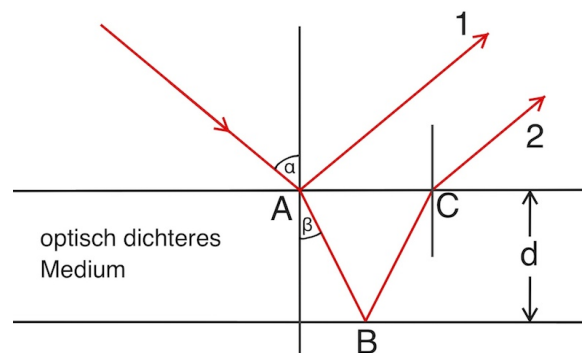


Abbildung 2.6.: Interferenzerscheinung von Wellen bei Transzendenz in ein dichteres Medium; Reflexion an unterschiedlichen Schichten führt zur Überlagerung [15].

## 2.3. Optische Messtechnik

Mit Hilfe der optischen Messtechnik soll die eingeschränkte Messbarkeit des Ladezustandes aus Spannung und Strom gelöst werden. Die notwendigen Werkzeuge und Theorien dazu wird folgend beschrieben.

### 2.3.1. Sichtbares Spektrum

Das sichtbare Licht, dessen Eigenschaft seine Farbe ist, besteht aus elektromagnetischen Wellen. Diese werden durch beschleunigte elektrische Ladungen erzeugt und breiten sich mit Lichtgeschwindigkeit aus. Ein schwingendes, elektrisches Feld und ein ebenfalls schwingendes Magnetfeld sind senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle gerichtet. Da es sich dabei nicht um Materie, sondern um Felder handelt, ist die Ausbreitung im Raum möglich.

Der für das menschliche Auge sichtbare Bereich des Lichtes beläuft sich auf ein Intervall von etwa 400nm bis 750nm. Licht mit kürzeren Wellenlängen als 400 nm wird als ultraviolett (UV) und oberhalb von 750 nm als infrarot (IR) bezeichnet [5].

Die Grafik 2.7 verdeutlicht die Einordnung des sichtbaren Bereiches im elektromagnetischen Spektrum und zeigt die jeweiligen Farben der Wellenlängen auf.

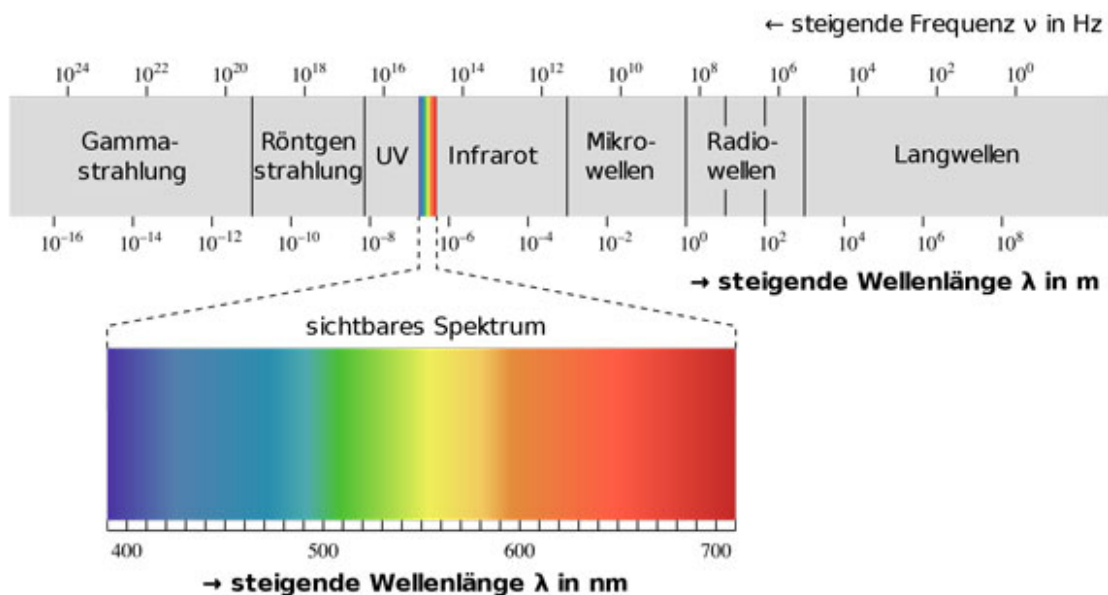


Abbildung 2.7.: Sichtbarer Wellenlängenbereich im elektromagnetischen Spektrum [2]

### 2.3.2. Lichtwellenleiter

Lichtwellenleiter fungieren in dieser Arbeit als eines der messtechnischen Mittel, um das Licht zu leiten und die Zelle mit dem reflektierten Licht zu beobachten. Als Informationsträger in der Nachrichtentechnik oder als faseroptische Sensoren in der Messtechnik können Lichtwellenleiter dienlich sein. Sie können aber auch ganz einfach als Beleuchtungsmedium eingesetzt werden. Dabei basiert das Prinzip auf der Leitung von Lichtwellen innerhalb eines Kerns. Durch den geringeren Brechungsindex der Schicht hinter dem Kern werden die Lichtwellen vollständig reflektiert und treten nicht aus. So wird das Licht vom Anfang bis zum Ende der Leitung transportiert. Die folgende Grafik 2.8 zeigt die Führung der Wellen im Kern.

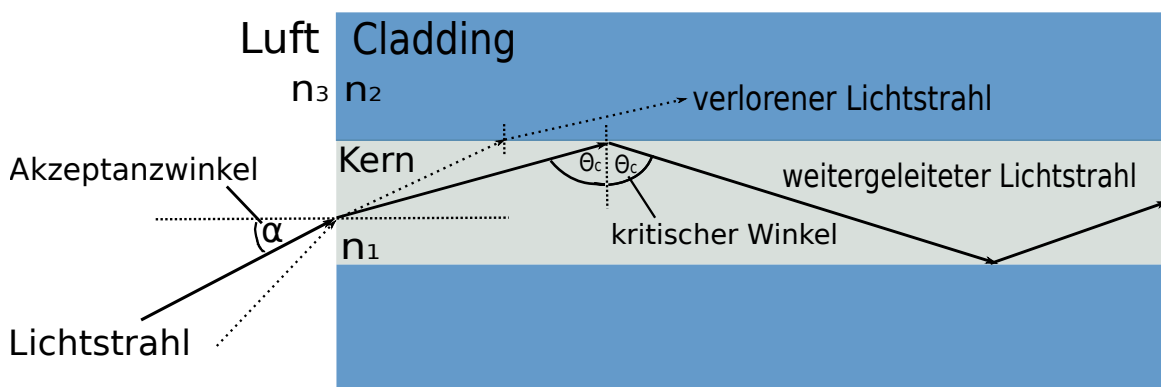


Abbildung 2.8.: Die Abbildung zeigt die Funktionsweise von Lichtwellenleitern. Bei Einkopplung eines Lichtstrahls mit unter einem Akzeptanzwinkel  $\alpha$  wird der Lichtstrahl durch den Kern weitergeleitet. Oberhalb eines kritischen Winkels  $\theta_c$  geht der Lichtstrahl verloren.

**Glasfaser** Die Glasfasern bestehen in der Regel aus Quarzglas. Das Licht wird im Kern geleitet. Der generelle Aufbau einer Glasfaser sieht wie folgt aus. Den Kern umgibt eine Schicht mit geringerem Brechungsindex.

Diese Schicht wird „Cladding“ (Mantel) genannt. Durch das Cladding wird das Licht reflektiert und dringt nicht aus dem Kern. Eine weitere Schutzschicht ist das „Coating“, das Kern und Cladding umgibt. Zum Schluss schützt eine äußere Hülle die Glasfaser vor Bewegung und Zug.

Die folgende Grafik zeigt den Aufbau einer Glasfaser 2.9.

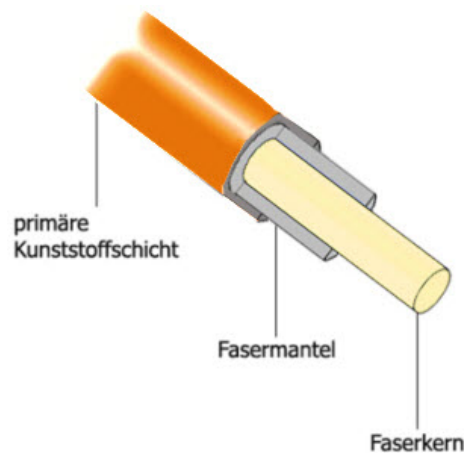


Abbildung 2.9.: Die Abbildung zeigt den Aufbau einer Glasfaser [14].

**Plastikfaser** Der Kern von Plastik-Optische-Fasern (POF) besteht aus einem Polymer. Dieser ist für die Lichtleitung zuständig. Den Kern umgibt eine Schicht mit einem geringen Brechungsindex. Diese wird Cladding (Mantel) genannt. Um die Plastikfaser vor mechanischen Einwirkungen oder hohen Temperaturen zu schützen existieren Ausführungen mit einer äußeren Hülle. Die Polymer-Faser reagiert im Gegensatz zur Glasfaser leichter auf externen Druck, weist jedoch eine bessere Bruchstabilität auf.

**Moden** Fasern werden anhand der Anzahl ihrer Schwingungsmoden unterschieden. Eine Schwingungsmoden beschreibt die Ausbreitung einer Welle im Raum oder Medium. Es kann sich dabei auch um stehende Wellen handeln. Es gibt Monomode- als auch Multimodefasern, die sich durch ihre Geometrie und Beschaffenheit voneinander abheben.

### Gebeugte Lichtwellenleiter

Durch das Beugen von Lichtleitfasern wird die Wahrscheinlichkeit für das Erreichen des kritischen Winkels  $\theta_c$  erhöht. Die folgende Grafik 2.10 verdeutlicht diesen Effekt. Dieser Fall würde eine Verringerung der Intensität zur Folge haben. Entgegenzuwirken wäre dem mit einer Änderung des Brechindexes, wodurch sich der kritische Winkel ändert. Dafür müsste das Medium hinter der Grenzschicht eine geringere optische Dichte als der Kern der Faser aufweisen. Diese „optische Dichte“ ist nicht mit der Extinktion zu verwechseln, welche ein Maß für die Abschwächung von Strahlung ist.

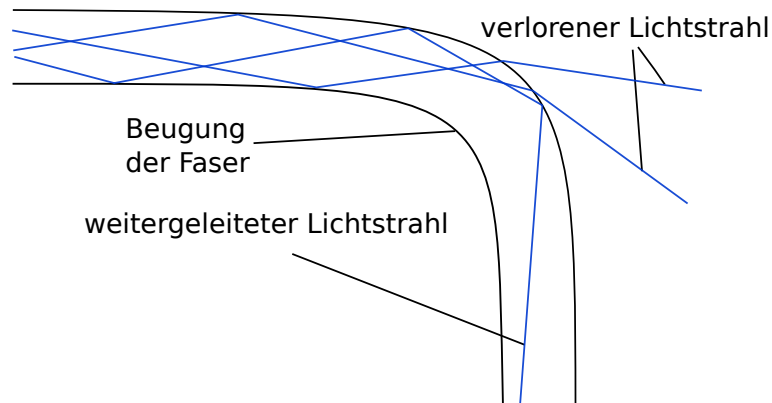


Abbildung 2.10.: Die Abbildung zeigt die Auskopplung von Lichtstrahlen bei einer gebeugten Faser.

### 2.3.3. Bestrahlungs- und Beobachtungswinkel

In dieser Arbeit werden zur Beobachtung der Elektroden zwei verschiedene Halterungen für die Lichtfasern eingesetzt. Diese haben unterschiedliche Winkel, die verschiedene Effekte hervorrufen. Eine direkte Bestrahlung bewirkt beispielsweise eine direktere Reflexion. Es können auf die Art mehr Strahlen eingefangen werden. Die Oberflächenbeschaffenheit des bestrahlten Mediums ist dabei entscheidend. Bei einer glatten Fläche findet mehr direkte Reflexion statt, während bei rauer Oberfläche verstreute Reflexionen auftreten können. Bei einer  $45^\circ$ -Einstellung der Bestrahlung ist die Distanz zum Medium größer, wodurch mehr Streuung auftreten kann.

Die Grafik 2.11 a) zeigt letztgenannte Halterung des Laboraufbaus. Bild b) veranschaulicht die  $0^\circ$ -Justierung mit geringerer Streuung.

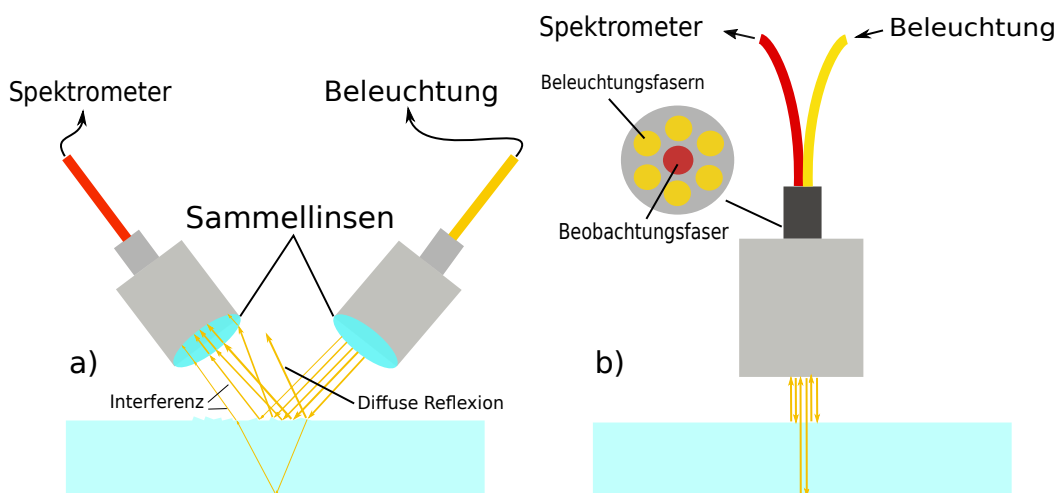


Abbildung 2.11.: Die Abbildung zeigt die  $45^\circ$ -Winkelhalterung in Teilbild a) und die  $0^\circ$ -Winkel-Halterung in b).

### 2.3.4. Pulsoxymetrie als Beispiel für Referenzwertbildung

Zur spektralen Auswertung von Lichtwellen und der Bestimmung eines Zustandes des zu untersuchenden Mediums ist das Prinzip der Pulsoxymetrie ein interessantes Verfahren. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Anwendbarkeit dieses Verfahrens übertragen auf die Zelle überprüft werden.

#### Funktionsprinzip

Die Pulsoxymetrie ist eine Methode aus der Medizin, um die Sauerstoffsättigung des arteriellen Blutes kontinuierlich und nichtinvasiv zu messen. Um letztere zu berechnen wird das Oxyhämoglobin ( $O_2Hb$ ) und das Desoxyhämoglobin (HHb) bestimmt. Durch die unterschiedliche räumliche Anordnung weisen sie verschiedene Absorptionsspektren auf. Dabei emittieren zwei Leuchtdioden Licht im Wellenlängenbereich 660nm und 940nm. Ein Detektor, der von einer Photodiode repräsentiert wird, nimmt das Licht auf. Zuvor hat das Licht das Gewebe durchdrungen und wurde je nach Konfiguration des Gewebes absorbiert. Bei der Auswertung wird besonderes Augenmerk auf die Bereiche des infraroten und nah-infraroten Wellenlängenbereiches gelegt, da HHb und  $O_2Hb$  dort markante Ebenen in ihren Absorptionsspektren aufweisen. Oxyhämoglobin weist bei 660nm ein Minimum auf. Zugleich ist die Differenz der Blutzustände am größten. Bei 940nm hat  $O_2Hb$  wiederum ein Maximum und ebenfalls ist die Differenz zu Desoxyhämoglobin in diesem Wellenlängenbereich am größten. Somit wirkt Blut, das mit Sauerstoff gesättigt ist, heller. [10]

Die Grafik 2.12 zeigt die zwei Bereiche des Lichts und die Unterschiede der Absorptionsspektren von oxygeniertem und desoxygeniertem arteriellen Blut. Das Blutvolumen in den Arterien schwankt mit jedem Herzschlag. Daher ändert sich dort auch die Absorption von rotem und nahinfrarotem Licht. In den Venen und Kapillaren bleibt das Blutvolumen hingegen relativ gleich. Mit Hilfe dieser Tatsache kann die Sauerstoffsättigung bestimmt werden, indem das Verhältnis aus gleichbleibendem zu veränderlichem Absorptionsspektrum bei rotem und infrarotem Licht gebildet wird. Der Quotient aus den beiden Amplituden bei 660nm und 940 nm stellt ein Modulationsverhältnis (R) dar. Der gleichbleibende Anteil des Lichts wird vom Photodetektor als Gleichstrom "DC" (direct current) umgesetzt und der sich ändernde Teil als Wechselstrom "AC" (alternating current) [10].

Die folgende Formel beschreibt das zuvor erwähnte:

$$R = \frac{\left(\frac{AC}{DC}\right)_{rot}}{\left(\frac{AC}{DC}\right)_{infrarot}} \quad (2.7)$$

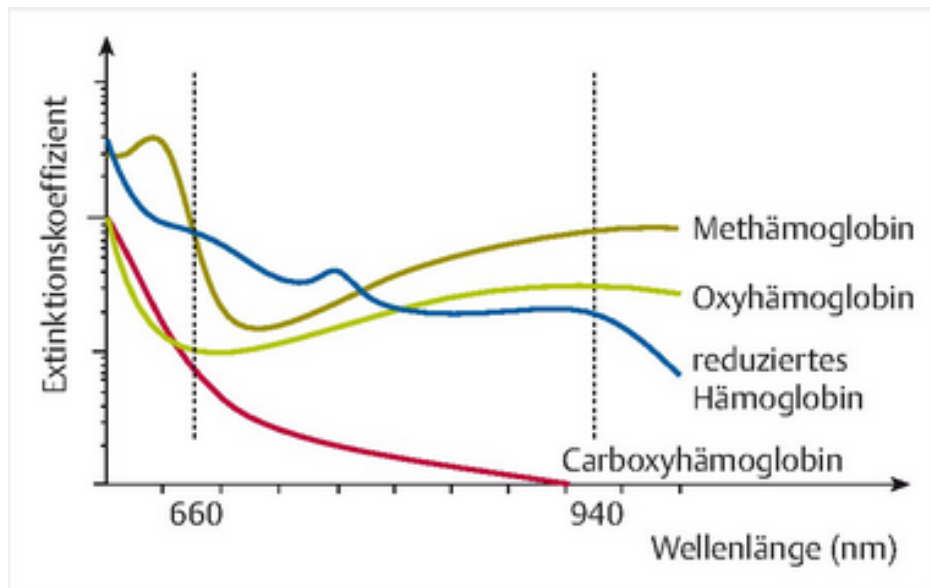


Abbildung 2.12.: Prinzip der Pulsoxymetrie: Messung von HHb (blau) und O<sub>2</sub>Hb (grün) in zwei unterschiedlichen Bereichen mit markanter Differenz zueinander [10]

Nimmt die Sauerstoffsättigung also im Blut ab, so steigen die Übertragungsverluste im roten Bereich, während relativ dazu die Absorptionsamplitude im infraroten Bereich sinkt. An der Formel 2.7 erkennt man, dass das Modulationsverhältnis  $R$  dadurch größer wird. Dieser Wert wird mit einer Kalibrierungskurve verglichen, die bei gesunden Menschen parallel zur Blutgasanalyse erzeugt wurde.

### Kalibrierung zur Zustandsbestimmung der Zelle

Mit dem genannten Verfahren der Pulsoxymetrie bestünde theoretisch die Möglichkeit, eventuelle Quereinflüsse bei der Ladezustandsbestimmung der Lithiumbatterie zu kompensieren. Voraussetzung ist ein ähnlich unterschiedliches Verhalten bei Wellenlängenbereichen, wie bei der Pulsoxymetrie. Somit könnten nicht spektral abhängige Einflüsse wie z.B. Temperatur- und Druckeinflüsse sowie schwankende Lichteinkopplung gesondert betrachtet und korrigiert werden, da man sich des spektralen Verhaltens bei optischen Veränderungen durch das Laden und Entladen der Zelle bewusst ist. Unter anderem soll auf diese Thematik im Rahmen der Arbeit eingegangen werden.



## 2.4. Datenauswertung

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Berechnungen zur Datenauswertung näher gebracht.

### 2.4.1. Mittelwertbildung

Mit Hilfe dieser Berechnung werden in der Arbeit alle Spektren einer Messung zusammengefasst und der Durchschnitt daraus berechnet.

$$\text{Spektrum}_{\text{mean}} = \text{mean}(\text{Spektrum}) \quad (2.8)$$

Die Funktion in Matlab funktioniert nach dem Prinzip des arithmetischen Mittelwerts:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.9)$$

### 2.4.2. Differenzspektrum

Für eine adäquatere Darstellung bei kleinen Veränderungen im Spektrum ist die Berechnung der Differenz des Spektrums subtrahiert durch den Durchschnitt aller Spektren ein nützliches Mittel.

$$\text{Spektrum}_{\text{diff}} = \text{Spektrum} - \text{mean}(\text{Spektrum}) \quad (2.10)$$

### 2.4.3. Geometrischer Schwerpunkt

Mit dem geometrischen Schwerpunkt lässt sich eine Verschiebung des Schwerpunktes sehr gut beobachten. Ändert sich die Gewichtung im Spektrum durch Anstieg einer Temperatur und dadurch Veränderung in den Wellenlängenbereichen des Lichts, ist diese gut ersichtlich.

$$s = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x_i \quad (2.11)$$

### 2.4.4. Korrekturberechnung Temperatureinfluss

Für die Korrekturberechnung der Temperatur wird der geometrische Schwerpunkt verwendet, der im Zeitverlauf eine Tendenz abbildet, in welche Richtung sich der Schwerpunkt verschiebt. Die Verschiebung kann mit dieser Berechnung pro Wellenlänge ausgeglichen werden. Dazu sind mehrere Schritte notwendig. Zunächst wird die Schwerpunktberechnung normiert und dem Differenzspektrum angepasst.

$$s_{\text{norm}} = (s(:) - s(1)) \cdot \text{gain} + \text{offset} \quad (2.12)$$

Dann wird das Differenzspektrum mit Division des ersten Wertes des Vektors vom Differenzspektrums normiert.

$$\text{Spektrum}_{\text{normdiff},\lambda} = \frac{\text{Spektrum}_{\text{diff}}(\lambda)(:)}{\text{Spektrum}_{\text{diff}}(\lambda)(1)} \quad (2.13)$$

Zuletzt folgt eine Ausgleichsrechnung mit Differenzwertbildung für endgültige Korrektur. Die Differenzwerte einer bestimmten Wellenlänge im Zeitverlauf werden mit den zuvor normierten Werten des geometrischen Schwerpunktes subtrahiert.

$$\text{Spektrum}_{\text{normdiff,corr}} = \text{Spektrum}_{\text{norm},\lambda} - s_{\text{norm}} \quad (2.14)$$

### 2.4.5. Rauschunterdrückung

Eine oft verwendete Funktion zur Glättung von Messdaten und Rauschunterdrückung ist „smooth()“ [11].

Die Funktion in Matlab lautet wie folgt:

$$\text{Spektrum}_{\text{smooth}} = \text{smooth}(\text{Spektrum}, \text{Span}) \quad (2.15)$$

Das durch potentielle Messungenauigkeiten oder Störeinflüsse beeinflusste Signal von „Spektrum“ wird mit der Funktion störfreier dargestellt ( $\text{Spektrum}_{\text{smooth}}$ ). Die Variable „Span“ repräsentiert die Anzahl benachbarter Wellenlängen, über die geglättet werden soll. Standardmäßig ist 5 gesetzt. Der Wert sollte ungerade sein.

## **3. Voruntersuchungen und Messaufbauten**

Es wurden verschiedene Methoden untersucht, um die Verwendung von Lichtwellenleitern als Teil eines Sensors für die Elektroden einer Batteriezelle zu prüfen. In den folgenden Versuchen werden sowohl Glasfasern als auch Plastikfasern verwendet und beobachtet, wie sie sich bei Temperatur-, Druck- und Lichtveränderungen verhalten. Auch eine Veränderung des Brechindexes durch Kontakt mit verschiedenen Medien wird geprüft.

Diese Untersuchungen sind Teil eines der beiden Schwerpunkte in dieser Arbeit. Sie dienen als Vorarbeit für den geplanten Faseraufbau, bei dem die Kathode einer Batteriezelle mit integrierter Faser überwacht werden soll. Im anderen Schwerpunkt sind Fensterzellen mit Elektrodenproben herzustellen und diese optisch beim Lade- und Entladevorgang zu überwachen.

Der Aufbau der Versuche wird in diesem Kapitel beschrieben.

### **3.1. Allgemeiner Laboraufbau**

Der Laboraufbau für die Untersuchung des Faseraufbaus und der Fensterzellen, lässt sich im Groben in zwei Sektoren aufteilen. Dies ist zum einen das Laborsystem mit den zu untersuchenden Objekten und Mitteln für den Betrieb und die Beobachtung und zum anderen das Auswertesystem. Letzteres umfasst den Labor-PC mit der Software für die Datenauswertung. Das Laborsystem ermöglicht eine automatisierte Steuerung und Überwachung der Fensterzellen und auch des Faseraufbaus. Lichtquelle und Spektrometer sorgen für die optische Steuerung und Beobachtung, während die elektrische Steuerung und Messgrößenerfassung vom Zyklersystem übernommen wird. Simultan zur Versuchsdurchführung sendet das Spektrometer Daten an den Labor-PC, worauf die Software „Ocean View“ die Spektren darstellt und aufzeichnet. Nach dem Versuchsablauf können die elektrischen Daten über eine USB-Schnittstelle gesammelt und auf den Labor-PC transferiert

werden, wo die Daten in Matlab zusammengeführt werden. Nach geeigneter Datenauswertung mit letztgenannter Software können die Ergebnisse angemessen dargestellt und veranschaulicht werden.

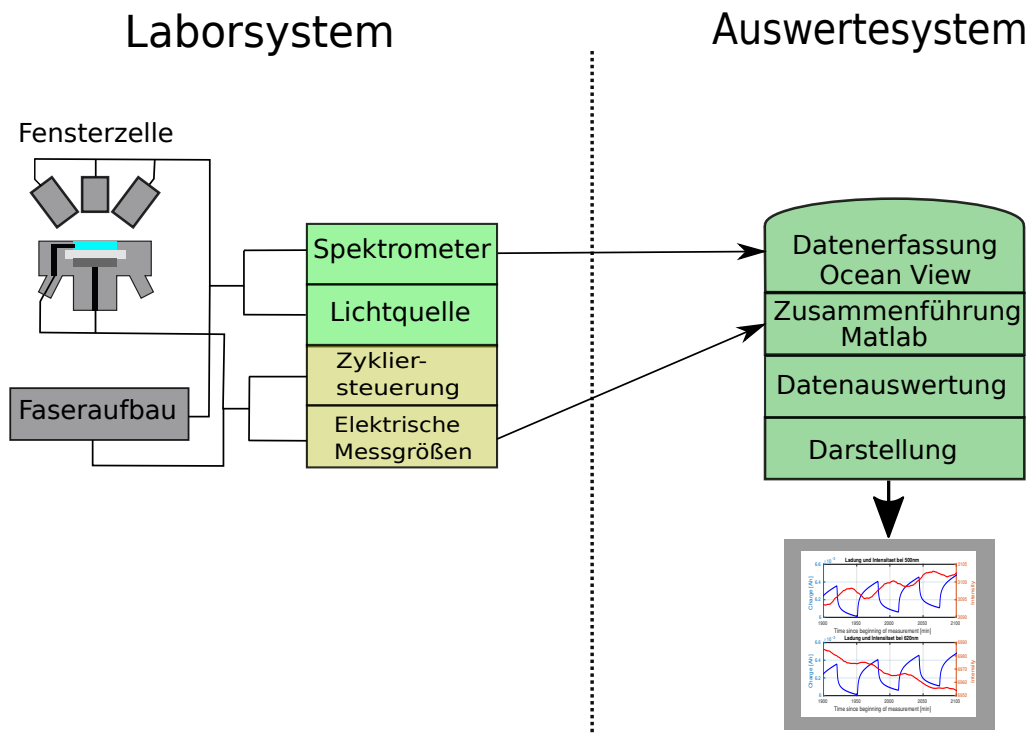


Abbildung 3.1.: Überblick des Laboraufbaus mit Testzellen, Zyklersystem und Auswertesystem

### 3.1.1. Messaufbau der Fensterzelle und Faseraufbau

In diesem Kapitel wird der Aufbau des Messplatzes erläutert. Die zu bemessene Zelle wird mit Licht bestrahlt und das reflektierte Licht von einem Spektrometer aufgenommen und in seine spektralen Anteile zerlegt. Die Zelle entspricht einer „ECC-Opto-Std“- Messzelle der Firma EI-Cell GmbH. Die Spannung und der Strom für die Zelle werden über ein Steuersystem eingestellt, an dem externe Volt- und Amperemeter für die Ermittlung der Spannungs- und Stromwerte angeschlossen sind. Diese werden aufgezeichnet und gespeichert. Die Zelle wird in einer selbst entworfenen Halterung stabilisiert und mit einem optischen Aufbau beobachtet. Boxen aus Karton und Holz sollen den gesamten Messaufbau vor externem Licht abschirmen. Im Folgenden wird genauer auf die Bestandteile eingegangen.

### 3.1.2. Elektrischer Aufbau

An dieser Stelle wird der Anschluss der Zelle am Zykliersystem und Verschaltung mit dem Volt- und Amperemeter wie in der Abbildung 3.2 gezeigt und beschrieben.

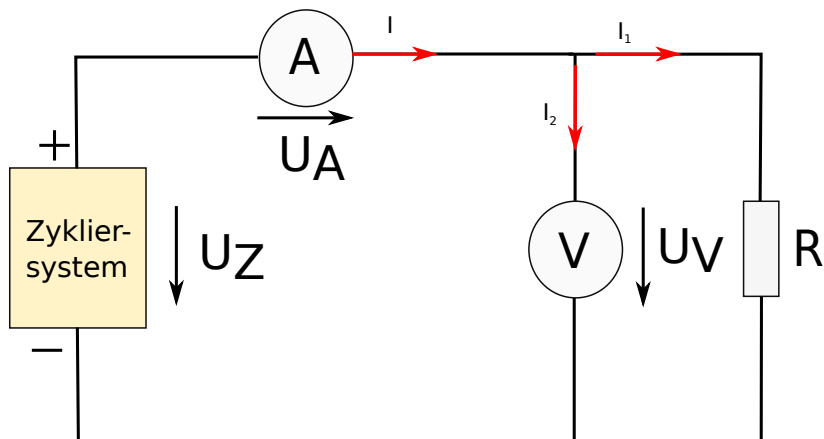


Abbildung 3.2.: Elektrischer Aufbau zum Laden und Entladen der Batteriezellen. Letztere wird hier vom Widerstand „R“ repräsentiert.

Der elektrische Aufbau besteht aus den Bestandteilen der Quelle und Regulierung von Strom und Spannung, den Messgeräten und dem Verbraucher. Die Quelle und Strom- und Spannungsversorgung bildet das Zykliergerät. Parallel dazu liegt das Voltmeter des Typs „Fluke 45“, welches die Spannungswerte an das Zykliergerät sendet. Das Amperemeter des Typs „Tektronix DMM4020“ ist in Reihe geschaltet und liegt vor dem Verbraucher, der von der angesteuerten Zelle repräsentiert wird.

**Messfehler** Zu erwähnen ist, dass der mit dem Amperemeter gemessene Strom nicht dem entspricht, der durch die Testzelle fließt. Anhand der Grafik 3.2 lässt sich dies aufzeigen. Da der Bedarf der Testzelle ein sehr geringer Strom im Bereich von etwa  $30 \mu\text{A}$  und weniger ist und durch den Strompfad des Voltmeters ca.  $300 \text{ nA}$  fließen, kommt es zu einem Messfehler. Der Einfluss des Voltmeters mit einer Größenordnung von 1:100 (Voltmeter:Zelle) fällt hier zwar durchaus ins Gewicht, wird aber bei den Messungen vernachlässigt, da es für die Versuche keine Rolle spielt.

Der Strom durch die Zelle in Abbildung 3.2 berechnet sich mit  $I_1 = I - I_2$

### 3.1.3. Zyklersystem

Das Testzellen-Zykliergerät wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Griebach entwickelt und von Rieckmann modifiziert [6] [16]. In weiteren Arbeiten wurde es weiterentwickelt und optimiert bzw. angepasst. Es basiert auf einem Raspberry Pi, der die Steuerung von Spannung- und Stromzufuhr der Zelle übernimmt und aufzeichnet. Es werden Spannungs- und Stromwerte mit den Zeitpunkten durch extern angeschlossene digitale Multimeter ermittelt und in Textdateien abgespeichert. Diese können dann für die Datenverarbeitung weiter verwertet werden. Genauere Beschreibungen des Systems sind in den Arbeiten der erwähnten Personen zu finden.

