

**Verbundvorhaben**

**DESIREE: Defektspinnelle als Hochenergie- und Hochleistungsmaterialien zur elektrochemischen Energiespeicherung**

**Schlussbericht des Teilprojekts**

**Dotierte Oxyfluoridspinnelle für Lithium-Ionen Batterien**

**Beteiligte Partner des Verbundvorhabens DESIREE**

Forschungszentrum Jülich  
RWTH Aachen  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

**Laufzeit des Teilprojekts:** 01.09.2014 - 31.12.2017

**Förderkennzeichen:** 03SF0477C

**Kassenzeichen:** 810303057698

**Autoren:** Dr. Joachim R. Binder  
Dr. Andres Höweling

Karlsruhe, Juli 2018

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt bei den Autoren

# **I. Kurzdarstellung**

## **1. Aufgabenstellung**

Energiespeicher sind einer der technologischen Schlüssel für den Erfolg der Energiewende hin zu einer überwiegend auf erneuerbaren Energieträgern basierenden Energieversorgung. Die Entkopplung von Energieerzeugung und -verbrauch ist die Voraussetzung für flexible, dezentrale und mobile Energiekonzepte, bei denen elektrochemische Speicher aufgrund ihres hohen Wirkungsgrades und der flexiblen Anwendungsmöglichkeiten eine herausragende Rolle sowohl für die Elektromobilität als auch für die Anwendungen im Bereich der stationären Speicher spielen. In diesem Zusammenhang ist neben einer hohen Energiedichte gleichzeitig auch eine hohe Leistungsdichte besonders relevant, um beispielsweise kurzzeitige Schwankungen im Stromnetz auszugleichen. Die Bereitstellung von Aktivmaterialien, die gleichzeitig hohe Energie- und Leistungsdichten ermöglichen, ist eine der Herausforderungen an die Materialforschung für zukünftige Generationen von Hochleistungsbatterien. Eine attraktive Materialklasse hierfür sind die sogenannten Hochvoltspinelle, die im Vergleich zu anderen Kathodenmaterialien ein hohes Redox-Potential von ca. 5 V aufweisen und somit eine hohe spezifische Energie ermöglicht.

Das Gesamtziel des Verbundprojekts DESIREE ist das systematische Maßschneidern von Aktivmaterialien mit schnellen Ionentransportvorgängen für Hochleistungsanwendung. Hierbei standen das Verständnis und die gezielte Einstellung von Spinell-Defektstrukturen im Fokus. Es galt die Beiträge verschiedener Leitfähigkeitsmechanismen in Abhängigkeit von der Korngrenzmorphologie, der Dotierung und dem Gefüge fundiert zu untersuchen. In insgesamt sieben Arbeitspaketen wurden von den beteiligten Arbeitsgruppen unterschiedliche Fragestellungen grundlegend betrachtet. Das IAM-KWT leistete hierbei einen Beitrag für das AP 1 „Synthese und Processing“, in dem die Themen Dotierung (AP-1.11), Gefüge-Eigenschaftsbeziehung (AP-1.12), Coating (AP-1.13) und Zellchemie (AP-1.14) adressiert wurden.

## **2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Alle beteiligten Institute des Verbundvorhabens DESIREE haben auf ihren Fachgebieten jahrelange Erfahrung im Bereich der elektrochemischen Energiespeichermaterialien, die von der Materialsynthese über die Entwicklung spezifischer Charakterisierungsmethoden bis hin zum Verständnis der Zusammenhänge zwischen Defekten, Struktur und Materialeigenschaften reichen. Das IAM-KWT brachte in dieses Verbundprojekt die Expertise Synthese, Modifizierung und Hochskalierung von Batteriematerialien ein und konnte auf umfangreiche Vorarbeiten im Bereich der Hochvoltspinelle zurückgreifen. Die Ausstattung am IAM-KWT erlaubte die Synthese von Batteriematerialien bis in den 100 g Maßstab, eine gezielte Einstellung von Partikelgröße, Pulvermorphologie,

Dotierungen und Partikel-Coating sowie die elektrochemische Charakterisierung der Materialien, inkl. in situ XRD Methoden. Innerhalb des Projektverbundes standen weitere sehr spezifische Methoden zur Verfügung, die detailliertere Untersuchungen ermöglichten.

### **3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Die Laufzeit des DESIREE-Projekts war vom 01.09.2014 bis 31.08.2017 geplant. Es wurde für das IAM-KWT eine kostenneutrale Verlängerung bis Ende 2017 bewilligt, so dass der offizielle Projektschluss für das IAM-KWT am 31.12.2017 war. Nach der offiziellen Bewilligung des Vorhabens wurde im Oktober 2014 eine Kooperationsvereinbarung von allen Partnern unterzeichnet. Neben die bilateralen Treffen der Verbundpartner fanden insgesamt sieben Projekttreffen statt, auf denen die aktuellen Ergebnisse und Fortschritte des Vorhabens diskutiert und das weitere Vorgehen abgestimmt wurden. Die Treffen fanden abwechselnd bei den Projektpartnern statt; das IAM-KWT war am 12. Januar 2017 Gastgeber.

Das Verbundprojekt wurde thematisch in sieben Arbeitspakete gegliedert, in den die beteiligten sechs Institute ihre Expertise einbrachten. Das IAM-KWT widmete sich ausschließlich dem AP 1 „Synthese und Processing“. Dabei lag der Fokus auf dem Einfluss von Dotierungen und deren Verhalten im Hochvoltbereich sowie bei der Tiefentladung bis 2 V. Bei vielversprechenden Materialien sollte zudem der Einfluss des Gefüges auf die elektrochemischen Eigenschaften betrachtet werden. Im Bereich der Hochvoltstabilität waren der Einfluss der Zellchemie und die Modifizierung der Partikeloberfläche zu untersuchen. Spezifische Fragestellungen wurden mit den Projektpartnern gezielt angegangen. Des Weiteren wurden für die Projektpartner Materialien mit der gewünschten Stöchiometrie synthetisiert.

