

Öffentlicher Schlussbericht für die
Technische Informationsbibliothek (TIB)
zum Vorhaben

ProGrAL - Prozessnahe Grenzflächencharakterisierung von Aktivmaterialien für Lithiumionenbatterien mit flüssigen und festen Elektrolyten

(03XP0427)

Kurzbezeichnung des Vorhabens	ProGraL
Förderkennzeichen	03XP0472A
Zuwendungsempfänger	Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut, AG Prof. Janek 35392 Gießen Tel.: 0641 99 34501
Projektleiter	Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Janek juergen.janek@pc.jlug.de
Laufzeit des Vorhabens	01.11.2021 – 30.04.2024

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) aus dem Sondervermögen „Energie- und Klimafonds“ gefördert und vom Projektträger Jülich betreut.

Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren.

Abschlussbericht

– Kurzbericht –

(gemäß Nr. 3.1, BNBest-BMBF 98)

ProGrAL - Prozessnahe Grenzflächencharakterisierung von Aktivmaterialien für Lithiumionenbatterien mit flüssigen und festen Elektrolyten

Zuwendungsempfänger:	Förderkennzeichen:
Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut, AG Prof. Janek	03XP0427
Laufzeit des Vorhabens:	Kontaktdaten:
01.11.2021 – 30.04.2024	Projektleiter & Mitarbeiter Prof. Dr. Dr. Jürgen Janek (Projektkoordinator) Tel.: 0641-9934501 Email: juergen.janek@phys.chemie.uni-giessen.de Apl. Prof. Dr. Marcus Rohnke (adm. Projektkoordinator) Email: marcus.rohnke@phys.chemie.uni-giessen.de Dr. Joachim Sann (Projektleiter) Email: joachim.sann@phys.chemie.uni-giessen.de Dr. Teo Lombardo (Wissenschaftler) Frau Christine Kern (Wissenschaftlerin)
Berichtszeitraum:	01.11.2021 – 30.04.2024

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) aus dem Sondervermögen „Energie- und Klimafonds“ gefördert und vom Projektträger Jülich betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

I	Kurzbericht	3
I.I	Aufgabenstellung	3
I.II	Wissenschaftlicher und technischer Stand bei Projektstart.....	3
I.III	Ablauf des Vorhabens	3
I.IV	Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Forschungsstellen	4

I Kurzbericht

I./ Aufgabenstellung

Das Projekt ProGrAL an der JLU Gießen zielte darauf ab, eine bereits etablierte Kombination von oberflächenempfindlichen analytischen Methoden weiterzuentwickeln und für die prozessnahe Charakterisierung von Batteriematerialien nutzbar zu machen. Dies erfolgte im Kontext des BMBF-Dachkonzepts „Forschungsfertigung Batterie“ und bot direkte Vorteile für mehrere Kompetenzcluster wie FestBatt, AQua, ProZell und ExcellBattMat. Ein Schwerpunkt lag auf der Qualitätskontrolle und der Analyse von Batteriematerialien, einschließlich der Bestimmung von Oberflächenbeschaffenheit und Grenzflächenreaktionen. Diese Daten sollten in Kombination mit elektrochemischen Performancedaten genutzt werden, um KI-Modelle zur automatisierten Messdatenauswertung sowie zur Vorhersage der Zelleistung zu entwickeln.

Die Teilziele umfassen den maximalen Einsatz neuer oberflächenanalytischer Geräte zur Verbesserung von Zellkonzepten, die Einführung der massenspektrometrischen 3D-Analytik in die Kompetenzcluster und die Erarbeitung von Qualitätssicherungskonzepten mithilfe von SIMS- und XPS-Analysen. Darüber hinaus beinhaltet das Projekt die Schulung des wissenschaftlichen Nachwuchses in der Anwendung moderner materialwissenschaftlicher Methoden zur Förderung der nachhaltigen Energieforschung. Die Zusammenarbeit mit akademischen und industriellen Partnern, die von der verbesserten Grenzflächenanalytik profitieren, ist ein integraler Bestandteil des Projekts.

I./I Wissenschaftlicher und technischer Stand bei Projektstart

Die Erforschung von Grenzflächenphänomenen an Elektroden und Elektrolyt-Grenzflächen spielt eine zentrale Rolle für die Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) und Festkörperbatterien. Insbesondere auf atomarer, nano- und mikroskopischer Ebene ablaufende Prozesse sind bislang nur unzureichend verstanden, da rein elektrochemische Methoden hierfür nicht ausreichen. Fortschritte werden durch den Einsatz moderner Analytik wie der Raman-Spektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) erzielt. Letztere bietet durch ihre Sensitivität, 3D-Bildgebung und umfassendes Detektionsspektrum erhebliches Potenzial für die Batterieforschung, wird aber aufgrund technischer Herausforderungen wie der Topographieabhängigkeit bisher nur selten eingesetzt.

Die Kombination von SIMS mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) gilt als innovativer Ansatz, um diese Limitationen zu überwinden und eine präzisere Oberflächenanalyse zu ermöglichen. Zum Projektstart gab es weltweit nur wenige Geräte mit entsprechender Funktionalität, darunter Eigenentwicklungen mit eingeschränkter Softwareintegration. Ein Schwerpunkt lag zudem auf der Optimierung von XPS-Messungen, um empfindliche Batterieoberflächen unverändert im Ultrahochvakuum (UHV) zu analysieren. Erweiterte Analysetechniken, wie der Einsatz von Argoncluster-Kanonen, sollten zudem neue Einblicke in vergrabene Grenzflächen ermöglichen.

Im deutschen Kontext bestand ein Alleinstellungsmerkmal in der geplanten Kombination von SIMS und AFM, da vergleichbare Systeme in der Batterieforschung nicht verfügbar waren. Die Forschungsgruppe war durch umfangreiche Vorarbeiten und methodische Expertise gut positioniert, um die wissenschaftlichen und technologischen Herausforderungen zu adressieren und relevante Erkenntnisse für die Batterieentwicklung zu liefern.

I./I/I Ablauf des Vorhabens

Zu Beginn des Projektes wurden zunächst wie geplant die Geräte beschafft, aufgebaut und in Betrieb genommen (AP 1). Da dieser Prozess bis zur Inbetriebnahme 12-15 Monate dau-

erte, wurden die Arbeiten am wissenschaftlichen Programm bereits mit vorhandenen Geräten gestartet (AP 3 und 4). Nach Inbetriebnahme der neuen Geräte wurden die neuen zusätzlichen Geräteoptionen getestet und evaluiert. Parallel wurde unmittelbar nach der Installation mit der Schulung weiterer Nutzer an den Geräten begonnen (AP 2) sowie die Geräte in das bestehende Messgerätekonzept des Gießener Zentrums für Materialforschung integriert. In Projektjahr 2 wurden Kooperationsmessungen mit Partnern der Cluster Pro-Zell, ExcelBattMatt und FestBatt durchgeführt. Aufgrund der Verzögerungen zu Beginn sowie der personellen Situation im Projektverlauf wurde das Projekt kostenneutral um 6 Monate verlängert, in denen der Fokus auf dem analytischen Qualitätssicherungskonzept lag (AP 4). Der Verlauf ist in folgendem GANTT-Diagramm dargestellt.

Jahr	2021			2022										2023						2024													
	11	12		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10								
Projektjahr	Projektjahr 1												Projektjahr 2										Projektjahr 3										
Quartal	Q4			Q1			Q2			Q3			Q4			Q1			Q2			Q3			Q4								
Projektmonat	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30			
AP 1	Markterkundung, Beschaffung & Installation der Geräte																																
	1	1	1										0,3	0,3	0,3	0,3																	
AP 2	Aufzeigen des Gerätepotentials, Schulungen für interne/externe Nutzer																																
													0,8	0,50	0,50	0,75	0,75	0,5	0,5	0,5													
AP 3	Durchführung von Kooperationsmessungen mit externen Partnern																																
UAP 3.1				1	1	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3		
UAP 3.2						0,5	0,5	0,5	0,3								0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3								
												0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3																
AP 4	Erarbeitung eines analytischen Qualitätssicherungskonzeptes für die Batterieproduktion																																
UAP 4.1						1	1	0,5	0,5																								
UAP 4.2			1	1																													
UAP 4.3												0,5	0,5																				
UAP 4.4						0,5	0,5	0,5	0,5																								
UAP 4.5										0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8	0,8																
																								0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1	1	1

Abbildung 1. GANTT-Diagramm zur Verteilung und Dauer des Personaleinsatzes auf die verschiedenen Arbeitspakete.