Die wählbaren Zyklieverfahren für die Ladung und Entladung der Zelle werden folgend beschrieben.

**cC-Regelung** Beim „Constant Current“- Verfahren wird die Zelle mit konstantem Strom geladen bzw. entladen, bis eine zuvor definierte Schwellspannung erreicht wird. Diese wird im Skript „bc\_param.cfg“ deklariert. Ein weiteres Stopp-Kriterium ist das Ablaufen einer definierten Zeit, bevor die Ladevorgänge sich ändern.

**cV-Regelung** Die „Constant Voltage“- Regelung ist ein Verfahren, bei dem eine konstante Spannung eingestellt wird. Die Zelle wird so lange geladen, bis eine zuvor definierte Schwellenspannung erreicht wird oder eine bestimmte Zeit abgelaufen ist.

**cCcV-Regelung** Die „Constant Current Constant Voltage“- Regelung ist eine Kombination aus beiden Verfahren. Zunächst wird die Zelle mit einem konstanten Strom geladen bis die Schwellspannung bei einem Wert von 70-80% der Nennkapazität erreicht wird. Anschließend wird die Zelle weiter mit konstanter Spannung geladen. Der Strom verringert sich bis auf minimal 10% des vorherigen Ladestroms und die Zelle erreicht allmählich ihre volle Ladung.

#### Steuersoftware

Die Messung und Zyklisierung der Zelle innerhalb des elektrischen Aufbaus erfolgt auf dem Steuersystem. Hierfür werden in den folgend beschriebenen Skripten Konfigurationen getätigt und die Messung gestartet.

**bc\_param.cfg** Die wichtigen Einstellungen für die Lade- und Entladevorgänge sind in dieser Konfigurationsdatei zu tätigen.

- *mode* - Eingabe für den Zyklusmodus (cC, cV, cCcV)
- *mode\_time* - Begrenzung der Modi in Sekunden
- *threshold\_voltage* - Schwellenspannung in Volt
- *nominal\_current* - Ladestrom in Ampere
- *convalescence* - Ruhephase zwischen jedem Vorgang
- *cycles* - Anzahl der Zyklen

**start\_all.sh** Ein Aufruf über die Shell startet den Zyklusvorgang und die Aufzeichnung der Messwerte.

### 3.1.4. Optischer Aufbau

Den optischen Aufbau für die Versuche bilden die Lichtleitfasern mit Winkelhalterungen, die Lichtquelle, das Spektrometer und der Labor-PC. Auf letzterem findet die Aufnahme und Echtzeit-Darstellung der Spektren mit Hilfe einer Messsoftware statt. Dieser Abschnitt soll genannte Bestandteile genauer beschreiben.

#### Lichtquelle

Als Lichtquelle dient bei den Versuchen in dieser Arbeit eine breitbandige Lampe der Firma StellarNET [18]. In der Abbildung 3.3 wird diese gezeigt. Sie spendet Licht im Bereich von ca. 380-1050nm. Auf der rechten Seite ist das Spektrum der Lampe abgebildet, das durch eine Glasfaser geleitet vom Spektrometer erfasst wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass zwischen 550nm und 750nm die höchste Intensität herrscht.

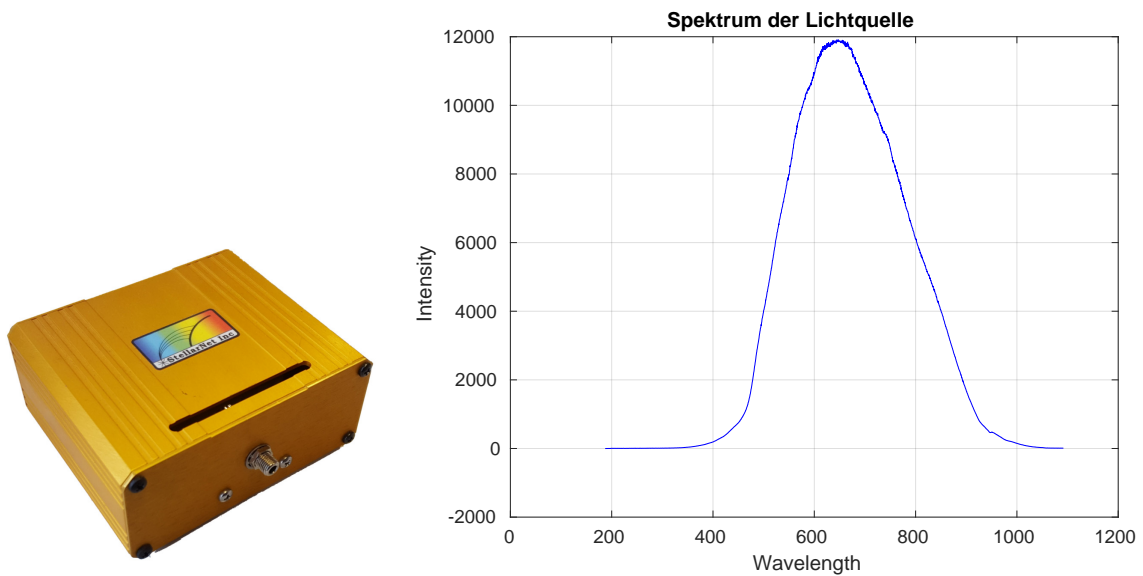


Abbildung 3.3.: Lichtquelle links und dazugehöriges Spektrum, aufgenommen mit einer Glasfaser für die Fensterzell-Versuche;

### Spektrometer

An dieser Stelle wird das verwendete Spektrometer beschrieben. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde das „HR2000+“ von Ocean Optics verwendet. Es hat eine optische Auflösung von bis zu 0,035 nm und kann mit 2048 Pixeln elektromagnetische Wellen im Bereich von 200-1100 nm aufnehmen. Letztere Einstellung variiert je nach verwendetem Beugungsgitter und der Linsen-Wahl. Kontinuierlich pro minimal einer Millisekunde kann ein Spektrum aufgenommen und über eine USB-2.0 Schnittstelle an einen PC oder Laptop gesendet werden. Mit einer Software für Spektroskopie werden die Aufnahmen weiterverwendet [12].



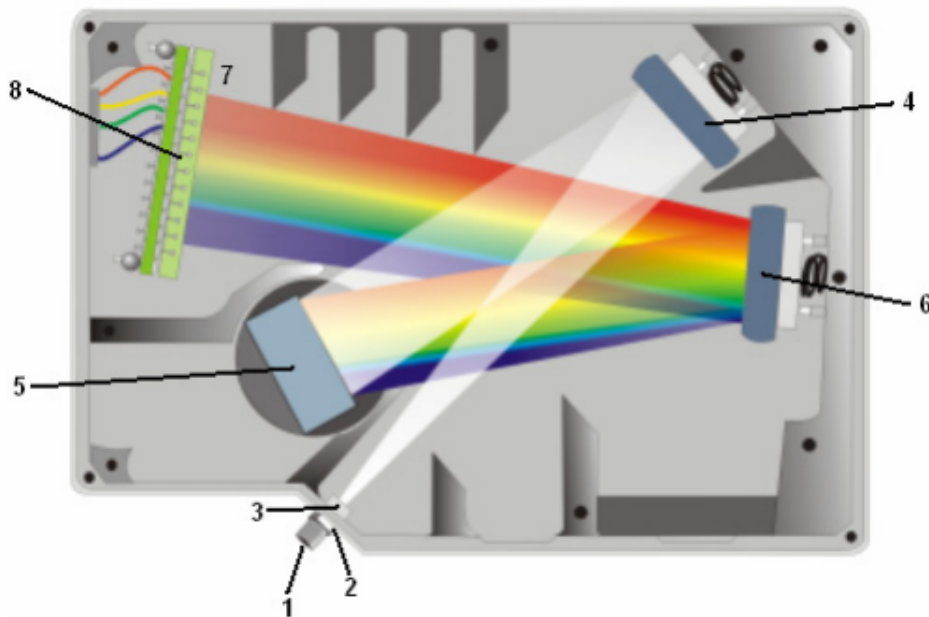


Abbildung 3.4.: Die Abbildung zeigt den Inneren Aufbau des Spektrometers [12].  
**1:** SMA Buchse, **2:** Schlitzblende, **3:** Filter, **4:** Kollimator-Spiegel,  
**5:** Beugungsgitter, **6:** Fokussierspiegel, **7:** Sammellinse, **8:** CCD-Sensor

**SMA-Buchse** Dies ist der Anschluss für die optische Faser an das Spektrometer. Licht wird hier eingekoppelt.

**Schlitzblende** Mit ihr wird die Menge an Licht reguliert, die ins Spektrometer gelangt. Die spektrale Auflösung kann somit gesteuert werden.

**Filter** Die optische Strahlung wird im Vorfeld auf vorbestimmte Wellenlängenbereiche eingeschränkt. Hierfür sind Bandpassfilter oder Langpassfilter verfügbar, die das transmittierte Licht für ein bestimmtes Wellenlängenband oder lange Wellenlängen gut durchlassen.

**Kollimator-Spiegel** Durch dieses Bauteil wird das ankommende Licht fokussierte bzw. gebündelt und zum Beugungsgitter weitergeleitet.

**Beugungsgitter** Hier wird das Licht gebeugt und umgelenkt.

**Fokussierspiegel** Ankommendes Licht wird wieder fokussiert und weitergeleitet.

**Sammellinse** Dieses Bauteil verbessert die Effizienz durch Reduzierung der Effekte des Streulichts. Das Licht wird zudem weiter fokussiert.

**CCD-Sensor** Die optischen Signale werden an dieser Stelle in digitale Signale umgewandelt. Jedes Pixel des Sensors reagiert auf die eintreffende Wellenlänge des Lichtes. Daraus wird eine digitale Antwort erstellt. Diese Information leitet das Spektrometer zur „Ocean Optics“-Messsoftware weiter [12].

## Messsoftware

Die Software zur Darstellung und Abspeicherung von Spektren ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Das frei verfügbare, Java-basierte Programm der Firma „Ocean Optics“ mit der Bezeichnung „Ocean View“ macht Anpassungen und Verarbeitungen von Spektren möglich, bevor diese für die eigene Auswertung Verwendung finden. Auf der linken Seite des Bildes ist ein Fenster mit den Haupteinstellungen für die Datenaufnahme zu sehen, während im Hintergrund ein Spektrum der verwendeten Lichtquelle von StellarNet zu sehen ist.

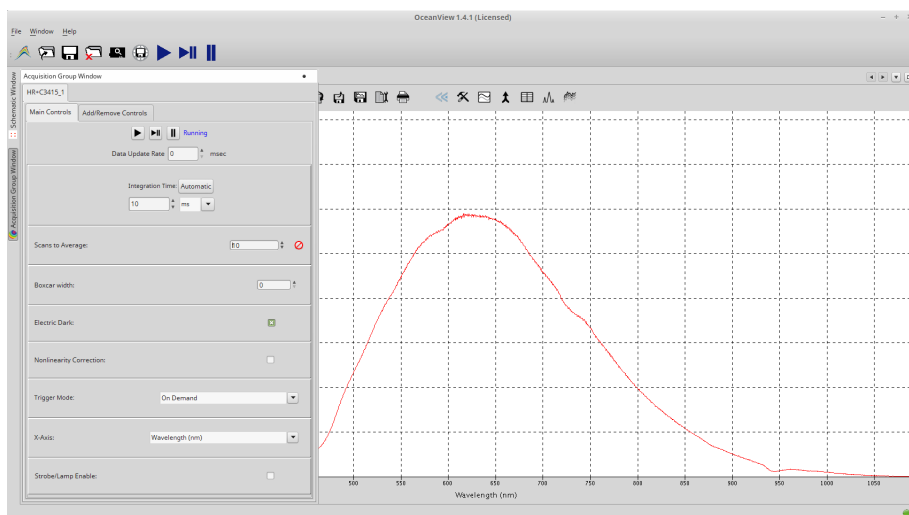


Abbildung 3.5.: Messsoftware „Ocean View“ mit den Einstellungen für die Echtzeit-Darstellung und Aufnahme von Spektren.

**Relevante Einstellungen** für eine adäquate Verarbeitung der Spektren zeigt die folgende Tabelle 3.1. Die Integrationszeit wurde in den einzelnen Messungen spezifisch eingestellt, da verschiedene Reflektionsspektren der variierenden Zellen aufgenommen wurden. Es musste darauf geachtet werden, dass die Intensität nicht in die Aussteuerungsgrenze gelangt, was passieren kann, wenn die Integrationszeit zu hoch eingestellt ist. Die „Scans to Average“ wurden meistens so gewählt, dass pro Sekunde 1-2 Aufnahmen gemacht werden konnten. Bei einer Integrationszeit von 50 ms wären das somit 100 Abtastungen, wovon der Durchschnitt gebildet wird. Um alle Daten zu bekommen, wurde die „Boxcar Width“ auf null gesetzt. Die Einstellung „Electric Dark“ wurde stets ausgewählt und die Nichtlinearitäts-Korrektur außer Acht gelassen. Da die Wellenlängen für die Auswertung von Bedeutung sind, wurden diese auf der X-Achse dargestellt. Die Messungen sollten nach Bedarf manuell gestartet werden.

<b>Bezeichnung</b>	<b>Beschreibung</b>
Integration Time	Die Zeit, in der Photonen vom Sensor detektiert werden und in die Messung mit einfließen. Die Einstellung dieser Zeit ist somit für die Amplitude des Spektrums, also die Intensität verantwortlich.
Scans to Average	Mit dieser Einstellung kann die Rauschunterdrückung verbessert werden. Bevor ein Spektrum ausgegeben wird, berechnet die Funktion den Durchschnitt der angegebenen Zahl an Spektren.
Boxcar Width	Die Spektren können hiermit geglättet werden. Eine Einstellung von 5 sorgt zum Beispiel für eine Mittlung jedes Datenpunktes mit 5 Punkten rechts und 5 Punkten links von ihm. Dadurch können allerdings Daten verloren gehen.
Electric Dark	Einschalten oder Ausstellen der Korrektur für gleichmäßige Fehler auf dem Sensor (z.B. bei hohen Temperaturen); wird über abgedunkelte Pixel erfasst und anschließend von allen Pixeln abgezogen.
Nonlinearity Correction	Einschalten der Nichtlinearitäts-Korrektur zur Überprüfung, wie konstant die gemessene Strahlung im Verlauf der Zeit vom Spektrometer aufgenommen wird. Somit können Fehler durch den Detektor korrigiert werden.
Trigger Mode	Einstellung für den Startzeitpunkt der Messung
X-Axis	Änderung der Einheiten der X-Achse können hiermit vorgenommen werden.
Strobe/Lamp Enable	Ermöglichen von mehreren simultanen Messungen mit dem selben Spektrometer.

Tabelle 3.1.: Haupteinstellungen für Aufzeichnung von Spektren [13]

### Faserhalterung für die Fensterzellen

Um Unterschiede bei der Messung von Reflektionsspektren herauszufiltern, sind zwei verschiedene Winkel-Halterungen für die Glasfasern bei den Versuchen mit Fensterzellen verwendet worden. In der Abbildung 3.6 sind diese sichtbar. Mit der 45°- Winkelhalterung in Bild **a)** und der 0°- Winkelhalterung in **b)** lassen sich somit zwei Messmethoden gegenüberstellen und eventuelle optische Effekte überprüfen.

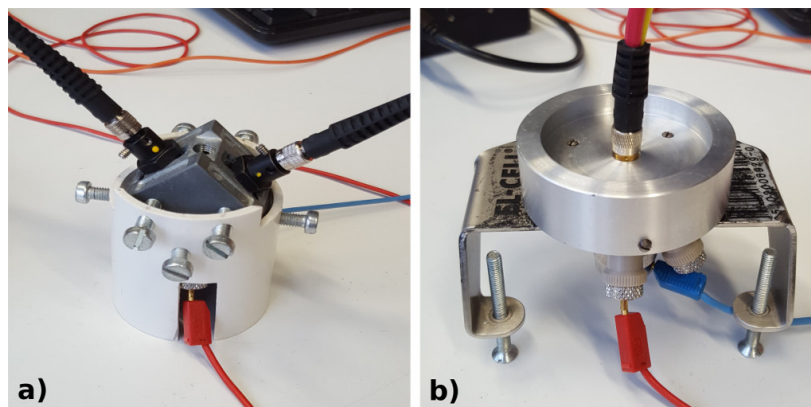


Abbildung 3.6.: Die Abbildung zeigt die 45°- Winkelhalterung in Teilbild **a)** und die 0°- Winkelhalterung in **b)**.

#### 3.1.5. Aufbau und Herstellung der Fensterzellen

Für die Fensterzellen wird eine spezielle Messzelle „ECC-Opto-Std“ der Firma El-Cell als Grundgerüst verwendet, in der die Materialien für die Batteriezelle eingebaut werden. Eine genauere Beschreibung der Messzelle ist in der Arbeit von Herrn Gerken [3] zu finden.

**ITO-Fensterzelle** In der Abbildung 3.7 ist der Aufbau der ITO-Fensterzelle zu sehen. Als zu beobachtende Kathode dient hier das mit dem Sputter-Verfahren auf eine Glasplatte aufgetragene ITO-Material. Der Separator trennt die aus Lithium-Metall bestehende Anode von der Kathode. Die Materialien in der Messzelle sind luftdicht versiegelt und von einem Elektrolyten (im Bild nicht eingezeichnet) umgeben.

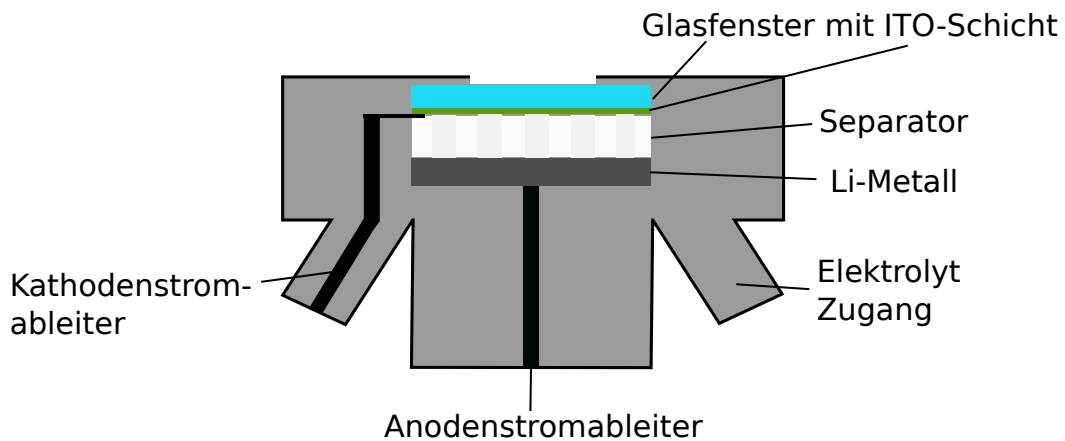


Abbildung 3.7.: Schematische Zeichnung der ITO Fensterzelle

**LFP-Fensterzelle** Die Darstellung 3.8 veranschaulicht den inneren Aufbau der LFP Batterie-Zelle. Durch eine dünne Glasscheibe wird die Kathode beobachtet. Diese besteht hier aus Lithiumeisenphosphat mit Kohlenstoff-Zusatz. Aluminium fungiert als Stromableiter. Die Anode bildet Lithium-Metall. Auch hier sind die Materialien in der Messzelle luftdicht versiegelt und von einem Elektrolyten (im Bild nicht eingezeichnet) umgeben.

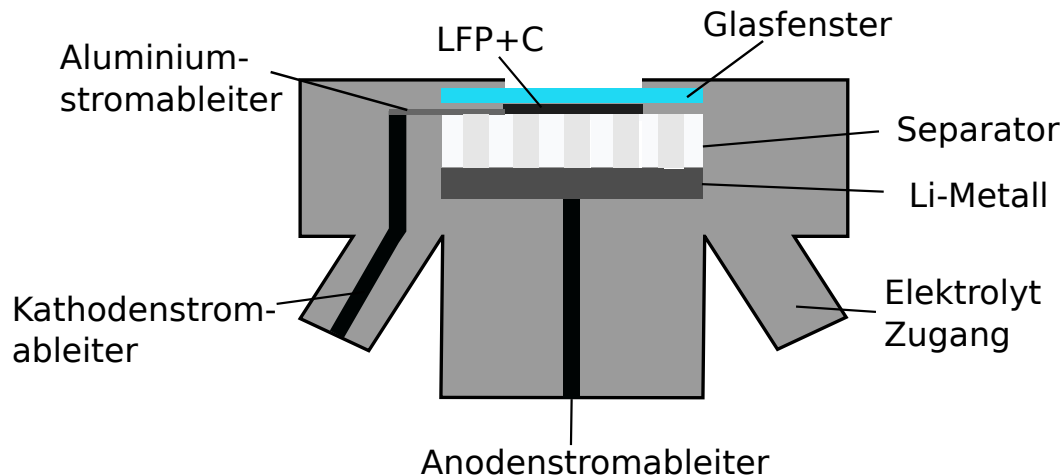


Abbildung 3.8.: Schematische Zeichnung der LFP Fensterzelle;

### Herstellung der Fensterzellen

Die folgende Bilderserie in Abbildung 3.9 zeigt die Zusammensetzung der LFP- und ITO-Zelle, die in der Glovebox unter Ausschluss von Sauerstoff, Luftfeuchte und Stickstoff zusammengebaut wurden.

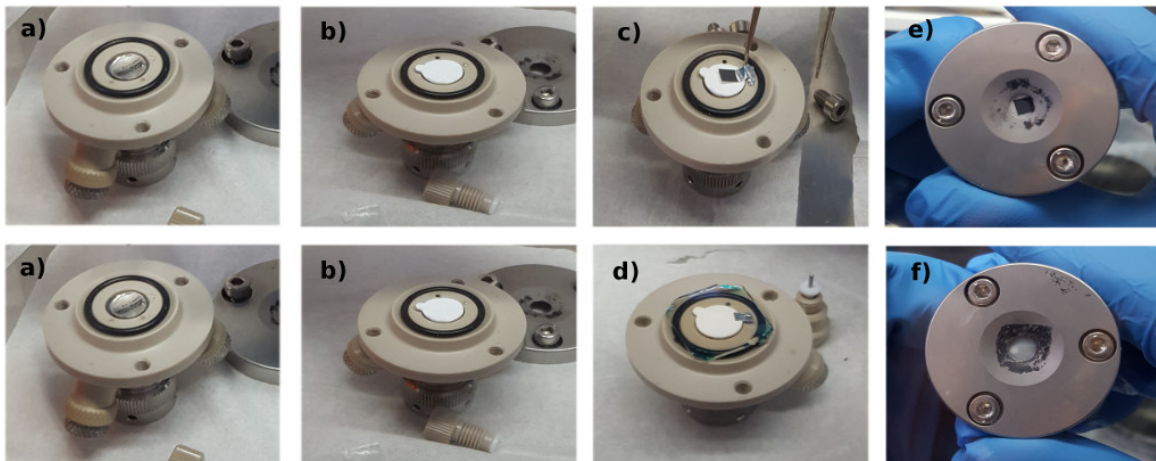


Abbildung 3.9.: Zusammenbau der Fensterzellen:

- a):** Einsetzen von Lithium-Metall als Anode sowohl bei der LFP-Zelle als auch der ITO-Zelle;
- b)** Es folgt der kommerzielle zugeschnittene Separator bei beiden Zellen;
- c):** Zu sehen ist die Kathode bestehende aus kommerziellem LFP+C mit einem Stromableiter aus Aluminium.
- d):** Das ITO-Glas wird auf den Separator gelegt und mit einem metallischen Leiter für die Kontaktierung der Zelle modifiziert.
- e) und f):** Fertige mit Elektrolyten befüllte ITO und LFP Zellen;

### 3.2. Faseraufbau

Neben den Fensterzellen ist die Konstruktion und Untersuchung eines Faseraufbaus geplant. Das Ziel ist die Integration von Lichtwellenleitern als Beobachtungsmittel innerhalb einer Batteriezelle. Dieser Teilabschnitt befasst sich mit der Prüfung auf Eignung von Lichtwellenleitern für diesen Zweck. Dafür wurden im Vorfeld Untersuchungen mit verschiedenen Fasern durchgeführt und sich mit deren Eigenschaften vertraut gemacht. Im Folgenden werden diese vorgestellt.

### 3.2.1. Voruntersuchungen mit Lichtleitfasern

Für den Einsatz in einer Batteriezelle muss die Faser bestimmten Voraussetzungen standhalten. Sie sollte zum Beispiel relativ unempfindlich auf Wärme, Druck und beständig gegenüber dem Elektrolyten und anderen chemisch reaktiven Stoffen in der Batteriezelle sein.

**Vergleich der Fasertypen** Um empfindlicher auf Lichteinwirkungen aus der Umgebung zu reagieren, wurden die Fasern von ihrem äußeren Mantel befreit und mit Schleifpapier angeraut. Wie im Theorieteil beschrieben, sind die Fasern so konstruiert, dass das Licht in der Faser nicht ausgekoppelt werden kann, sofern ein bestimmter Winkel nicht überschritten wird. Es existieren Unterschiede zwischen der Glasfaser und der Plastikfaser aufgrund ihrer jeweiligen Beschaffenheit. So hat die für die Versuche verwendete, aus Quarzglas bestehende Glasfaser einen erheblich geringeren Durchmesser als die Plastikfaser und ist somit empfindlicher auf Einwirkung von Druck und Bewegungen. Das Entfernen des Mantels und des darunter befindlichen Claddings erwies sich aus zuvor genannten Gründen als schwierig. Die Plastikfaser ist dagegen unempfindlicher und lässt Anpassungen zwecks geplanter Versuche zu.

Es wurde speziell auf die folgenden Punkte zur Untersuchung der Fasereigenschaften eingegangen:

- Verändern der Faseroberfläche und Entfernen des Mantels und Coatings
- Beugung der Faser für Erhöhung der Lichtauskopplung
- Einsetzen von verschiedenen Medien an der Oberfläche zur Veränderung des Brechungsindex der Grenzschicht. Dafür wurde die Faser mit Glycerol und Öl beträufelt
- Spektrale Untersuchung bei Kontakt der Faser mit verschiedenfarbigen Oberflächen

In der Tabelle 3.2 ist eine Bewertung der Fasern für bestimmte geforderte Eigenschaften aufgelistet. Die Untersuchungen haben im Vorfeld ergeben, dass für die Verwendung von Glasfasern einer speziellen Anpassung stattfinden muss. Der äußere Mantel, der den Kern umgibt ist hierbei so fein, dass er mit einer Methode entfernt werden muss, die besondere Laborbedingungen bedarf. Dies ist das Verfahren mit Flußsäure, welche durch Ghannoum und Nieva [4] initiiert wurde. Dabei wird das Cladding gezielt in einer sehr kleinen Größenordnung durch Ätzen entfernt, um die Wechselwirkung der Strahlen in der Faser mit den äußeren Bedingungen zu begünstigen.



Eigenschaften	Glasfaser	Plastik-Optische-Faser
Hitzebeständigkeit	+	-
Druckempfindlichkeit	+	-
Bruchstabilität	- -	+
Lichtleitung	++	+
Elektrolyt-Beständigkeit	zu prüfen	zu prüfen

Tabelle 3.2.: Gegenüberstellung von Glasfaser und POF

Ein Blick auf die Tabelle 3.2 verdeutlicht zudem, dass die Glasfaser schnell bricht. Dies erschwert die nötigen Anpassungen und somit den Gebrauch.

Aus den genannten Gründen wurde die Glasfaser für den Faseraufbau ausgeschlossen.

### Änderung des Brechungsindex

Das Ziel bei diesem Vorversuch ist das Prüfen der optischen Empfindlichkeit der Faser bei Änderung des Brechindex. Im Hintergrund steht der Gedanke, dass sich bei der Veränderung der Elektroden beim Laden und Entladen auch der Brechungsindex ändert.

Um die Lichtauskopplung herbeizuführen, besteht eine Möglichkeit darin, den Brechungsindex des umgebenen Mediums zu erhöhen. Dies wurde mit Substanzen wie Öl und Glycerol versucht, herbeizuführen. Da die Brechindexe von Glycerol ( $n=1,4745$ ) Öl sich aber kaum von dem der Plastikfaser ( $n=1,492$ ) unterscheiden, konnte kein Effekt der besseren Lichtauskopplung festgestellt werden. Eine gewünschte Verbesserung an dieser Stelle wäre die Verwendung von einer Substanz mit einem deutlich höheren Brechungsindex gewesen. Dies hätte zum Beispiel Ethylsalicylat ( $n=1,522$ ) herbeiführen können.

### Verschiedenfarbige Oberflächen

Bei der Verwendung einer Faser für die Beobachtung der Elektroden einer Batterie ist im Wesentlichen die Wechselwirkung mit der Umgebung von Bedeutung. Bei farblichen Veränderungen der umgebenen Medien soll eine Änderung des Spektrums beobachtet werden können. Eine Möglichkeit, diese Fähigkeit der Lichtwellenleiter zu überprüfen, ist im Folgenden erläutert.

Es wurden verschiedenfarbige Oberflächen an die angeraute und somit empfindlicher gemachte Plastikfaser gehalten. So lässt sich eine Wechselwirkung mit dem

Umgebungslicht hervorrufen. Die Lichtstrahlen an der Stelle an der die Oberfläche auf die angeraute Fläche trifft, werden je nach Beschaffenheit und Farbe des Gegenstands unterschiedlich stark absorbiert oder reflektiert.

In der Abbildung 3.10 sind die Spektren bei Wechselwirkung mit den unterschiedlichen Oberflächen zu sehen. In der unteren Darstellung ist deutlich zu erkennen, dass zum Beispiel bei einer grünen Oberfläche elektromagnetische Wellen im Bereich des grünen Lichts stärker reflektiert werden. Gleiches gilt für den roten, gelben und blauen Gegenstand. Änderungen in den Amplituden sind zudem durch Einwirkung von mechanischem Druck entstanden. Aus diesem Grund wurden für eine bessere Veranschaulichung die Spektren auf einen Wellenlänge normiert und mit dem Anfangsspektrum ohne farblichen Gegenstand (schwarz) subtrahiert.

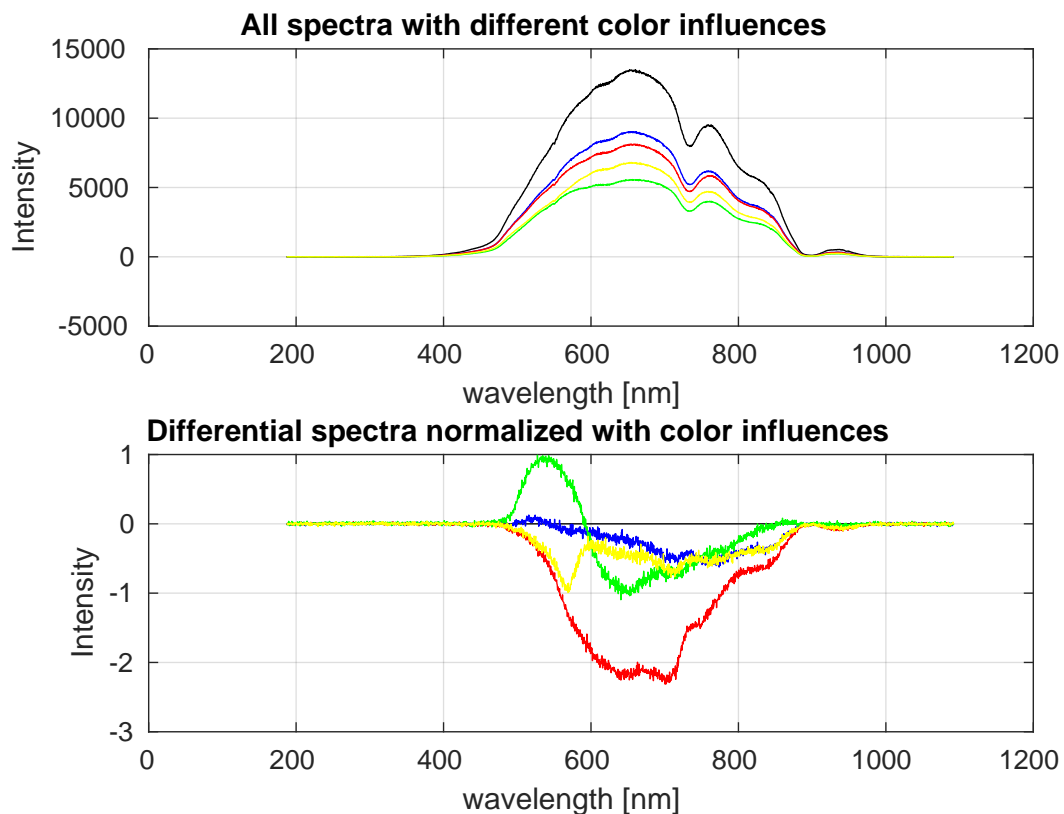


Abbildung 3.10.: Zu sehen sind unterschiedliche Ausprägungen der Wellenlängenbereiche bei verschiedenfarbigen Oberflächen. **oben:** alle Spektren; **unten:** Normierte und mit dem Anfangsspektrum (schwarz) subtrahierte Spektren verdeutlichen die Ausprägungen.