### **4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an dem angeknüpft wurde**

Die elektrochemischen Untersuchungen von Hochvoltspinellen als positives Elektrodenmaterial erfolgten zu Projektbeginn fast ausschließlich im Bereich von 3,5 bis 5 V. Die Energiedichte lässt sich jedoch durch den Einbau eines zusätzlichen Lithium-Ions in die Spinellstruktur weiter steigern. Allerdings führt der zusätzliche  $\text{Li}^+$ -Einbau zu einer Phasenumwandlung und in Folge dessen zu einem Kapazitätsverlust. Um die Stabilität und somit die Lebensdauer zu verbessern, werden häufig Dotierungen eingesetzt. So konnte das IAM-KWT bereits vor Projektbeginn mit Ti-dotierten Oxyfluoridspinellen mehr als ein Lithium reversibel interkalieren bzw. deinterkalieren und diese Materialklasse zum Patent anmelden. Allerdings waren die untersuchten Systeme aufgrund der schlechten elektronischen Leitfähigkeit weit von der möglichen theoretischen Kapazität entfernt, so dass es insbesondere hinsichtlich der gezielten Verbesserung der Leitfähigkeiten weiteren Forschungsbedarf bedurfte.

Auch beim Verzicht auf den Einbau eines zusätzlichen Lithium-Ions stand bei Projektbeginn das geringe elektrochemische Stabilitätsfenster der gängigen Flüssigelektrolyte dem Einsatz der Hochvoltspinelle entgegen. Insbesondere bei der

Verwendung von Graphitanoden, die zu Projektbeginn nur vereinzelt in der Literatur betrachtet wurden, war eine starke Degradation der Zellen zu beobachten. Neben der Verwendung von verbesserten Elektrolytsystemen waren kathodenseitig weitere Verbesserungen der elektrochemische Performance der  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltspinnelle durch Dotierungen oder Coating aber auch durch die Optimierung der Kristallmorphologie und der Partikelgröße zu erwarten.

## 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit mit anderen Stellen konzentrierte sich für das IAM-KWT auf die Kooperation innerhalb des Projekts. Mit der Arbeitsgruppe von Herr Prof. Simon (IAC, RWTH Aachen) konzentrierte man sich auf die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten auf Partikelebene und konnte hierbei den Einfluss von Dotierungen studieren. Im Bereich der Oxyfluoridspinnelle fand eine intensive Zusammenarbeit mit dem IAM-ESS des KIT (Prof. Ehrenberg) statt. Hierbei wurden umfangreiche NMR-Untersuchungen durchgeführt. Für defektchemische Betrachtungen mittels ESR-Spektroskopie wurden sowohl die Oxyfluoridspinnelle als auch Ru-dotierte Spinnelle dem IEK-9 des Forschungszentrum Jülich (Prof. Eichel) zur Verfügung gestellt. Für das IPC der RWTH Aachen (Prof. Martin) wurden Lithiummanganspinelle mit unterschiedlicher Stöchiometrie synthetisiert. Weitere Kooperationen auf diesem Gebiet fanden innerhalb des KIT statt. So wurden mit dem IAM-WK (Dr. A. Hofmann) systematische Untersuchungen zum Einfluss der Elektrolytzusammensetzung, insbesondere von Additivsystemen, auf die Hochvoltstabilität durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung ausgewählter Materialien wurde vom IAM-AWP (Dr. T. Bergfeldt) bestimmt.

## II. Eingehende Darstellung

### 1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Das IAM-KWT war ausschließlich am Arbeitspaket 1 (Synthese und Processing) beteiligt. Innerhalb des **AP-1** wurden verschiedene Themengebiete genauer untersucht. Diese Untersuchungen wurden mit dem Ziel einer langzeitstabilen Zyklierung von mehr als einem Mol Lithium pro Mol Kathodenmaterial im Spannungsfenster von 2 bis 5 V durchgeführt. Dabei wurde auf den Erfahrungen des IAM-KWT bei den Ti-dotierten Oxyfluoridspinellen aufgebaut und der Einfluss des Fluoranteils untersucht. Der Schwerpunkt der durchgeführten Untersuchungen lag jedoch bei den mit den Übergangsmetallen Fe-, Ru- und Ti-dotierten  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Spinellen (**LNMO**). Die Auswahl der Dotierungselemente beruhte auf Vorversuchen und theoretischen Überlegungen. Sowohl Eisen als auch Ruthenium führen zu einer verbesserten elektronischen Leitfähigkeit. Titan führt zu einem vergrößerten Gitterparameter und hat eine erhöhte Zyklenstabilität des Materials zur Folge.