I.IV Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Forschungsstellen

Aus der Projektarbeit sowie den Kooperationen sind eine Reihe von Veröffentlichungen entstanden:

[1] T. Lombardo, F. Walther, C. Kern, Y. Moryson, T. Weintraut, A. Henss, M. Rohnke; ToF-SIMS in battery research: Advantages, limitations, and best practices. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 41 (2023), Artn 053207. <https://doi.org/10.1116/6.0002850>

[2] Y.H. Zhao, S.K. Otto, T. Lombardo, A. Henss, A. Koeppe, M. Selzer, J. Janek, and B. Nestler, Identification of Lithium Compounds on Surfaces of Lithium Metal Anode with Machine-Learning-Assisted Analysis of ToF-SIMS Spectra, *ACS Applied Materials & Interfaces* 15 (2023), 50469-50478, <https://doi.org/10.1021/acsami.3c09643>

[3] T. Lombardo, C. Kern, J. Sann, M. Rohnke, J. Janek, Bridging the Gap: Electrode Microstructure and Interphase Characterization by Combining ToF-SIMS and Machine Learning. *Adv. Mater. Interfaces* (2023) 10, 2300640. <https://doi.org/10.1002/admi.202300640>

[4] Y. Yusim, Y. Moryson, K. Seipp, J. Sann, A. Henss, Challenges in XPS Analysis of PEO-LiTFSI-Based Solid Electrolytes: How to Overcome X-Ray-Induced Photodecomposition, *Batteries & Supercaps* 2024, 7, e202400161. <https://doi.org/10.1002/batt.202400161>

- [5] P. Minnmann, J. Schubert, S. Kremer, R. Rekers, S. Burkhardt, R. Ruess, A. Bielefeld, F. H. Richter, J. Janek, Editors' Choice—Visualizing the Impact of the Composite Cathode Microstructure and Porosity on Solid-State Battery Performance, *J. Electrochem. Soc.* 2024, 171, 060514. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad510e>.
- [6] H. Fenske, T. Lombardo, J. Gerstenberg, C. Kern, D. Steckermeier, P. Michalowski, J. Janek, A. Kwade, Influence of Moisture on the Electrochemical Performance of Prelithiated Graphite/SiO_x Composite Anodes for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 2024, 171, 040514. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad3856>
- [7] J. Hertle, F. Walther, T. Lombardo, C. Kern, B. Pavlovic, B. Mogwitz, X. Wu, H. Schneider, M. Rohnke, J. Janek, Benchmarking of Coatings for Cathode Active Materials in Solid-State Batteries Using Surface Analysis and Reference Electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2024, 16, 10, 14456–14466. <https://doi.org/10.1021/acscami.3c15723>
- [8] Julian J. A. Kreissl, Hoang Anh Dang, Boris Mogwitz, Marcus Rohnke, Daniel Schröder, and Jürgen Janek, Implementation of Different Conversion/Alloy Active Materials as Anodes for Lithium-Based Solid-State Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2024 16 (20), 26195-26208, <https://doi.org/10.1021/acscami.4c03058>
- [9] T. Wagner, M. Rohnke, J. Janek, Long-term degradation study of Polytetrafluoroethylene in a low temperature oxygen plasma, *Polymer Degrad. Stab.* 2024, 229, 110989. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.110989>.
- [10] Y. Ji, A. Koeppe, P. Altschuh, D. Rajagopal, Y. Zhao, W. Chen, Y. Zhang, Y. Zheng, B. Nestler, Towards automatic feature extraction and sample generation of grain structure by variational autoencoder, *Comput. Mater. Sci.* 2024, 232, 112628. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112628>.

Abschlussbericht

– Eingehende Darstellung –

(gemäß Nr. 3.1, BNBest-BMBF 98)

ProGrAL - Prozessnahe Grenzflächencharakterisierung von Aktivmaterialien für Lithiumionenbatterien mit flüssigen und festen Elektrolyten

Zuwendungsempfänger:	Förderkennzeichen:
Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut, AG Prof. Janek	03XP0427
Laufzeit des Vorhabens:	Kontaktdaten:
01.11.2021 – 30.04.2024	Projektleiter & Mitarbeiter Prof. Dr. Dr. Jürgen Janek (Projektkoordinator) Tel.: 0641-9934501 Email: juergen.janek@phys.chemie.uni-giessen.de Apl. Prof. Dr. Marcus Rohnke (adm. Projektkoordinator) Email: marcus.rohnke@phys.chemie.uni-giessen.de Dr. Joachim Sann (Projektleiter) Email: joachim.sann@phys.chemie.uni-giessen.de Dr. Teo Lombardo (Wissenschaftler) Frau Christine Kern (Wissenschaftlerin)
Berichtszeitraum:	01.11.2021 – 30.04.2024

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) aus dem Sondervermögen „Energie- und Klimafonds“ gefördert und vom Projektträger Jülich betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

II	Eingehende Darstellung.....	3
II.I	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse.....	3
II.II	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	14
II.III	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten.....	14
II.IV	Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	14
II.V	Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	15
II.VI	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	16

II Eingehende Darstellung

II.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

AP 1: Markterkundung, Beschaffung & Installation der Geräte (4 PM)

AP 1 wurde wie geplant mit Projektstart zum 1.11.2021 gestartet. Der Auftrag für das SIMS-AFM wurde nach erfolgter Ausschreibung noch in 2021 an die Firma IONToF GmbH (Münster, Deutschland) erteilt. Bestellt wurde ein M6 Plus Sekundärionenmassenspektrometer mit gekoppeltem Rasterkraftmikroskop. Das Bieterverfahren für die XPS wurde im Januar 2022 ebenfalls erfolgreich abgeschlossen, der Zuschlag ging an die Firma Physical Electronics GmbH (Chanhassen, USA) für eine PHI VersaProbe 4 Scanning XPS Microprobe. Das XPS wurde im September 2022 geliefert und in Betrieb genommen, das AFM-SIMS im Dezember 2022. Beide Geräte hatten bedingt durch die Einschränkungen der Corona-Pandemie und des russischen Kriegs gegen die Ukraine gegenüber der ursprünglichen Planung deutlich längere Produktionszeiträume. Die weiteren Komponenten wie Transfersysteme, Restgasanalysator und Effusionszelle konnten daher ohne Zeitdruck parallel beschafft werden und standen mit Beginn der geplanten Experimente zur Verfügung. In Abweichung zu den ursprünglichen Angeboten wurde, um Kosten zu sparen und zwischenzeitlich angefallene Preissteigerungen aufzufangen, die vorher durch die Hauptgeräteelieferanten mit angebotenen Komponenten des Proben-Shuttlesystems direkt bei der Firma Leica Microsystems (Wetzlar, Deutschland) bestellt.

AP 2: Aufzeigen des Gerätepotentials, Schulungen für interne/externe Nutzer (6 PM)

Durch die Verzögerungen bei Lieferung und Inbetriebnahme konnte auch die Schulung interner und externer Nutzer*innen leicht verzögert erst ab Anfang 2023 durchgeführt werden, dann aber plangemäß und auch im folgenden Projektverlauf projektbegleitend. Um neue Nutzer*innen für die ToF-SIMS Analyse in der Batterieforschung zu gewinnen, wurde eine Publikation veröffentlicht, die als Leitfaden für die Anwendung von ToF-SIMS dienen soll.^[1] Dieses Tutorial soll Forschenden, welche nicht mit ToF-SIMS vertraut sind, eine schnelle Einführung in die Grundlagen dieser Methode ermöglichen.

In dieser Publikation „*ToF-SIMS in battery research: Advantages, limitations, and best practices*“ wurden die Vorteile, Grenzen sowie konkrete Anwendungspraktiken von ToF-SIMS in der Batterieforschung aufgezeigt, was in der Zukunft dazu beitragen soll, massenspektrometrische Analytik in der Batterieforschung weiter zu etablieren. Zunächst wurde das Funktionsprinzip von ToF-SIMS, die Vor- und Nachteile dieser Analysemethode sowie die wichtigsten Instrumentenanbieter und -aufbauten vorgestellt. Anschließend wurden bewährte Messverfahren für die Analyse von Batterieproben mittels SIMS sowie die wichtigsten Fallstricke dieser Technik, die es zu beachten gilt, aufgezeigt. Danach wurden die jüngsten Fortschritte bei der SIMS-Datenverarbeitung erörtert.^[1]

Zusammen mit diesem Artikel wurden zwei vollständig automatisierte und benutzerfreundliche Codes (keine Programmiererfahrung erforderlich) veröffentlicht, von denen einer eine spektralbasierte und der zweite eine pixelweise Datenskalierung durchführt. Beide Skripte bieten einen enormen Mehrwert bei der oberflächenanalytischen Untersuchung von u.a. Batteriematerialien auf Degradationsprodukte.

Die Maßnahmen haben dazu beigetragen, dass beide Geräte ab Installation mit nahezu Vollauslastung betrieben werden konnten.

AP 3: Durchführung von Kooperationsmessungen mit externen Partnern (24 PM)

Im Verlauf des gesamten Projektes wurden Projekte mit verschiedenen Partnern durchgeführt, insbesondere aus den Batterieclustern ProZell sowie FestBatt.