### **Bewertung der Voruntersuchungen**

Die Voruntersuchungen haben ergeben, dass die Plastikfaser die geeignetere Wahl für die gegebenen Mittel im Rahmen dieser Arbeit darstellt. Die Glasfaser ist aufgrund ihrer Bruchanfälligkeit und daher schlechten Handhabung ungeeignet. Aus diesem Grund wird für den Faseraufbau lediglich die Plastikfaser für eine Verwendung in Betracht gezogen. Die Voruntersuchungen ergaben zudem, dass die Oberfläche der Faser nach Entfernen der äußeren Hülle durch Anschleifen des Kerns so manipuliert werden kann, dass die Lichtwellen aus dem Inneren der Faser eine Wechselwirkung mit äußerem Licht eingehen können. Dieser Effekt wird durch das Beugen der POF noch verstärkt. Allerdings wird die Faser dadurch auch unter erhöhten mechanischen Druck gesetzt, was zu schnellerem Bruch der Faser führen kann.

Dennoch wird die POF für den geplanten Faseraufbau als geeignet befunden. Im folgenden Abschnitt wird letztgenannter Aufbau genauer beschrieben wird.

#### **3.2.2. ITO-Zellaufbau mit Lichtleitfaser**

Nach Überprüfung auf Anwendbarkeit der Fasern als Sensor zur Zustandsbestimmung von Batterien, soll eine Zelle mit einer Plastik-Optischen Faser (POF) aufgebaut und getestet werden.

Ein Gemisch aus Indiumzinnoxid und PVDF - Polyvinylidenfluorid, ein Fluorkunststoff zum Beschichten - soll untersucht werden. Dieses grünliche Substrat wird auf die gebeugte Faser aufgetragen. Den Stromableiter bildet eine Metallplatte, auf der die Plastik-Optische-Faser (POF) mit dem ITO befestigt ist. Gegenüberliegend wird Lithium-Metall als Anode und Lithiumionen-Quelle in der Glovebox angebracht. Die Abbildung 3.11 zeigt die beschriebene Zelle.



Abbildung 3.11.: Zu sehen ist der Faseraufbau. An der Beugung der Faser ist das ITO-Gemisch aufgebracht. Über das Aluminiumblech wird der Strom abgeleitet. Dahinter wird Lithium-Metall als Anode beigefügt.

Da für den Ionentransport ein Elektrolyt vorhanden sein muss, wird die Zelle in einem Reagenzglas mit diesem umgeben. Damit das Lithium und der Elektrolyt keine Verbindungen mit Sauerstoff und Luftfeuchte eingehen und die eigene Zellenkonstruktion einen Ausschluss dieser nicht verhindert, findet der Versuch in der mit 99% mit Argon gefüllten Handschuhbox statt. In dieser befindet sich zudem die Lichtquelle und das Spektrometer, welche den optischen Aufbau des Versuchs darstellen.

Das Steuersystem bestehend aus Laptop mit Steuersoftware, Volt- und Amperemeter, Vorwiderstand und Spannungsquelle, befindet sich außerhalb der Handschuhbox und ist in der Abbildung 3.12 zu sehen. Die Steuersoftware wurde im Rahmen einer vorherigen Bachelorarbeit durch Griebach [6] erstellt. Vom Laptop aus wird außerdem das Spektrometer mit der Software „Ocean View“ angesteuert. Die Verlustspektren der Plastikfaser kann somit aufgezeichnet und gespeichert werden. Die elektrischen Spannungs- und Strommesswerte zeichnet die Zyklersoftware auf. Für die spätere Auswertung werden die Daten in Matlab zusammengefügt.

Das folgende Bild 3.12 zeigt den Steuerungsteil für den beschriebenen Versuch.



Abbildung 3.12.: Steuersystem des Faseraufbaus; zu sehen ist der verwendete Widerstand, Spannungsquelle, Multimeter und Amperemeter; auf dem Laptop wird die Steuersoftware gestartet.

## **4. Versuchsdurchführung und Auswertung**

In diesem Kapitel wird die Versuchsdurchführung und Auswertung bearbeitet. Dafür wird zunächst ein tabellarischer Überblick der Versuche gegeben und im Anschluss findet eine Beschreibung der wichtigsten Messreihen mit der Versuchsdurchführung und Auswertung statt. Es wird hier auf die zwei Themenschwerpunkte dieser Arbeit eingegangen. Zum einen wird ein Versuch für den Faseraufbau gezeigt. Die Ergebnisse zeigen Schwierigkeiten bei der Umsetzung auf. Daher liegt der Fokus in der spektralen Auswertung der Fensterzellen.

### **4.1. Übersicht der Versuche**

Im Folgenden zeigt eine grafische Tabelle 4.1 eine Übersicht über alle getätigten Voruntersuchungen und Messreihen.

Art	Versuch	Bezeichnung	Beschreibung
Vorversuche	1 - 11	POF und Glasfaser Oberflächen	Testen der Auswirkungen bei verschiedenfarbigen Oberflächen. Verwendung unterschiedlicher Fasertypen, gebeugt und angeraut.
	12	ITO Elektrode	Kurzschließen der Elektroden der Fensterzelle
	13 - 15	POF - Öl und Glycerol	Änderung des Brechindex durch Anschliff der Oberfläche und Kontakt versch. Medien
Faseraufbau	MR31Z1P01 MR31Z2P01	ITO auf POF	Laden und Entladen der ITO - Fasersonde
Vorbereitung Fensterzellen	16 - 17	Anode - Graphit auf Kupfer	Vorbereitung der Zellzyklierungen
Versuche Fensterzellen	18 - 21	ITO auf Glas, Zelle 3	Zyklierung der Zelle und Beobachtung mit 45°- Justierung
	22	Kupfer-Graphit, Zelle 1	Zyklierung der Zelle und Beobachtung mit 45°- Justierung
	23 - 24	ITO auf Glas, Zelle 3	Zyklierung der Zelle und Beobachtung mit 45°- Justierung
	25 - 27	LFP, Zelle 2	Zyklierung der Zelle, sowie Beobachtung mit 45°- und 0°- Justierung
	28 - 30	ITO auf Glas, Zelle 4	Zyklierung der Zelle, sowie Beobachtung mit 45°- und 0°- Justierung
	31	LFP, Zelle 2	Zyklierung der Zelle und Beobachtung mit 0°-Justierung
	32	ITO auf Glas, Zelle 3	Zyklierung der Zelle und Beobachtung mit 0°-Justierung im IR-Bereich

Abbildung 4.1.: Grafische Übersicht aller Versuche und Messreihen

## 4.2. Faseraufbau

In diesem Abschnitt wird der Versuch beschrieben, mit einem unkonventionellen, eigenen Versuchsaufbau die optischen Veränderungen im ITO- Aktivmaterial zu beobachten, das verwendet wird, um den Interkalationsvorgang von Lithiumionen besonders kenntlich zu machen.

### 4.2.1. Versuchsdurchführung

Um optische Effekte am ITO beobachten zu können, muss die Zelle nicht wie herkömmliche Batteriezellen zyklert werden, sondern es reicht das Anlegen einer Spannung, da das ITO - wie bereits aus der Arbeit von Gerken [3] und Roscher [17] hervorgeht - auf Spannungsänderungen reagiert. So wird mit der Spannungsquelle eine Spannung von 4 V eingestellt. Mit ihr wird ein Laden der Zelle hervorgerufen. Das Entladen der Zelle wird durch eine Reduzierung der Spannung möglich gemacht. Dafür wird die Spannungsquelle auf ca. 1 V eingestellt. In der Darstellung 4.2 oben ist der Verlauf der Spannung (blau) und der des Stromes (rot) zu sehen. Im unteren Bereich der Darstellung wird die Ladung (blau) der Zelle abgebildet. In rot ist die Intensität des Differenzspektrums bei der Wellenlänge 600 nm zu sehen.

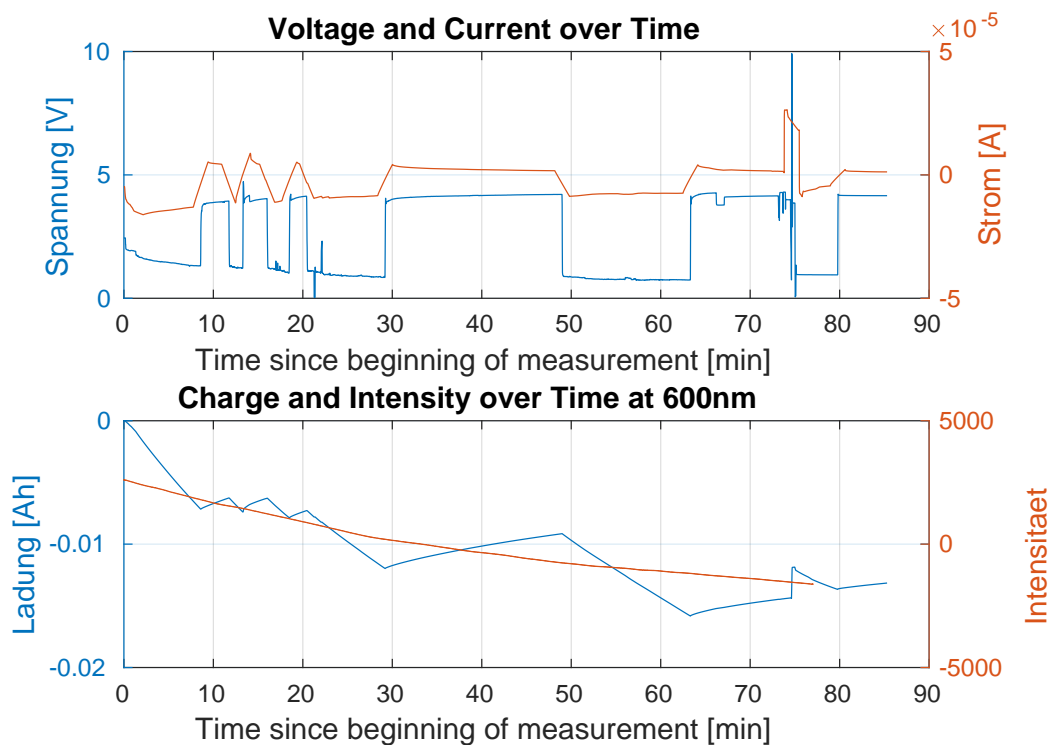


Abbildung 4.2.: Oben: Spannung (blau) über dem Widerstand und Strom (rot) durch die Zelle; unten: aus dem Strom errechnete Ladung (rot) der Zelle und Intensität (blau) des Verlustspektrums aus der Faser



### 4.2.2. Beobachtung und Auswertung

Mit dem Anlegen einer Spannung ist deutlich auch ein Stromanstieg zu erkennen. Der Strom ist überwiegend negativ, dadurch ist die Ladung mit der Zeit abnehmend. Erst ab einer Zeit von ca. 2 Minuten des Einstellens einer konstanten Spannung, wird der Strom positiv. Da dies nicht lange genug der Fall ist und letzterer im Mittel negativ ist, hat der Verlauf der Ladung in der Abbildung 4.2 unten in blauer Farbe einen fallenden Charakter. Um Veränderungen am Aktivmaterial beobachten zu können ist dies jedoch nicht ausschlaggebend. Interessanter ist der rote Kurvenverlauf, der die Intensität des reflektierten Lichtes an der gebeugten Faser zeigen soll. Hier wird das Differenzspektrum bei einer Wellenlänge von 600nm gezeigt. Die besagte Kurve zeigt eine deutliche Tendenz zu stetig schwächer werdender Intensität. Zu diesem Effekt liegt die Vermutung nahe, dass die gebeugte und angeraute Faser vom Elektrolyten mit zunehmender Zeit zersetzt wird. Dadurch können Risse entstehen und die Lichtstrahlen vermehrt aus der Faser austreten. Auf der anderen Seite ist im Groben erkennbar, dass der Abfall der Ladungskurve mit dem der Intensitätskurve tendenziell gleichzusetzen ist. Es lässt sich zudem die Beobachtung aufstellen, dass kurz vor Beginn der 50sten Minute des Versuches die Kurve der Intensität einen weniger steilen Verlauf annimmt. Dies könnte im Zusammenhang mit der länger angelegten Spannung stehen. Aber auch andere Effekte wie zum Beispiel eine Intensitätsänderung des Umgebungslichts wären durchaus denkbar. Da der Aufbau nicht unter völliger Abschattung stand, ist dies nicht auszuschließen. Die Abbildung 4.3 zeigt den Zusammenhang zwischen der Spannung und dem geometrischen Schwerpunkt der Spektren über die Zeit.

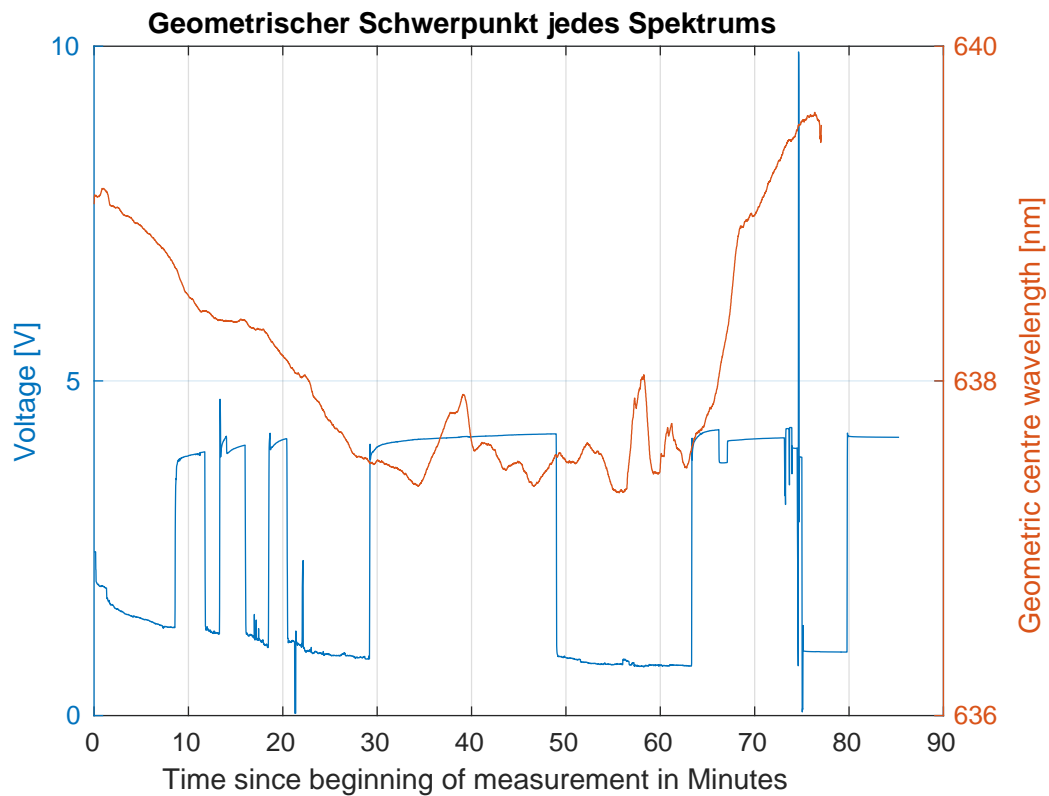


Abbildung 4.3.: Verlauf der Spannung (blau) und geometrischer Schwerpunkt (rot)

Auch hier ist erkennbar die Umkehr der Tendenz bei längerem Anlegen einer Spannung zu beobachten. Ab der Minute 30-35 nimmt die Kurve einen waagerechteren Anstieg an. Bei Minute 63 verlagert sich der geometrische Schwerpunkt in Richtung höherer Wellenlängen. Da dies zum gleichen Zeitpunkt passiert, an dem die Spannung erneut zum Laden der Zelle erhöht wird, könnte hier ein Zusammenhang aufgestellt werden. Unter Anbetracht möglicher anderer Effekte kann jedoch keine genaue Aussage getroffen werden.

Die Auswertung der Differenzspektren in einer dreidimensionalen Darstellung über die Zeit in Abbildung 4.4 zeigt die bereits erwähnte Tendenz bezogen auf alle Wellenlängen der Leuchtquelle erneut auf. Eine kontinuierliche farbliche Veränderung vom roten in den blauen Bereich steht für die Abschwächung der Intensität.

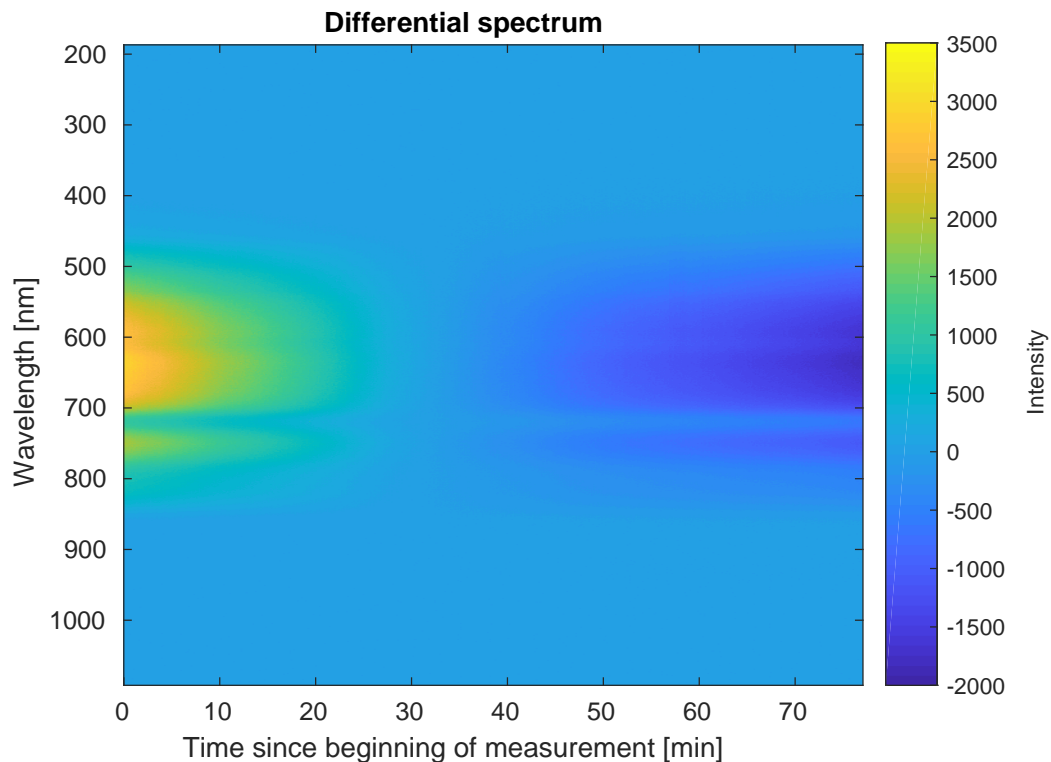


Abbildung 4.4.: Die Abbildung zeigt eine dreidimensionale Darstellung der Differenzspektren über die Zeit. Die Wellenlängen befinden sich auf der linken Y-Achse, während die Intensität auf der rechten Y-Achse dargestellt wird. Je heller ein Objekt erscheint, desto intensiver ist die Reflektivität.

### Bewertung und Einordnung

Der durchgeführte Versuch sollte im Wesentlichen eine Prüfung des Verfahrens darstellen, um die Möglichkeit und Umsetzbarkeit von eigenen Zellkonstruktionen mit eingebetteten Fasern aufzuzeigen. Die vermutete Zersetzung der Faser durch den Elektrolyten ist hierbei ein bedeutender Faktor für eine Überarbeitung des Versuchsaufbaus. Zudem sollte eine Bedeckung des Versuchsaufbaus für Abschirmung von Umgebungslicht in Betracht gezogen werden. Das zusätzliche Messen der Temperatur nahe der Lichtquelle, sollte den Effekt eines Temperaturanstiegs aufzeigen können und somit kompensierbar machen. Aufgrund der hohen Anfälligkeit des Aufbaus und der Schwerpunktsetzung auf die spektrale Auswertung der Kathodenmaterialien bei Fensterzellen, wurde der Aufwand für den Faseraufbau nicht weiter intensiviert. Ein Ausblick für eine mögliche Umsetzung des Versuches wird dennoch gegeben.

### 4.2.3. Ausblick

Nach weniger erfolgreichen vorangegangenen Versuchen wurde entschieden, dass die Umsetzung für einen verbesserten Faseraufbau nicht stattfinden soll, da der Schwerpunkt dieser Arbeit in der spektralen Analyse der Aktivmaterialien liegen sollte. Ein möglicher Versuchsaufbau könnte jedoch wie im folgenden Abschnitt beschrieben, aussehen.

### Versuchsaufbau

Im Wesentlichen soll der verbesserte Versuchsaufbau die Zerstörung der Faser durch den Elektrolyten aufwiegen. Dafür wird die Faser nicht gebeugt, sondern in einer geraden Form belassen. Dadurch findet weniger Wechselwirkung der Lichtstrahlen mit den umgebenen Medien statt. In Vorversuchen wurde jedoch gezeigt, dass durch ein adäquates Abschleifen des Mantels der Faser eine entsprechende Reaktion der Lichtstrahlen auf die farbliche Veränderung der Umgebung stattfindet und mit steigendem Grad des Mantel-Abschliffs zunimmt.

Die folgende Grafik 4.5 zeigt den möglichen Aufbau der eigenen Testzelle.

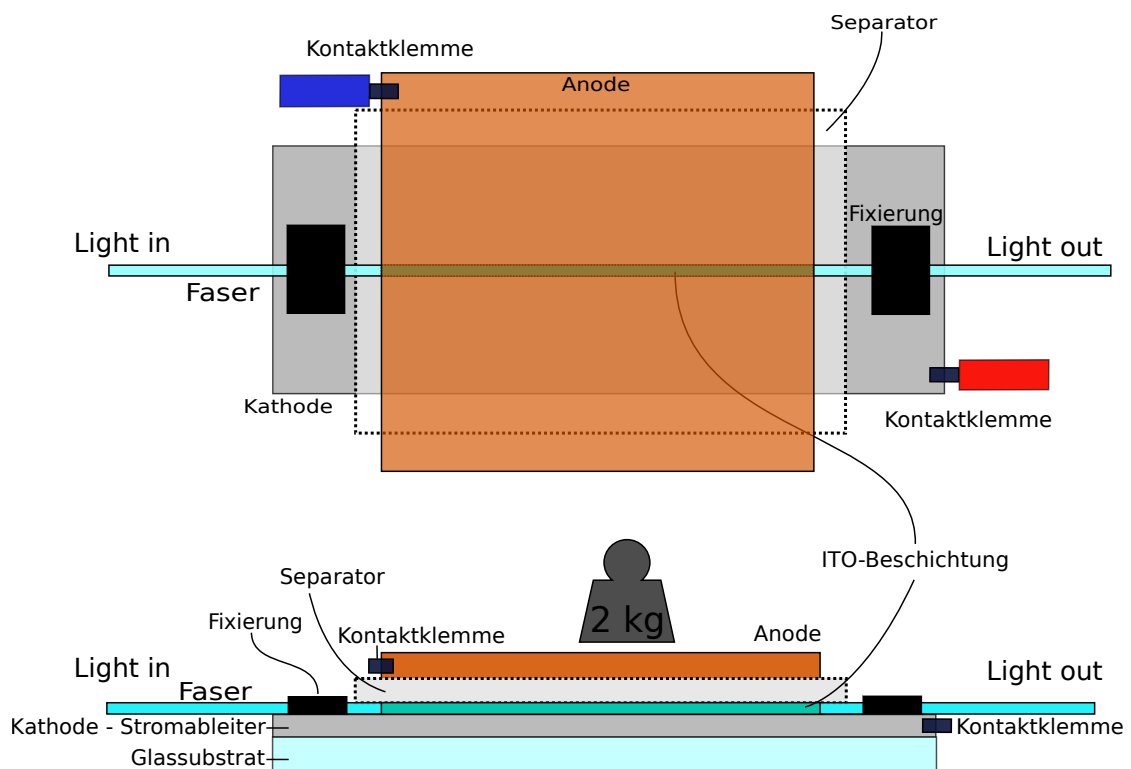


Abbildung 4.5.: Aufbau der ITO-Zelle mit Plastik-Optischer Lichtleitfaser

Auf einem Glassubstrat liegt der Kathoden-Stromableiter. Darauf wird die Glasfaser fixiert, die in einem Bereich mit ITO (Indium Tinn Oxid) ummantelt ist, welches als zu observierendes Aktivmaterial dient. An der Stelle, auf der das ITO aufgetragen ist, wurde zuvor die Plastikfaser so bearbeitet, dass sie empfindlicher auf äußere Lichtveränderungen reagiert. Auf der linken Seite tritt Licht aus der breitbandigen Lichtquelle ein und auf der rechten Seite führt die Faser zum Spektrometer, das die Intensität der ankommenden Lichtstrahlen misst. Auf der Faser liegt der Separator, der die beiden Elektroden voneinander trennt. Der Separator ist mit dem Elektrolyten durchtränkt. Dieser sorgt für den Transport der Lithium-Ionen, die beim Entladen des Materials an der Anode zum ITO wandern. Die Anode besteht aus Graphit. Die Kontaktklemmen für die Spannungsquelle sind an den Elektroden angebracht. In diesem Aufbau ist die Anode entsprechend dem Entladevorgang die negative Elektrode und die Kathode die positive Elektrode.

### 4.3. Fensterzellen

Dieser Unterpunkt behandelt die Versuchsdurchführung, Beobachtung und Auswertung der Fensterzellen-Versuche. Es wurde Messreihen mit folgend aufgelisteten Zellen vorgenommen. Die Beobachtung fand stets mit dem Spektrometer und durch die Lichtwellenleiter statt. Dabei wurden zwei unterschiedliche Messwinkel (vgl. 3.6) verwendet.

#### 4.3.1. Übersicht der Fensterzellen

Die folgende Tabelle 4.1 zeigt eine Übersicht der verwendeten Zellen mit Beobachtungsfenster.

Zelle Nr.	Anode	Kathode
1	Graphit auf Kupfer	LFP
2	Li-Metall	LFP+C[Al]
3	Lithium	ITO Glas
4	Lithium	ITO Glas

Tabelle 4.1.: Übersicht der Fensterzellen

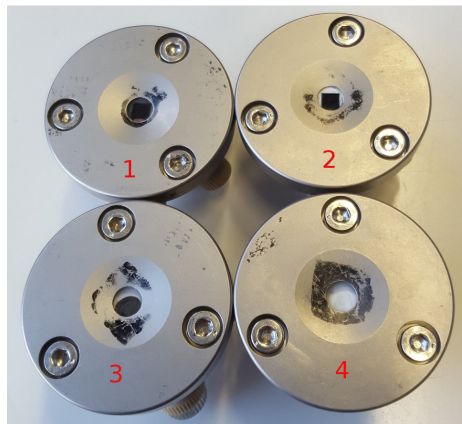


Abbildung 4.6.: Die Abbildung zeigt alle Fensterzellen auf einen Blick. Die Nummerierungen stimmen mit der Tabelle 4.1 überein. Zu sehen ist außerdem eine ITO-Zelle mit ausgetrocknetem Elektrolyten (4)

### Verwendung der Zellen in den Messreihen

In der Übersicht 4.2 werden alle gemachten und aussagekräftigen Versuche mit den Fensterzellen aufgelistet. Die Durchführung der elektrischen und optischen Messungen war bei allen Versuchen ähnlich.

Messreihe	Zelle	Anode	Kathode	Zyklisierung	Winkel
22	LFP, Zelle 1	Graphit auf Kupfer	LiFePO <sub>4</sub>	cV	45°
25	LFP, Zelle 2	Li-Metall	LiFePO <sub>4</sub> + C <sub>[Al]</sub>	cCcV	45°
26	LFP, Zelle 2	Li-Metall	LiFePO <sub>4</sub> + C <sub>[Al]</sub>	cCcV	0°
27	LFP, Zelle 2	Li-Metall	LiFePO <sub>4</sub> + C <sub>[Al]</sub>	cCcV	0°
31	LFP, Zelle 2	Li-Metall	LiFePO <sub>4</sub> + C <sub>[Al]</sub>	cCcV	0°
24	ITO, Zelle 3	Li-Metall	ITO-Glas	Spannungsschritte	45°
28	ITO, Zelle 4	Li-Metall	ITO-Glas	cCcV	0°
29	ITO, Zelle 4	Li-Metall	ITO-Glas	cCcV	0°
30	ITO, Zelle 4	Li-Metall	ITO-Glas	cCcV	45°

Tabelle 4.2.: Übersicht über die Verwendung von Material bei den Hauptversuchen

### 4.3.2. Versuche mit LFP-Fensterzellen

Bei der optischen Auswertung der LFP-Zelle mit Hilfe von Lichtleitfasern, zeigt sich vor allem, dass der Ladezustand mit der gemessenen Intensität positiv korreliert. Auch wenn nicht jeder Zustand genau beschrieben werden kann, da die Ladekurve im Unterschied zur Intensitätskurve einen weiterführenden Verlauf hat, so ist der Intensitätsverlauf zumindest ein Indiz. Der Ort der Betrachtung spielt hier eine weitere große Rolle. Denn die optischen Veränderungen beim Einlagern von Lithium in das beobachtete Aktivmaterial, finden zuerst und am deutlichsten am Rand des

Aktivmaterials statt [17]. Beim hier ausgewerteten Versuch wird die Lichtleitfaser lediglich auf einen Bereich in der Nähe des Randes gerichtet.

Im Folgenden werden nacheinander die durchgeführten Messreihen mit der LFP-Zelle vorgestellt und ausgewertet. Den Anfang bildet ein Versuch, bei dem die Anode, bestehend aus Graphit auf Kupfer, untersucht wurde. LFP bildet die Kathode. Bei den weiteren Versuchen wird die Kathode untersucht.

### Messreihe 22

Als eine der ersten Messreihen mit Fensterzellen in dieser Arbeit, wurde die Graphit auf Kupfer-Anode untersucht. Als Kathode dient die LFP-Elektrode. Die Tabelle 4.3 zeigt die wesentlichen Daten dieser Messung.

Messreihe	Zelle	Anode	Kathode	Zyklisierung	Winkel
22	LFP Zelle 1	Graphit auf Kupfer	LiFePO <sub>4</sub>	cV	45°

Tabelle 4.3.: Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 22

### Versuchsdurchführung

Das Zyklieren der Zelle fand nach dem cV-Regelverfahren statt. Dafür wurde zum Laden eine konstante Spannung von 3,8 V über eine Zeit von 120 min eingestellt. Es folgt eine Ruhephase von 30 Minuten. Der Strom passt sich der gesetzten Spannung an. Die Abbildung 4.7 oben veranschaulicht diesen Vorgang. Zu sehen ist die Spannung in blau und der Strom in rot. Die Zyklierung entspricht damit einem unkonventionellen Verfahren, das für herkömmliche Lithiumbatterien in der Praxis keine Verwendung findet. Die aus Glas bestehenden Lichtwellenleiter wurde in einem Winkel von 45° zur Zelle montiert. Mit einer Faser wird letztere bestrahlt, während die andere das reflektierte Licht über eine Sammellinse auffängt und an das Spektrometer weiterleitet.