#### **AP-1.11 Dotierung**

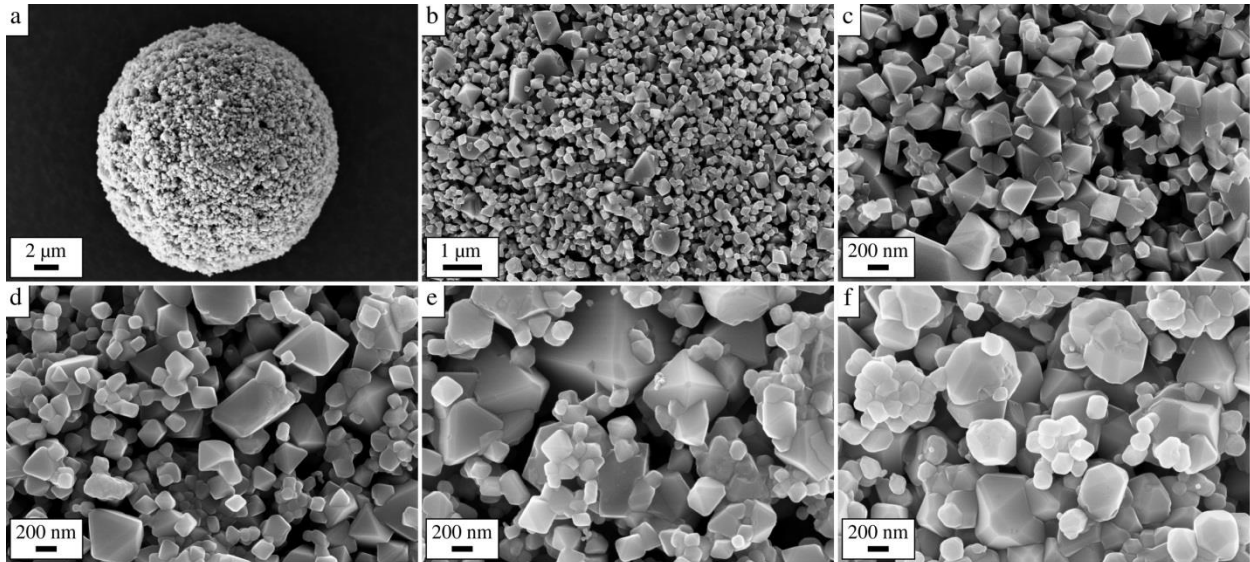
Die Synthese der Materialien erfolgte aus den entsprechenden Metallacetat-Verbindungen sowie Eisennitrat und Titanisopropoxid. Es wurde ein zweistufiges Syntheschema verwendet, bei dem zunächst aus den Präkursor-Materialien über Sprühtrocknung und anschließender Kalzinierung der Ausgangsspinell hergestellt wurde. Dieser wurde einer Konditionierung unterzogen. Dazu wurde der Spinell mit einer Planetenkugelmühle gemahlen und über Sprühtrocknung sphärische Granulate erzeugt, die anschließend einer finalen Temperaturbehandlung zur Einstellung des Gefüges unterzogen wurden. Für die Herstellung von Oxyfluoridspinellen wurde eine nachträgliche Fluorierung über die Gasphase angewandt.

#### *Fe-Ti-dotierte Oxyfluorid-Spinelle*

In einem ersten Ansatz zur Herstellung von dotierten Oxyfluorid-Spinellen wurde der Eisen- und Titan-dotierte Spinell ( $\text{LNMFeTO}$ ,  $\text{LiNi}_{0,48}\text{Mn}_{1,37}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_y$ ) hergestellt. Dieser wurde einer nachträglichen Fluorierung über eine Gasphasenreaktion unterzogen. Die nachträgliche Fluorierung ermöglichte eine Untersuchung des Einflusses des Fluorgehaltes auf die elektrochemischen Eigenschaften des Spinells bei einem gleichbleibenden Ausgangsmaterial. Durch die nachträgliche Fluorierung mit dem Fluorierungsmittel  $\text{CoF}_3$  konnten über verschiedene Auslagerungstemperaturen zwischen 600 und 750 °C Fluorgehalte zwischen 0,1 und 0,3 Mol pro Formeleinheit des Spinells erreicht werden (0,11 Mol bei F600; 0,15 Mol bei F700 und 0,31 Mol bei F750).

In Abb. 1 sind REM-Aufnahmen der Proben gezeigt. Das Material besteht aus Sprühgranulaten, welche aus Primärpartikeln mit Größen im Bereich von mehreren hundert Nanometern aufgebaut sind (Abb. 1, a-c). Durch die Fluorierung kommt es zu einem Partikelwachstum sowie einer Aggregation der Partikel (Abb. 1, d-f).

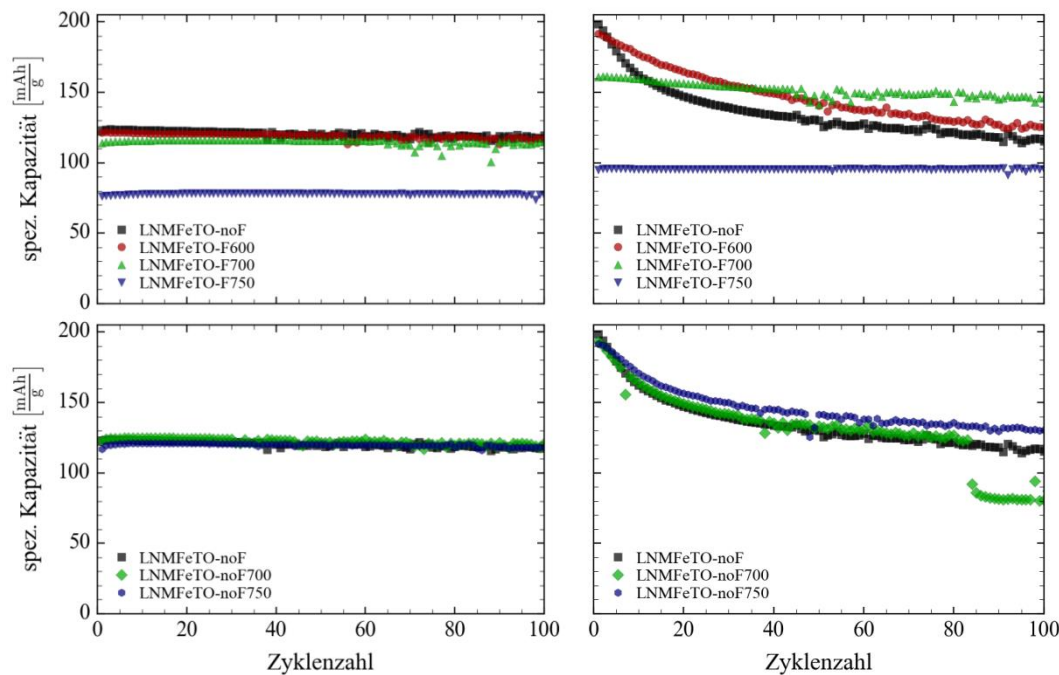
Beobachtungen im Rahmen des Projekts, welche später diskutiert werden, legen nahe, dass diese veränderte Partikelmorphologie einen entscheidenden Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Spinelle hat.