Analytik an prälithiierten Anoden

In Kooperation mit ProZell (PräLi (03XP0238B) und EPIC (03XP0295B)) wurde an der Untersuchung des Einflusses von Feuchtigkeit auf die elektrochemische Leistung von prälithiierten Graphit/SiO_x-Verbundanoden für Li-Ionen-Batterien gearbeitet. Die XPS- und ToF-SIMS Messungen für dieses Projekt sind in der Publikation "*Influence of Moisture on the Electrochemical Performance of Prelithiated Graphite/SiO_x Composite Anodes for Li-Ion Batteries*"[6] zusammengetragen und veröffentlicht. Prälithiierung dient dazu, Kapazitätsverluste von Hochleistungsanoden wie Silizium zu kompensieren; jedoch kann Feuchtigkeit die Stabilität der lithiierten Elektroden erheblich beeinträchtigen. Im Rahmen der Studie wurden die Anoden industriell relevanten Feuchtigkeitsbedingungen (Taupunkte von -60 °C bis -20 °C) ausgesetzt und ihre Leistung unter kontrollierten Bedingungen untersucht. Dabei wurden Halb- und Vollzellmessungen durchgeführt und mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) sowie Time-of-Flight-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass Feuchtigkeit bei Taupunkten ab -40 °C und Expositionszeiten von mehr als einer Stunde zu erheblichen elektrochemischen Veränderungen führt, darunter erhöhte Leerlaufspannung und veränderte Kapazitäten. Die Analyse identifizierte die Bildung einer reaktionsbedingten Schicht an der Elektrodenoberfläche als Hauptursache für den erhöhten Widerstand, ohne klare Hinweise auf eine Zersetzung der festen Elektrolyt-Interphase (SEI). Fluorierte und phosphathaltige Spezies zeigten signifikante Veränderungen nach Feuchtigkeitseinwirkung, was auf eine chemische Reaktion mit den Oberflächenmaterialien hindeutet. Damit konnte ein Prozessfenster für sichere Feuchtigkeitsbelastungen definiert und praktische Indikatoren wie reduzierte Coulomb-Effizienz und Elektrodenverformung zur Früherkennung von Feuchtigkeitsschäden vorgeschlagen werden. Diese Ergebnisse liefern wertvolle Leitlinien für die industrielle Integration der Prälithiierung und betonen die Notwendigkeit weiterer Studien zu alternativen Materialien und Prälithiierungsgraden.

Degradation in Feststoffkomposit-Kathoden

In Zusammenarbeit mit dem BMBF-Kompetenzcluster FestBatt (Teilprojekt FB2-Char, Förderkennzeichen 03XP0433D) wurde ToF-SIMS eingesetzt für eine zuverlässige Bewertung der Degradation und Leistung von Kathodenaktivmaterialien (CAMs) für Festkörperbatterien (SSBs). Dabei wurde ein modifizierter Stromkollektor (Current Collector, CC) eingesetzt, der es ermöglichte, die durch den CC verursachte elektrochemische Degradation von der Degradation am CAM selbst zu trennen. Zur Identifizierung derjenigen Massenfragmente, die mit Abbauprodukten korrelieren, wurde eine auf einem Python-Code basierende Hauptkomponentenanalyse (PCA) der ToF-SIMS-Daten durchgeführt. Ein Schwerpunkt der Arbeit lag auf dem Vergleich von Analyseverfahren. Während die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) zwar grundlegende Informationen über die chemische Zusammensetzung lieferte, zeigte sich, dass ihre Empfindlichkeit für die Erkennung kleiner, aber relevanter Mengen von Degradationsprodukten begrenzt ist. Die Analyse der Oberflächenspektren von Kathodenmaterialien mit XPS konnte lediglich zwischen stark degradierten und weniger stark degradierten Proben unterscheiden, jedoch keine spezifischen Degradationswege klar identifizieren. Zudem werden in XPS-Messungen die Beiträge von Degradationseffekten durch den Stromkollektor und die CAM-Oberfläche nicht zuverlässig getrennt, was die Interpretation der Ergebnisse erschwert.

Um diese Einschränkungen zu überwinden, wurde ein innovativer Ansatz entwickelt, der Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) einsetzt. ToF-SIMS bietet

eine höhere Sensitivität und ermöglicht eine detaillierte Analyse von Degradationsprodukten. Durch die Kombination von ToF-SIMS mit einem modifizierten Stromkollektor, der Degradationsbeiträge durch den CC minimiert, konnte eine klare Trennung der Degradationspfade erreicht werden. Die Analyse mit ToF-SIMS zeigte, dass Degradation hauptsächlich durch die Bildung von Polysulfiden und oxidierten Phosphor- und Schwefelverbindungen entsteht. Zusätzlich ermöglichte die Nutzung der Hauptkomponentenanalyse eine systematische Identifikation und Quantifizierung relevanter Massenfragmente, die direkt mit der Degradation korrelieren.

Die Ergebnisse der ToF-SIMS-Analysen wurden durch elektrochemische Tests ergänzt, um die kinetische Leistung der verschiedenen Beschichtungen zu bewerten. Während Beschichtungen, z.B. aus LiNbO_3 deutliche Verbesserungen hinsichtlich der Reduktion von Degradationsprodukten und der elektrochemischen Stabilität zeigten, führte die Verwendung von ZrO_2 -Beschichtungen zu einer erhöhten Degradation. Die Analyse zeigte außerdem, dass dickere Beschichtungen generell bessere Ergebnisse lieferten als dünnere. Die Ergebnisse sind in Hertle et al., *“Benchmarking of Coatings for Cathode Active Materials in Solid-State Batteries Using Surface Analysis and Reference Electrodes”* [7], veröffentlicht.

Verbesserung der Analyse von PEO-LiTFSI-Festelektrolyten durch Minimierung von Röntgen-induzierten Schäden

Ebenfalls in Zusammenarbeit mit FestBatt, hier speziell der Charakterisierungsplattform (03XP0433D), wurden die Herausforderungen bei der Analyse von Festelektrolyten auf Basis von Polyethylenglykol (PEO) und Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI) mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Solche Systeme, die potenziell in Festkörperbatterien verwendet werden, unterliegen elektrochemischen Zersetzungsprozessen an den Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen, deren Untersuchung durch die photochemische Zersetzung der Materialien unter Röntgenbestrahlung erschwert wurde. Diese photochemischen Effekte wurden in der Literatur oft irrtümlich als elektrochemische Zersetzung interpretiert.

Die Studie zeigt, dass diese Effekte insbesondere bei gelöstem LiTFSI auftraten. Demzufolge konnten wir vorschlagen, Messungen unter kryogenen Bedingungen durchzuführen, um die Röntgen-induzierte Zersetzung nahezu vollständig zu unterbinden. Dies führte zu einer deutlichen Verbesserung der Messgenauigkeit und ermöglichte eine präzisere Charakterisierung der Elektrolytsysteme. Durch die Kombination schneller Messungen und kontrollierter Bedingungen wurde das Auftreten von LiF als Zersetzungsprodukt in unverändertem PEO-LiTFSI und an der Grenzfläche zu Nickel-Kobalt-Mangan-Oxid-Kathoden widerlegt.

Die Ergebnisse trugen dazu bei, Fehlinterpretationen in der Analyse von Festelektrolyten zu vermeiden, und verbesserten das Verständnis für die Stabilität dieser Materialien. Die vorgestellten Methoden zur Minimierung von Röntgenschäden lieferten einen wertvollen Beitrag zur Entwicklung standardisierter Protokolle für zuverlässige XPS-Analysen. Die Studie leistete somit einen wesentlichen Beitrag zur Charakterisierung und Weiterentwicklung von Festkörperbatterien.^[4]

Einfluss der Mikrostruktur und Porosität auf die Leistung von Festkörperbatterien

In einer weiteren Zusammenarbeit mit FestBatt, hier FB2-Thio (03XP0430A), haben Minnmann et al. (2024) [5] die Auswirkungen der Mikrostruktur und Porosität von Kathodenmaterialien auf die Leistung von Festkörperbatterien (SSBs) untersucht. Durch den Einsatz hochauflösender fokussierter Ionenstrahl-Scanning-Elektronenmikroskopie (FIB-SEM)

wurde die Mikrostruktur von Kathoden untersucht, die aus einem nickelreichen aktiven Material (NCM) und einem thiophosphatbasierten Festelektrolyten bestehen. Die Studie zeigt, dass kleinere Partikelgrößen des Festelektrolyten zu homogeneren Mikrostrukturen führen, die eine höhere Ionen- und Elektronenleitfähigkeit ermöglichen. Ein besonderer Fokus lag auf der Analyse der Grenzflächen zwischen den aktiven Kathodenmaterialien und den Festelektrolyten.

Mittels XPS analysierten die Autoren die chemische Zusammensetzung und die Oxidationszustände an den Grenzflächen zwischen den Kathodenmaterialien und dem thiophosphatbasierten Festelektrolyten. Diese Methode lieferte präzise Einblicke in die Grenzflächenreaktionen, die für die elektrochemische Stabilität der Batterien entscheidend waren. Ergänzend dazu ermöglichte die SIMS-Analyse eine dreidimensionale Rekonstruktion der chemischen Verteilung im Kathodenkomposit, insbesondere zur Untersuchung der Homogenität des Festelektrolyten und zur Identifizierung von Degradationsprodukten an den Grenzflächen.