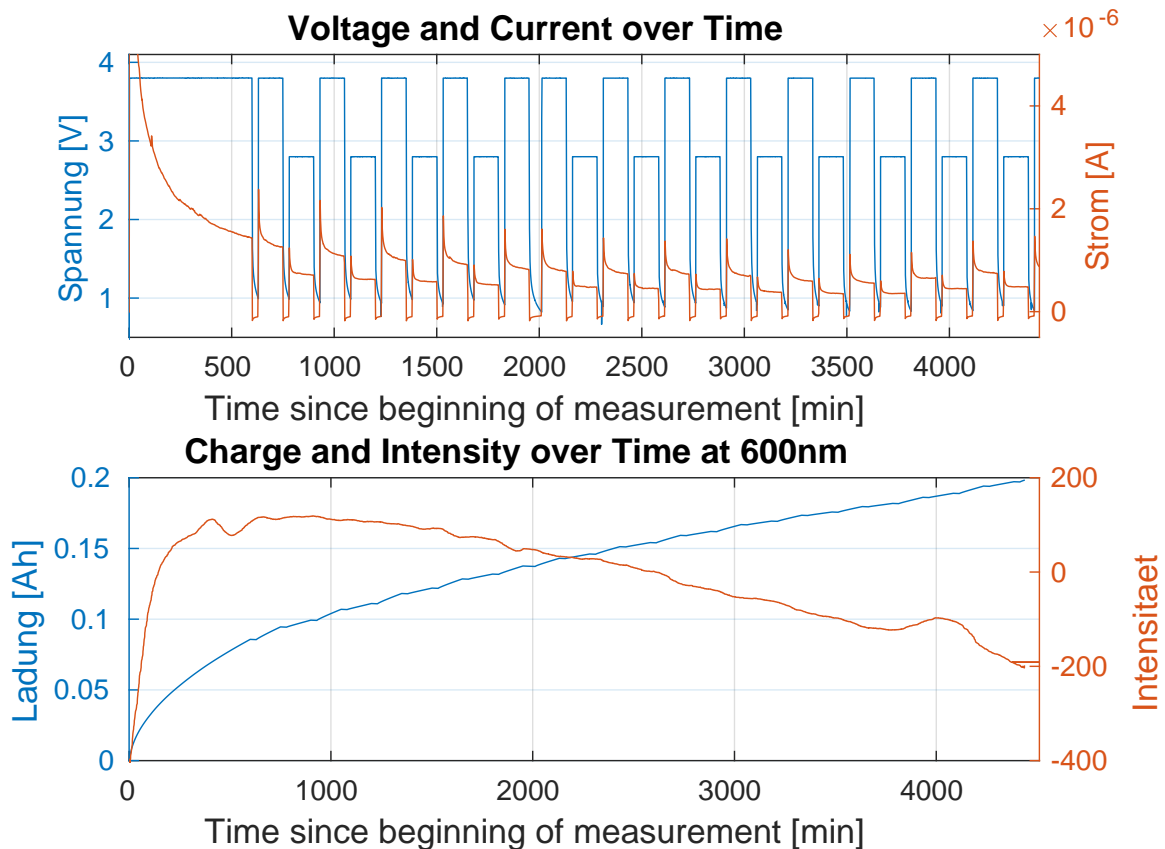


Abbildung 4.7.: Verlauf von Spannung, Strom, Ladung und Intensität einer Zelle mit Graphit-Anode und LFP-Kathode; **oben**: Spannung (blau) und Strom (rot); **unten**: Ladung (blau) und Intensität (rot) des Differenzspektrums bei 600 nm

### Auswertung

Betrachtet man die Ladekurve in Abbildung 4.7 im unteren Diagramm, so fällt der deutliche Anstieg mit fortschreitender Zeit ins Auge. Dieser Effekt beruht auf einem Integrationsfehler, der beim Akkumulieren der Ladung entsteht. Da sich das Vorzeichen des Stroms nicht umkehrt, findet ausschließlich eine Aufsummierung statt. Der Verlauf der Intensität hat hingegen einen fallenden Charakter. Ursachen hierfür können äußere Einflüsse wie Temperatur oder Veränderungen bei der Raumbeleuchtung sein. Die stetige Abnahme spricht hierbei tendenziell eher für eine Temperaturabnahme. Da die Messung ein Wochenende über durchgeführt wurde und die Temperatur in den Räumlichkeiten der HAW dann nach unten geregelt wird, kann die These unterstützt werden.

Eine Vergrößerung der Diagramme ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Hier ist deutlich



zu erkennen, dass die errechnete Kurve der Ladung eine Periodizität aufweist. Diese korreliert positiv mit dem Verlauf der Spannung und des Stromes. Zum Laden und Entladen wurde jeweils eine konstante Spannung eingestellt. Zwischen diesen Phasen folgt immer eine Ruhephase. Der Strom passt sich hier nur an. Die Ladungskurve wird über eine Integration des Stromes über die Zeit errechnet. Da der Ladungsverlauf stetig ansteigt, lässt sich lediglich ein Laden der Zelle daraus schließen. Demnach ist das gewählte cV-Verfahren bzw. die eingestellten Spannung zum Entladen der Zelle eines Überdenkens würdig und sollte bei weiteren Messreihen angepasst werden. Ein solcher Effekt lässt sich anhand der Kurve der Intensität nicht beobachten. Da hier kein Zusammenhang zwischen Spannung und Strom mit der Intensität zu erkennen ist, liegt die Vermutung nahe, dass sich der Zelltyp nicht ausreichend mit Lichtwellenleitern und Spektrometer beobachten lässt. Es könnten aber auch Veränderungen an der Art des Zyklierens ausschlaggebend sein.

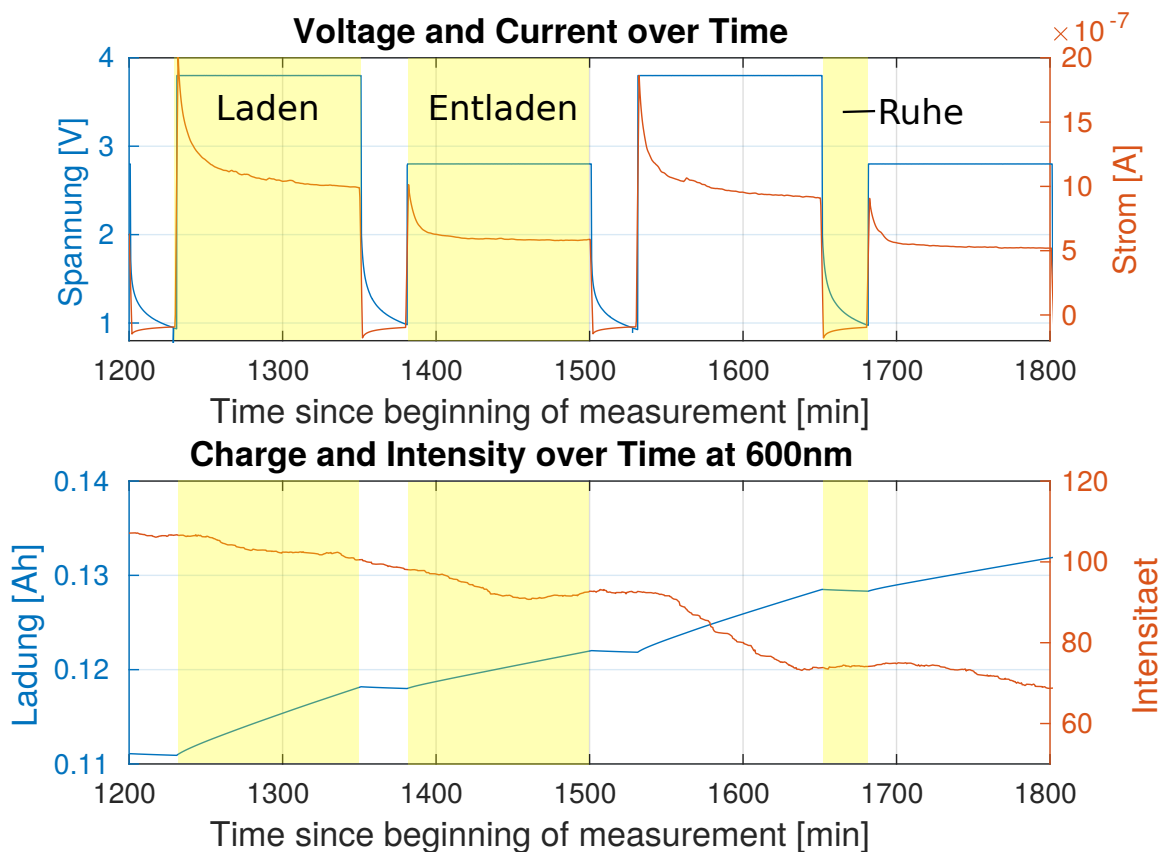


Abbildung 4.8.: Vergrößerung der Diagramme vom Verlauf von Spannung, Strom, Ladung und Intensität einer Zelle mit hier untersuchter Graphit-Anode und LFP-Kathode; **oben:** Spannung (blau) und Strom (rot); **unten:** Ladung (blau) und Intensität (rot) des Differenzspektrums bei 600 nm

Eine weitere Darstellung und Analyse der Messergebnisse, ist in dem Diagramm 4.9 zu sehen. Hier werden die Differenzspektren in dreidimensionaler Darstellung gezeigt und darauf wurde der geometrische Schwerpunkt gelegt. Letztere Berechnung wurde im Rahmen der Arbeit von Herrn Gerken [3] für das Aufzeigen einer spektralen Verschiebung im Besonderen bei ITO-Zellen verwendet. In der folgenden Abbildung ist eine Korrelation der Farbwerte, die die Intensität repräsentieren mit dem Verlauf des zuvor genannten Schwerpunktes sichtbar. Hier ist zu vermuten, dass ein Anstieg des Schwerpunktes auf höhere Wellenlängen einem Temperaturanstieg gleichkommt. Ein Abfall würde demnach ein Temperatursturz bedeuten. Periodische Verschiebungen des geometrischen Schwerpunktes sind, wie auch bei vorherigen Darstellungen des Verlaufes der Intensität, nicht erkennbar.

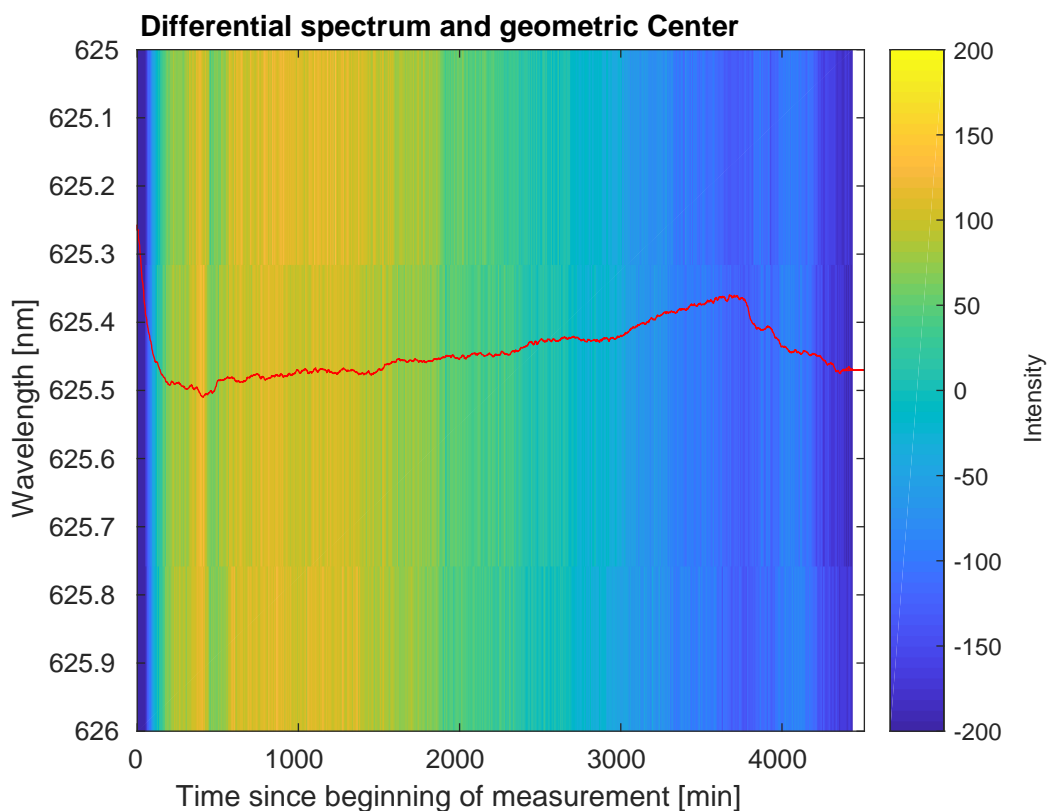


Abbildung 4.9.: [

Dreidimensionale Darstellung des Differenzspektrums mit Schwerpunkt]Die Abbildung zeigt eine dreidimensionale Darstellung des Differenzspektrums mit Schwerpunkt auf einen Wellenlängenbereich von 625 bis 626 nm. Zudem ist der geometrische Schwerpunkt der Spektren mit einbezogen worden. Die linke y-Achse repräsentiert die Wellenlängen, während die rechte Achse die Intensität darstellt. Je intensiver das Spektrum, desto rötlicher die Repräsentation. Die Zeit seit Messstart ist auf der X-Achse aufgetragen.

### Messreihe 25

Bei dieser Messreihe wurde die LFP-Zelle mit Li-Metall als Anode und LFP + C<sub>[Al]</sub> als Kathode untersucht. Letztere wurde mit dem Spektrometer beobachtet. In der Tabelle 4.4 sind Informationen der Messreihe zu sehen.

Messreihe	Zelle	Anode	Kathode	Zyklierung	Winkel
25	LFP Zelle 2	Li-Metall	LiFePO <sub>4</sub> +C <sub>[Al]</sub>	cCcV	45°

Tabelle 4.4.: Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 25

### Versuchsdurchführung

Das Laden und Entladen dieses Zelltyps wurde nach dem cCcV-Regelverfahren durchgeführt. Nach einer bestimmten Anfangsphase wird die Zelle mit einem konstanten Strom von 20  $\mu\text{A}$  und danach mit einer konstanten Spannung von 3,8 V geladen. Nach einer kurzen Phase der Ruhe, findet das Entladen mit -20  $\mu\text{A}$  und anschließend mit einem Spannungsniveau von 2,8 V statt. Dieser Vorgang wiederholt sich noch ein weiteres Mal, bevor die Messung gestoppt wird. Der Zyklivorgang der Zelle wurde auch hier wieder mit der 45°-Halterung für die Lichtleitfasern mit dem Spektrometer beobachtet. In der Abbildung 4.10 ist oben in blau der Verlauf der Spannung und in rot der Strom zu sehen. Zur unteren Darstellung wird im folgenden Abschnitt Bezug genommen.

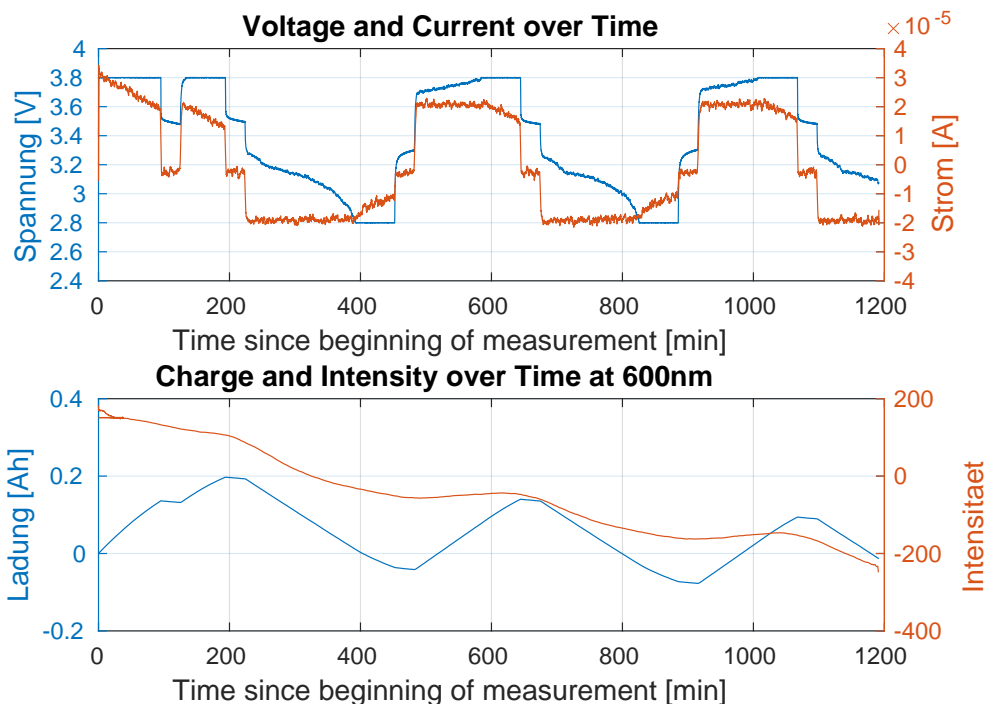


Abbildung 4.10.: Messdaten der LFP-Elektrode; **oben:** Verlauf von Spannung (blau) und Ladung (rot); **unten:** Ladung (blau) und Intensität (rot) der LFP-Elektrode.

## Auswertung

Die Ladungskurve (blau) der Darstellung 4.10 unten zeigt eine eindeutige positive Korrelation mit der Stromkurve. Sofern der Strom positiv ist, steigt die Ladung bis auf einen anfänglichen Wert von 0,2 Ah. Ansonsten wird die Zelle entladen. Da auch im Zustand der Ruhe, der Strom hier negativ ist, nimmt die Ladung mit der Zeit ab. Erstmals lässt sich anhand dieser Darstellung eine Aussage über ein periodisches Verhalten der Intensität fällen. Der rote Kurvenverlauf, der das Differenzspektrum bei einer Wellenlänge von 600nm zeigt, weist wiederkehrende Amplituden auf, die vage dem Ladungsverlauf zugeordnet werden können.

Des Weiteren scheint über den gesamten Verlauf des Versuches, die Intensität stetig abzunehmen. Dieser Effekt kann äußeren Lichteinwirkungen oder aber wahrscheinlicher einer Veränderung der Temperatur in Lampennähe zugeschrieben werden. Die Lichtquelle hat einen Einschwingvorgang, der vom Temperaturfall im Raum überlagert wird.

Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurden weitere Messreihen durchgeführt.

## Messreihe 26

In diesem Versuch wurde als Unterschied zur vorherigen Messung die 0°-Faserhalterung verwendet. Die folgende Tabelle 4.5 gibt einen Versuchsüberblick.

Messreihe	Zelle	Anode	Kathode	Zyklierung	Winkel
26	LFP Zelle 2	Li-Metall	LiFePO <sub>4</sub> +C <sub>[Al]</sub>	cCcV	0°

Tabelle 4.5.: Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 26

## Versuchsdurchführung

Das Laden und Entladen wurde nach cCcV-Regelung vollzogen und unterscheidet sich Werte-mäßig nicht vom Vorversuch (Messreihe 25). Die Lichtquelle befindet sich in einem eingeschwungeneren Zustand, da sie bereits längere Zeit eingeschaltet war. In der Abbildung 4.11 oben ist der kurze Zyklrier-Vorgang sichtbar.

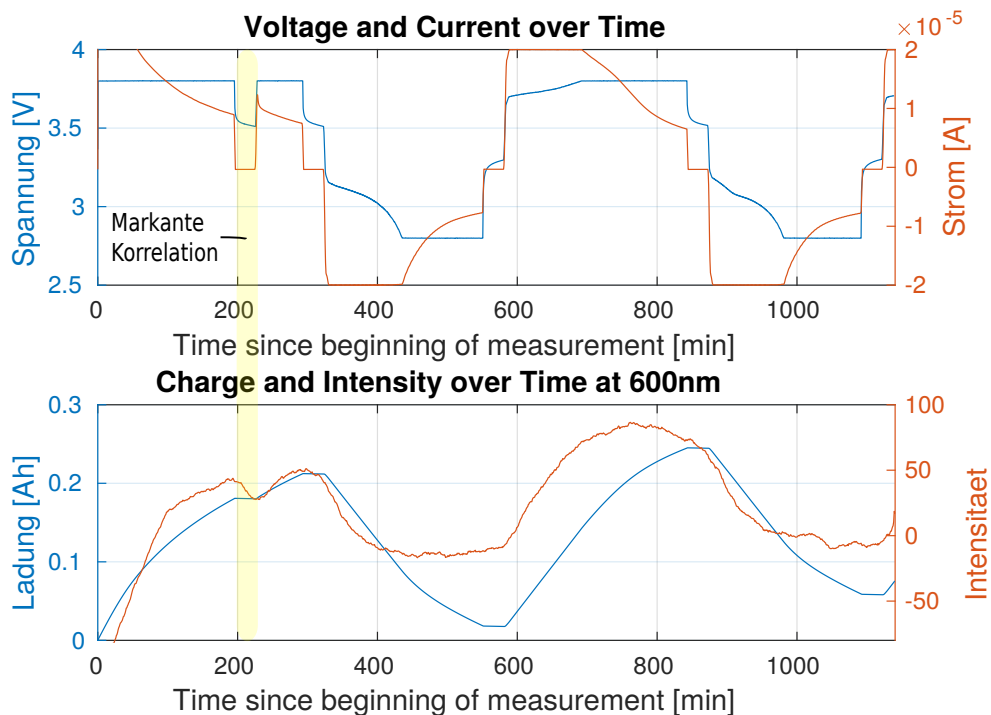


Abbildung 4.11.: Messdaten der LFP-Elektrode; **oben:** Verlauf von Spannung (blau) und Ladung (rot); **unten:** Ladung (blau) und Intensität (rot) der LFP-Elektrode.

## Auswertung

Die Ergebnisse dieser Messreihe sind anhand der Darstellung 4.11 unten zu erkennen. Trotz der kurzen Versuchsdauer können gewisse Effekte zugeordnet werden. Es ist eine deutliche positive Korrelation zwischen der Ladungskurve in blau und der Intensitätskurve in rot zu vernehmen. Zudem ist der Effekt durch einen Temperatureinfluss im Vergleich zur vorherigen Messung (25) scheinbar geringer.

Im Bereich der gelben Markierung ist eine markante Korrelation zwischen Spannung, Strom und dem Verlauf der Intensität zu erkennen. Während die Ladung geringe Veränderungen aufzeigt, verringert sich die Intensität deutlich. Dies ist die Reaktion auf ein kurz andauerndes Stromloch während der Formatierungsphase der Zelle. Diese dient zum Vorbereiten letzterer auf die Zyklierung.

Um diese Effekte weiter zu bestärken und eine Reproduzierbarkeit zu prüfen, wurden weitere Messreihen durchgeführt.

## Messreihe 27

In dieser Messreihe wurde die LFP-Zelle betrieben und untersucht.

Messreihe	Zelle	Anode	Kathode	Zyklisierung	Winkel
27	LFP Zelle 2	Li-Metall	LiFePO <sub>4</sub> +C <sub>[Al]</sub>	cCcV	0°

Tabelle 4.6.: Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 27

## Versuchsdurchführung

Die Beobachtung fand wieder mit einem 0°-Winkel statt und geladen und entladen wurde die Zelle wie auch in den Versuchen zuvor mit der cCcV-Regelung. Die Abbildung 4.12 oben zeigt den Zyklievorgang der Zelle. Die gelben Bereiche sollen die Vorgänge des Ladens und Entladens verdeutlichen. Dazwischen herrscht ein Zustand der Ruhe.

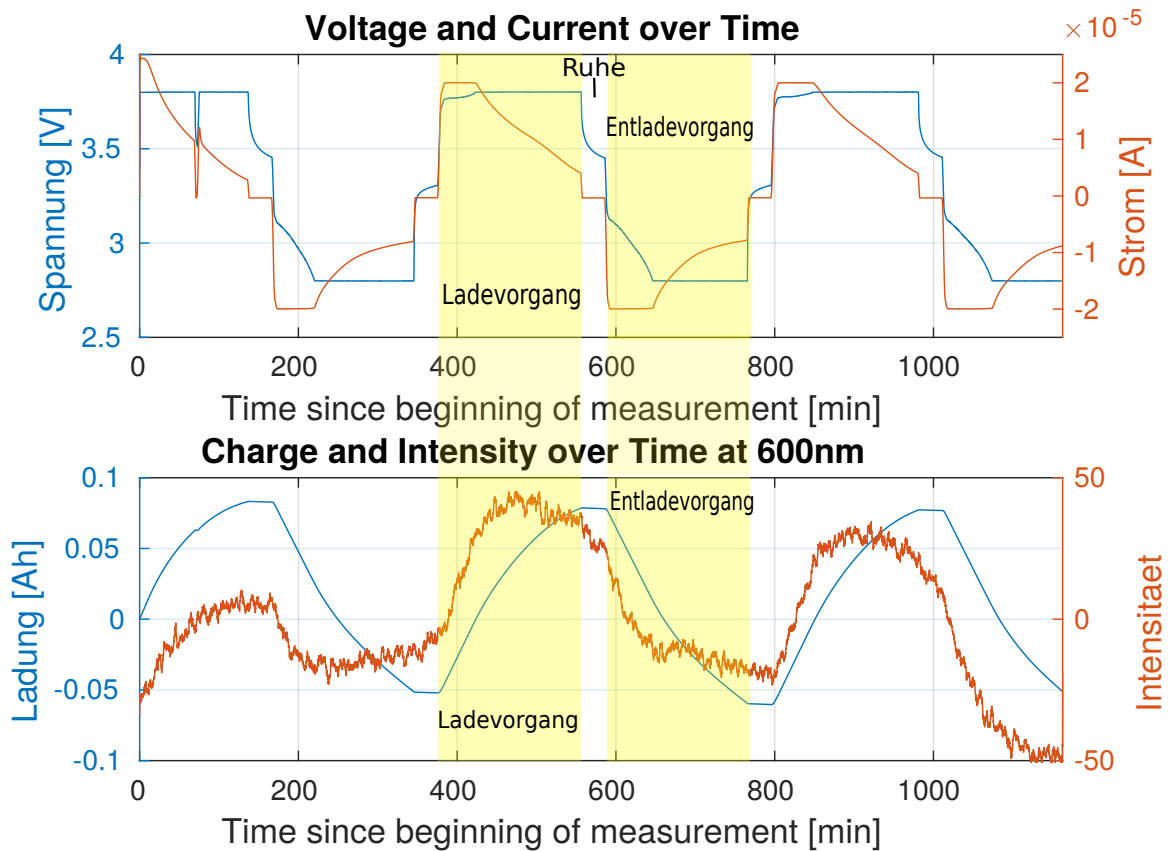


Abbildung 4.12.: Messdaten der LFP-Elektrode; **oben**: Verlauf von Spannung (blau) und Ladung (rot); **unten**: Ladung (blau) und Intensität (rot) der LFP-Elektrode

### Auswertung

Der obigen Darstellung 4.12 im unteren Teil ist in rot der Verlauf der Intensität und in blau der Ladungsverlauf zu entnehmen. Die in gelber Farbe markierten Bereiche zeigen jeweils einen Lade- und Entladevorgang. In diesen ist vor allem der Zusammenhang zwischen Spannung und Strom mit der Intensität erkennbar. Bei der Interkalation von Lithium in das Aktivmaterial der Kathode wird die Zelle dunkler und die Intensität verringert sich somit. Dies ist beim Entladen der Zelle der Fall. In der Abbildung 4.13 ist eine Gegenüberstellung der dreidimensionalen Differenzspektren mit geometrischem Schwerpunkt und Verlauf von Spannung und Intensität zu sehen. In diesem Versuch ist keine periodische Verschiebung des geometrischen Schwerpunktes der Spektren zu erkennen. Sie lassen sich höchstens erahnen.

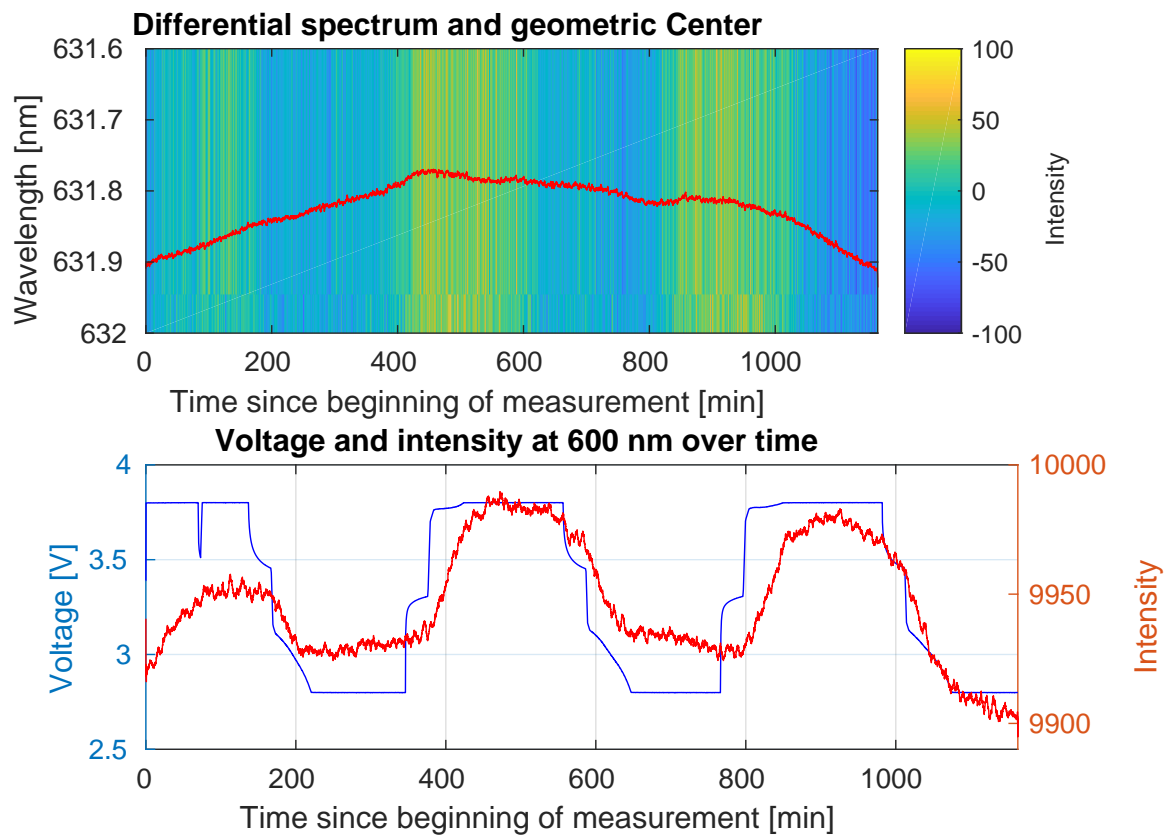


Abbildung 4.13.: Messdaten der LFP-Elektrode; **oben**: dreidimensionale Darstellung der Differenzspektren und geometrischer Schwerpunkt (rote Linie); **unten**: Spannung (blau) und Intensität (rot) zur Gegenüberstellung

### Messreihe 31

In dieser Messung wurde die LFP-Zelle betrieben und beobachtet. In der Tabelle 4.7 ist eine Übersicht der Versuchsdaten zu entnehmen.

Messreihe	Zelle	Anode	Kathode	Zyklierung	Winkel
31	LFP Zelle 1	Li-Metall	LiFePO <sub>4</sub> +C <sub>[Al]</sub>	cCcV	0°

Tabelle 4.7.: Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 31



### Versuchsdurchführung

In dieser Messreihe wurde die Zelle über einen längeren Zeitraum mit Spannung und Strom nach dem cCcV-Verfahren versorgt. Nach einer Anfangsphase, in der die Zelle formiert wird, soll erst ein konstanter Strom von  $20 \mu\text{A}$  und anschließend eine konstante Spannung von  $3,8 \text{ V}$  für das Aufladen der Zelle sorgen. Nach einer kurzen Phase der Ruhe wird die Zelle mit konstantem Strom von  $-20 \mu\text{A}$  und dann mit  $2,8 \text{ V}$  entladen. Mit dem Spektrometer findet die Beobachtung durch eine Glasfaser mit  $0^\circ$ -Halterung statt. Die Messung wird mit dem Zyklersystem gestartet und simultan am Labor-PC die Spektren-Aufzeichnung begonnen. In Abbildung 4.14 sind oben die Verläufe von Spannung (blau) und Strom (rot) zu sehen.