**Abb. 1** REM-Aufnahmen des unfluorierten Ausgangsmaterials (LNMFeTO-noF, a-c) in verschiedenen Vergrößerungen. Außerdem sind REM-Aufnahmen der fluorierten Spinelle (d: LNMFeTO-noF; e: LNMFeTO-F700 und f: LNMFeTO-F750) gezeigt.

Neben den fluorierten Proben wurden bei den gleichen Temperaturen Proben ohne Fluorierung ausgelagert. Diese Proben enthalten somit kein Fluor, sie wurden jedoch analog hergestellt und ermöglichen eine direkte Untersuchung des Einflusses von Fluor auf die elektrochemische Stabilität. In Abb. 2 sind Zyklentests der fluorierten Proben (LNMFeTO-F600, F700 und F750; benannt nach der Fluorierungstemperatur) und der unfluorierten Referenzproben (LNMFeTO-noF, F700 und F750) aufgetragen. Während in dem üblichen Spannungsbereich von 3,5 bis 5,0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> nur ein geringer Einfluss des Fluorgehalts auf die Zyklenstabilität und Kapazität erkennbar ist, zeigt sich bei einer Zyklierung zwischen 2,0 und 5,0 V (s. Abb. 2, rechts) ein deutlicher Einfluss des Fluorgehalts auf Stabilität und initiale Kapazität der Zelle.

Durch die nachträgliche Dotierung mit Fluor konnte so eine Steigerung des Kapazitätserhalts innerhalb von 100 Zyklen von 57 % (LNMFeTO-noF) auf ca. 91 % bei einem Fluorgehalt von 0,15 Mol pro Formeleinheit des Spinells erreicht werden. Betrachtet man die spezifische Energie, so wird durch die Fluorierung nach 100 Zyklen eine um 24 % höhere Energie verglichen mit dem unfluorierten Spinell erzielt. Trotz dieser deutlichen Steigerung der Energie verglichen mit dem Referenzmaterial wurde ein weiteres Dotierungssystem untersucht, da die erreichten Kapazitäten von sowohl dem unfluorierten Spinell als auch den fluorierten Spinellen weit unterhalb den theoretisch erreichbaren 290 mAh g<sup>-1</sup> liegen.



**Abb. 2** Entladekapazitäten der fluorierten Spinelle (oben) sowie der Referenzproben (LNMFeTO-noF; unten) zwischen 3,5 und 5,0 V vs. Li/Li+ (links) und 2,0 und 5,0 V vs. Li/Li+ (rechts).

### Fe-Ti- und Ru-Ti-dotierte Hochvoltspinelle

Als Ersatz für Eisen als Dotierungselement wurde Ruthenium gewählt. Ruthenium wurde verwendet, da unter anderem in früheren Arbeiten der Projektpartner gezeigt werden konnte, dass durch eine Dotierung mit Ruthenium eine deutlich verbesserte Leistungsfähigkeit des Spinells erreicht werden kann<sup>1</sup>.

Ein Einbau des Rutheniums in die Spinellstruktur konnte erst nach einer Umstellung des Syntheschemas erreicht werden. Diese Umstellung war nötig, da sich nach dem bisherigen Schema eine Rutheniumoxid-Fremdphase gebildet hat. Durch einen zusätzlichen Mahlschritt nach der ersten Temperaturbehandlung, verbunden mit einer weiteren Temperaturbehandlung wird durch eine Mischoxid-Reaktion der Einbau des Rutheniums in die Spinellstruktur gewährleistet. Neben dem so dargestellten Material (LNMRTO<sub>AP</sub>) wurde ein Teil des Materials einer weiteren Temperaturbehandlung bei höheren Temperaturen unterzogen (LNMRTO<sub>HT</sub>). Dieser zusätzliche Syntheseschritt führt zu einer deutlichen Reduzierung der spezifischen Oberfläche und einem signifikanten Partikelwachstum (s. Tab. 1). Es können somit zwei Materialien mit gleicher Zusammensetzung aber einer unterschiedlichen Morphologie miteinander verglichen werden und genauere Erkenntnisse über die Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen gewonnen werden. Für eine direkte Vergleichbarkeit mit dem Eisen/Titan-Dotierungssystem wurden zusätzlich Fe- und Ti-dotierte Spinelle nach dem gleichen Verfahren hergestellt. Es wurden somit vier unterschiedliche Materialien verglichen.

<sup>1</sup> N. Kiziltas-Yavuz, A. Bhaskar, D. Dixon, M. Yavuz, K. Nikolowski, L. Lu, R.-A. Eichel, and H. Ehrenberg, *J. Power Sources*, **267**, 533–541 (2014).