Die Ergebnisse zeigten, dass kleinere Partikelgrößen des Festelektrolyten nicht nur die Porosität verringerten, sondern auch die chemischen Eigenschaften der Grenzflächen verbesserten. Dies führte zu einer höheren Ionen- und Elektronenleitfähigkeit und somit zu einer verbesserten Gesamtleistung der Batterien. Die Kombination aus XPS und SIMS ermöglichte eine detaillierte und umfassende Charakterisierung dieser Effekte und lieferte wichtige Grundlagen für die Optimierung der Materialzusammensetzung und der Herstellungsprozesse.

Analyse der Schnittstellenreaktionen und Leistung von Anodenmaterialien in Lithium-Festkörperbatterien

Zusammen mit dem deutsch-japanischen Projekt OsabanPlus (03XP0469A, 03XP0469B) wurde eine weitere Studie erstellt, in der Kreißl et al. [8] die Leistungsfähigkeit und die Degradationsmechanismen von vier Konversions-/Legierungsanodenmaterialien (SnO_2 , $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, ZnO und $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}$) in Lithium-Festkörperbatterien (SSBs) mit dem festen Elektrolyten $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ untersucht haben. Die Materialstrukturen wurden mithilfe von XRD und SEM charakterisiert, während ToF-SIMS verwendet wurde, um die chemischen Prozesse an den Grenzflächen zwischen Anodenmaterialien und Elektrolyten detailliert zu analysieren.

Die Ergebnisse zeigen, dass Fe-substituierte Anodenmaterialien eine verstärkte Zersetzung des Elektrolyten hervorrufen, was zu einer verminderten Kapazitätsstabilität führt. Die Zersetzungsprodukte LiCl , Li_2S und Li_3P wurden eindeutig identifiziert, wobei LiCl als erstes Produkt auftritt. Diese verstärkten Zersetzungsreaktionen können auf die Bildung eines elektrisch leitfähigen Netzwerks von Fe-Partikeln zurückgeführt werden, das die Reaktivität an der Grenzfläche erhöht. Die ToF-SIMS-Daten untermauern diese Beobachtung, indem sie zeigen, dass die Zersetzung an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Anodenmaterial startet und in Fe-haltigen Materialien deutlich intensiver auftritt.

Ein weiterer wichtiger Befund ist die Optimierung durch ein 2D-Schichtelektroden-Design, das die Grenzflächenreaktionen reduziert und sowohl die C-Rate-Performance um den Faktor 3 als auch die Zyklenstabilität um den Faktor 2,3 verbessert. Zudem konnte die Spannungshysterese verringert werden, was auf eine stabilere elektrochemische Grenzfläche hinweist. Dieses Design stellt eine vielversprechende Alternative zu herkömmlichen 3D-Komposit-Elektroden dar, insbesondere für zukünftige Anwendungen in Festkörperbatterien.

AP 4: Erarbeitung eines analytischen Qualitätssicherungskonzeptes für die Batterieproduktion (24 PM)

Um in Rahmen der industriellen Zellproduktion Qualitätssicherung mittels oberflächenanalytischer Methoden zu ermöglichen, sollten im AP 4 zum einen Qualitätskriterien für ToF-SIMS- und XPS-Messungen erarbeitet und zum anderen eine Datenbasis für maschinelles Lernen zur systematischen Datenauswertung angelegt werden.

Für das **AP4** konnten im Unterarbeitspaket **UAP 4.1** erfolgreich standardisierte Probenentnahme- und Transferprotokolle in Kooperation mit den BMBF Projekten HiStructures und PräLi (beide Kompetenzcluster ProZell) erarbeitet werden. Unter Argon-Atmosphäre doppelt „eingepouchte“ und vakuumierte Proben zeigten keine signifikanten Degradationserscheinungen nach dem Transport von Braunschweig nach Gießen. Für den Transfer von der Handschuhbox in die oberflächenanalytischen Anlagen erwies sich das VCT 500 Transfersystem als am besten geeignet. Der Einfluss von Wasser auf die Probenzusammensetzung transportierter Proben wurde im Kontext von Publikation [6] *Influence of Moisture on the Electrochemical Performance of Prelithiated Graphite/SiO_x Composite Anodes for Li-Ion Batteries* eingehend betrachtet. Auf diese Arbeit wurde bereits im Unterkapitel zu AP 3 ausführlich eingegangen. Perfekt verpackte, vorab keinem Wasser ausgesetzte Proben zeigten im Gegensatz zu den Proben der Feuchtigkeitsstudie mit niedrigen Taupunkten keinerlei Degradationserscheinungen. Im **UAP 4.2** wurden geeignete Messparameter und Messprotokolle sowohl für die SIMS als auch für die XPS-Analytik erarbeitet. Weiterhin wurde im **UAP 4.3** ein internes Datenablagekonzept entwickelt, das es ermöglicht, XPS- und SIMS-Daten systematisch zu evaluieren. So wurde beispielsweise für die Normierung von ToF-SIMS-Daten ein eigenes, vollständig automatisiertes Verfahren entwickelt, das auf einem selbst entwickelten Python-Code basiert. Die Erzeugung von genügend SIMS- und XPS-Daten an ausgewählten Probesystemen (**UAP 4.4**), um damit eine EDV gestützte, systematische Auswertung durchführen zu können (**UAP 4.5**), erfolgte zielgerichtet im Rahmen konkreter Projekte, welche im Einzelnen nachfolgend kurz vorgestellt werden. Für die *in-house* Datenauswertung hat es sich grundsätzlich am praktikabelsten erwiesen, die Messdaten auf einem eigenen Server zu sammeln und mittels Python-Skripten systematisch auszuwerten.

Projekt 1: Identifizierung von Lithiumverbindungen auf Oberflächen von Lithium-Metall-Anoden mit maschinellem Lernen und ToF-SIMS-Analyse ^[2]

In Zusammenarbeit mit dem BMBF-Kompetenzcluster FestBatt (Förderkennzeichen 03XP0433D und 03XP0435D) wurde ToF-SIMS zur Oberflächencharakterisierung von Lithium-Metallanoden eingesetzt. Um die manuelle Datenanalyse zu beschleunigen, wurde *Machine Learning* in Form von logistischer Regression (LR) eingesetzt und mit Hilfe anderer *Machine Learning*-Techniken wie der Hauptkomponentenanalyse evaluiert. Dabei wurden zunächst die charakteristischen Sekundärionen (SIs) von fünf reinen Lithiumverbindungen (Li₂CO₃, Li₂O, Li₃N, LiH und LiOH) mittels LR identifiziert. Anschließend wurden zwei Mischungen dieser Komponenten (Mischung 1: Li₂CO₃ + LiOH; Mischung 2: LiH + Li₂O) sowie reale Lithium-Metallanoden mittels ToF-SIMS und LR analysiert.^[2]

Die Lithiumverbindungen Li₂CO₃, Li₂O, Li₃N, LiH und LiOH wurden gewählt, da diese Komponenten auf der Oberfläche von Lithium-Metallanoden erwartbar sind. Von diesen fünf Lithiumverbindungen wurden jeweils 12 ToF-SIMS-Massenspektren aufgenommen, sodass

ein SIMS-Datensatz von 60 Spektren zu Verfügung stand. Der weitere Arbeitsablauf bestand aus der Datenvorbereitung, dem Modelltraining, einer fünffachen Kreuzvalidierung zur Bewertung des Modells, der Anwendung auf unbekannte, noch nicht analysierte Proben sowie der Analyse der Klassifizierungsergebnisse (Abbildung 2, aus Referenz [2] reproduziert).^[2]

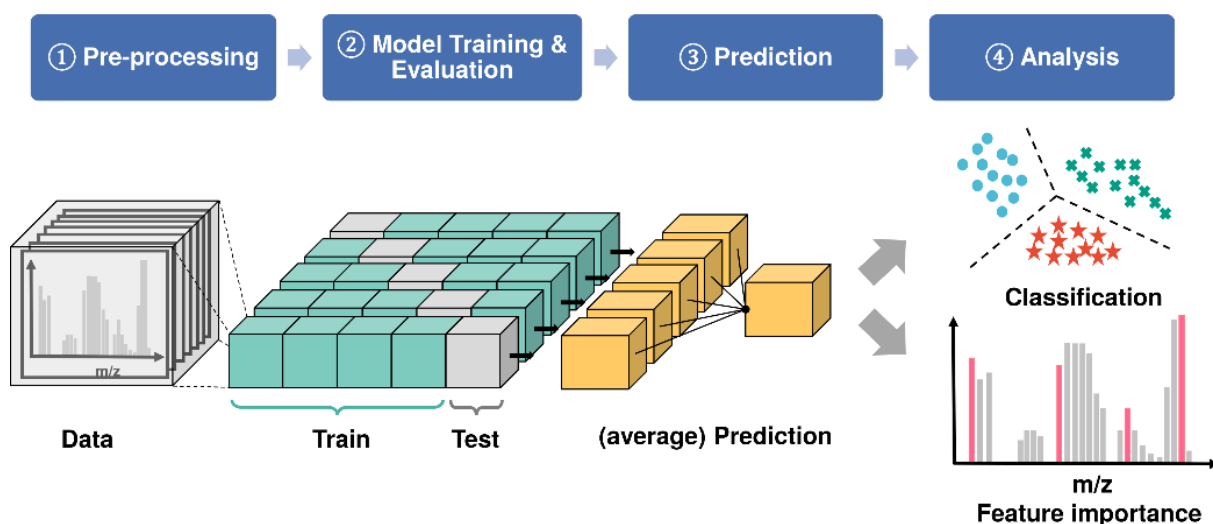


Abbildung 1. Schematischer Arbeitsablauf zur Erstellung des LR-Modells für die Analyse von ToF-SIMS-Daten. (1) Datenvorverarbeitung. (2) Modelltraining und fünffache Kreuzvalidierung zur Bewertung der Leistung des Modells. (3) Anwendung auf ungesehene Proben (Prediction). (4) Analyse der Klassifizierungsergebnisse. Diese Abbildung ist aus Referenz [2] reproduziert.