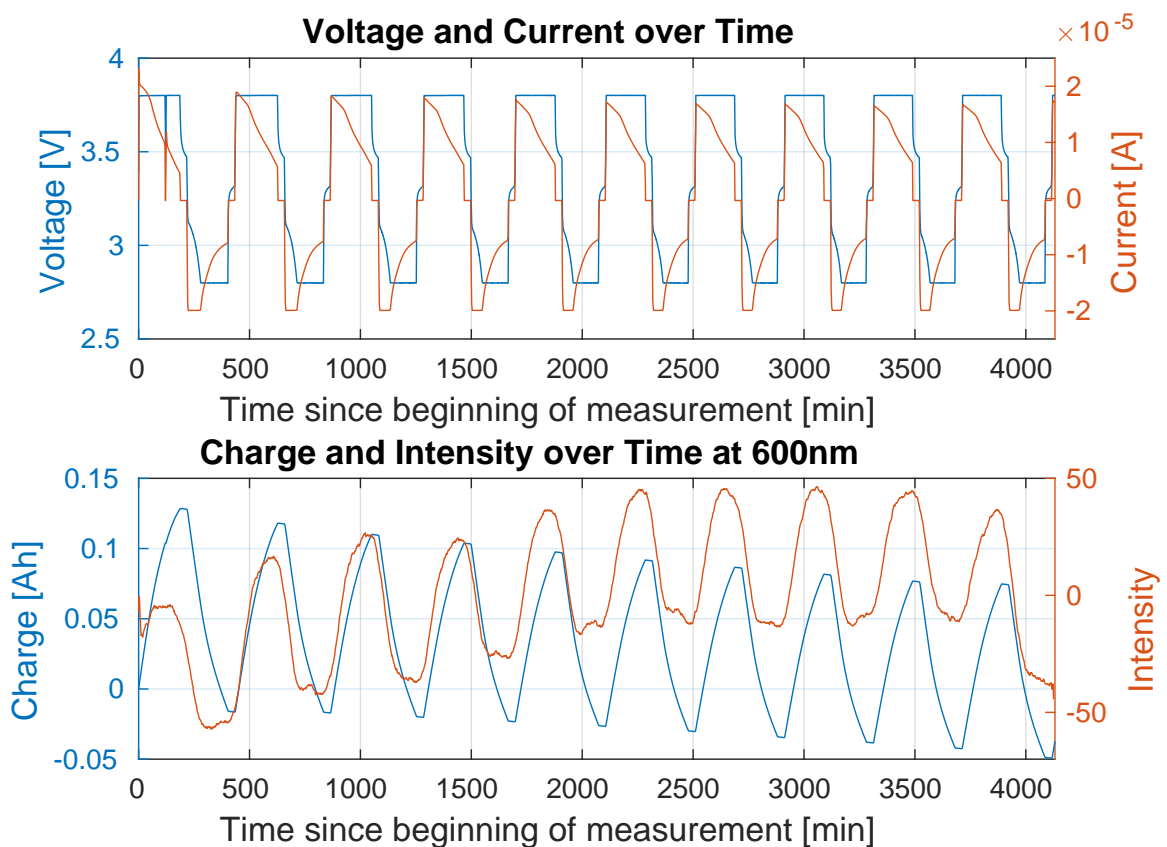


Abbildung 4.14.: Messdaten der LFP-Elektrode; **oben:** Verlauf von Spannung (blau) und Ladung (rot); **unten:** Ladung (blau) und Intensität (rot) der LFP-Elektrode mit  $0^\circ$ - Aufbau

## Auswertung

In den Ergebnissen der Messung in Abbildung 4.14 sind die periodischen Ladezyklen im unteren Diagramm anhand der Kurve der Intensität (rot) sehr gut ersichtlich. Beispielhaft wurde eine Wellenlänge aus dem Spektrum genommen, bei der viel Veränderung aufgezeigt werden kann. Diese Kurve deckt sich nicht vollständig bzw. nur zu einem geringen Grad mit der aus dem Strom errechneten Ladekurve. Scheinbar finden schon während des Ruhezustandes optische Veränderungen im Aktivmaterial statt, sodass die Intensität eine frühere Veränderung aufzeigt, als die Ladung. In besagtem Zustand liegt der Strom bei 0 A während sich die Spannung auf einen Werte von 3,4 V erhöht. Durch die Spannungserhöhung im Zustand der Ruhe entstehen offenbar schon optische Veränderungen an der Kathode. Ein Laden der Zelle mit konstantem Strom von  $20\mu\text{A}$  findet in dieser Messreihe nicht statt. Der Grund hierfür ist eine schnell erreichte Schwellenspannung. Eine weitere Erklärung für die nicht vollständige Kongruenz der Kurve, wäre eine zeitliche Verschiebung zwischen Lade- und Intensitätskurve.

Die folgende Abbildung 4.15 zeigt eine dreidimensionale Darstellung zur Veranschaulichung der Zyklen. Es sind deutlich die periodischen Änderungen der Intensität anhand der Farbveränderung ersichtlich. Eine rötlichere Farbe steht für eine höhere Intensität. Blau bedeutet hingegen weniger gemessene Lichtstrahlung. Das Differenzspektrum wurde gewählt, weil die Veränderung relativ zur maximalen Intensität gering ist und die Vorgänge so besser zu sehen sind. Gut erkennbar an den beiden Diagrammen ist das zeitliche Übereinanderliegen der Intensitäts-Maxima mit den Spannungs-Maxima. In dieser Messung werden die Quereinflüsse sehr deutlich. Besonders am Anfang existiert eine Verschiebung des Schwerpunktes vom Spektrum. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich auch hier wieder um einen Temperatureinfluss handeln könnte. Dies lässt sich anhand des geometrischen Schwerpunktes der gesamten Spektren verdeutlichen.

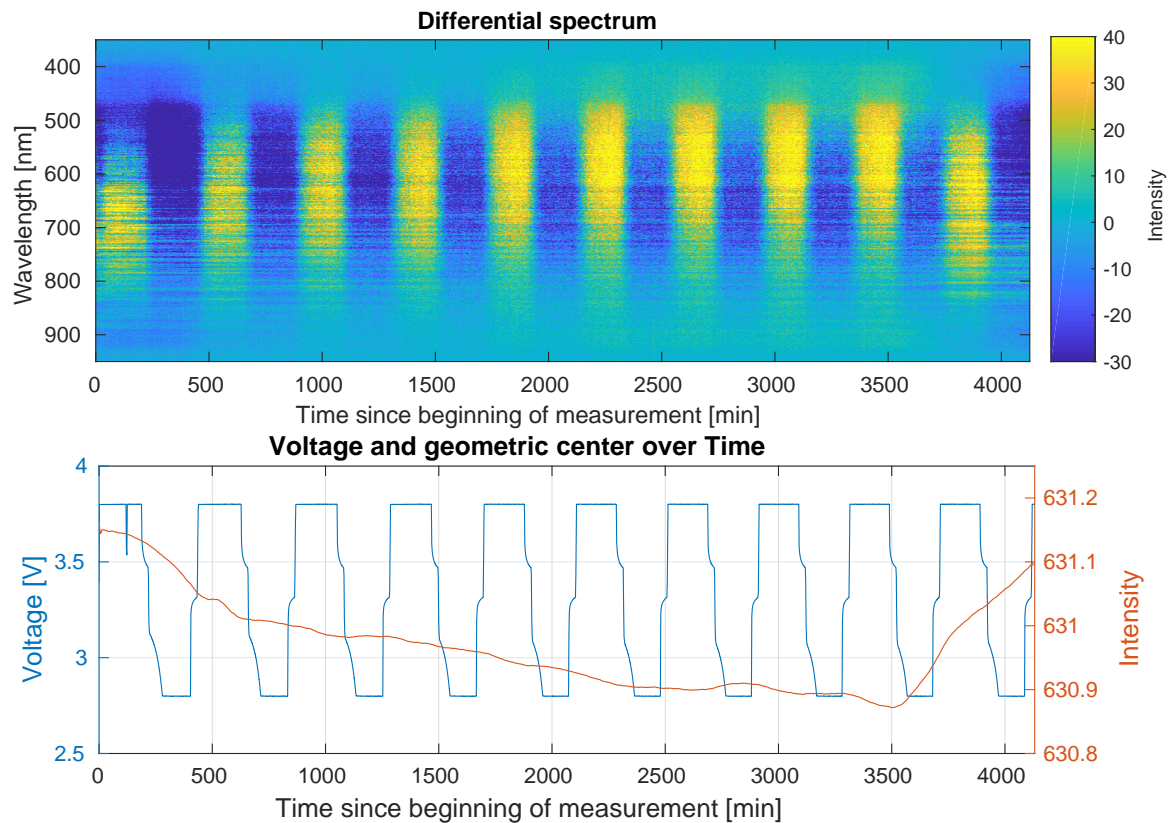


Abbildung 4.15.: Messdaten der LFP-Elektrode; **oben**: dreidimensionale Darstellung der Differenzspektren bei Messung von LFP mit  $0^\circ$  Aufbau; Die linke Y-Achse repräsentiert die Wellenlängen, während die rechte Achse die Intensität darstellt. Je intensiver das Spektrum, desto rötlicher die Repräsentation. Die Zeit seit Messstart ist auf der X-Achse aufgetragen. **unten**: Spannung (blau) und geometrischer Schwerpunkt (rot)

**Kompensieren der Quereinflüsse** Es wird angenommen, dass der Verlauf des geometrischen Schwerpunktes die Veränderung der Temperatur darstellt. Mit Hilfe einer Korrekturfunktion lässt sich dieser Quereinfluss möglicherweise kompensieren. Dafür werden Berechnungen aus 2.12, 2.13 und 2.14 für eine Wellenlänge gemacht. Die Abbildung 4.16 zeigt das Ergebnis dieser Methode. Hier wurde 500 nm als beispielhafte Wellenlänge gewählt. Es entsteht eine Kurve mit annähernd kompensiertem Quereinfluss.

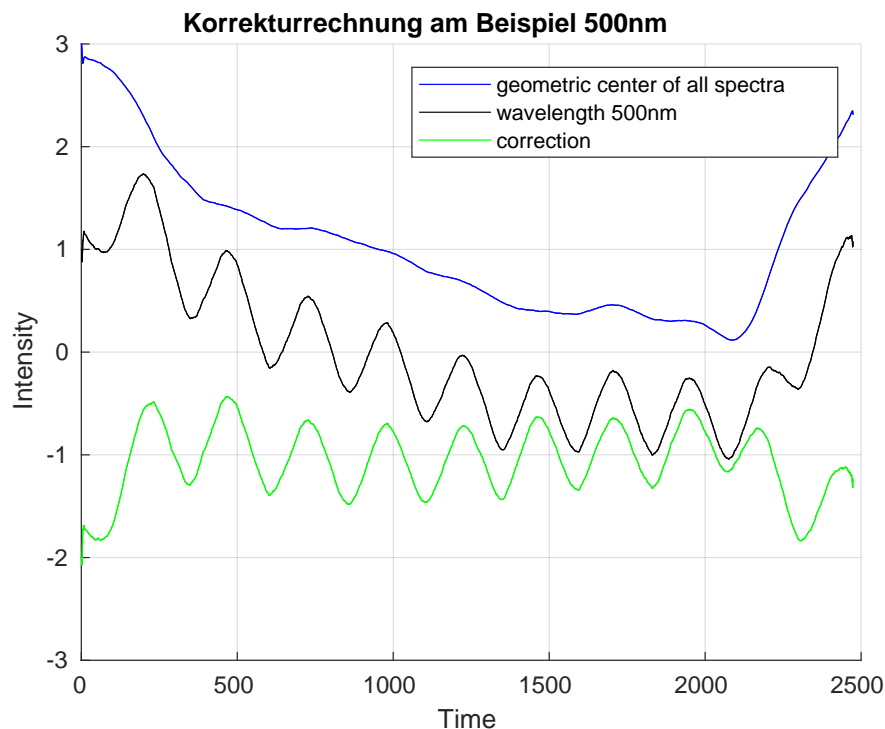


Abbildung 4.16.: Korrekturberechnung beispielhaft für 500nm bei Messung der LFP-Zelle mit  $0^\circ$ - Aufbau

### Zusammenfassung und Bewertung der LFP-Messreihen

Es wurden umfangreiche Messungen für die LFP-Zelle durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Beobachtung mit dem Spektrometer eine gute Möglichkeit darstellt, die Zelle zusätzlich neben der Erfassung von Spannung und Strom zu überwachen. Die Verläufe der Intensität haben in den meisten Fällen eine positive Abhängigkeit zum Verlauf der Ladung gezeigt. Die erste Messung mit der Graphit-Anode als beobachtete Elektrode (Messreihe 22) lieferte keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Hier hätte erwartet werden können, dass beim Laden der Interkalationvorgang der Lithiumionen zu einer Verringerung der Intensität geführt hätte. Hingegen waren keine markanten Veränderungen erkennbar. Die periodischen Ladevorgänge sind bei den meisten Messreihen gut ersichtlich. Die Beobachtung mit der  $0^\circ$ -Halterung hat hierbei die besseren Ergebnisse geliefert. Des Weiteren ist ein Quereinfluss durch den Verlauf der Intensität beobachtbar. Die Ursache dessen lässt sich mit dem verwendeten Messaufbau nicht genau bestimmen. Da sich jedoch die Lichtquelle in der Regel erst einschwingen muss und die Raumtemperatur abhängig von der Tageszeit schwankt, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem beobachteten Effekt um einen Temperaturveränderung handelt. Eine andere

Möglichkeit wäre zudem eine Schwankung der Raumbelichtung. Allerdings fand die Messung unter weitestgehender Abschirmung vom Umgebungslicht statt.

### 4.3.3. Versuche mit ITO-Fensterzellen

Die ITO-Zelle wird benutzt, um vor allem die Einflüsse des ITOs herauszufiltern und spektrale Abhängigkeiten sowie Besonderheiten gut sichtbar zu machen. Optische Veränderungen lassen sich mit bloßem Auge beim Zyklieren der Zelle schon gut erkennen. Dementsprechend viel Veränderung zeigen die Messungen mit der Lichtleitfaser. Nicht nur im sichtbaren Spektrum existieren eindeutige Unterschiede. Im Nahultraviolett- und Nahinfrarot-Bereich ist der Zyklervorgang der Zelle abzulesen.

#### Messreihe 24

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der ITO-Zelle 1 vorgestellt und ausgewertet. Die Tabelle 4.8 zeigt einen Überblick über Material und Art der Zyklisierung.

Messreihe	Zelle	Anode	Kathode	Zyklisierung	Winkel
24	ITO Zelle 1	Lithium-Metall	ITO-Glas	Spannungsschritte	45°

Tabelle 4.8.: Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 24

#### Versuchsdurchführung

In diesem Versuch wurde die ITO-Zelle näher untersucht. Sie wurde mit Spannungserhöhungen in Abständen von einer Stunde zyklisiert. Die erste Stufe liegt bei 1,5V. Von da aus geht es mit 0,6V-Schritten bis 3,9V und wieder zurück auf 1,5V. Der sich dabei einstellende Strom hat einen sehr schnell steigenden und fallenden Charakter. Er wird über die Länge des Anliegens der Spannung nicht gehalten. Das liegt an dem hohen Innenwiderstand der ITO-Testzelle, wodurch nach einem kurzen rapiden Stromanstieg dieser schnell abflacht. Mit dem Anliegen der Spannung und der schrittweisen Erhöhung dieser, verändert sich die Intensität des reflektierten Lichtes an der ITO-Zelle. Diese wird mit einer 45°- Halterung für die Lichtfasern beobachtet. Die folgende Grafik 4.17 zeigt die Zyklisierung der Zelle.

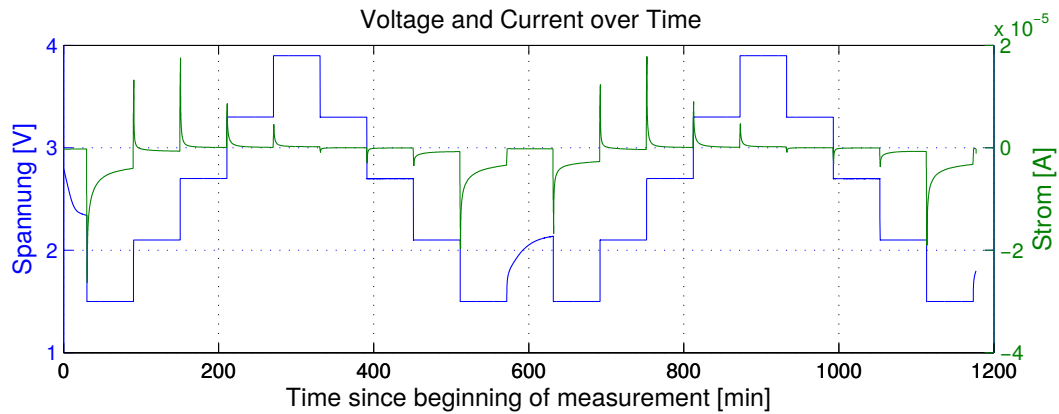


Abbildung 4.17.: Zyklisierung der ITO Zelle mit verschiedenen Spannungsebenen im  $45^\circ$  Aufbau; Verlauf von Spannung (blau) und Strom (grün)

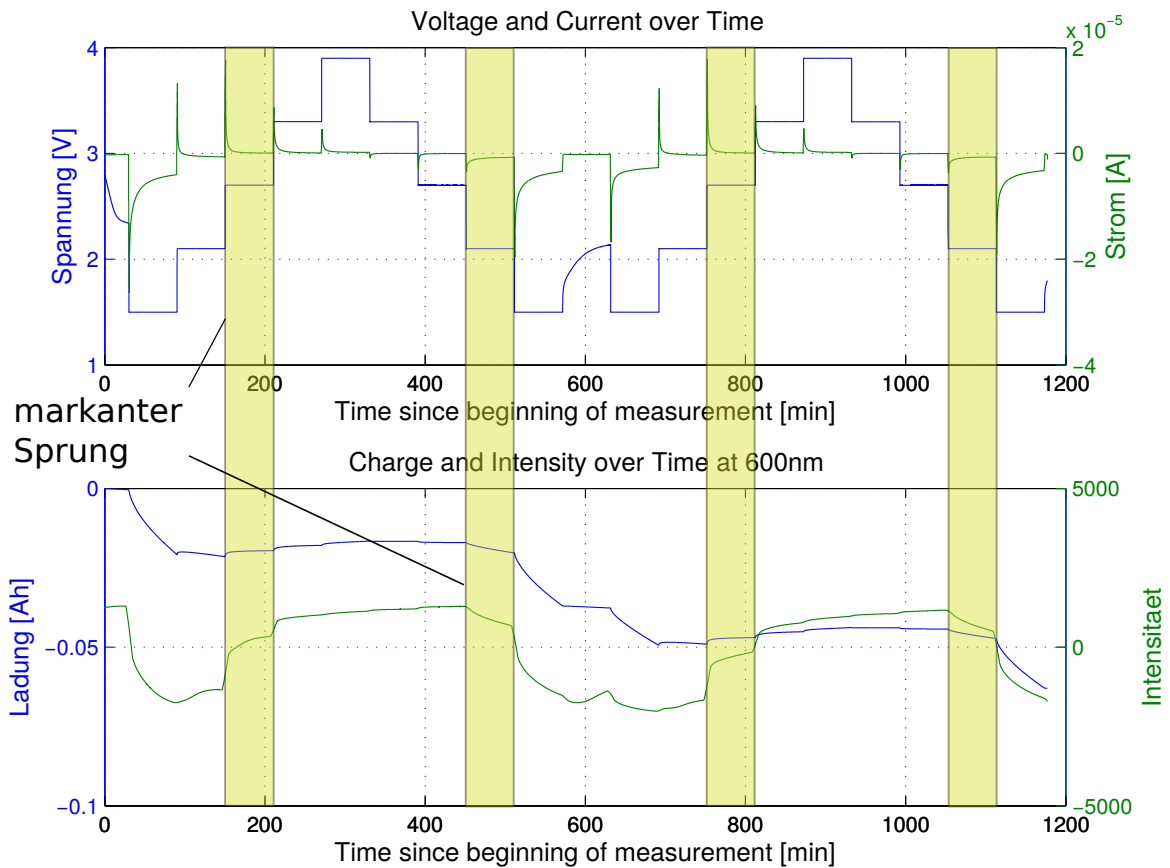


Abbildung 4.18.: Zyklisierung der ITO Zelle mit verschiedenen Spannungsebenen im  $45^\circ$ - Aufbau; oben: Verlauf von Spannung (blau) und Strom (grün); unten: Verlauf von Intensität (grün) bei 600nm und berechnete Ladung (blau); die gelben Markierungen zeigen Stellen markanter Veränderung der Intensität bei speziellen Spannungssprüngen.

## Auswertung

Durch die Zyklisierung mit Spannungsstufen lässt sich beobachten, wie sich die Intensität auf den verschiedenen Spannungsniveaus verhält. In der Abbildung 4.18 unten ist der Verlauf der Ladung und Intensität erkennbar. Da sich die Ladung aus dem Integral des Stromes über die Zeit berechnet und der Strom einen instabilen, sprunghaften Verlauf hat, ist die Ladungskurve fehlerbehaftet und zeigt nicht den tatsächlichen Ladezustand an. Dieses Beispiel verdeutlicht die Schwierigkeit, die Ladung lediglich über einen rechnerischen Weg zu bestimmen. Dazu sei gesagt, dass die Art der Zyklisierung keiner konventionellen Methode entspricht, sondern vor allem für die Veranschaulichung der Spannungstufen und daraus resultierenden Veränderungen der Intensität dienlich ist. Die grüne Kurve (unten) steht für den Verlauf der Intensität bei einer Wellenlänge von 600 nm. Erkennbar ist, dass vor allem beim Sprung von 2,1 V auf 2,7 V eine hohe Änderung der Intensität stattfindet. Danach ist ein kleiner Sprung bei Erreichen der 3,3 V-Stufe erkennbar. Ab hier tritt eine Sättigung auf. Bei der Entladung ist erst beim Sprung von 2,7 V auf 2,1 V ein deutlicher Rückgang der Intensität zu erkennen. Der Schritt von 2,1 V auf 1,5 V ist hier der markanteste. Es fällt auf, dass die Intensität eine Verzögerung beim Rückgang aufweist, während die Spannung relativ schnell den eingestellten Wert annimmt. Dies entspricht kapazitivem Verhalten auf Seiten der Intensität. Die Wellenlänge von 600 nm wurde gewählt, da in diesem Bereich des sichtbaren Lichts die größte Intensitätsänderung auftritt.

Eine andere Ansicht ist in der Grafik 4.19 zu erkennen. Im oberen Diagramm wird die Spannung in blau und der Verlauf des geometrischen Schwerpunkts in grün gezeigt. In der Arbeit von Herrn Gerken [3] wird diese Herangehensweise benutzt, um die spektrale Verschiebung des Schwerpunktes der Intensität zu verdeutlichen. Auch im gezeigten Bild ist zu sehen, dass sich der Schwerpunkt der Intensität von 635 nm auf unter 630 nm verschiebt. Das bedeutet, dass die Zelle farblich vom roten in Richtung des gelblichen Bereichs driftet. Die Zellenfarbe wird grünlicher beim Ladevorgang. Zugleich kommt es zu einer Aufhellung bei der Interkalation von Lithiumionen in das Aktivmaterial der Anode und einem Auswandern aus der Kathode. Beim Entladen kehrt sich dieser Vorgang um. Die Lithiumionen sorgen bei der Rückeinlagerung in die Kathode für eine Verringerung der Intensität und eine farbliche Veränderung zu höheren Wellenlängen im sichtbaren Spektrum des Lichts. Die Zellenfarbe bekommt rötliche Anteile (vgl. Abbildung 2.7). Im unteren Diagramm der Abbildung 4.19 ist eine dreidimensionale Darstellung der Spektren zu sehen. Das Spektrum wird auf der linken Y-Achse repräsentiert, während auf der rechten Y-Achse die Intensität mit einer Farbskala beschrieben wird. Ist die Intensität höher, so wird die Farbe rötlicher und umgekehrt bläulicher.

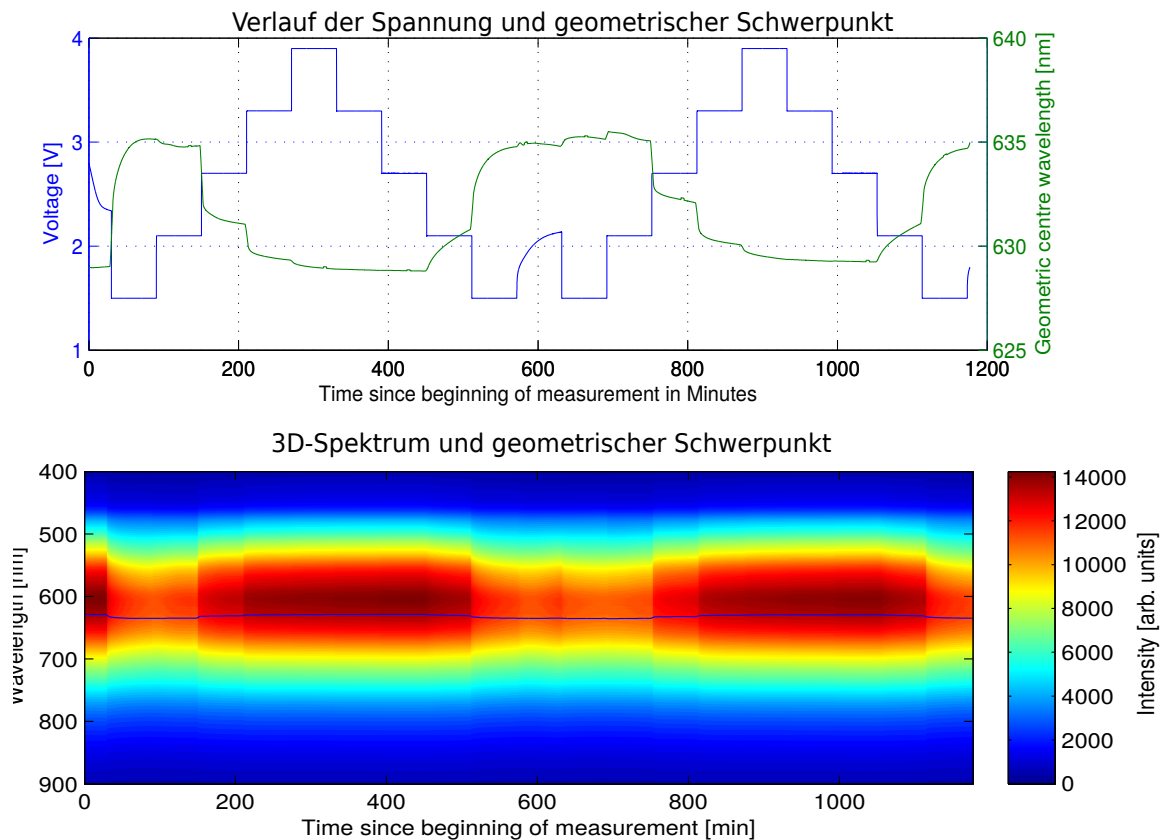


Abbildung 4.19.: Zyklisierung der ITO Zelle mit verschiedenen Spannungsebenen im 45°- Aufbau; oben: Verlauf von Spannung (blau) und geometrischer Schwerpunkt (grün); unten: Dreidimensionale Darstellung von Wellenlänge und Intensität auf der Y-Ebene über die Zeit auf der X-Achse; in blau ist der geometrische Schwerpunkt zu sehen.

In einer letzten Darstellung 4.20 der Ergebnisse dieser Messreihe wird das Differenzspektrum abgebildet, dass sich nach der Formel 2.10 aus der Differenz aus Spektrum und Mittelwert aller Spektren zusammensetzt. Es wird hierbei die Verschiebung des Schwerpunktes nochmal deutlich. Spannungsprünge sind ebenfalls gut erkennbar. Als weitere Besonderheit zeigt sich, dass ab einer gewissen Spannungshöhe die Intensität sich nicht proportional mit den prägnanten Spannungsprüngen ändert, sondern ab einer erreichten Spannung 2,7 V eine Trägheit aufweist.



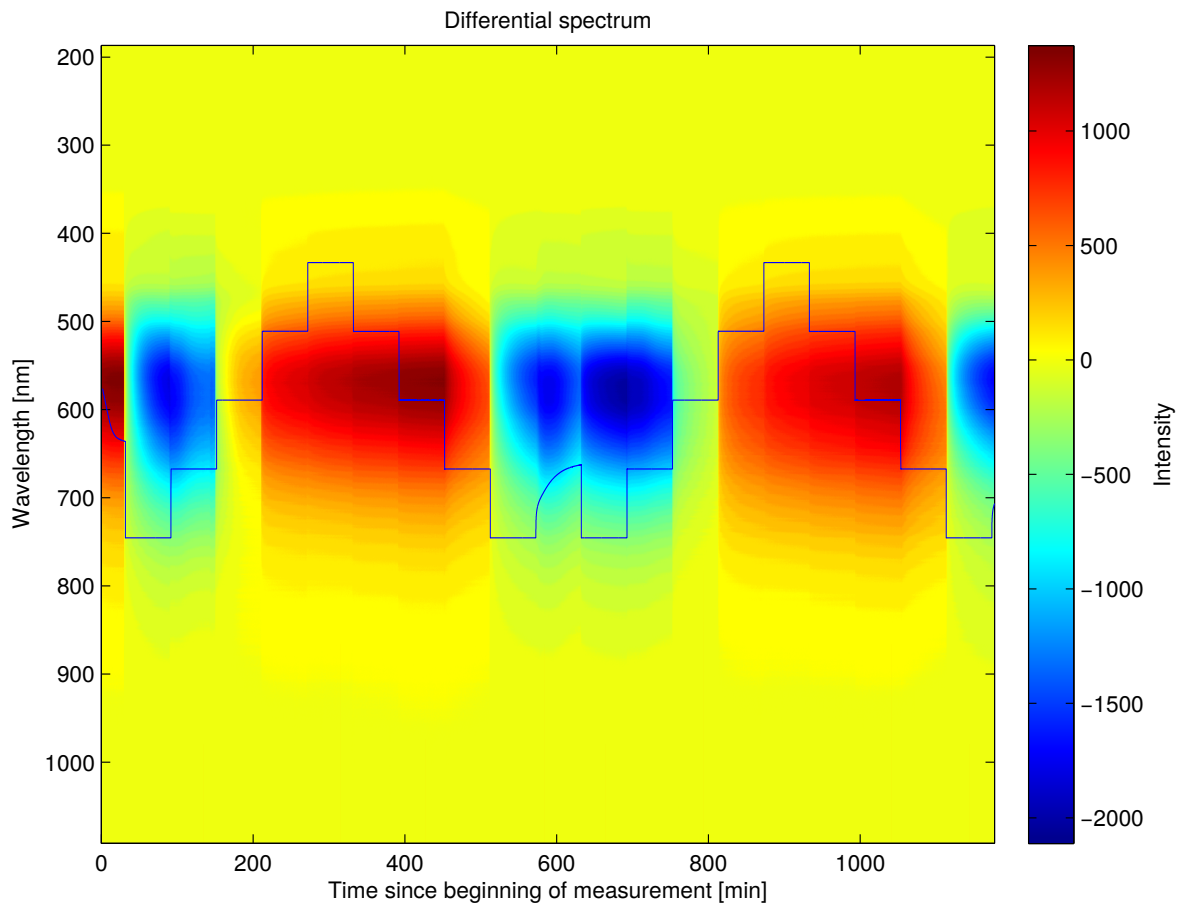


Abbildung 4.20.: Zyklisierung der ITO Zelle mit verschiedenen Spannungsebenen im 45°- Aufbau; dreidimensionale Darstellung von Wellenlängen und Intensität auf der Y-Ebene; Zeit auf der X-Achse; Zu sehen sind die Differenzspektren. Zudem ist die Spannungsabhängigkeit der Intensität gut an der eingefügten Spannung (blau) zu sehen.

### Messreihe 28

Bei dieser Messreihe wurde eine weitere, neu zusammengebaute ITO-Zelle zyklisiert und behandelt. Die Durchführung und Auswertung wird in diesem Abschnitt erläutert. Die Tabelle 4.9 zeigt eine Übersicht des Materials für Kathode und Anode der Zelle und welche Art der Zyklisierung verwendet wurde.

Messreihe	Zelle	Anode	Kathode	Zyklisierung	Winkel
28	ITO Zelle 2	Lithium-Metall	ITO-Glas	cCcV	0°

Tabelle 4.9.: Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 28

Nach einer kurzen Startphase wird die Zelle mit dem cCcV-Regelverfahren auf- und entladen. Die maximale Ladespannung beträgt hier 3,8 V und der Ladestrom wurde auf  $20 \mu\text{A}$  gesetzt. Das Aufladeverfahren ist ein konventionelles Verfahren, das in der Praxis Anwendung findet, um die Zelle bestmöglich zu laden und entladen. Für den Fall der ITO Zelle ist dieser allerdings nicht ausgelegt, da das ITO einen sehr hohen Innenwiderstand besitzt. Die Abbildung 4.21 zeigt den Zyklervorgang.