**Tab. 1** Pulvereigenschaften der LNMRTO- und LNMFTO-Proben.

Sample	$A_{\text{BET}} [\text{m}^2\text{g}^{-1}]$	$d_{\text{BET}} [\mu\text{m}]$	$d_{\text{REM,P}} [\mu\text{m}]^{\text{a}}$	$d_{\text{REM,G}} [\mu\text{m}]^{\text{b}}$
LNMFTO <sub>AP</sub>	3,3	0,4	0,2 ± 0,1	17,0 ± 2,8
LNMFTO <sub>HT</sub>	0,8	1,7	1,0 ± 0,5	15,8 ± 3,2
LNMRTO <sub>AP</sub>	4,5	0,3	0,2 ± 0,1	19,6 ± 7,8
LNMRTO <sub>HT</sub>	1,7	0,8	0,7 ± 0,2	19,2 ± 6,2

<sup>a</sup> Median des Durchmessers der Primärpartikel gemessen an REM Aufnahmen (N = 50)

<sup>b</sup> Median des Durchmessers der Granalien gemessen an REM Aufnahmen (N = 60)

In Abb. 3 ist ein Vergleich der Zyklenstabilität sowie der Lade- und Entladekurven der vier verschiedenen Proben gegeben. Drei Erkenntnisse sind direkt ersichtlich. Die Proben LNMFTO<sub>AP</sub> und LNMRTO<sub>AP</sub> weisen höheren initiale Kapazitäten auf als die jeweiligen HT Proben. Dagegen zeigen die HT Proben eine deutlich erhöhte Stabilität. Insgesamt weisen die Ru-Ti-dotierten Proben signifikant höhere Kapazitäten als die vergleichbaren Fe-Ti-dotierten Proben auf. Dieser Unterschied in den erreichten Kapazitäten erklärt sich bei einer Betrachtung der Phasenzusammensetzung (s. Tab. 2). Bei den LNMFTO-Proben wird eine Phasenreinheit von 85 bzw. 81 % erreicht, während die LNMRTO-Proben eine Reinheit von über 97% erreichen. Die geringe Phasenreinheit der LNMFTO-Proben erklärt sich durch eine zusätzlich auftretende Spinellphase mit größeren Gitterparametern und führt zu den geringeren beobachteten Kapazitäten, da ein großer Teil des Materials nicht an der elektrochemischen Reaktion teilnimmt. Die überlegenen Eigenschaften der Dotierung mit Ruthenium gegenüber einer Dotierung mit Eisen zeigt sich auch bei Messungen der Leitfähigkeit an dem Pulver, die in Kooperation mit den Projektpartnern durchgeführt wurden<sup>2</sup>. Hier zeigt sich eine durchschnittlich um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeit bei den Ruthenium-dotierten Spinellen.

Mit 260 mAh g<sup>-1</sup> erreicht der LNMRTO<sub>AP</sub> in den ersten Zyklen 92 % der theoretisch erreichbaren Kapazität von 282 mAh g<sup>-1</sup>. Es wird allerdings ein extremer Kapazitätsverlust von ca. 140 mAh g<sup>-1</sup> innerhalb von 100 Zyklen beobachtet. Dagegen ist die Stabilität des LNMRTO<sub>HT</sub> über 100 Zyklen sehr gut und die Kapazität von ca. 185 mAh g<sup>-1</sup> kann über einen großen Zeitraum reversibel zyklisiert werden.

Neben den unterschiedlichen Kapazitäten fallen insbesondere die Unterschiede der Spannungskurven in dem Spannungsbereich unterhalb von 3,0 V auf. Hier treten zwei Spannungsplateaus (bei 2,7 und bei ca. 2,1 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) auf, die der Reduktion von Mn<sup>4+</sup> zu Mn<sup>3+</sup> zuzuordnen sind. Während diese bei LNMRTO<sub>AP</sub> gut erkennbar sind, ist bei LNMRTO<sub>HT</sub> insbesondere das 2,1 V kaum ausgeprägt. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei den Eisen-dotierten Proben, bei denen jedoch insgesamt die Plateaus unterhalb von 3,0 V eine deutlich geringere Kapazität aufweisen.

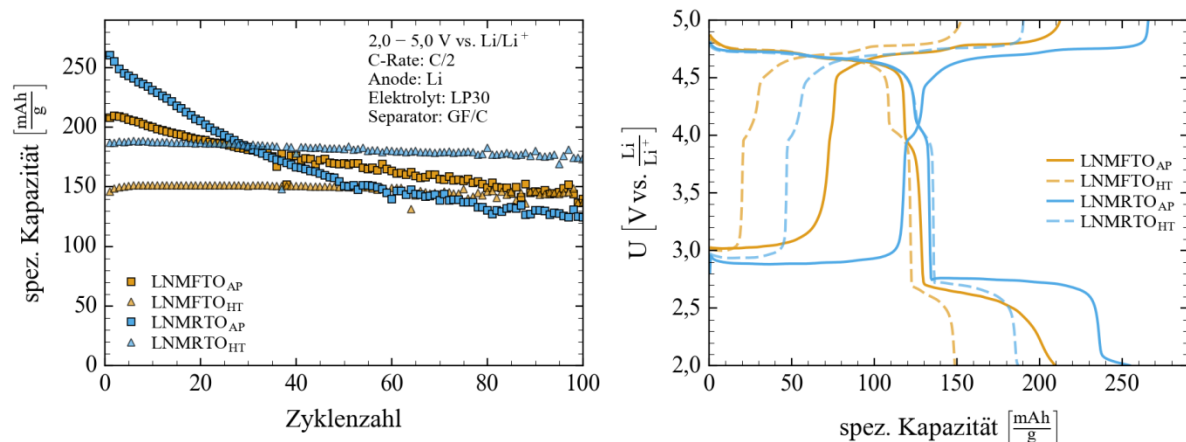
<sup>2</sup> A. Höweling, A. Stoll, D. O. Schmidt, H. Geßwein, U. Simon, and J. R. Binder, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A6349–A6358 (2017).