In dem ersten Schritt wurden die ToF-SIMS-Daten zunächst für die Anwendung des *Machine Learning*-Modells aufgearbeitet. Nach Vergleich verschiedener Skalierungsmethoden wurde eine Min-Max-Skalierung der Spektren gewählt (Skalierung der Massenpeaks in einem Bereich von 0 und 1 entsprechend ihrem Minimum und Maximum).

Die somit vergleichbaren Massenspektren wurden im zweiten Schritt für das Training des LR-Modells eingesetzt. Die logistische Regression ist eine Art statistisches Klassifikationsmodell und wird im Fall der binären Klassifikation verwendet, um die Wahrscheinlichkeit (p) zu modellieren, dass bestimmte Daten zu einer bestimmten Klasse gehören oder nicht gehören. Um die begrenzte Menge an ToF-SIMS-Daten für das Modell-Training voll nutzen zu können, wurde eine K -fache Kreuzvalidierung durchgeführt. Dabei wurden die ToF-SIMS-Massenspektren nach dem Zufallsprinzip in K komplementäre Teilmengen aufgeteilt. $K-1$ Teilmengen wurden anschließend zum Trainieren des Modells verwendet, während die übrige Teilmenge als Testmenge zur Bewertung des Modells verwendet wurde. Dieser Prozess wurde K -mal wiederholt, wobei bei jeder Iteration eine andere Teilmenge für die Modellbewertung und der Rest für das Training verwendet wurde. K entsprach in dieser Studie fünf, da die ToF-SIMS Spektren der fünf reinen Lithiumverbindungen für das Training und die Evaluierung des LR-Modells verwendet wurden.

Im dritten Schritt wurde das LR-Modell auf die beiden Komponentenmischungen sowie reale Lithium-Metall-Anoden angewandt. Die Wahrscheinlichkeit, dass jede Probe zu einer der fünf reinen Lithiumverbindung gehört, wurde mit Hilfe des trainierten LR-Modells berechnet, und es wurde davon ausgegangen, dass eine bestimmte Lithiumverbindung vorhanden ist, wenn die zugehörige Wahrscheinlichkeit hoch genug war, um dies zu vermuten.

Im vierten Schritt wurden die Ergebnisse des LR-Modells schließlich näher analysiert. Um die Klassifizierungsergebnisse des LR-Modells besser interpretieren und visualisieren zu können, wurden die Daten der ToF-SIMS-Spektren mit Hilfe von PCA auf niedrige Dimensionen reduziert.

Abbildung 3 zeigt, dass für Mischproben die entsprechenden Zusammensetzungen auf der Grundlage der Vorhersagen des LR-Modells qualitativ geschätzt werden konnten. Anhand der Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse (Abbildung 3 a,c; aus Referenz [2] reproduziert) der ToF-SIMS-Spektren der fünf reinen Lithiumverbindungen sowie der beiden Mischproben ist erkennbar, dass beide Mischungen in der Position zwischen ihren entsprechenden beiden Bestandteilen liegen. Außerdem sind die mittels LR bestimmten Entscheidungsgrenzen-Diagramme von LiH (Abbildung 3 b,d) dargestellt. Sie dienen als schematisches Diagramm, um zu veranschaulichen, wie die Zusammensetzungen einer Mischprobe $\text{Li}_2\text{O} + \text{LiH}$ durch das LR-Modell identifiziert werden können. Zur Vereinfachung der Visualisierung sind hier nur die reinen Substanzen LiH (roter Stern), Li_2O (blaues Kreuz) und die Mischprobe (lila Dreieck) dargestellt. Je wärmer die Farbe, desto höher ist laut Modell die Wahrscheinlichkeit, dass LiH vorhanden ist, während eine kalte Farbe auf eine geringe Wahrscheinlichkeit hinweist.

In Tabelle 1 sind die von dem LR-Modell vorausgesagten Wahrscheinlichkeiten einzelner Komponenten für die beiden Mischproben sowie drei Lithium-Metall-Anoden gezeigt (aus Referenz [2] reproduziert). Mit Hilfe des LR-Modells konnten also die Zusammensetzungen der Mischungen und der LMA-Proben qualitativ identifiziert werden.

Tabelle 1. Vorausgesagte Wahrscheinlichkeit für die Misch- und Lithium-Metallanode (LMA) -Stichproben aus dem LR-Modell. Die Tabelle ist aus Referenz [2] reproduziert.

no.	compositions (expected)	category	remark	composition probability				
				Li_2CO_3	Li_2O	Li_3N	LiH	LiOH
1	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiOH}$	mixture	1:1 mixed	0.54	0.00	0.00	0.00	0.46
2	$\text{LiH} + \text{Li}_2\text{O}$	mixture	1:1 mixed	0.00	0.83	0.03	0.14	0.00
3	Li_3N	LMA	N_2 -plasma treated	0.01	0.12	0.87	0.00	0.00
4	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiOH}$	LMA	smaller sputter dose	0.72	0.00	0.02	0.00	0.26
5	$\text{Li}_2\text{O} + \text{LiH}$	LMA	double sputter dose	0.00	0.40	0.05	0.55	0.00

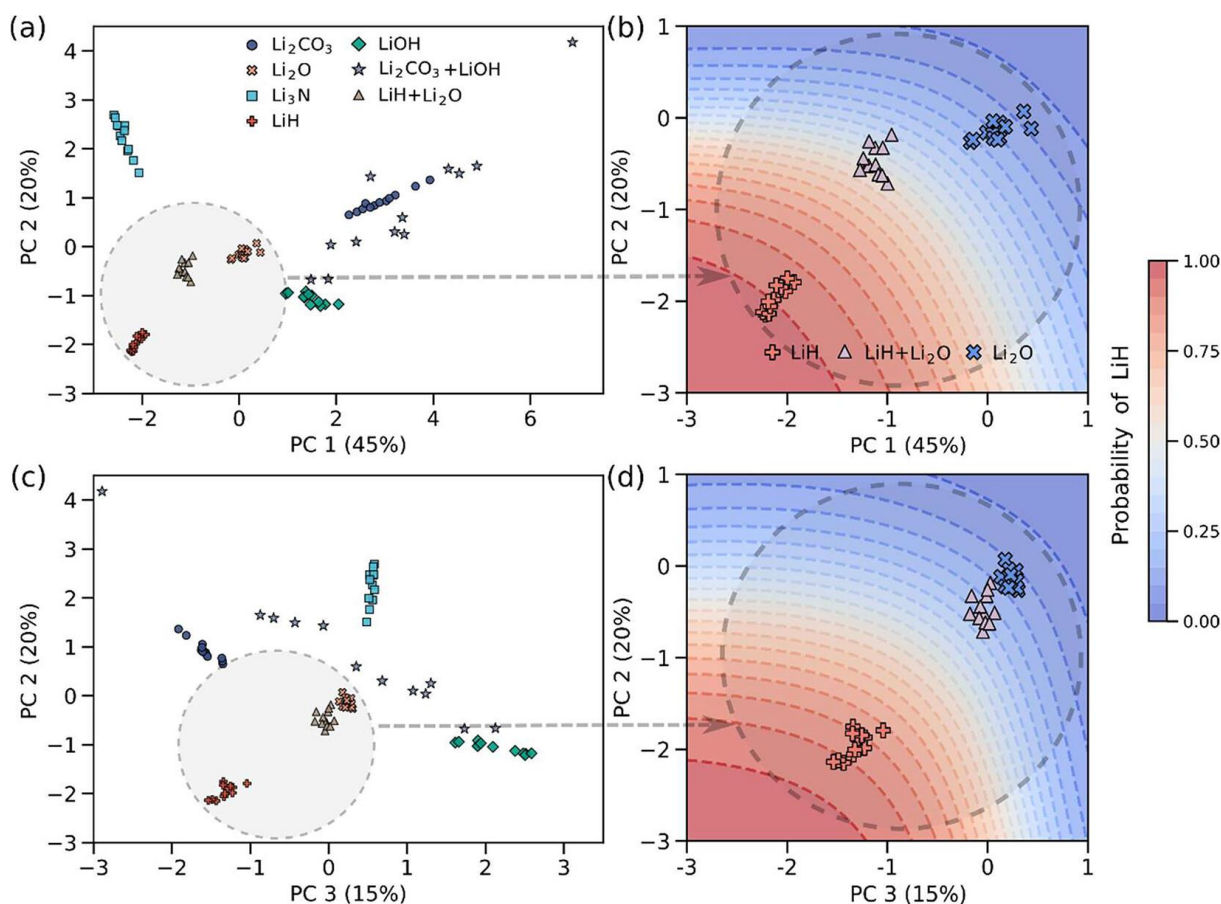


Abbildung 2. (a), (c) 2D-Score-Plots der ersten drei PCs für die fünf reinen Lithiumverbindungen und zwei Mischproben ($\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{LiOH}$ und $\text{LiH}+\text{Li}_2\text{O}$). (b), (d) Schematische Diagramme der Entscheidungsgrenze, die sich aus dem trainierten LR-Modell zwischen LiH und Li_2O ergibt. Eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass es sich um LiH handelt, ist in einer wärmeren Farbe dargestellt. Diese Abbildung ist aus Referenz [2] reproduziert.