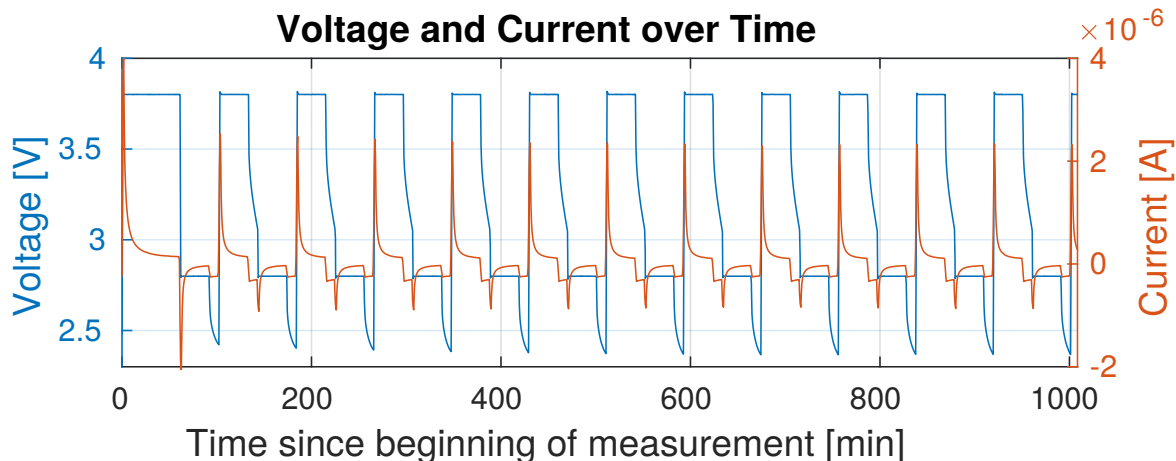


Abbildung 4.21.: Verläufe von Spannung (blau) und Strom (grün) beim Zyklieren der ITO Zelle 2

### Auswertung

In der Abbildung 4.22 ist das Differenzspektrum nach 2.10 des reflektierten Lichtes der Zelle zu sehen. Die Farbe zeigt die Intensität der Wellenlängen. Deutlich zu erkennen ist die Zyklierung der Zelle anhand der periodischen farblichen Änderung. Ein dunkelrotes Verfärben steht für das Auslagern von Lithiumionen und somit Aufhellen - bzw. eine Erhöhung der Lichtintensität - des beobachteten Aktivmaterials. In diesem Versuch wird die Kathode untersucht. Das rückläufige Einlagern von Lithiumionen führt zur Verdunkelung des beobachteten Aktivmaterials. Dies ist in der Regel beim Entladen der ITO-Zelle an der Kathode zu sehen, wie es aus dem vorherigen Versuch (vgl. Messreihe 24, Abbildung 4.20) ersichtlich war. Hier ist dieser Vorgang jedoch nur bereichsweise ersichtlich. Im Bereich 4 der Abbildung 4.22 wird die Intensität des ITOs beim Entladen größer, dies widerspricht den Entdeckungen und der Theorie aus der Messreihe 24. Der Bereich 6 aus Abbildung 4.22 bestätigt wiederum die aufgestellten Beobachtungen. Dieser Effekt ist in weiteren Messreihen zu reproduzieren und zu verifizieren.

Am Anfang der Messung ist ein bläulicher Bereich zu sehen (Markierung 1.), der

sich im weiteren Zeitverlauf mehr in den rötlichen Farbbereich bewegt. Diese Auffälligkeit könnte ein Temperatur-Einschwingen der Lampe sein. Nach 200 Minuten hat die Lampe eine relativ konstante Temperatur.

Doch nicht nur auf horizontaler Ebene sind deutliche Unterschiede im Farbspektrum erkennbar. In vertikaler Richtung sind markante farbliche Bereiche sichtbar. Die Markierungen 2-6 in der Abbildung 4.22 zeigen - wie schon vorher kurz angedeutet - unterschiedliche Bereiche auf. Erkennbar ist deutlich, dass die Zonen der Markierungen 2 und 4 eine positive Korrelation aufweisen, während diese zum Spektrum im Bereich der Markierung 6 negativ korrelieren. Bei den Punkten 3 und 5 sind Übergänge zu vermuten.

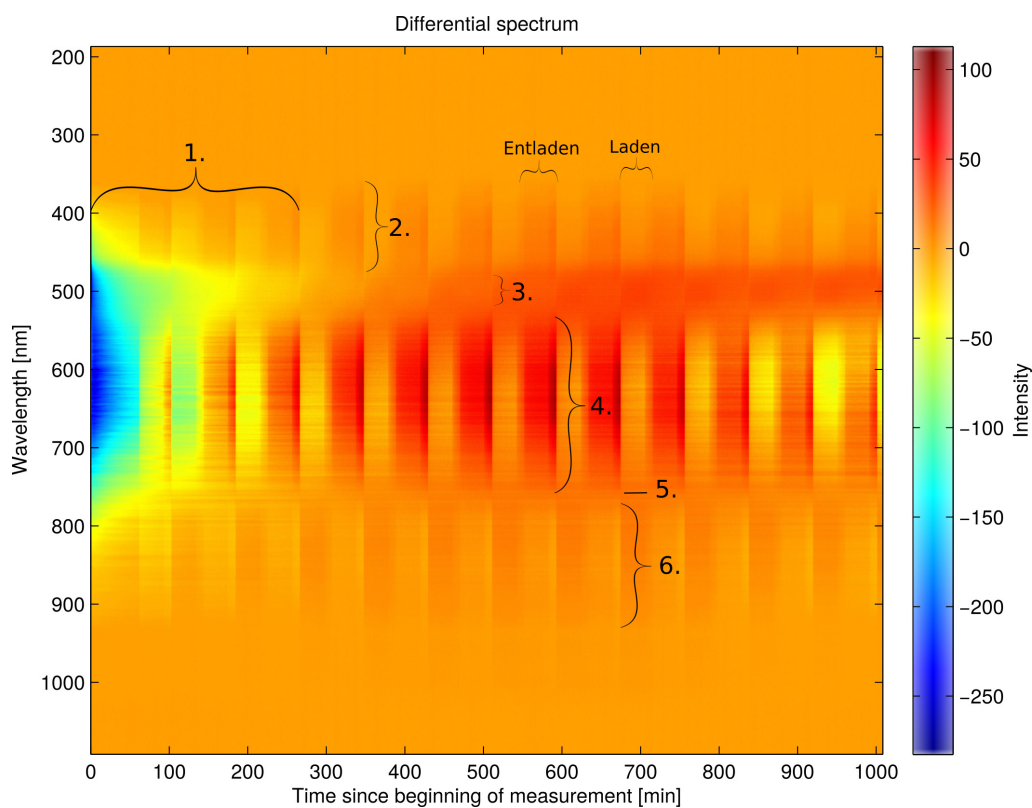


Abbildung 4.22.: Differenzspektrum in dreidimensionaler Darstellung; Spektrum auf der linken Y-Achse und Intensität mit Farbvektor auf der rechten Y-Achse

Eine weitere Darstellung, um die gegenläufigen Bereiche zu veranschaulichen, zeigen die Abbildungen 4.23 und 4.24. Hier wurden bei ersterer die Differenzspektren auf eine Wellenlänge von 500nm normiert. In diesem Bereich findet wenig Veränderung im Vergleich zu anderen Sektoren statt, sodass diese als Referenz dient.

In Abbildung 4.23 oben sind die normierten Differenzspektren am Anfang der Messung zu sehen. Darunter zeigt das Diagramm Spektrenzustände zu einem mittleren Zeitpunkt der Messung. Unten ist ein späterer Zeitpunkt abgebildet. Alle Diagramme zeigen Differenzspektren beim Zustand der Ruhe (schwarz), Geladen mit cV (blau), Geladen mit cC (rot), Entladen mit cV (grün) und Entladen mit cC (magenta). Besonders die mittlere Darstellung zeigt die Unterschiede der verschiedenen Ladezustände auf. Des Weiteren ist hierbei deutlicher zu sehen, dass es positiv und negativ korrelierende Bereiche gibt. Die Nummerierungen in der Abbildung 4.23 stimmen mit denen aus dem Diagramm 4.22 überein.

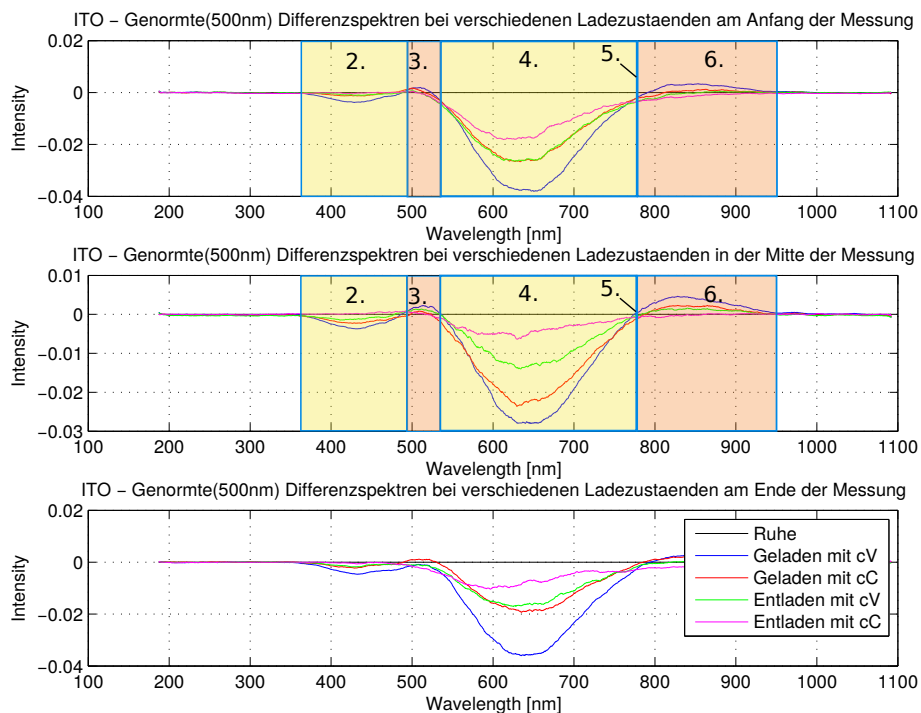


Abbildung 4.23.: Auf 500nm genormte Differenzspektren bei verschiedenen Ladezuständen am Anfang, Mitte und Ende der Messung

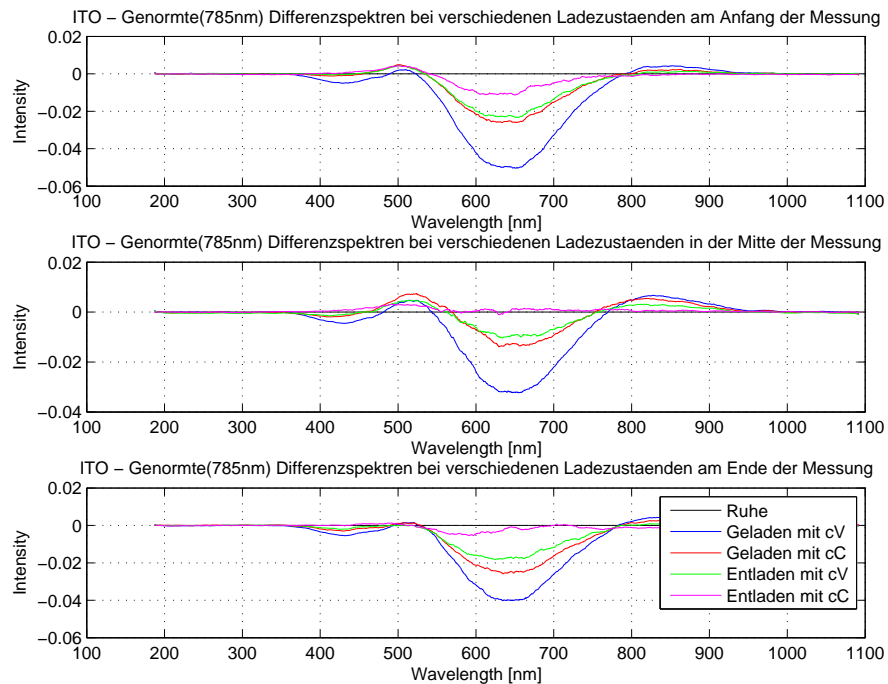


Abbildung 4.24.: Auf 785nm genormte Differenzspektrn bei verschiedenen Ladezuständen am Anfang, Mitte und Ende der Messung

Um den Effekt der Gegenläufigkeit weiter zu untersuchen und die Ergebnisse zu reproduzieren und zu verifizieren oder falsifizieren, wurden weitere Messungen durchgeführt.

### Messreihe 29

Die Tabelle 4.10 zeigt eine Übersicht des Materials für Kathode und Anode der Zelle und welche Art der Zyklierung verwendet wurde.

Messreihe	Zelle	Anode	Kathode	Zyklierung	Winkel
29	ITO Zelle 2	Lithium-Metall	ITO-Glas	cCcV	0°

Tabelle 4.10.: Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 29

### Versuchsdurchführung

Das Laden und Entladen der Zelle mit cCcV-Regelung fand über eine längere Zeit statt. Zunächst soll ein konstanter Strom von  $20\mu\text{A}$  eingestellt und anschließend

die Zelle mit einer Spannung von 3,8 V auf cV-Stufe geladen werden. Da die ITO-Zelle einen sehr hohen Innenwiderstand besitzt, wird der eingestellte Schwellwert der Spannung sehr schnell erreicht. Das führt dazu, dass der Strom nicht auf einen Wert von  $20 \mu\text{A}$  gelangt. Die Zelle wurde unter einem Winkel von  $0^\circ$  mit dem Spektrometer beobachtet. Die Abbildung 4.25 zeigt den Verlauf von Spannung (blau) und Strom (rot). Die folgenden Darstellungen zeigen jeweils einen Ausschnitt der Messungen von Minute 1000 bis 3000. So lassen sich einzelne Kurvenverläufe besser darstellen, wohingegen trotzdem ein adäquater Überblick gegeben ist.

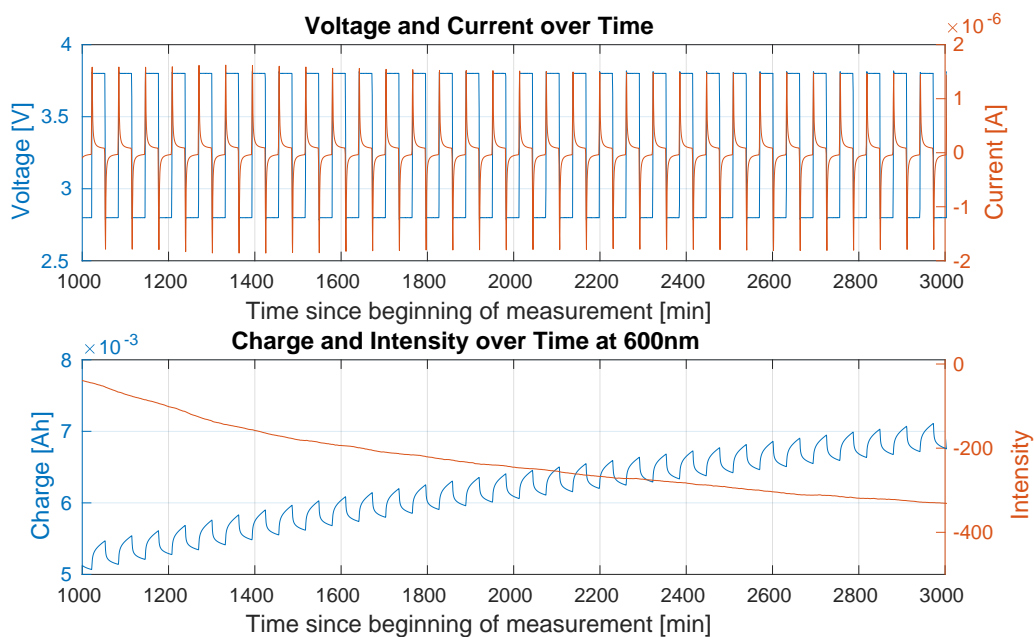


Abbildung 4.25.: Zyklisierung der ITO Zelle 2; **oben**: Spannung (blau) und Strom (grün); **unten**: Ladungsverlauf (blau) und Intensität (rot) bei 600 nm

## Auswertung

Der Verlauf der Ladung in Abbildung 4.25 unten zeigt einen deutlichen Anstieg neben periodischem Auf- und Entladen. Für die ITO-Zelle scheint eine Berechnung der Ladung über die Integration des Stroms über die Zeit als nicht sinnvoll, da der Strom nicht richtig eingestellt werden kann. Die Intensitätskurve offenbart keine periodischen Ladevorgänge. Es ist lediglich eine stetige Abnahme der Intensität bei 600 nm zu erkennen.

Die folgende dreidimensionale Darstellung der Differenzspektren 4.26 zeigt hingegen deutliche periodische Vorgänge auf. Der eingesetzte Spannungsverlauf soll

den periodischen Zusammenhang mit der Änderung der Intensität verstärken. Zudem sind auch in dieser Messreihe eindeutige Bereiche unterschiedlicher Farbenswerpunkte zu erkennen. Diese wurden in der Abbildung 4.26 markiert. Ungefähre Übergänge lassen sich ebenfalls einteilen. Die Wellen der nebeneinander liegenden Bereiche weisen jeweils eine Gegenläufigkeit auf. Desweiteren lässt sich ein Drift erkennen. Dieser ist in der Abbildung 4.28 in rot anhand des geometrischen Schwerpunktes zu verdeutlichen. Der Schwerpunkt der Spektren verlagert sich mit der Zeit zu einer geringeren Wellenlänge.

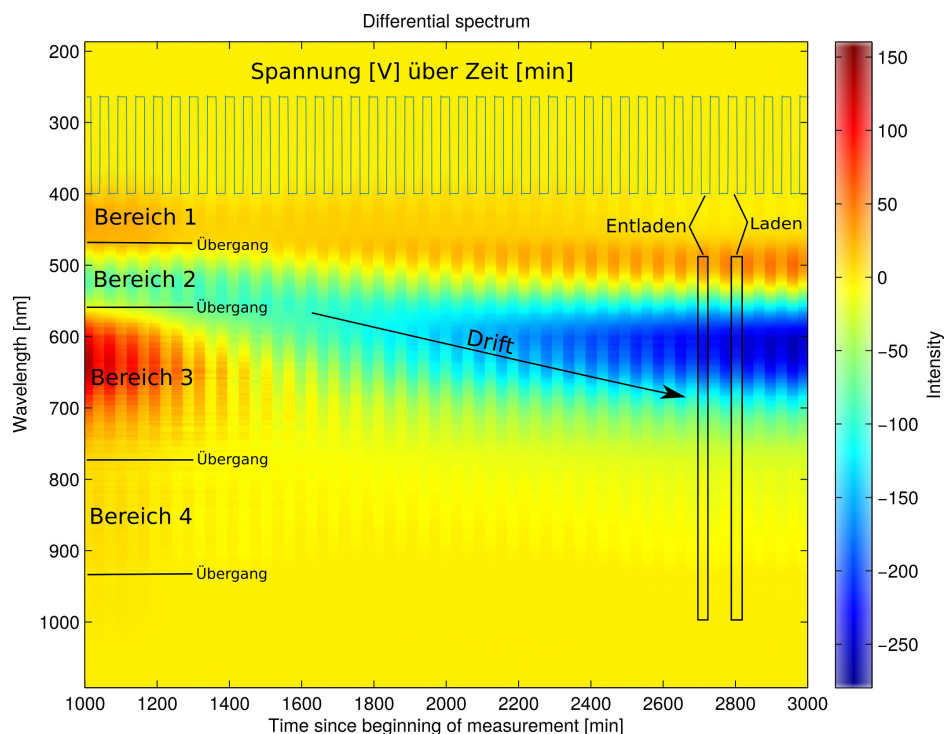


Abbildung 4.26.: Differenzspektrum in 3D-Darstellung; auf der linken Y-Achse werden die Wellenlängen abgebildet und auf der rechten die Intensität; je rötlicher die Farbe, desto intensiver ist die Strahlung; eine dunkel-bläuliche Einfärbung steht für eine geringe Intensität

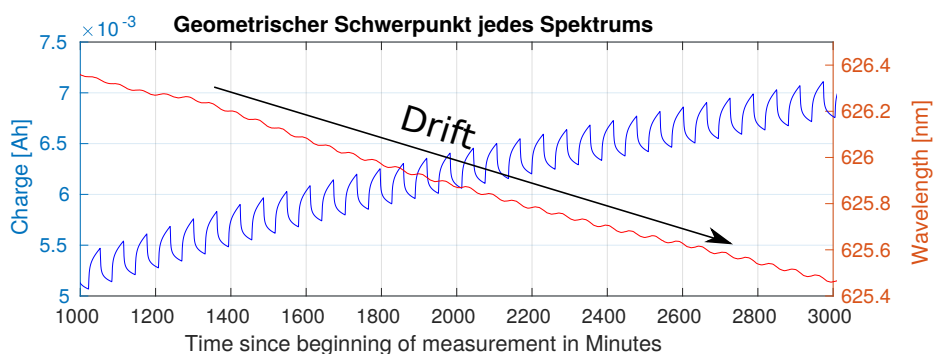


Abbildung 4.27.: Verlauf von Ladung (blau) und geometrischer Schwerpunkt (rot)



Bei genauerer Betrachtung der Abbildung 4.28 ist eine Periodizität beim geometrischen Schwerpunkt (rot) zu erkennen. Diese verhält sich scheinbar proportional zur Ladung der Zelle, wird aber vom Drift überlagert.

Eine Gegenüberstellung zweier gegenläufiger Wellenlängen ist in dem Diagramm 4.29 zu sehen. Ersichtlich wird dadurch, dass die Intensität bei einer Wellenlänge von 500 nm sich genau entgegengesetzt zur Ladung verhält, während umgekehrter Effekt bei einer Wellenlänge von 620 nm beispielsweise erkennbar ist. Zudem fällt auf, dass gleichzeitig eine tendenzielle Erhöhung der Intensität bei 500 nm und ein Abfall bei 620 nm vorhanden ist. Dieser Effekt lässt sich ebenfalls in der dreidimensionalen Darstellung der Differenzspektren in Abbildung 4.26 beobachten. Das würde bedeuten, dass der vermutete Drift, der dem Temperaturabfall und -anstieg zugeschrieben wird, sich auch gegenläufig verhält.

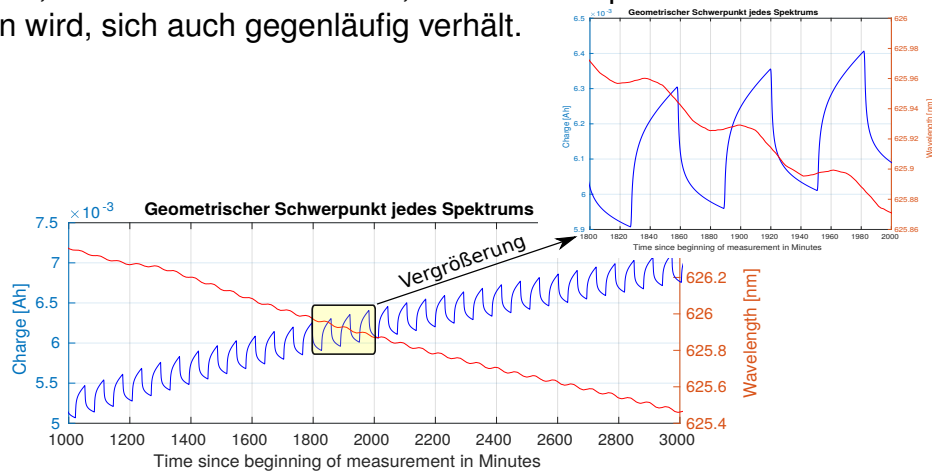


Abbildung 4.28.: Verlauf von Ladung (blau) und geometrischer Schwerpunkt (rot)

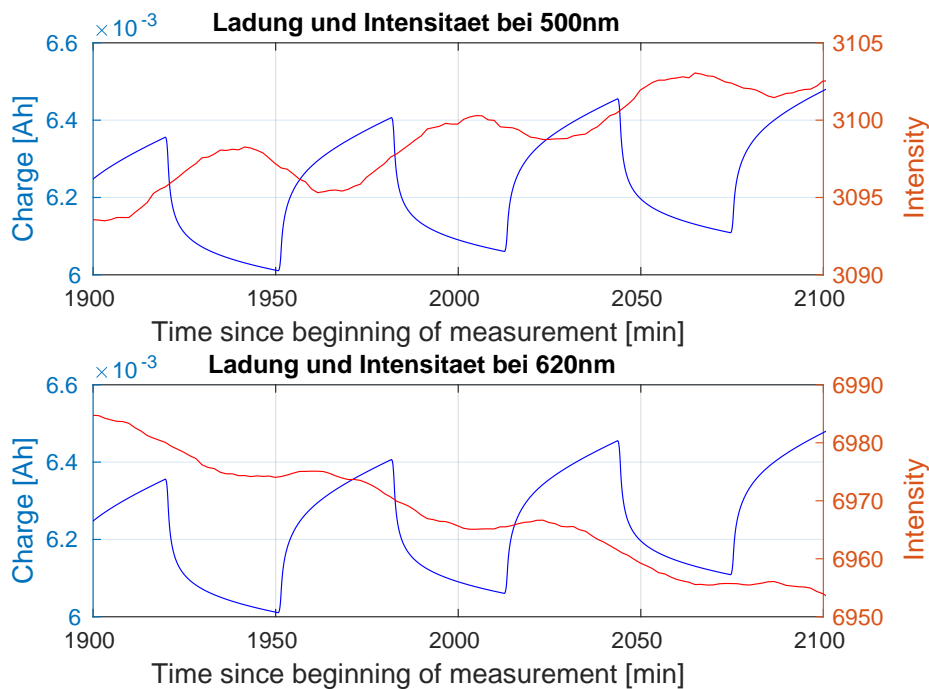


Abbildung 4.29.: Gegenüberstellung von gegenläufigen Wellenlängen; **oben:** Ladung (blau) und Intensität (rot) bei einer Wellenlänge von 500 nm; **unten:** Ladung (blau) und Intensität (rot) bei einer Wellenlänge von 620 nm



### Messreihe 30

In dieser Messreihe wurde die ITO Zelle nochmal mit einem Winkel von  $45^\circ$  beobachtet, um den Effekt der Gegenläufigkeit auch bei einem solchen Winkel feststellen zu können. Die Tabelle 4.11 gibt einen Überblick für die Zellenart und Zyklisierung in diesem Versuch.

Messreihe	Zelle	Anode	Kathode	Zyklisierung	Winkel
30	ITO Zelle 2	Lithium-Metall	ITO-Glas	cCcV	$45^\circ$

Tabelle 4.11.: Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 30

### Versuchsdurchführung

Im Wesentlichen unterscheidet sich der Auf- und Entladevorgang dieser Messreihe nicht von den vorher getätigten Durchläufen. Die Darstellung 4.30 veranschaulicht, wie zyklisiert wurde.

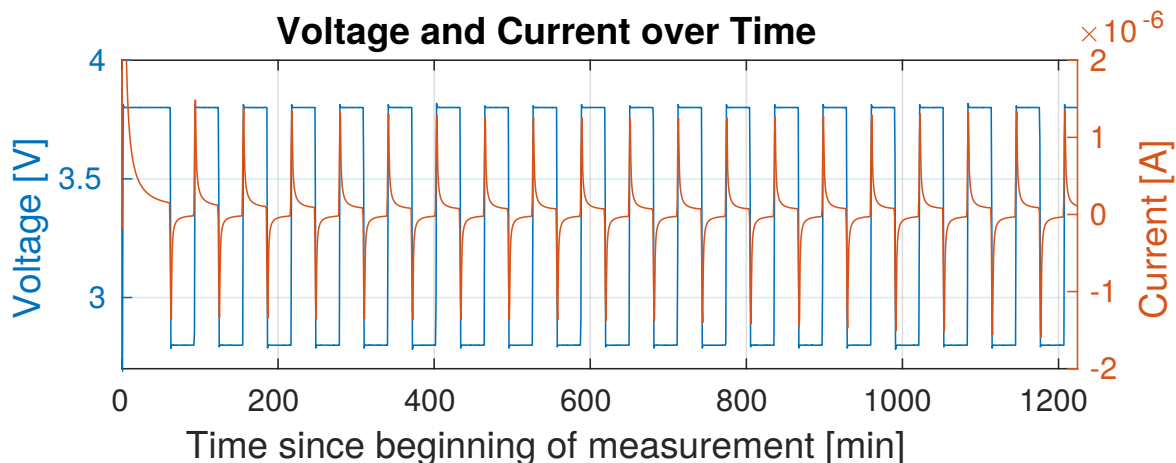


Abbildung 4.30.: Zyklisierung der ITO Zelle 2 mit cCcV-Modus; Spannungsverlauf (blau) und Stromverlauf (rot)

Es wurde mit cCcV-Regelung ge- und entladen, wobei der Strom wegen des hohen Innenwiderstandes der ITO-Zelle die  $20 \mu\text{A}$  nicht erreicht. Die Schwellwerte der Spannung von  $3,8 \text{ V}$  beim Laden und  $2,8 \text{ V}$  beim Entladen werden schnell erlangt. Somit wird der Lade- und Entladevorgang der ITO - Zelle überwiegend durch die Spannung bestimmt. Im folgenden Abschnitt wird der Versuch ausgewertet.

## Auswertung

Die Ergebnisse in der Abbildung 4.31 zeigen einen periodischen Verlauf des geometrischen Schwerpunktes der Spektren. Zudem ist die errechnete Ladekurve zum Verlauf der Intensität exakt gegenphasig. Das bedeutet, dass sich der Schwerpunkt der Intensität vom entladenen Zustand hin zum geladenen Zustand zu einer geringeren Wellenlänge bewegt. In diesem Fall entspräche das einer Verschiebung um ca. 0,1 nm, was eine geringe Änderung vom roten in den gelben Bereich des sichtbaren Lichts bedeutet. Beim Entladen gilt umgekehrtes. Die gelb markierten Bereiche in der Abbildung 4.31 unten verdeutlichen jeweils zwei Lade- und Entladevorgänge.

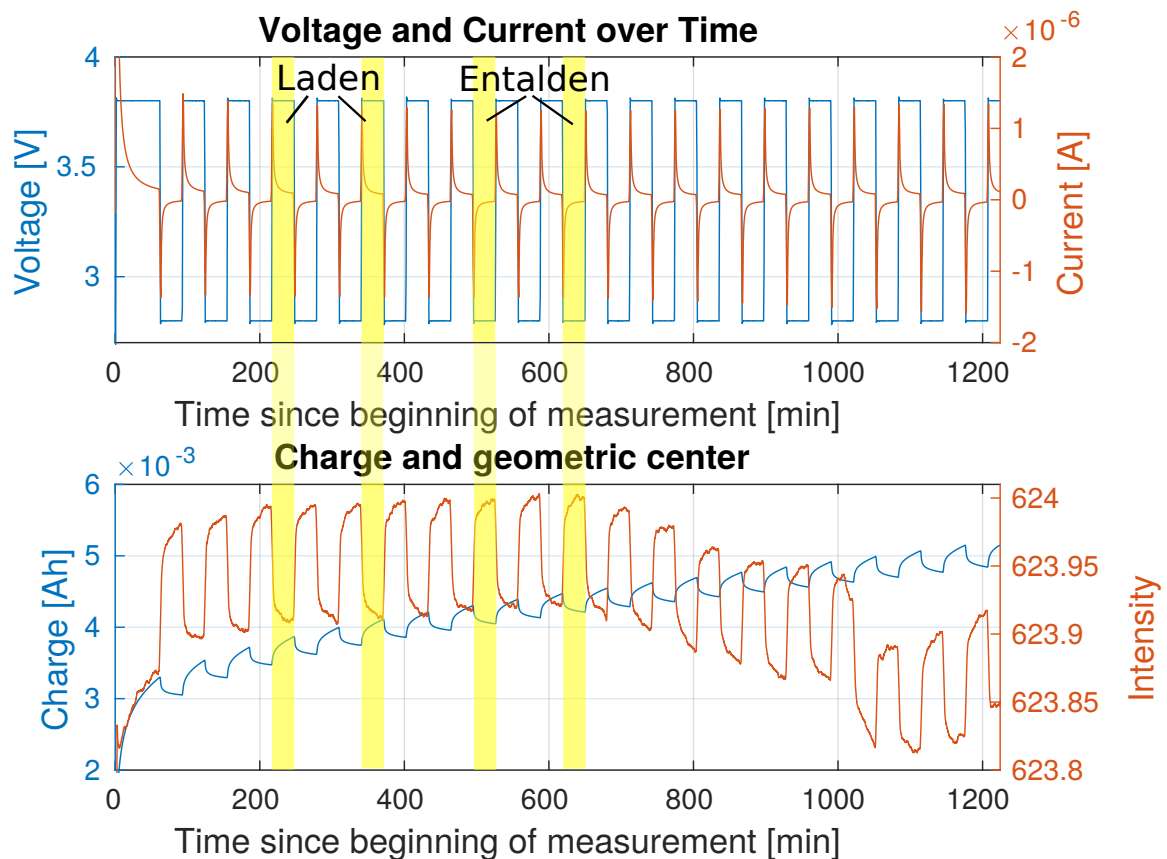


Abbildung 4.31.: Zyklisierung der ITO Zelle 2 mit cCcV-Modus; Spannungsverlauf (blau) und Stromverlauf (grün)

Die folgende Darstellung 4.32 zeigt nochmals die Gegenläufigkeit anhand von Verläufen der Intensitäten jeweils einer Wellenlänge aus entsprechendem Bereich.