**Tab. 2** Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der verschiedenen Pulverproben

Probe	Spinell <sub>1</sub> [Gew.-%]	a <sub>1</sub> [Å]	Spinell <sub>2</sub> [Gew.-%]	a <sub>2</sub> [Å]	Li <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O [Gew.-%]
LNMFTO <sub>AP</sub>	84,7 ± 0,3	8,1808(1)	12,8 ± 0,1	8,223(1)	2,6 ± 0,4
LNMFTO <sub>HT</sub>	81,2 ± 0,5	8,1879(1)	14,2 ± 0,1	8,227(2)	4,6 ± 0,6
LNMRTO <sub>AP</sub>	97,8 ± 0,3	8,1866(1)	-	-	2,2 ± 0,3
LNMRTO <sub>HT</sub>	97,1 ± 0,4	8,1903(1)	-	-	2,9 ± 0,4

Die Indizes zeigen die unterschiedlichen Spinellphasen. Alle Spinellphasen kristallisieren in der Fd $\bar{3}$ m Raumgruppe.

**Abb. 3** Zyklenstabilität der LNMFeTO- und LNMRTuTO-Proben (links) sowie die Lade- und Entladekurven des zweiten Zyklus (rechts).

Die Unterschiede in diesem Bereich sind umso interessanter, da sie bei einem Material mit gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Morphologie beobachtet werden. Daher wurde hier im weiteren Verlauf des Projekts eine genaue Betrachtung der Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen durchgeführt.

Neben den Unterschieden im elektrochemischen Verhalten wurde der Einfluss eines unterschiedlichen Testprotokolls auf die Zyklenstabilität untersucht. Bei einer konstanten C-Rate wurde das Entladeschlusskriterium variiert (s. Abb. 4). Neben einer Spannung von 2,0 V wurden eine Spannung von 2,3 V (zwischen den beiden Plateaus) und eine Kapazität (vor dem Spannungsabfall) gewählt. Die Stabilität der Materialien steigt vor allem bei LNMRTO<sub>HT</sub> an; diese verbesserte Stabilität wird allerdings mit einer verringerten Kapazität erzielt. Die LNMRTO<sub>AP</sub> Probe ist dagegen nur über einen kurzen Zeitraum und auch nur bei einer bestimmten Kapazität als Entladeschlusskriterium stabil zyklierbar. Obwohl die Ergebnisse bisher keine langfristig stabile Zyklisierung von mehr als einem Lithium pro Formeleinheit zeigen, ist doch eine deutlich bessere Stabilität bei einem Kapazitätsgewinn von ca. 35 % gegenüber der Zyklisierung von nur einem Lithium zu verzeichnen.

Auf der Basis von theoretischen Überlegungen konnte anhand der elektrochemischen Beobachtungen der wahrscheinlichste Degradationsprozess identifiziert werden. Theoretisch können unter anderem ein Kontaktverlust, eine irreversible Phasenumwandlung und die Lösung von Aktivmaterial zu einem Verlust der Kapazität führen. Da der Spinell bis zu einer Entladeschlussspannung von 3,5 V in Verbindung mit einer Lithium Kathode stabil zyklisiert werden kann, und die Stärke der Ausnutzung der Kapazität unterhalb von 3,5 V den Kapazitätsverlust signifikant beeinflusst, ist der Ursprung der Degradation hier zu suchen. Sowohl ein Kontaktverlust als auch eine irreversible Phasenumwandlung würden zu einem gleichmäßigen Verlust über alle Kapazitätsplateaus führen. Da dies nicht beobachtet wird, ist davon auszugehen, dass die Lösung von Aktivmaterial die Hauptursache des Kapazitätsverlustes darstellt. Im Fall der Tiefentladung führt eine Lösung von Manganionen im Elektrolyt in Folge einer Disproportionierung ( $2 \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ ) zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust. In zukünftigen Arbeiten sollte der Einfluss einer stärkeren Substitution von Manganionen durch andere Übergangsmetallionen, welche keine Löslichkeit im Elektrolyt aufweisen, untersucht werden. Denkbar ist vor allem der Aufbau einer Core-Shell-Struktur, um den Verlust der Kapazität zu reduzieren.