Zusammenfassend wurde in dieser Studie eine *Machine Learning*-Methode in Form des LR-Modells angewandt, um einen Datensatz an ToF-SIMS-Spektren (**UAP 4.4**) verschiedener Lithiumverbindungen zu analysieren, die voraussichtlich auf Lithiummetallanoden auftreten (**UAP 4.5**). Mit Hilfe des LR-Modells konnten charakteristische Ionen identifiziert werden, die jede dieser Verbindungen basierend auf ihren gemessenen ToF-SIMS-Spektren beschreiben und als Referenzwerte zur Erleichterung verwandter Studien verwendet werden können. Das LR-Modell wurde erfolgreich zur Identifizierung der Zusammensetzung von Mischungen und realen Lithium-Metall-Anoden angewendet. Dass dies funktioniert hat, ist wertvoll, da das Modell nur an reinen Verbindungen trainiert wurde, es aber auch auf unbekannte Proben anwendbar ist, die mehrere Komponenten enthalten können. Die in dieser Arbeit vorgestellten Strategien sind vielversprechend für eine intuitive, halb-automatisierte ToF-SIMS-Datenanalyse, die auch auf andere Kompositmaterialproben angewandt werden könnten.

Projekt 2: Charakterisierung der Elektrodenmikrostruktur und Interphasen durch Kombination von ToF-SIMS und maschinellem Lernen. ^[3]

In diesem Projekt haben wir eine Analysenmethodik erarbeitet, um die räumliche Verteilung der Hauptphasen (z. B. aktives Material und Carbon Binder Domain, CBD) und Abbaupro-

dukte (*Solid Electrolyte Interphase*, SEI oder *Cathode Electrolyte Interphase*, CEI) großflächiger Batterieelektroden-Mikrostrukturen darzustellen. Die Methodik kann für ein besseres Verständnis der Beziehungen zwischen Elektrodenarchitektur und Degradation verwendet werden und ebnet den Weg für die Analyse der räumlichen Verteilung zwischen den Phasen und ihrer Korrelationen mit der Elektrodenformulierung, der Mikrostruktur und den Zyklierungsbedingungen. Durch Kombination der 2D-ToF-SIMS-Abbildungen von Elektrodenmikrostrukturen mit *Machine Learning* in Form mit dem eigentlich für die Elektronenmikroskopie entwickelten Algorithmus SliceGAN waren wir in der Lage, die Analyse auf 3D-Elektrodenmikrostrukturen auszuweiten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ToF-SIMS verwendet, um die räumliche Verteilung der Hauptphasen und Interphasen zyklisierter und nicht-zyklisierter Elektrodenquerschnitten abzubilden (2D-Mikrostruktur). Die Bildsegmentierung der hochaufgelösten SIMS-Massenbilder wurde durch Anwendung eines hauseigenen Python-Codes durchgeführt. Die Identifizierung und Charakterisierung einzelner Partikel/Agglomerate erfolgte mithilfe eines auf Wasserscheidentransformation (*Watershed*) basierten Algorithmus. In Abbildung 4 sind dieses Vorgehen und das Ergebnis beispielhaft für eine Graphit-Silizium-Anode gezeigt.^[3]

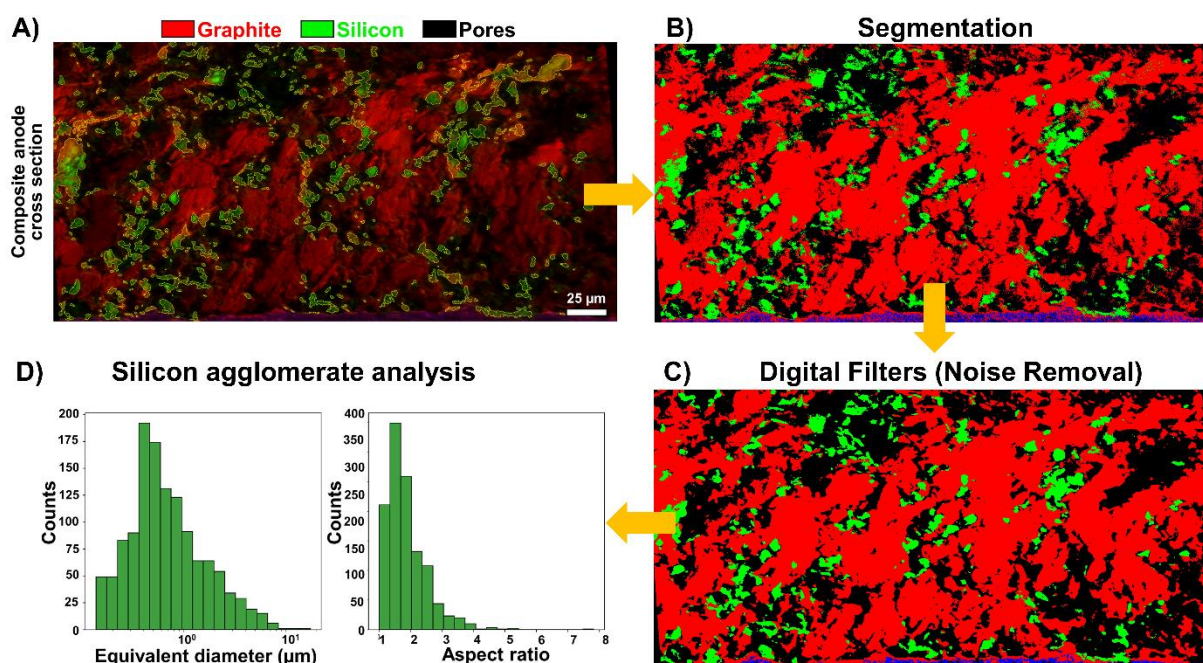


Abbildung 3. Beispiel für identifizierte Silizium-Agglomerate in einer Graphit-Silizium-Kompositanode. A) Querschnitt der Elektrode mit Darstellung der durch SIMS-Analyse identifizierten Bereiche Graphit (rot) und Silizium (grün). Poren sind in schwarz dargestellt. Die Ränder jedes Siliziumagglomerats sind zur Visualisierung gelb dargestellt. B) Bildsegmentierung und C) Entrauschen des 2D ToF-SIMS Massenbildes durch ein für dieses Projekt entwickeltes *in-house* Rechenverfahren (Python-basiert). D) Größenverteilung (links) und Seitenverhältnis (rechts) der Si-Agglomerate. Diese Abbildung ist aus Referenz [3] reproduziert.

Neben Anoden wurden auch NMC-basierte Kathoden untersucht. Dabei konnten die räumlichen Verteilungen der CEI (unter Verwendung von LiCO_3^- , CO_3^- und $\text{P}^{18}\text{OO}_2^-$ als Referenz-SIs), *Carbon Binder Domain* (CBD) und der aktiven Materialien (NMC) abgebildet werden (Abbildung 5).^[3]

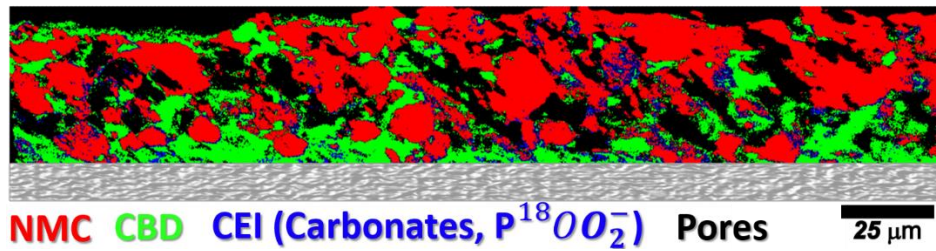


Abbildung 4. Beispiel einer segmentierten 2D Mikrostruktur für den Fall einer zyklisierten NMC-Elektrode (500 Zyklen gegen eine Graphitanode bei 1C). Als Referenz-SI-Signale zur Identifizierung der räumlichen Verteilung der CEI wurden $LiCO_3^-$, CO_3^- und $P^{18}OO_2^-$ gewählt. CBD steht für Carbon-Binder-Domäne. Diese Abbildung ist aus Referenz [3] reproduziert.