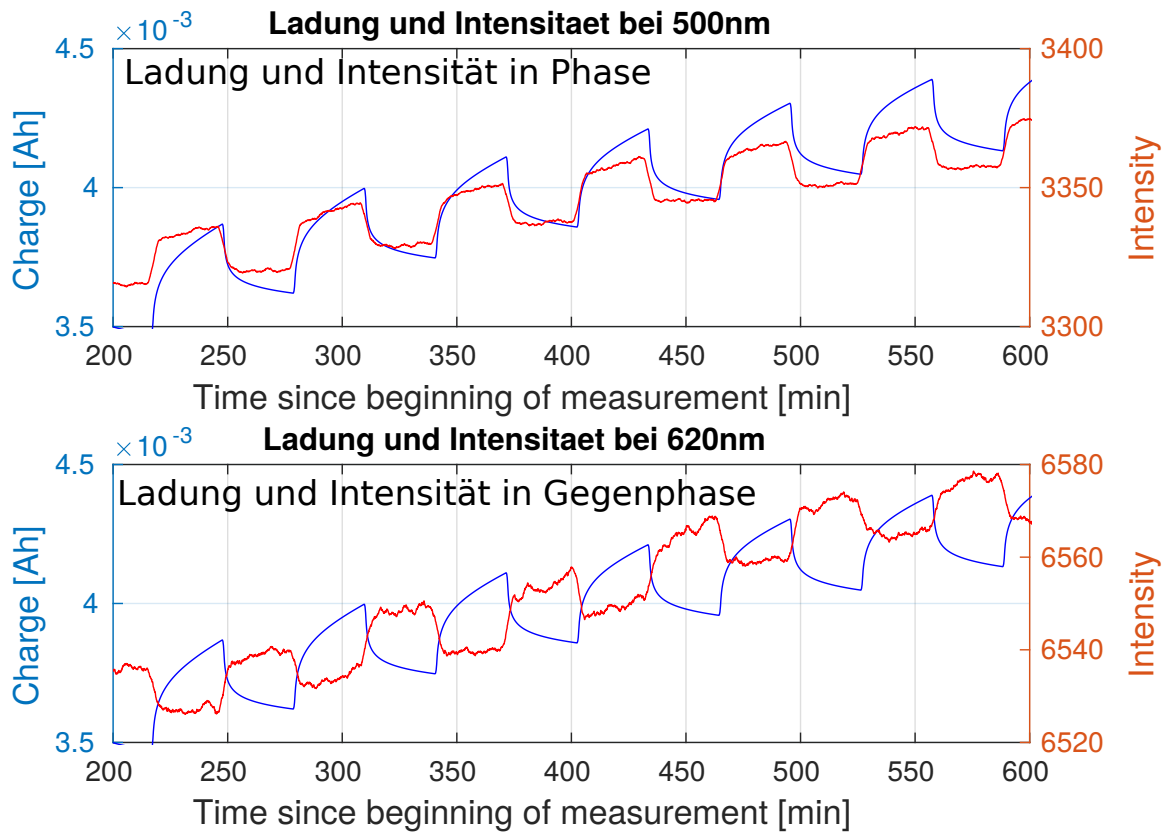


Abbildung 4.32.: Gegenläufige Wellenlängen

Die dreidimensionale Darstellung der Differenzspektren zeigt auch in diesem Versuch die periodisch wiederkehrenden Ladevorränge der ITO-Zelle und deutliche Bereiche von Wellenlängen mit unterschiedlicher Phasenlage.

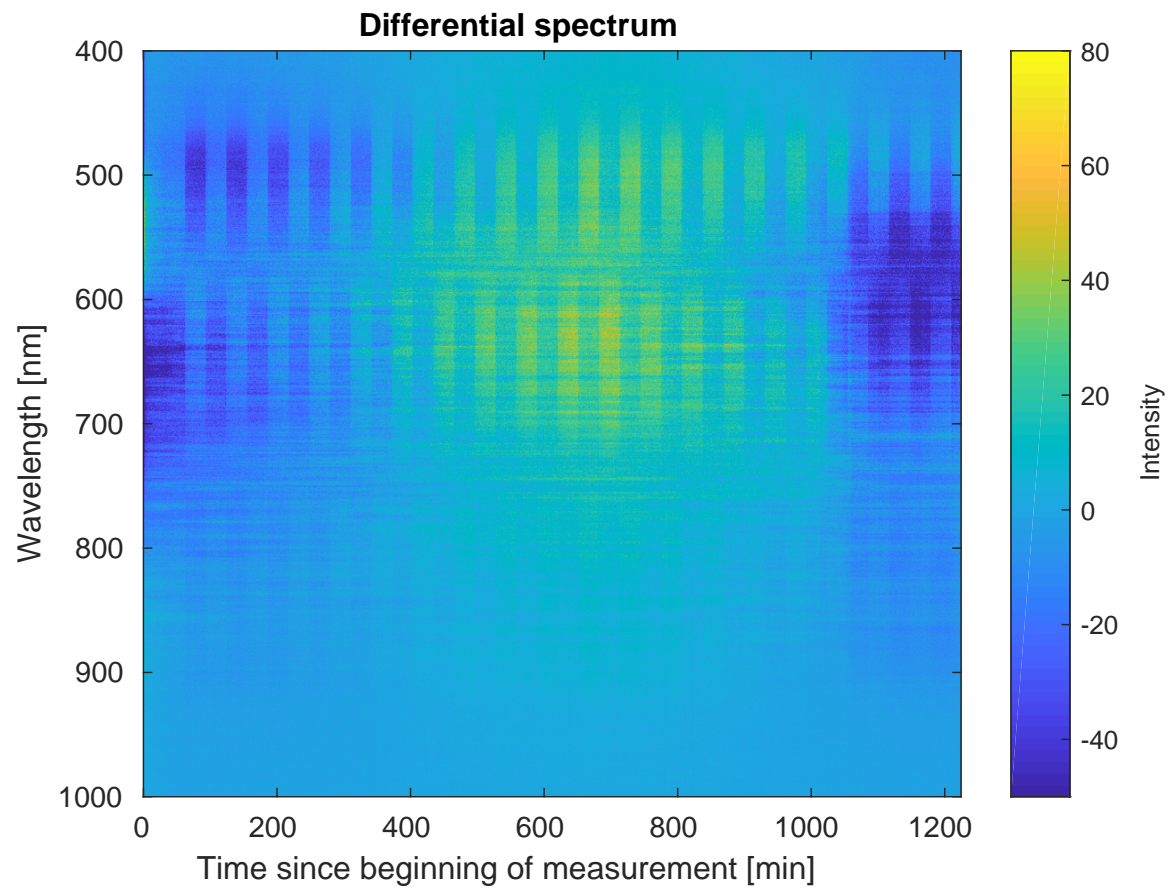


Abbildung 4.33.: Differenzspektrum in 3D-Darstellung; Auf der linken Y-Achse werden die Wellenlängen abgebildet und auf der rechten die Intensität. Je rötlicher die Farbe, desto intensiver ist die Strahlung. Eine dunkel-bläuliche Einfärbung steht für eine geringe Intensität.

### Zusammenfassung und Bewertung der ITO-Messreihen

Zusammenfassend über die Versuche mit der ITO-Zelle lässt sich das Folgende sagen.

Der erste Versuch der ITO-Messreihen ergab bei einer Stufenweisen Änderung der Spannung eindeutige beobachtbare Verschiebungen des geometrischen Schwerpunktes des Spektrums. Eine stufenhafte Änderung der Intensität abhängig von der Spannung lässt sich sehr gut aus den Diagrammen 4.18 und 4.20 entnehmen. Dies wurde bereits in der Arbeit von Herrn Gerken [3] aufgezeigt. Somit konnte diese Eigenschaft im Rahmen dieser Arbeit reproduziert werden.

Es lassen sich zudem mit den Informationen aus den ITO - Messreihen folgende drei Thesen aufstellen:

**Periodizität** Anhand der sich periodisch verändernden Intensität sind die ebenfalls periodischen Lade- und Entladevorgänge ersichtlich. Die optischen Veränderungen sind stets spannungsabhängig. Dies erschließt sich auch daraus, dass das Einstellen von konstantem Strom zu einem schnellen Erreichen der Schwellenspannung und somit einer nicht erfolgten Ladung mit konstantem Strom geführt hat. Die Zelle wurde also lediglich mit konstanter Spannung geladen. Wegen des hohen Innenwiderstands der Zelle kommt es zu dem schnellen Abbruch bzw. der starken Verminderung des Stromflusses.

**Gegenläufigkeit** Weiterführende Messreihen mit einer anderen ITO-Testzelle haben ergeben, dass Bereiche gegenläufiger Wellenlängen existieren. Die Durchführung der Messreihen unterscheiden sich zur Messreihe 24, die mit der ersten ITO-Testzelle stattfand, durch die Art des Ladens und Entladens. Diese fand nicht mit Spannungsschritten, sondern im cCcV-Modus statt. Insofern stellt sich die Frage, ob die Gegenläufigkeit mit der Zyklierung oder der Zelle zusammenhängt.

Es ließe sich möglicherweise zudem durch diesen Effekt ein Referenzwertverfahren ableiten. Bei einem Zustand von maximalem Intensitätsunterschieds zweier gegenläufiger Wellenlängen könnte die Zelle als geladen oder umgekehrt als ungeladen gelten.

**Interferenzerscheinung** Betrachtet man die dreidimensionalen Darstellungen der Differenzspektren der Messreihen 28, 29 und 30 so fällt auf, dass die Bereiche negativer Korrelation in etwa alle dieselbe Bandbreite aufweisen. Diese entspricht in etwa 200 nm. Da die ITO-Beschichtung auf der Glasscheibe eine Schichtdicke

von ebenfalls etwa 200 nm besitzt, kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei der Erscheinung der Gegenläufigkeit um eine Interferenzerscheinung handelt. Innerhalb der genannten Intervalle kommt es z.B. bei ca. 680 nm zu konstruktiver Interferenz. Die Amplituden der Wellen addieren sich. Zugleich existiert auch destruktive Interferenz, bei der sich die Wellen Gegenseitig auslöschen. Letzterer Fall ist bei z.B ca. 580 nm präsent.

Sowohl bei der 45°-Faserhalterung als auch bei der 0°-Justierung konnten die gleichen Effekte beobachtet werden.

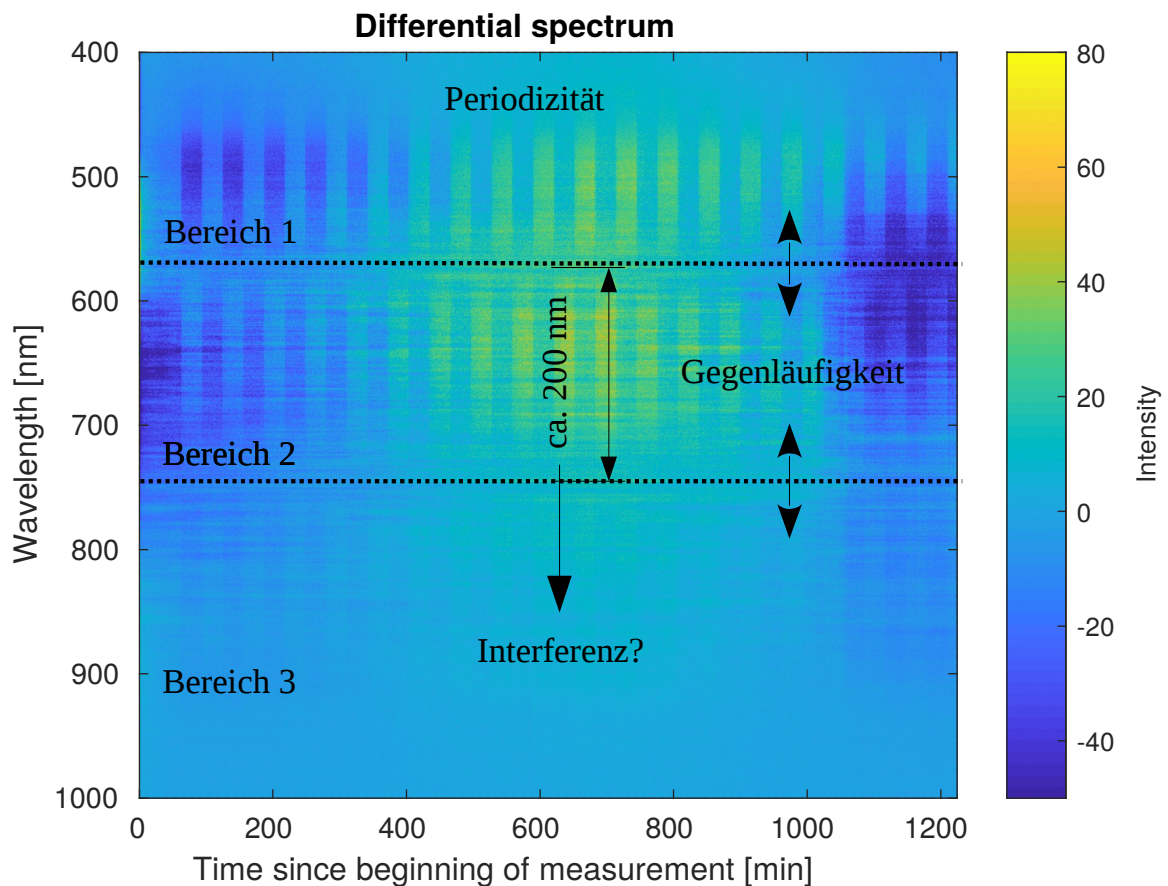


Abbildung 4.34.: Differenzspektrum in 3D-Darstellung; in dieser Darstellung wurden die drei Thesen markiert.

## 5. Fazit

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst und bewertet. Möglichen Verbesserungen und weiterführende Untersuchungen werden im Ausblick dargestellt.

### 5.1. Zusammenfassung und Bewertung

Im Wesentlichen lassen sich in dieser Arbeit zwei Schwerpunkte hervorheben. Diese wären zum einen Untersuchungen zum Faseraufbau und zum anderen umfangreiche Messungen der Fensterzellen.

Letzterer Schwerpunkt beinhaltet die spektrale Auswertung der Vorgänge beim Laden und Entladen von Fensterzellen. Hierbei wurden im Besonderen zwei unterschiedliche Zelltypen verwendet. Auf der einen Seite wurde eine eher konventionelle Batterieart mit Lithiumeisenphosphat untersucht. Auf der anderen Seite sollte eine ITO-Zelle verstärkte Änderungen beim Einlagern von Lithiumionen auf spektraler Ebene aufzeigen.

Zum anderen Schwerpunkt wurden ausreichende Vorversuche durchgeführt, um das Verhalten und den Nutzen von Fasern als Beobachtungsmittel in einem Faseraufbau zu prüfen. Im Hintergrund dieser Thematik liegt das Ziel der Integration von Lichtwellenleitern in Batteriezellen zur optischen Überwachung der Elektroden.

Bei den Messreihen der Fensterzellen ließen sich unterschiedliche Effekte beobachten. Das Untersuchen der Zellen fand ausschließlich durch das Spektrometer statt, da in Vorarbeiten bereits eine detaillierte Auswertung mit Mikroskopkamera stattgefunden hat. Diese Versuche mit der Kamera haben gezeigt, dass eine Analyse auf spektraler Ebene mit dem Spektrometer geeigneter ist. Es können 2048 einzelne Wellenlängen in einem Bereich von 200 nm bis 1100 nm erfasst werden. Die Kamera hat hingegen lediglich 3 Farb-Kanäle. Da zuletzt das Ziel die Integration von Fasern in der Batterie ist, wurde der Fokus auf die spektroskopische Auswertung mit Hilfe von Lichtwellenleitern und Spektrometer gelegt.



Die Versuche mit der LFP-Zelle mit Lithiumeisenphosphat als Kathode haben ergeben, dass die periodischen Ladevorgänge gut mit dem Spektrometer zu beobachten sind. Ein Ansteigen der Intensität ist hier gleichbedeutend mit dem Auswandern der Lithiumionen aus der Kathode. Dies entspricht optisch einer Aufhellung der Zelle. Die Messungen mit der 0°-Faserhalterung haben hierbei die besseren Ergebnisse geliefert. Hiermit lassen sich punktuelle Veränderungen, die ausschließlich am Rand der Elektrode stattfinden, besser erkennen. Neben den eindeutig erkennbaren periodischen Vorgängen ist zudem ein Driften des Spektrumsschwerpunktes insbesondere bei der letzten Messreihe ersichtlich. Dieser Effekt wird einer Temperaturänderung zugeschrieben, konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Messreihen mit den ITO-Zellen führten zu dem Ergebnis, dass deutlich sichtbare Effekte mit dem Spektrometer zu erkennen sind. In der ersten Messung wurde stufenweise die Erhöhung der Intensität mit dem schrittweisen Einstellen von Spannungswerten aufgezeigt und wie in der Arbeit von Herrn Gerken [3] eine Verschiebung des geometrischen Schwerpunktes des Spektrums nachgewiesen. In weiteren Versuchen mit einer zweiten ITO-Fensterzelle wurde mit der konventionellen cCcV-Regelung geladen und entladen. Hierbei konnten neben dem periodischen Ladezyklus zudem gegenläufige Bereiche bei den Wellenlängen festgestellt werden. Diese wurden bei der dreidimensionalen Darstellung des Differenzspektrums besonders gut sichtbar. Zudem ist im Verlauf der Intensität stets der vermutete Temperatureinfluss zu sehen. Die genaue Ursache für die Gegenläufigkeit bei den Wellenlängenbereichen konnte mit den gegebenen Mitteln nicht genau erforscht werden. Es wurde dennoch die Vermutung aufgestellt, dass es sich bei besagtem Effekt um eine Interferenzerscheinung handeln könnte. Gebiete konstruktiver und destruktiver Interferenz ließen sich aus der dreidimensionalen Darstellung des Differenzspektrums interpretieren. Die Bereiche haben bei der 0°-Halterung eine Bandbreite von etwa 200 nm. Die ITO-Beschichtung auf dem Glas hat ebenfalls etwa eine Schichtdicke von 200 nm. Mit diesem Wissen wird die Vermutung, es könne sich bei beobachtetem Effekt um eine Interferenz handeln, eher verstärkt. Ein Ausschließen oder zumindest Schwächen der Vermutung wird durch die Messreihe 28 herbeigeführt. Hier existieren scheinbar lediglich zwei markante Bereiche gegenläufiger Wellenlängen. In einem weiteren Bereich findet über die Dauer des Versuchs wenig farbliche Veränderung statt.

Untersuchungen zum Faseraufbau haben gezeigt, dass eine wesentliche Begrenzung positiver Ergebnisse die Materialeigenschaften von der Plastikfaser und Glasfaser darstellen können. Letztgenannte ließ sich unter den Bedingungen im Rahmen dieser Arbeit nicht für die Untersuchungen im Faseraufbau verwenden. Die Plastikfaser bietet hingegen eine bessere Handhabung und wurde daher für den Versuch gewählt. Bei der Versuchsdurchführung führte allerdings der Kontakt mit dem Lösungsmittel im ITO-Gemisch und das Zusammentreffen mit dem Elektrolyten wohl zu einer Zerstörung der Faser.



Dennoch konnten der Messung wichtige Informationen entnommen werden, die für einen verbesserten Faseraufbau dienlich sind. Die Ergebnisse lassen zudem zumindest vermuten, dass eine positive Korrelation zwischen Spannung und Intensität besteht. Es wurde aufgezeigt, dass sich der geometrische Schwerpunkt bei längerer Spannungszufuhr verschiebt. Dies geschieht entgegen des stetig fallenden Verlaufs, der durch das allmähliche Zersetzen der Faser durch den Elektrolyten und damit einhergehenden Intensitätsverlust entsteht.

Aufgrund der hohen Anfälligkeit, des aufwändigeren Aufbaus und der Schwerpunktfestlegung auf die spektrale Auswertung der Kathodenmaterialien bei Fensterzellen, wurde der Aufwand für den Faseraufbau nicht weiter intensiviert. Ein Ausblick für eine mögliche Umsetzung des Versuches wurde dennoch gegeben.

## 5.2. Gesamtbewertung

**Fensterzellen** Die Versuche mit der **LFP**-Fensterzelle zeigen deutliche ladungsabhängige Veränderungen der Intensität beim Zyklieren. Eine Möglichkeit für eine Referenzmethodik ist an dieser Stelle aber fraglich, da keine gegenläufigen Wellenlängenbereiche erkennbar waren. Es war lediglich eine breitbandige Abschwächung der Intensität erkennbar. Diese rührt bekanntlich vom Verdunkelungsprozess bei der Rückeinlagerung des Lithiums her.

Beim **ITO** hingegen waren deutliche gegenläufige Bereiche auffindbar. Diese ließen sich mit mehreren Versuchen reproduzieren. Allerdings wurde hierbei nur ein ITO-Zellenaufbau getestet. Vorversuche mit einer anderen ITO-Zelle wiesen besagtes Phänomen nicht auf. Doch ist hier wiederum ein unterschiedlicher Ladevorgang gewählt worden. Wie bereits erwähnt, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Gegenläufigkeit um eine Interferenzerscheinung handeln könnte. Durch Messungen mit mehreren Zellen des gleichen Materials ließen sich diese Erscheinungen eventuell reproduzieren und die These verifizieren oder falsifizieren.

Im Falle einer Verifizierung des genannten Effekts, ließen sich wohl Referenzwellenlängen aus den Bereichen wählen, um diese miteinander aufzuwiegen. Eine maximale Entfernung beider Intensitätsmaxima würde für eine geladene Zelle und umgekehrt für eine entladene Zelle stehen. Da der Nachweis bzw. Ausschluss der Überlagerung durch Phasenverschiebung vordere Priorität hat, werden Lösungsansätze lediglich angesprochen.

**Faseraufbau** Das verwendete Konzept für die Eignung von **Fasern** als Sensor für die Batterieüberwachung im Rahmen dieser Arbeit führte zu minderem Erfolg. Der Grund dafür ist im Wesentlichen die Beschaffenheit der verwendeten Faser, die

vom Elektrolyten und dem Lösungsmittel im ITO-Gemisch zersetzt wurde. So konnte zwar eine gewisse Eignung für die Observierung von farblichen Veränderungen festgestellt werden, dennoch ließen diese sich nicht ausreichend reproduzieren und damit überprüfen. Aus Gründen der Kompliziertheit eines solchen Aufbaus, wurde keine tiefere Nachforschung zu diesem Schwerpunkt im Rahmen dieser Arbeit angestellt.

Während eines Aufenthalts in Kanada wurden erfolgreiche Untersuchungen mit angepassten Glasfasern innerhalb einer Pouch-Zelle durch Herrn Roscher durchgeführt [21]. Untersucht wurde dabei ein Gemisch aus LFP und ITO. Die Ergebnisse zeigten zum einen die Eignung von Glasfasern aufgrund ihrer stabileren Materialeigenschaft und zum anderen die Beobachtbarkeit von optischen Effekten beim Lade- und Entladevorgang, wenn die Faserzelle unter ausgereifteren Bedingungen hergestellt worden ist. Quereinflüsse (Temperatur) ließen sich auch hier beobachten und nicht vermeiden.

### 5.3. Ausblick

Abschließend lässt sich anmerken, dass das in Vorarbeiten erstellte Zyklersystem eine adäquate Lösung für die Ladung und Überwachung von Batteriezellen darstellt. Eine einfachere Bedienbarkeit wäre als Verbesserungsmöglichkeit zu erwähnen, da viel Zeit in die Einarbeitung investiert werden musste und die Stabilität des Messbetriebes nicht immer gegeben war. Eine kompaktere Einstellung der Konfigurationen für den Messvorgang anhand einer grafischen Benutzeroberfläche wäre eine mögliche Verbesserung. So ließe sich der Fokus auf die Durchführung und Auswertung im Rahmen einer Bachelorarbeit lenken. Für Forschungsarbeiten im Allgemeinen ist es jedoch durchaus sinnvoll, sich des Aufbaus eines solchen Systems bewusst zu sein.

Mit dem Spektrometer konnten zwar Quereinflüsse beobachtet werden, diese ließen sich allerdings nicht eindeutig zuordnen. Somit ist das Verwenden eines Temperaturmessgeräts parallel zur spektralen und elektrischen Messung ratsam. Des Weiteren ließen sich mit einem Lichtsensor oder einem weiteren Spektrometer die Lichtveränderungen im Raum messen. Obwohl die Versuche unter Abschirmung des Umgebungslichtes stattgefunden haben, lässt sich eine gewisse Empfindlichkeit nicht vermeiden.

Für den Faseraufbau müssten die Mittel zur Bearbeitung von Glasfasern für den Einsatz als Sensor verbessert werden. Denn Quarzglas ist im Vergleich zu Plastik chemisch stabiler bei Kontakt mit einem Elektrolyten. Die Schichten einer Glasfaser sind fein abzulösen. Ein dafür notwendiges Verfahren um eine ausreichende Empfindlichkeit der Faser hervorzurufen ist das Entfernen des sehr dünnen Claddings

(Mantels) mit Flusssäure. Diese Methode sollte nur unter adäquaten Laborbedingungen durchgeführt werden. Sie ist durch AR. Ghannoum und P. Nieva bekannt [4].

Für einen Nachweis der Interferenz könnte die ITO-Fensterzelle ohne Zyklieren beobachtet werden. Bilden sich dann Bereiche aus, so sind diese nicht vom Lade- und Entladevorgang, also der farblichen Veränderung abhängig. Eine Herstellung weiterer Zellen mit deren spektralen Untersuchungen wäre ein Schritt, um die Interferenzerscheinungen umfangreich zu prüfen.

# Literaturverzeichnis

- [1] ARBEITSGEMEINSCHAFT ENERGIEBILANZEN E.V.: *Energieverbrauch steigt 2017 leicht an*. 2017. – URL <https://ag-energiebilanzen.de/4-0-Arbeitsgemeinschaft.html>. – [Online; accessed 18-March-2018]
- [2] COMMONS, Wikimedia: *File:EM-Spektrum.svg* — *Wikimedia Commons, the free media repository*. 2014. – URL <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:EM-Spektrum.svg&oldid=133805728>. – [Online; accessed 18-March-2018]
- [3] GERKEN, Timo: *Untersuchung der spektralen Eigenschaften von optischen Effekten an Lithium-Eisenphosphat-Elektroden*. 2016
- [4] GHANNOUM, AbdulRahman ; NIEVA, Patricia ; YU, Aiping ; KHAJEPOUR, Amir: Development of Embedded Fiber-Optic Evanescent Wave Sensors for Optical Characterization of Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries. In: *ACS applied materials & interfaces* 9 (2017), Nr. 47, S. 41284–41290
- [5] GIANCOLI, Douglas C.: *Physik*. 3. Auflage. München : Pearson Education Deutschland GmbH, 2006
- [6] GRIESSBACH, Jan: *Messaufbau mit Steuer- und Analysesoftware für die optische Zustandsbeobachtung von Lithiumbatterien*. 2014
- [7] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *World Energy Outlook 2016*. 2016. – URL <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/world-energy-outlook-2016---executive-summary---german-version.html>. – [Online; accessed 18-March-2018]
- [8] JOSSEN, A. ; WEYDANZ, W.: *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Reichardt Verlag, 2006. – ISBN 3-939359-11-4
- [9] KLOCKMANN, Henrik: *Optische Spektralanalyse der Elektroden von Lithiumbatterien mit Lichtleitern*. 2013
- [10] KOCHS, Eberhard ; ZACHAROWSKI, Kai: *Anästhesievorbereitung und perioperative Monitoring*. Georg Thieme Verlag, 2014

- [11] MATHWORKS: *Matlab*. [Online]. – URL <https://de.mathworks.com>. – [Online; accessed 18-March-2018]
- [12] OCEAN OPTICS, Inc.: *HR2000+ Spectrometer, Installation and Operation Manual*. 2001-2008. – URL <http://oceanoptics.com/wp-content/uploads/hr2000-.pdf>. – [Online; accessed 18-March-2018]
- [13] OCEAN OPTICS, INC.: *Ocean View Installation and Operation Manual*. 2013. – URL <https://oceanoptics.com/wp-content/uploads/OceanViewIO.pdf>. – [Online; accessed 18-March-2018]
- [14] PCP: *Querschnitt eines Lichtwellenleiters*. [Online]. – URL <http://www.pcp.ch/Triotronik-Lightwin-LWL-Patchkabel-LC-LC-50-125u-5m-1a15916117.htm>. – [Online; accessed 18-March-2018]
- [15] PHYSIKUNTERRICHT-ONLINE.DE: *Interferenz an dünnen Schichten* [Online]. – URL <http://physikunterricht-online.de/jahrgang-11/interferenz-an-duennen-schichten/>. – [Online; accessed 18-March-2018]
- [16] RIECKMANN, Nico: *Entwicklung einer Regelsoftware auf Linux-Basis für eine optische Batterie-Analyse*. 2016
- [17] ROSCHER, Valentin ; RIEMSCHEIDER, Karl-Ragmar: In-situ electrode observation as an optical sensing method for battery state of charge. In: *Sensors Applications Symposium (SAS), 2017 IEEE IEEE* (Veranst.), 2017, S. 1–6
- [18] STELLARNET: *SL1 Tungsten Halogen Light Sources for VIS - NIR*. – URL <http://www.stellarnet.us/wp-content/uploads/SL1-Halogen-light.pdf>. – [Online; accessed 18-March-2018]
- [19] TIPLER, Paul A. ; MOSCA, Gene: *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. 6. deutsche Auflage. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg 2009, 2006. – ISBN 978-3-8274-1945-3
- [20] UMWELTBUNDESAMT: *Energieverbrauch nach Energieträgern, Sektoren und Anwendungen*. 2017. – URL <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/energieverbrauch-nach-energietraegern-sektoren>. – [Online; accessed 18-March-2018]
- [21] VALENTIN ROSCHER: *Results from Waterloo*. 2017

# Tabellenverzeichnis

2.1. Übersicht der Kathodenmaterialien [8] . . . . .	9
2.2. Übersicht der Kathodenmaterialien [8] . . . . .	11
3.1. Haupteinstellungen für Aufzeichnung von Spektren [13] . . . . .	35
3.2. Gegenüberstellung von Glasfaser und POF . . . . .	40
4.1. Übersicht der Fensterzellen . . . . .	52
4.2. Übersicht über die Verwendung von Material bei den Hauptversuchen	53
4.3. Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 22 . . . . .	54
4.4. Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 25 . . . . .	58
4.5. Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 26 . . . . .	60
4.6. Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 27 . . . . .	61
4.7. Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 31 . . . . .	63
4.8. Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 24 . . . . .	68
4.9. Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 28 . . . . .	72
4.10. Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 29 . . . . .	76
4.11. Übersicht von Versuchsdaten der Messreihe 30 . . . . .	80

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Anteile der Energieträger am Primärenergieverbrauch . . . . .	1
2.1. Schema einer elektrochemischen Zelle für den Fall der Entladung .	6
2.2. Schema einer Lithium-Ionen-Zelle für den Fall der Ladung und Entladung. Ergänzt nach [8]. . . . .	8
2.3. Optischer Effekt beim Entladevorgang der Zelle . . . . .	14
2.4. Reflexionsprofil der Kathode . . . . .	14
2.5. Brechung und Reflexion eines Lichtstrahls . . . . .	16
2.6. Interferenzerscheinung von Wellen . . . . .	17
2.7. Sichtbarer Wellenlängenbereich im elektromagnetischen Spektrum [2]	18
2.8. Funktionsweise von Lichtwellenleitern . . . . .	19
2.9. Die Abbildung zeigt den Aufbau einer Glasfaser [14]. . . . .	20
2.10. Auskopplung von Lichtstrahlen bei gebeugter Faser . . . . .	21
2.11. Winkelhalterungen für Fasern . . . . .	21
2.12. Prinzip der Pulsoxymetrie . . . . .	23
3.1. Überblick des Laboraufbaus . . . . .	27
3.2. Elektrischer Aufbau zum Laden und Entladen der Batteriezellen . .	28
3.3. Lichtquelle und Spektrum . . . . .	31
3.4. Innerer Aufbau des Spektrometers . . . . .	32
3.5. Screenshot der Messsoftware . . . . .	33
3.6. Winkelhalterungen für Fasern . . . . .	36
3.7. Schematische Zeichnung der ITO Fensterzelle . . . . .	37
3.8. Schematische Zeichnung der LFP Fensterzelle; . . . . .	37
3.9. Zusammenbau der Fensterzellen . . . . .	38
3.10. unterschiedliche Ausprägungen der Wellenlängenbereiche bei verschiedenfarbigen Oberflächen. . . . .	41
3.11. Faseraufbau . . . . .	43
3.12. Steuersystem des Faseraufbaus; zu sehen ist der verwendete Widerstand, Spannungsquelle, Multimeter und Amperemeter; auf dem Laptop wird die Steuersoftware gestartet. . . . .	44
4.1. Grafische Übersicht aller Versuche und Messreihen . . . . .	46
4.2. Verläufe der Messgrößen beim Faseraufbau . . . . .	47