#### **AP-1.12 Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen**

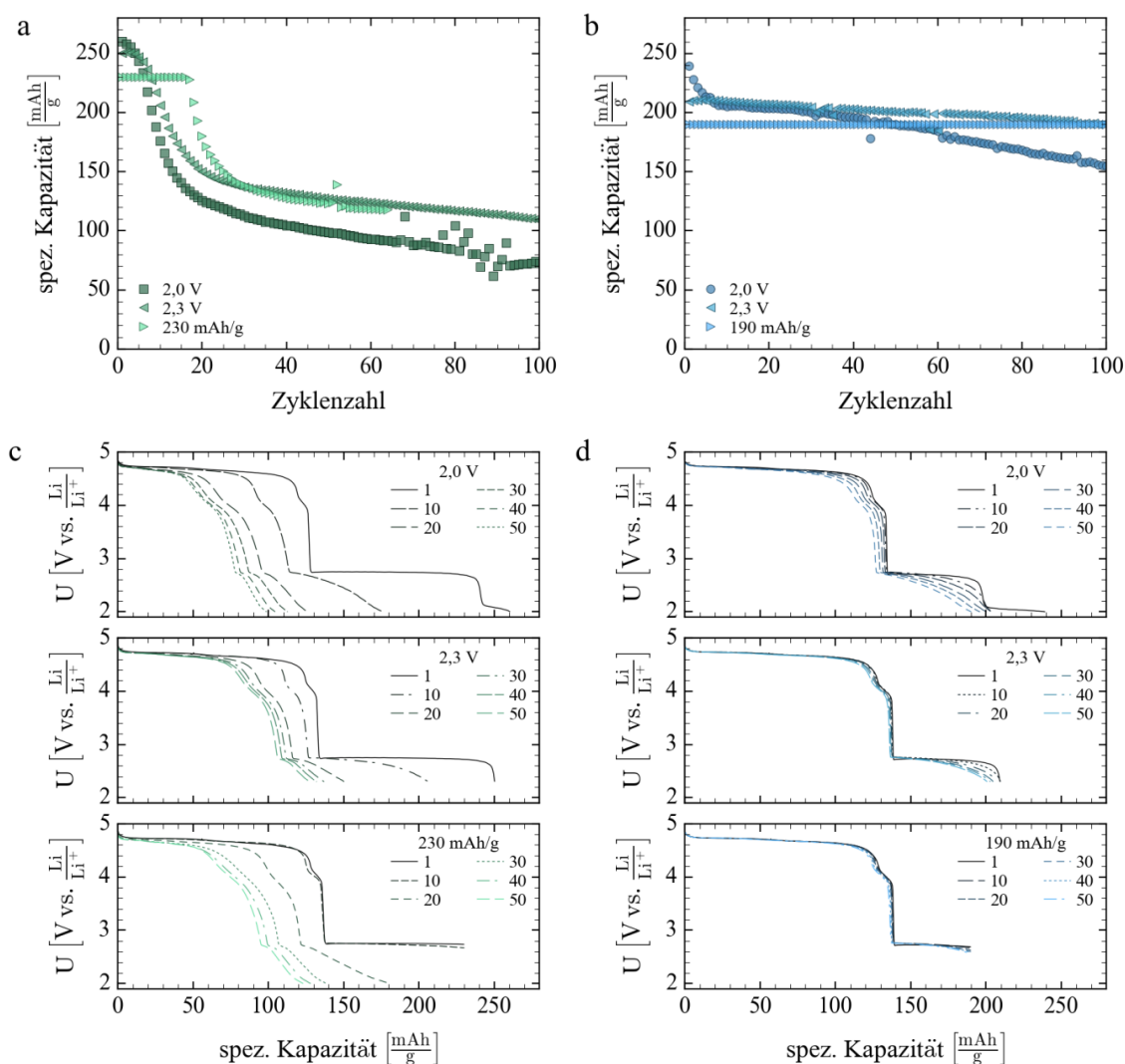
Das Gefüge und die Morphologie des Kathodenmaterials können einen erheblichen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften des Materials aufweisen. Für eine Untersuchung dieses Einflusses wurden die Ru-Ti-dotierten Spinelle ausgewählt, da hier zwei Materialien mit gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Morphologie vorliegen.

Von besonderem Interesse sind diese Materialien, da sich das Spannungsprofil unterhalb von 3,0 V deutlich unterscheidet. Eine Erklärung für die zwei auftretenden Spannungsplateaus auf Basis von Literaturdaten konnte zu Beginn des Projekts nur unzureichend gefunden werden. Als mögliche Gründe für ein unterschiedliches Verhalten in diesem Bereich wurden die Ordnung des Materials bezüglich der Übergangsmetalle, die Morphologie der Partikel sowie die Synthesetemperatur genannt<sup>3,4</sup>. Anhand der vorliegenden Materialien wurde dieses unterschiedliche Verhalten genauer untersucht und es kann ein Zusammenhang zwischen der Morphologie und den elektrochemischen Eigenschaften festgestellt werden.

---

<sup>3</sup> Lee, E.-S., Nam, K.-W., Hu, E. & Manthiram, A. Influence of Cation Ordering and Lattice Distortion on the Charge–Discharge Behavior of LiMn 1.5 Ni 0.5 O 4 Spinel between 5.0 and 2.0 V. *Chem. Mater.* **24**, 3610–3620 (2012).

<sup>4</sup> Chemelewski, K. R., Lee, E. S., Li, W. & Manthiram, A. Factors influencing the electrochemical properties of high-voltage spinel cathodes: Relative impact of morphology and cation ordering. *Chem. Mater.* **25**, 2890–2897 (2013).



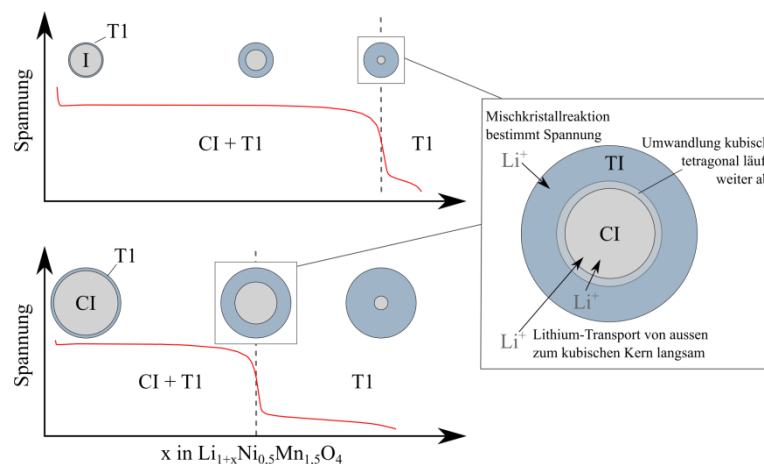
**Abb. 4** Zyklenstabilität von LNMRTO<sub>AP</sub> (links) und LNMRTO<sub>HT</sub> (rechts) in Abhängigkeit von verschiedenen Entladeschlusskriterien (a,b) sowie die entsprechenden Entladekurven (c,d) zyklisiert wurde mit einer Rate von C/5.