Die segmentierten Bilder wurden weiterhin verwendet, um einen Algorithmus für *Machine Learning*, SliceGAN, zu trainieren. SliceGAN ermöglicht die Rekonstruktion statistisch repräsentativer 3D-Mikrostrukturen unter Verwendung von 2D-Mikrostrukturen als Eingabe und wurde hier erstmals auf SI-basierte Massenbilder angewendet. Die Kombination von ToF-SIMS und SliceGAN ermöglichte die Rekonstruktion realistischer 3D-Mikrostrukturen, die nicht nur Informationen über die räumliche Verteilung von Aktivmaterial und Additiven, sondern auch über die räumliche Lage der Grenzflächen enthalten (Abbildung 6, reproduziert aus Referenz [3]). Derartige Rekonstruktionen sind von sehr hohem Wert, da die Aufnahme von lateral hochaufgelösten massenspektrometrischen 3D-Verteilungen ein sehr zeitintensiver und technisch herausfordernder Prozess ist. Der Algorithmus erlaubt es an dieser Stelle aus vergleichsweise einfach und schnell zugänglichen 2D-Massenbildern auf die räumliche 3D-Verteilung zu schließen.

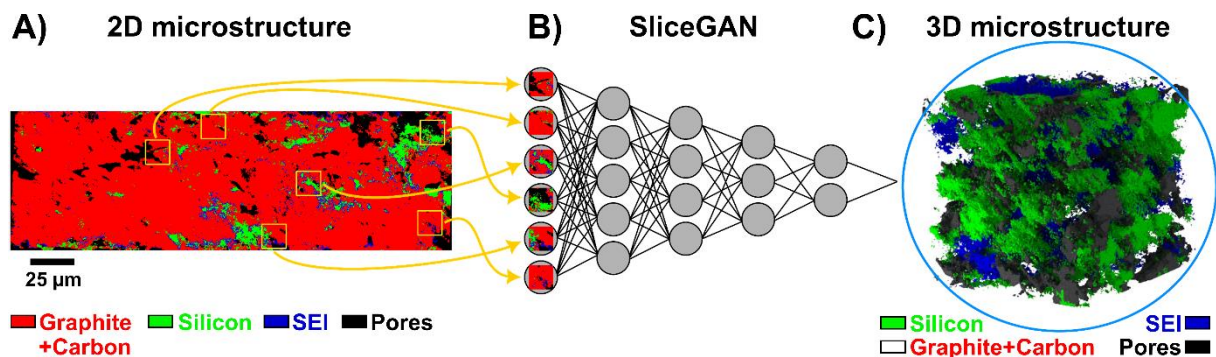


Abbildung 5. A) Anoden- und Kathodenquerschnitte wurden zunächst mit ToF-SIMS in hoher Auflösung in 2D massenspektrometrisch abgebildet. B) Anschließend konnte durch Kombination mit *Machine Learning* (SliceGAN) die Analyse auf C) 3D-Elektrodenmikrostrukturen ausgeweitet werden. Diese Abbildung ist aus Referenz [3] reproduziert.

Die in diesem Projekt untersuchten NCM-basierten Kathoden sowie die Graphit-Silizium-Anoden stammen von unseren Kooperationspartnern aus dem Kompetenzcluster ProZell (PräLi (03XP0238B)) (AP 3). Perspektivisch sind wir davon überzeugt, dass die in diesem Projekt erarbeitete Methodik im Besonderen große Vorteile für die Mikrostrukturcharakterisierung von Batterieelektroden bieten kann.

Weiterhin wurde eine Abschlussarbeit zu dem Thema „*Machine Learning enhanced prediction of capacity retention through XPS and ToF-SIMS Analysis of stored cathode sheets*“ erstellt. Die Masterarbeit beschäftigte sich mit der Vorhersage der Kapazitätserhaltung von Lithium-Nickel-Oxid (LNO) Halbzellen mithilfe von *Machine Learning* (ML). Ein zentrales

Problem in der Elektrodenfertigung ist die Empfindlichkeit der Oberflächen der eingesetzten Materialien gegenüber Umgebungsfeuchtigkeit und Kohlendioxid, was zu einer verringerten Kapazitätserhaltung führt. Die Masterarbeit zielte darauf ab, ML-Modelle zu entwickeln, die die Kapazitätserhaltung von LNO-Zellen anhand von Daten aus ToF-SIMS, XPS und elektrochemischen Zyklisierungsdaten vorhersagen. ToF-SIMS und XPS wurden verwendet, um die Oberflächenchemie von LNO-Kathoden nach definierten Lagerungsbedingungen zu charakterisieren. Zusätzlich wurden elektrochemische Zyklisierungsdaten erhoben. Die aus diesen Messungen extrahierten Merkmale dienten als Input für die ML-Modelle. Zwei ML-Modelle wurden in der Arbeit verwendet:

- Multivariate lineare Regression: Dieses Modell wurde mit verschiedenen Regularisierungstechniken (Ridge, Lasso und Elastic-Net) optimiert.
- Random Forest (RF): Die Hyperparameter dieses Modells wurden durch systematisches Tuning angepasst.

Folgende zentrale Ergebnisse wurden erhalten:

- Einfluss der Regularisierung: Die Regularisierungstechniken (Ridge, Lasso, Elastic-Net) verbesserten die Modellleistung der linearen Regression signifikant.
- Einfluss der Skalierung: Die Z-Score-Normalisierung erwies sich im Vergleich zur Min-Max-Normalisierung als robuster gegenüber Ausreißern und führte zu einer besseren Modellleistung.
- *Feature Selection*: Die Entfernung von stark korrelierten Merkmalen verbesserte die Modellleistung.
- Kombination von Daten: Die Kombination von ToF-SIMS-, XPS- und elektrochemischen Daten verbesserte die Vorhersagegenauigkeit des RF-Modells erheblich.

Die beste Modellleistung wurde mit dem RF-Modell erzielt, das mit den kombinierten Daten trainiert wurde. Dieses Modell erreichte einen R^2 -Wert von 0.837 und einen RMSE von 1.152.

Die Ergebnisse demonstrieren das Potenzial von ML-Algorithmen zur Vorhersage der Kapazitätserhaltung von LNO-Zellen. Sie zeigen, dass ML-Modelle wertvolle Einblicke in die Alterungsmechanismen von Batterien liefern können. Die Kombination verschiedener Analysemethoden kann die Stichprobengröße effektiv erhöhen und die Modellleistung verbessern. Allerdings ist die sorgfältige Auswahl und Skalierung von Merkmalen entscheidend für die Modellleistung. Außerdem hat die Arbeit gezeigt, dass die Menge der Trainingsdaten kritisch und der Bedarf erheblich ist. So konnte objektiv die Vorhersageleistung des trainierten Modells die Vorhersagekraft einer simplen statistischen Auswertung mittels linearer Regression nicht übertreffen. Ein Modell mit darüberhinausgehender Vorhersagekraft scheint nur realistisch, wenn SIMS und/oder XPS in einer Fabrikation produktionsbegleitend einen sehr hohen Probendurchsatz erzielen und entsprechend hohe Datenmengen erzeugen.

II.II Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die mit Abstand bedeutendsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind die Beschaffungen des Sekundärionenmassenspektrometers (2,3 Mio. Euro) sowie des Röntgen-Photoelektronen-Spektrometers (1,5 Mio. Euro) in der Kostenart 850 (Investitionen). Beide Geräte wurden im Rahmen des Projektes für die Batterieforschung etabliert und haben einen breiten Anwenderkreis auch nach Projektabschluss gefunden. Zweitgrößte Position im Verwendungsnachweis sind mit knapp 288 TSD Euro die Personalkosten für die zwei ganzen Mitarbeiterstellen.

II.III Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

KI-Algorithmen stellen eine hochinteressante Möglichkeit dar, um insbesondere aus den hochkomplexen SIMS-Datensätzen den maximalen Informationsgehalt zu entnehmen. Sowohl in der SIMS als auch in der XPS-Community steht die Nutzung geeigneter Algorithmen noch am Anfang. Wesentlich hierfür ist, dass es sowohl der analytischen als auch der KI-Kompetenz bedarf, um derartige fortgeschrittene Auswertungen durchführen zu können bzw. erst einmal grundlegend zu erarbeiten und zu etablieren. In diesem Projekt ist es gelungen, dafür zwei Mitarbeiter zu gewinnen, die entsprechende komplementäre Kompetenzen mit in das Projekt einbrachten (Frau Kern: Analytik, Herr Lombardo: Batterie und KI-Kenntnisse). Dieses hat zusammen mit den Kompetenzen der drei beteiligten PIs (Prof. Dr. Dr. Janek, Apl. Prof. Dr. Rohnke, Dr. Sann) zu einem immensen Mehrwert geführt – mit zukunftsweisenden Ergebnissen für die Batterie- und Analytikgemeinden. Synergien konnten bestmöglich genutzt werden. Die Ausstattung des Projektes mit zwei ganzen Postdoc-Stellen war zwingend notwendig. Ohne ausreichende Vorkenntnisse auf den einzelnen Gebieten wären Ergebnisse in dem vorliegenden Ausmaß nicht erzielbar gewesen.