---

4.3. Verlauf von Spannung und geometrischem Schwerpunkt beim Faseraufbau . . . . .	49
4.4. Dreidimensionale Darstellung der Differenzspektren beim Faseraufbau	50
4.5. Aufbau der ITO-Zelle mit Plastik-Optischer Lichtleitfaser . . . . .	51
4.6. Abbildung der Fensterzellen . . . . .	53
4.7. Verlauf der Messgrößen bei Messreihe 22 . . . . .	55
4.8. Vergrößerung - Verlauf der Messgrößen MR22 . . . . .	56
4.9. Dreidimensionale Darstellung der Differenzspektren MR22 . . . . .	57
4.10. Verläufe der Messgrößen MR25 . . . . .	59
4.11. Verläufe der Messgrößen MR26 . . . . .	60
4.12. Verläufe der Messgrößen MR27 . . . . .	62
4.13. Dreidimensionale Darstellung der Differenzspektren sowie Messgrößenverläufe MR27 . . . . .	63
4.14. Messgrößenverläufe MR31 . . . . .	64
4.15. Dreidimensionale Darstellung der Differenzspektren sowie Messgrößenverläufe MR31 . . . . .	66
4.16. Korrekturberechnung beispielhaft für 500nm bei Messung der LFP-Zelle mit 0°- Aufbau . . . . .	67
4.17. Zyklisierung der ITO Zelle MR24 . . . . .	69
4.18. Messgrößenverläufe MR24 . . . . .	69
4.19. Dreidimensionale Darstellung der Differenzspektren und Messgrößenverläufe MR24 . . . . .	71
4.20. Dreidimensionale Darstellung der Differenzspektren MR24 . . . . .	72
4.21. Messgrößenverläufe MR28 . . . . .	73
4.22. Dreidimensionale Darstellung der Differenzspektren MR28 . . . . .	74
4.23. Verschiedene Zustände anhand der Differenzspektren MR28 500nm	75
4.24. Verschiedene Zustände anhand der Differenzspektren MR28 785nm	76
4.25. Zyklisierung der ITO Zelle 2 . . . . .	77
4.26. Dreidimensionale Darstellung der Differenzspektren MR29 . . . . .	78
4.27. Verlauf von Ladung (blau) und geometrischer Schwerpunkt (rot) . .	78
4.28. Verlauf von Ladung (blau) und geometrischer Schwerpunkt (rot) . .	79
4.29. Gegenüberstellung von gegenläufigen Wellenlängen MR29 . . . . .	79
4.30. Zyklisierung der ITO Zelle 2 mit cCcV-Modus; Spannungsverlauf (blau) und Stromverlauf (rot) . . . . .	80
4.31. Zyklisierung der ITO Zelle 2 mit cCcV-Modus; Spannungsverlauf (blau) und Stromverlauf (grün) . . . . .	81
4.32. Gegenläufige Wellenlängen . . . . .	82
4.33. Gegenüberstellung von gegenläufigen Wellenlängen MR30 . . . . .	83
4.34. Gegenüberstellung von gegenläufigen Wellenlängen MR30 3 Thesen	85



## **A. Quellcode**

**Kontrollierendes Shell-Skript m04\_collect\_spectra\_v02.sh**

```
# Collects OceanOptics spectra and outputs
  format compatible with matlab script
  "spectrometer2matlab"
path= '../Output/Data/'
```

```
#rm ../Output/Data/spectra.tmp
```

```
no_files=$(ls -l ../Spectra|wc -l)
```

```
for file in ../Spectra/*0.txt; do
  timestmp=$(stat -c %Y $file)
  echo "#Time of acquisition:
    $timestmp" >> ../Output/Data/
    spectra.tmp
  tail -n 2048 $file >> ../Output/
    Data/spectra.tmp
  echo "" >> ../Output/Data/spectra.
    tmp
  echo "" >> ../Output/Data/spectra.
    tmp
  echo $file 'of' $no_files
done
```

```
done
```

```
tr -d '\r' < ../Output/Data/spectra.tmp >
  ../Output/Data/spectra.dat
```

```
rm ../Output/Data/spectra.tmp
```

**mOS01\_spectrometer2matlab.m**

```
%% Modifiziert: 3653 Zeilen -> 2048
```

```
% 2017-06-07 Cleaned up file
```

```
%%
```

```
clc;
clear all;
close all;
```

```
system(['bash_./m04_collect_spectra_v02.sh
  ']); % Calls shell script to
  merge spectra into one file
```

```
% get spectra .dat data file
```

```
 %[file , path] = uigetfile({'*.dat', 'Data
  file (*.dat)'}, 'Select a file', '../
  Output/Data/');
```

```
file='spectra.dat';
```

```
path='../Output/Data/';
```

```
OS_MR=pwd; %detects the current path
```

```
OS_MR=strcat(OS_MR(37:43),'_'); %cuts the
  current test series out of the path
```

```
% extract timestamps
```

```
[retval output] = system(['cat_ path file
  '|grep_#"_|sed_e_"s/.*://g']);
timestmp = cell2mat(textscan(output, '%f \
  n'));
```

```
% extract spectra and wavelengths
```

```
[wavelength spectra] = textread(strcat(
```

```
path, file), '%f\t%f\n', -1, '
  commentstyle', 'shell');
```

```
 %[wavelength spectra] = textread(strcat(
  path, file), '%f\t%f\n', -1, '
  commentstyle', 'shell');
```

```
% reshape matrices
```

```
N = size(wavelength,1)/2048;
```

```
spectra = reshape(spectra, 2048, N);
```

```
wavelength = reshape(wavelength, 2048, N);
```

```
% remove redundant wavelengths
```

```
wavelength = wavelength(:,1);
```

```
%% Spannungs-, Zeit- und Stromwerte
  einlesen
```

```
%Read Voltage from file
```

```
strSpng = '../Data/OS_MR29_ITO_11-17-2017
  _logV.txt';
```

```
strStrm = '../Data/OS_MR29_ITO_11-17-2017
  _logI.txt';
```

```
Spannung=dlmread(strSpng, '\t',1,1);
```

```
timestmp_Spannung=dlmread(strSpng, '\t', [1
  0 -1 0]);
```

```
%Read Current from File
```

```
Strom=dlmread(strStrm, '\t',1,1);
```

```
timestmp_Strom=dlmread(strStrm, '\t', [1 0
  -1 0]);
```

```
% clean up
```

```
% save data to *.mat-file
```

```
 %save({'spectra' 'timestmp' 'wavelength
  '}, '../Output/Data/spectra.mat');
```

```
save ../Output/Data/spectra.mat;
```

```
a
```

```
%% Modifiziert: 3653 Zeilen -> 2048
```

```
% 2017-06-07 Cleaned up file, renamed
  variables
```

```
%%
```

```
clc;
```

```
clear all;
```

```
%load data set
```

```
 %[file , path] = uigetfile({'matlab.mat', '
  MATLAB data file (*.mat)'}, 'Select a
  file', '../Output/Data/');
```

```
%load(strcat(path, file));
```

```
load('../Output/Data/spectra.mat');
```

```
clear path file;
```

```
reduce_data=0;
```

```
time_start=15000;%8997; % Startwert/
```

```
Zeitpunkt ab dem die Messung begrenzt
  werden soll
```

```

time_end=18112; % Endwert/Endzeitpunkt,
               bis zu dem die Werte gehen sollen

%Reduce Data
if reduce_data ==1
    spectra=spectra(:,time_start:time_end)
        ; %Daten reduzieren
    timestamp=timestamp(time_start:
        time_end); %Zeitstempel reduzieren

    timestamp_Spannung = Spannung(
        time_start:time_end);
    timestamp_Strom = Strom(time_start:
        time_end);

end
clear time_start time_end

%%
% apply timezone and summertime offsets
date = timestamp + 1*3600;

% convert from unix timestamp to matlab
timestamp
date = date./86400 + datenum('1-1-1970');
spectrumTime = (date-date(1))*24*60; %
    Time from beginning of measurement in
    minutes

%Convert timestamp for Current and Voltage
time_Strom=(timestamp_Strom-
    timestamp_Spannung(1))/60;
time_Spannung=(timestamp_Spannung-
    timestamp_Spannung(1))/60;

%
meanval = mean(spectra,2);
diffspectra = zeros(2048, size(spectra,2))
;
for n=1:size(spectra,2)
    diffspectra(:,n)=spectra(:,n)-meanval;
        %Differenz aus normalem Spektrum
        und Durchschnittswert
end
clear n;

normalizedspectra = spectra-spectra(1); %
    Auf den ersten Wert in spectra
    normalisiert

%% Berechnung der Ladung
Ladung=cumtrapz(Strom);

%% Begrenzung der Zeitwerte
timeRange=11994:14992;%
    5997:17989;%8997:11994;

%% Berechnung des geometrischen
    Schwerpunktes der Intensitaet
%(intensity*vector index) / sum of
    intensity = index of geometric centre
for n = 1:size(spectra,2)
    summe = 0;
        for i =1 : 2048
            summe = summe +(i*spectra(i,n));
        end
        summe2(n) = summe/sum(spectra(:,n));
    end
    for n=1:size(spectra,2)
        spectra_center(n)=summe2(n)
            /2048*904+187;
    end
    clear n;
    clear summe1 summe2;

%% create graphic
spectrum3d = figure(1);
clims = [9000 13010];
%imagesc(wavelength, spectrumTime, spectra
    ');
imagesc(spectrumTime,wavelength, spectra);
    %,clims);
% set(gca,'YTick', ...
%     floor(24*spectrumTime(1,1))/24 ...
%     :1/24: ...
%     floor(24*spectrumTime(end,1)+1)/24);
%
% set descriptions
ylabel('Wavelength_[nm]');
xlabel('Time_since_beginning_of_
    measurement_[min]');
title('Spectrum')
% create colorbar with label
ylabel(colorbar, 'Intensity');
movegui(spectrum3d, 'northwest');
%%
spectrum3ddiff = figure(2);
climsdiff = [-300 200];
imagesc(spectrumTime, wavelength,
    diffspectra, climsdiff);% [-std(
    meanval)/2 std(meanval)/2]);
%set(gca,'YTick', ...
%     floor(24*spectrumTime(1,1))/24 ...
%     :1/24: ...
%     floor(24*spectrumTime(end,1)+1)/24);
%datetick('y','dd.mm.yy HH:MM','
    kepticks');
% set descriptions
ylabel('Wavelength_[nm]');
xlabel('Time_since_beginning_of_
    measurement_[min]');
title('Differential_spectrum')
% create colorbar with label
axis([1000 3000 400 1000]);
ylabel(colorbar, 'Intensity');
movegui(spectrum3ddiff, 'north');
%%
spectrum3dNormalized=figure(3);
climsnormalized = [100 15000];
imagesc(spectrumTime, wavelength,
    normalizedspectra);%, climsnormalized)
;
%set(gca,'YTick', ...
%     floor(24*spectrumTime(1,1))/24 ...

```

```

% :1/24: ...
% floor(24*spectrumTime(end,1)+1)/24);
%datetick('y', 'dd.mm.yy HH:MM', '
    kepticks');
% set descriptions
ylabel('Wavelength_[nm]');
xlabel('Time_since_beginning_of_
    measurement_[min]');
title('Normalized_spectrum')
% create colorbar with label
ylabel(colorbar, 'Intensity');
movegui(spectrum3dNormalized, 'southwest');

%%
range1 = 680:1130; %500-700nm
range2 = 790:1020; %550-650;

zeitverlauf=figure(4);
selection=mean(diffspectra(range1, :));
% Mittelwert mehrerer Wellenlaengen
%1160:1180 Beispiel -Wellenlaengen
ax(1)=subplot(3,1,1);
plot(spectrumTime, smooth(diffspectra
    (1018,:), 40)) %500nm -> 682
hold on;
xlabel('Time_[min]');
ylabel('Intensity');
title('Change_of_differential_spectrum_
    over_time_at_650nm');
grid on;

ax(2)=subplot(3,1,2);
plot(spectrumTime, smooth(diffspectra
    (1477,:), 40))% 650nm -> 1018
hold on;
xlabel('Time_[min]');
ylabel('Intensity');
title('Change_of_differential_spectrum_
    over_time_at_850nm');
grid on;
ax(3)=subplot(3,1,3);
plot(spectrumTime, smooth(diffspectra
    (1018,:), 40)) %Verlauf bei mehreren
    Wellenlaengen
hold on;
plot(spectrumTime, smooth(diffspectra
    (1477,:), 40))
xlabel('Time_[min]');
ylabel('Intensity');
title('Change_of_differential_spectrum_of_
    650_and_850_nm');
linkaxes(ax, 'x');
movegui(zeitverlauf, 'south');

%% YY - Plot Intensitaet und Ladung gegen
    Zeit
lvC = figure(7);
ax71=subplot(211);
yyaxis(ax71, 'left');
plot(ax71, time_Strom, Ladung, 'b');
ylabel('Charge_[Ah]', 'FontSize', 12);

yyaxis(ax71, 'right');

plot(ax71, spectrumTime, smooth(spectra
    (682,:), 50), 'r');
ylabel('Intensity', 'FontSize', 12);
axis(ax71, [1900 2100 3090 3105]);

xlabel('Time_since_beginning_of_
    measurement_[min]', 'FontSize', 12);
title('Ladung_und_Intensitaet_bei_500nm');
grid on;
%-----
ax72=subplot(212);
yyaxis(ax72, 'left');
plot(ax72, time_Strom, Ladung, 'b');
ylabel('Charge_[Ah]', 'FontSize', 12);

yyaxis(ax72, 'right');
plot(ax72, spectrumTime, smooth(spectra
    (950,:), 50), 'r');
ylabel('Intensity', 'FontSize', 12);

xlabel('Time_since_beginning_of_
    measurement_[min]', 'FontSize', 12);
title('Ladung_und_Intensitaet_bei_620nm_
    ');
grid on;
axis(ax72, [1900 2100 6950 6990]);
%linkaxes(ax7, 'x');

%% Plot fuer Spannung, Strom und Ladung
    und Intensitaet ueber Zeit
%Axen skalieren
VCICoT = figure(8);
ax81=subplot(211);

yyaxis(ax81, 'left')
plot(ax81, time_Spannung, Spannung);
ylabel('Voltage_[V]', 'FontSize', 12);

yyaxis(ax81, 'right')
plot(ax81, time_Strom, smooth(Strom, 100));
ylabel('Current_[A]', 'FontSize', 12);

title('Voltage_and_Current_over_Time', '
    FontSize', 12);
xlabel('Time_since_beginning_of_
    measurement_[min]', 'FontSize', 12);
axis(ax81, [1000 3000 -0.000002 0.000002]);
grid on;

ax82=subplot(212);

yyaxis(ax82, 'left')
plot(ax82, time_Strom, Ladung);
ylabel('Charge_[Ah]', 'FontSize', 12);

yyaxis(ax82, 'right')
plot(ax82, spectrumTime, smooth(diffspectra
    (905,:), 40));
ylabel('Intensity', 'FontSize', 12);

title('Charge_and_Intensity_over_Time_at_
    600nm', 'FontSize', 12);

```

```

xlabel( 'Time_since_beginning_of_
    measurement_[min]', 'FontSize', 12);
axis(ax82,[1000 3000 -500 10]);
grid on;
%linkaxes ([ax81, ax82], 'x');

%% Plot of geometric Centre

spec_centre = figure(9);
yyaxis 'left';
plot(time_Strom, Ladung, 'b');
ylabel( 'Charge_[Ah]');
%axis ([1000 3000
yyaxis 'right';
plot(spectrumTime, smooth(spectra_center
    ,50), 'r');
ylabel( 'Wavelength_[nm]');
xlabel( 'Time_since_beginning_of_
    measurement_in_Minutes');
title( 'Geometrischer_Schwerpunkt_jedes_
    Spektrums');
axis([1800 2000 625.86 626]);

grid on

%% Spannung und Strom
Vandl = figure(10);
sub10(1) = subplot(211);
plot(time_Spannung, Spannung);
axis([200 400 2 4]);
sub10(2) = subplot(212);
plot(time_Strom, Strom);
axis([200 400 -0.000005 0.000005]);
%% A few wavelengths over time

% [zei spa] = size(spectra)
% waves = figure(10);
%% for n = 1:spa
%%     for i = 1:10: size(spectra, 2)
% plot(spectrumTime, smooth(diffspectra
    (460:1593,:), 50));
% hold on;

%% Save plots to file OS_MR = 'OS_MR*_';
description = {'spectrum3d'; 'spectrum3ddiff'
    ; 'normalized_spectrum3d'; 'zeitverlauf'
    ; 'VCICoT'; 'ivc'; 'geoSpecVoT'};
%%
set(spectrum3d, 'InvertHardCopy', 'on'); %
    print to fig
filename = strcat(' ../Output/Plots/', OS_MR
    , description{1});
saveas(spectrum3d, filename, 'fig');

set(spectrum3d, 'InvertHardCopy', 'on'); %
    print to eps
filename = strcat(' ../Output/Plots/', OS_MR
    , description{1});
saveas(spectrum3d, filename, 'pdf');
%%
set(spectrum3ddiff, 'InvertHardCopy', 'on'
    ); % print to fig

filename = strcat(' ../Output/Plots/', OS_MR
    , description{2});
saveas(spectrum3ddiff, filename, 'fig');

set(spectrum3ddiff, 'InvertHardCopy', 'on'
    ); % print to eps
filename = strcat(' ../Output/Plots/', OS_MR
    , description{2});
saveas(spectrum3ddiff, filename, 'pdf');
%%
set(spectrum3dNormalized, 'InvertHardCopy'
    , 'on'); % print to fig
filename = strcat(' ../Output/Plots/', OS_MR
    , description{3});
saveas(spectrum3dNormalized, filename, 'fig'
    );

set(spectrum3dNormalized, 'InvertHardCopy'
    , 'on'); % print to eps
filename = strcat(' ../Output/Plots/', OS_MR
    , description{3});
saveas(spectrum3dNormalized, filename, 'pdf'
    );
%%
set(zeitverlauf, 'InvertHardCopy', 'on');
    % print to fig
filename = strcat(' ../Output/Plots/', OS_MR
    , description{4});
saveas(zeitverlauf, filename, 'fig');

set(zeitverlauf, 'InvertHardCopy', 'on');
    % print to eps
filename = strcat(' ../Output/Plots/', OS_MR
    , description{4});
saveas(zeitverlauf, filename, 'pdf');
%%
set(VCICoT, 'InvertHardCopy', 'on'); %
    print to fig
filename = strcat(' ../Output/Plots/', OS_MR
    , description{5});
saveas(VCICoT, filename, 'fig');

set(VCICoT, 'InvertHardCopy', 'on'); %
    print to eps
filename = strcat(' ../Output/Plots/', OS_MR
    , description{5});
saveas(VCICoT, filename, 'pdf');
%%
set(lvC, 'InvertHardCopy', 'on'); % print
    to fig
filename = strcat(' ../Output/Plots/', OS_MR
    , description{6});
saveas(lvC, filename, 'fig');

set(lvC, 'InvertHardCopy', 'on'); % print
    to eps
filename = strcat(' ../Output/Plots/', OS_MR
    , description{6});
saveas(lvC, filename, 'pdf');
%%
set(spec_centre, 'InvertHardCopy', 'on');
    % print to fig

```

```

filename = strcat(' ../Output/Plots/' ,OS_MR
,description{7});
saveas(spec_centre , filename , 'fig ');

set(spec_centre , 'InvertHardCopy' , 'on');
% print to eps
filename = strcat(' ../Output/Plots/' ,OS_MR
,description{7});
saveas(spec_centre , filename , 'pdf ');

a

clc;
close all;

%% Spezifikationen
% zeitpunkt1= %427.5 min -> 5128 Vorm
Laden
% zeitpunkt2 =%457.6 min -> 5489 Geladen
mit cV
%zeitpunkt3 = %470 min -> 5639 Geladen mit
cC
% zeitpunkt3 = %498.4 min -> 5979 Entladen
mit cV
% zeitpunkt4 = %508.6 min -> 6100 Entladen
mit cC /vorm Laden

%% Speketren von bestimmten Zeitpunkten/
Ladezuständen
% Bei diesem Plot solen die verschiedenen
Spektrn bestimmter Ladezustände
% dargestellt werden. Dazu wird ein
Referenzzustand beispielsweise
zwischen
% den Zuständen ermittelt.

colors=['k' , 'b' , 'r' , 'g' , 'm'];
poT1= [1226 1598 1727 2087 2207];
poT2 = [5128 5489 5639 5979 6100];
poT3 = [11027 11399 11518 11877 11998];
norm = 1326;%681;%1326;%785nm/ %681; %500
nm
conva =5615; %Wechsel zwischen laden und
Entladen
stateSpec=figure(11);
%sspectra = smooth(spectra ,40);

for i = 1:length(poT1);
s(1)=subplot(311);
plot(wavelength ,smooth(spectra (: ,poT1(
i)))/spectra(norm ,poT1(i))-spectra
(: ,poT1(1))/spectra(norm ,poT1(1))
,40) , 'Color' , colors(i));
hold on;
grid on;

s(2)=subplot(312);
plot(wavelength ,smooth(spectra (: ,poT2(
i)))/spectra(norm ,poT2(i))-spectra
(: ,poT2(1))/spectra(norm ,poT2(1))
,40) , 'Color' , colors(i));
hold on;
grid on;

s(3)=subplot(313);
plot(wavelength ,smooth(spectra (: ,poT3(
i)))/spectra(norm ,poT3(i))-spectra
(: ,poT3(1))/spectra(norm ,poT3(1))
,40) , 'Color' , colors(i));
hold on;
grid on;
end

clear i;
legend('Ruhe' , 'Geladen_mit_cV' , 'Geladen_
mit_cC' , 'Entladen_mit_cV' , 'Entladen_
mit_cC');
xlabel(s(1) , 'Wavelength_[nm] ');
xlabel(s(2) , 'Wavelength_[nm] ');
xlabel(s(3) , 'Wavelength_[nm] ');
ylabel(s(1) , 'Intensity ');
ylabel(s(2) , 'Intensity ');
ylabel(s(3) , 'Intensity ');
title(s(1) , 'ITO_-_Genormte(785nm)_
Differenzspektren_bei_versehiedenen_
Ladezuständen_am_Anfang_der_Messung');
;
title(s(2) , 'ITO_-_Genormte(785nm)_
Differenzspektren_bei_versehiedenen_
Ladezuständen_in_der_Mitte_der_
Messung');
title(s(3) , 'ITO_-_Genormte(785nm)_
Differenzspektren_bei_versehiedenen_
Ladezuständen_am_Ende_der_Messung');
%movegui(stateSpec , 'northwest ');

%% Save
description={'state_spectra_norm785nm'
};;% 'normalized_spectra';
normalized_spectra2';

set(stateSpec , 'InvertHardCopy' , 'on')
; % print to jpg exact colors of
figure
filename = strcat(' ../Output/Plots/' ,
OS_MR ,description{1});
saveas(stateSpec , filename , 'fig ')

set(stateSpec , 'InvertHardCopy' , 'on')
; % print to jpg exact colors of
figure
filename = strcat(' ../Output/Plots/' ,
OS_MR ,description{1});
saveas(stateSpec , filename , 'pdf ')

aa
close all;
background_spectrum=spectra (: ,5) /spectra
(1400,5);

nosp=figure(99);
colors=['k' , 'b' , 'r' , 'g' , 'm' , 'y' , 'k' , 'b' , 'm
'];
for i=1:length(spectra(1 ,:))

```

```

    plot(wavelength, spectra(:, i) / spectra
         (1400, i) - background_spectrum); %,'
         Color', colors(i))
    hold on;
end

pbaspect([3 1 1])

%% Save

% set(nosp, 'InvertHardCopy', 'on'); %
% print to jpg exact colors of figure
% filename = strcat(' ../Output/Plots/
% normalized_spectra ');
% saveas(nosp, filename, 'fig ')
%
% set(nosp, 'InvertHardCopy', 'on'); %
% print to jpg exact colors of figure
% filename = strcat(' ../Output/Plots/
% normalized_spectra ');
% saveas(nosp, filename, 'pdf ')

a

%% Modifiziert: 3653 Zeilen -> 2048
% 2017-06-07 Cleaned up file
%%
clc;
clear all;
close all;

system(['bash_./m04_collect_spectra_v02.sh
']); % Calls shell script to
merge spectra into one file

% get spectra .dat data file
[file, path] = uigetfile({'*.dat', 'Data
file (*.dat)'}, 'Select a file', '../
Output/Data/');
file = 'spectra.dat';
path = '../Output/Data/';
OS_MR=pwd; %detects the current path
OS_MR=strcat(OS_MR(37:43), '_'); %cuts the
current test series out of the path

% extract timestamps
[retval output] = system(['cat_ path file
_|grep_#"_|sed_e_"s/.*://g"']);
timestamp = cell2mat(textscan(output, '%f \
n'));

% extract spectra and wavelengths
[wavelength spectra] = textread(strcat(
path, file), '%f\t%f\n', -1, '
commentstyle', 'shell');
%[wavelength spectra] = textread(strcat(
path, file), '%f\t%f\n', -1, '
commentstyle', 'shell');

% reshape matrices
N = size(wavelength, 1) / 2048;
spectra = reshape(spectra, 2048, N);
wavelength = reshape(wavelength, 2048, N);

% remove redundant wavelengths
wavelength = wavelength(:, 1);

%% Spannungs-, Zeit- und Stromwerte
einlesen

%Read Voltage from file
strSpng = '../Data/OS_MR29_ITO_11-17-2017
_logV.txt';
strStrm = '../Data/OS_MR29_ITO_11-17-2017
_logI.txt';
Spannung=dlimread(strSpng, '\t', 1, 1);
timestamp_Spannung=dlimread(strSpng, '\t', [1 0
-1 0]);

%Read Current from File
Strom=dlimread(strStrm, '\t', 1, 1);
timestamp_Strom=dlimread(strStrm, '\t', [1 0
-1 0]);

% clean up

% save data to *.mat-file
%save({'spectra' 'timestamp' 'wavelength
'}, '../Output/Data/spectra.mat');
save ../Output/Data/spectra.mat;

```



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg  
Department Informations- und Elektrotechnik  
Prof. Dr.-Ing. Karl-Ragmar Riemschneider

18. Dezember 2017

# Spektrale Untersuchungen zur Zustandsbestimmung von Lithiumbatterien

## Bachelorthesis Oliver Splieth

### Motivation

In der Arbeitsgruppe Batteriesensorik (BATSEN) an der HAW Hamburg, soll die Möglichkeit der Implementierung von optischen Messmethoden im Bereich der Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien untersucht werden. Sie soll die genaue Erfassung des Batteriezustandes unterstützen, da die etablierten Methoden über Spannung, Strom und Ladung nicht genügen. Aufschluss über den Zustand der Batterie in Bezug auf Ladezustand (SOC) und Alterungszustand (SOH) bieten. Gerade in Anbetracht der stetig wachsenden Bedeutung von Batterien soll eine bestmögliche Überwachung der Zelle ermöglicht werden. Ziel ist es, die Korrelation zwischen Ladezustand und Reflexionsverhalten nachzuweisen. Dies kann eine Bestimmung des Zustandes der Batterie mittels spektral aufgelöster Messungen und somit das Vermeiden störender Einflüsse ermöglichen.

### Aufgabe

Herr Oliver Splieth erhält die Aufgabe, mit einem automatisierten Messaufbau eine optische Beobachtung von Batteriezellen durchzuführen. Dabei soll der Batteriebetrieb in-situ beobachtet werden. Es gilt speziell eine ITO-Zelle mit optischem Fenster in Betrieb zu nehmen und mit optischen Messverfahren auszuwerten. In einem zweiten Schritt sollen Grundlagen für die Verwendung von Plastik-Optischen Fasern (POF) in Batterieelektroden erarbeitet werden. Für beide Messaufbauten kommen ein Spektrometer sowie eine Lichtquelle zum Einsatz. Für beide Schritte soll jeweils ein Messaufbau entwickelt, die bestehenden Mess- und Auswertesysteme angepasst sowie die Messergebnisse dargestellt und analysiert werden. Insbesondere soll der Zusammenhang zwischen elektrischen Messgrößen (Spannung, Strom, Ladung) und optischen Messgrößen (Spektrometerdaten) untersucht werden. Die wissenschaftliche Fragestellung besteht in der Untersuchung der Ausprägung der optischen Effekte bei verschiedenen Lichtwellenlängen sowie der technischen Problematik der Faserintegration. Durch exemplarisch Messreihen sind die Ergebnisse zu überprüfen und zu beurteilen.

Für die Abschlussarbeit sind die folgenden Arbeitspakete geplant:

1. Einarbeitung und Vorarbeiten für optische Messverfahren in  $\text{LiFePO}_4$ -Zellen
  - Einarbeitung in Grundlagen und Effekte bei Lithium-Batterien sowie studentische Vorarbeiten
  - Inbetriebnahme des Spektrometers inklusive Softwaresteuerung sowie des Testzellen-Zyklengerätes (Raspberry)
  - Literaturrecherche optische Messungen in Lichtleitfasern sowie insb. in Batterien
2. Voruntersuchungen und Messaufbauten



- **Testzellen:** Montage von opt. Testzellen, insb. mit ITO-Elektrode
- Zyklrierbetrieb der Testzellen mit Spektrometer
- Vorbereitung des automatisierten Messbetriebs und der Datenerfassung der optischen Testzelle
- Optional: Verwendung einer Farb-Mikroskopkamera und Analyse der Farbkanäle
- **Zusatzoption - Lichtleitfasern:** Vorabmessungen mit Plastikfasern, Zellaufbau-Planung
- Messsonde mit Plastikfaser in der Glovebox aufbauen und testen
- Herstellen von Laboraufbauten zur Faserüberwachung mit Spektrometer in der Glovebox und Zyklriergerät

### 3. Versuchsplanung und -durchführung

- Versuchsplanung und Festlegung von detaillierten Versuchszielen
- Durchführung der Zyklriermessreihen
- Aufnahme von elektrischen Werten wie Strom- und Spannungsverlauf sowie Berechnung des Ladungsumsatzes
- Aufnahme von Spektren für **Testzellen**
- Ggf. Anpassung des Messbetriebs nach Zwischenauswertungen, Korrektur von systematischen Messfehlern (z.B. stromrichtige Schaltung, Integrationsfehler) und ggf. weiteren Störeinflüssen (z.B. Umgebungslicht)
- Prüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen, Kontrollmessungen mit Präzisionsmultimeter, ggf. Korrekturwerte aufnehmen und Quereinflüsse erkennen

### 4. Messauswertung und Ergebnisanalyse

- Entwurf von Matlab-Skripten für die Auswertung u. Darstellung
- Zusammenführung der Messdaten und passende grafische Darstellung der Ergebnisse
- Spektrumsauswertung, Darstellung von Spektrumsveränderungen im Zyklrierbetrieb
- Untersuchung mathematischer Abhängigkeiten der Spektren
- Zuordnung von Effekten zu Spektralbereichen, Hervorhebung von Besonderheiten

### 5. Einordnung, Bewertung und Ausblick

- Zusammenfassung der Ergebnisse, Beurteilung der Messergebnisse
- Beurteilung der Eignung für Nutzung als Referenz bzw. Korrekturwerte, Vorschläge zur Auswertemethode z.B. aus der Pulsoxymetrie
- Bewertung der gewählten Konzepte und Lösungsvarianten
- Offene Punkte und einschränkende Beobachtungen

## Dokumentation

Die Fachliteratur und die kommerziellen Unterlagen bzw. Datenblätter sind zielgerichtet zu recherchieren. Dabei sind insbesondere wichtige Grundlagen der Batterieeffekte näher zu betrachten. Die entwickelte Software, die gewählten Lösungen und die Funktionsweise sind gut nachvollziehbar und für die zukünftige Nutzung zu dokumentieren. Die Messergebnisse sind in aussagefähigem Umfang zu erfassen und auszuwerten. Die realisierten Lösungen und die Ergebnisse sind kritisch einordnend zu bewerten. Ansätze für Verbesserungen und weitere Arbeiten sind zu nennen.

# Versicherung über die Selbstständigkeit

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit im Sinne der Prüfungsordnung nach §16(5) APSO-TI-BM ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen habe ich unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Hamburg, 19. März 2018

Ort, Datum

Unterschrift