I.IV Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die im Projekt ProGrAL erzielten Ergebnisse geben einen guten Einblick, was mit *Machine Learning* im Forschungsbereich Oberflächenanalytik an Batteriematerialien möglich ist. Im Projektverlauf hat sich insbesondere herausgestellt, dass die SIMS-Spektren aufgrund ihrer Komplexität grundsätzlich ein besseres Anwendungsfeld für *Machine Learning* Algorithmen darstellen als XPS-Spektren. Bei der SIMS ergibt sich ein zusätzliches Potential durch Bildauswertungsalgorithmen. Die im Rahmen des Projektes entstandenen Python-Skripte sind alle frei zugänglich publiziert und dokumentiert und können durch interessierte Forscher weltweit genutzt werden. Ein Teil dieser Erkenntnisse wird unmittelbar in laufenden Projekten zur Anwendung gebracht, bietet aber auch Potenzial für wissenschaftliche oder industrielle Anschlussprojekte in den nächsten 3 Jahren.

Die erweiterten Möglichkeiten der AFM-SIMS bieten ebenfalls bereits in laufenden Projekten einen Mehrwert, eröffnen aber insbesondere auch Potenziale für neue Projekte (öffentlich geförderte wie auch Industrieprojekte) in den nächsten 3 Jahren, da die Analytik an rauen Oberflächen wesentlich zuverlässigere Ergebnisse liefert.

Die neuen analytischen Werkzeuge am XPS (IPS, REELS und GCIB) bieten ebenfalls viele Ansatzpunkte für Folgeprojekte, da diese in der Projektlaufzeit von ProGrAL bisher nur in Betrieb genommen und getestet werden konnten. Hier erwarten wir, dass diese Methode in den nächsten 3 Jahren zu Anschlussprojekten führen werden, da erste Ergebnisse vielversprechende sind.

Aktuell sind keine Publikationen mit unmittelbarem Projektbezug in Planung. Durch die Weiterentwicklung der Großgeräte und ggf. entwickelten Skripte sind jedoch weitere Referenzierungen innerhalb der nächsten 2 Jahre in wissenschaftlichen Publikationen zu erwarten.

Die in ProGraL in Gießen aufgebauten Methoden sind darüber hinaus in dieser Kombination aktuell ein Alleinstellungsmerkmal. Dadurch entsteht ein erhöhtes Interesse, mit Gießener Analytik zusammenzuarbeiten, was sicherlich in den nächsten 3 die wissenschaftliche Vernetzung erhöhen wird.

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Zeithorizont
1	Wiss. Publikationstätigkeit	Projektlaufzeit bis 2 Jahr nach Projektende
2	Folgeprojekte	Projektlaufzeit bis 3 Jahr nach Projektende
3	Steigerung der wissenschaftlichen Vernetzung	Projektlaufzeit bis 3 Jahr nach Projektende

II.V Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Machine Learning Tools verzeichnen in der Oberflächenanalytik eine ansteigende Nutzung. Allerdings stellen sie eher noch die Ausnahme als die Regel in der Datenauswertung dar. Im Hinblick auf den Einsatz von Oberflächenanalytik im Bereich Batteriematerialien gibt es in den letzten Jahren einen signifikanten Anstieg. Abbildung 7 zeigt eine Grafik zur Entwicklung der Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen, die die Stichwörter "Batterie" und "SIMS" enthalten. Für das Jahr 2023 gibt es 101 im *Web of Science*® geführte Publikationen. Hier von beinhalten nur zwei ebenfalls das Schlagwort "*Machine Learning*". Beide Publikationen sind im Rahmen des Projektes ProGraL entstanden. Dieses Beispiel zeigt auf, dass sich die Thematik noch immer in ihren Anfängen befindet – das Projekt ProGraL damit klar eine Pionierposition einnimmt.

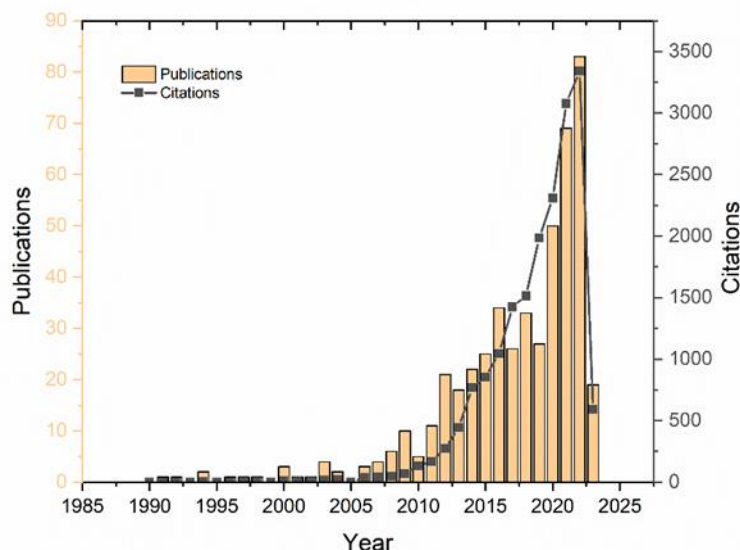


Abbildung 6. Anzahl der jährlichen Veröffentlichungen und Zitationen wissenschaftlicher Artikel, die SIMS im Zusammenhang mit Batteriematerialien verwenden. Die Auswertung erfolgte mit der Datenbank *Web of Science*® unter Verwendung der Schlüsselwörter „Batterie“ und „SIMS“. Entnommen aus Quelle [1].

II.VI Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

[1] T. Lombardo, F. Walther, C. Kern, Y. Moryson, T. Weintraut, A. Henss, M. Rohnke; ToF-SIMS in battery research: Advantages, limitations, and best practices. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 41 (2023), Artn 053207. <https://doi.org/10.1116/6.0002850>

[2] Y.H. Zhao, S.K. Otto, T. Lombardo, A. Henss, A. Koeppe, M. Selzer, J. Janek, and B. Nestler, Identification of Lithium Compounds on Surfaces of Lithium Metal Anode with Machine-Learning-Assisted Analysis of ToF-SIMS Spectra, *ACS Applied Materials & Interfaces* 15 (2023), 50469-50478, <https://doi.org/10.1021/acsami.3c09643>

[3] T. Lombardo, C. Kern, J. Sann, M. Rohnke, J. Janek, Bridging the Gap: Electrode Microstructure and Interphase Characterization by Combining ToF-SIMS and Machine Learning. *Adv. Mater. Interfaces* (2023) 10, 2300640. <https://doi.org/10.1002/admi.202300640>

[4] Y. Yusim, Y. Moryson, K. Seipp, J. Sann, A. Henss, Challenges in XPS Analysis of PEO-LiTFSI-Based Solid Electrolytes: How to Overcome X-Ray-Induced Photodecomposition, *Batteries & Supercaps* 2024, 7, e202400161. <https://doi.org/10.1002/batt.202400161>

[5] P. Minnmann, J. Schubert, S. Kremer, R. Rekers, S. Burkhardt, R. Ruess, A. Bielefeld, F. H. Richter, J. Janek, Editors' Choice—Visualizing the Impact of the Composite Cathode Microstructure and Porosity on Solid-State Battery Performance, *J. Electrochem. Soc.* 2024, 171, 060514. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad510e>.

[6] H. Fenske, T. Lombardo, J. Gerstenberg, C. Kern, D. Steckermeier, P. Michalowski, J. Janek, A. Kwade, Influence of Moisture on the Electrochemical Performance of Prelithiated Graphite/SiO_x Composite Anodes for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 2024, 171, 040514. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad3856>

[7] J. Hertle, F. Walther, T. Lombardo, C. Kern, B. Pavlovic, B. Mogwitz, X. Wu, H. Schneider, M. Rohnke, J. Janek, Benchmarking of Coatings for Cathode Active Materials in Solid-State Batteries Using Surface Analysis and Reference Electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2024, 16, 10, 14456–14466. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c15723>

[8] Julian J. A. Kreissl, Hoang Anh Dang, Boris Mogwitz, Marcus Rohnke, Daniel Schröder, and Jürgen Janek, Implementation of Different Conversion/Alloy Active Materials as Anodes for Lithium-Based Solid-State Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2024 16 (20), 26195-26208, <https://doi.org/10.1021/acsami.4c03058>

Darüber hinaus sind aktuell keine Publikationen mit unmittelbarem Projektbezug in Planung. Durch die Weiternutzung der Großgeräte und ggf. entwickelten Skripte sind jedoch weitere Referenzierungen zu erwarten.