Um das unterschiedliche elektrochemische Verhalten der Materialien verstehen zu können, wurden *in situ* XRD Messungen durchgeführt. Die XRD-Messungen zeigen bei beiden Materialien die gleichen Phasenänderungen. Oberhalb von 3,5 V liegt der Spinell in kubischer Modifikation vor. Bei einer Spannung von 2,7 V kommt es zu der Bildung einer tetragonalen Phase. Hier liegen die kubische und die tetragonale Phase nebeneinander vor. Während des Spannungsabfalls ist keine weitere Phasenumwandlung, wie sie teilweise in der Literatur beschrieben wird<sup>5,6</sup>, zu beobachten. Basierend auf der Gibbsschen Phasenregel lässt sich ein theoretisches Phasendiagramm für Kathodenmaterialien während des Lade- oder Entladevorgangs

<sup>5</sup> E.-S. Lee, K.-W. Nam, E. Hu, and A. Manthiram, *Chem. Mater.*, **24**, 3610–3620 (2012).

<sup>6</sup> M. Wagemaker, F. G. B. Ooms, E. M. Kelder, J. Schoonman, and F. M. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13526–13533 (2004).

erstellen<sup>7</sup>. Für den LNMO-Spinell ist hinreichend bekannt, dass es im oberen Spannungsbereich zu einer Umwandlung zwischen verschiedenen kubischen Modifikationen kommt. Im unteren Spannungsbereich (unterhalb von 3,5 V) wird, wie beschrieben, eine tetragonale Phase gebildet. Bei einer Spannung von 2,1 V sollte theoretisch nur noch die tetragonale Phase auftreten. Dies widerspricht den Beobachtungen der in-situ Untersuchungen, wonach bei 2,1 V weiterhin die kubische und die tetragonale Phase auftreten. Betrachtet man zusätzlich die Partikelgröße ( $\text{LNMRTO}_{\text{AP}}$ :  $0,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ ;  $\text{LNMRTO}_{\text{HT}}$ :  $0,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ ), so lässt sich ein Modell (s. Abb. 5, rechts) aufstellen, welches den zu unterschiedlichen Ladezuständen auftretenden Spannungsabfall erklären kann.



**Abb. 5** Theoretisches Phasendiagramm (links, CI: kubische Phase und T1: tetragonale Phase). Der Spannungsabfall resultiert aus einer kritischen Dicke der tetragonalen Phase (rechts).

Das 2,7 V-Plateau resultiert aus einer Zweiphasenreaktion. Ab einem Punkt X ist das Äußere aller Partikel in die tetragonale Phase umgewandelt und diese erreicht eine kritische Dicke. An diesem Punkt wird die Spannung durch eine Mischkristallreaktion der tetragonalen Phase bestimmt. Es kommt zu einem Spannungsabfall. Trotz des Spannungsabfalls läuft im Inneren der Partikel weiterhin eine Phasenumwandlung von der kubischen in die tetragonale Phase ab. Der Zeitpunkt des Spannungsabfalls ist dabei maßgeblich abhängig von der Partikelgröße. Bei größeren Partikeln ( $\text{LNMRTO}_{\text{HT}}$  und  $\text{LNMRFTO}_{\text{HT}}$ ) wird dieser im Vergleich mit kleineren Partikeln eher erreicht (vgl. Abb. 3, rechts).

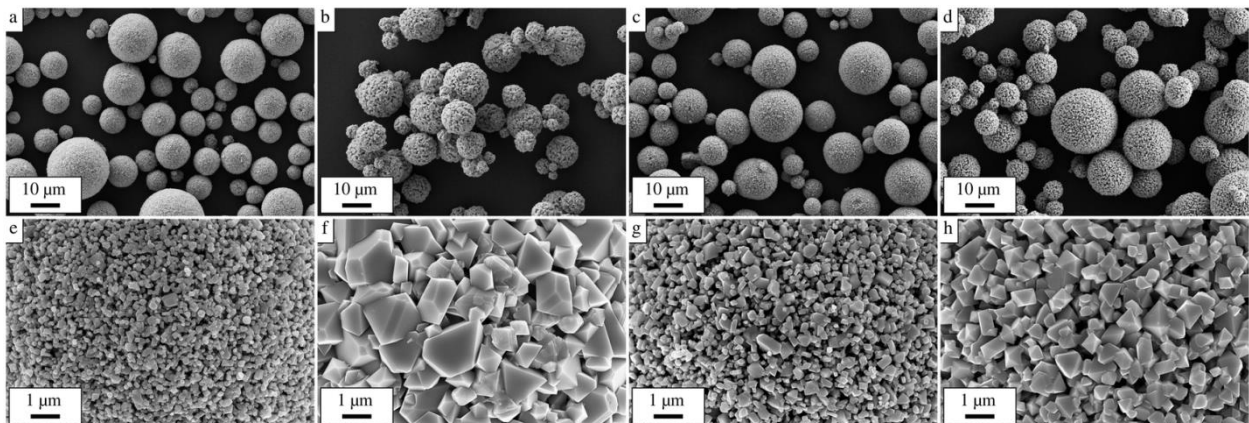
Abschließend lässt sich zu der Zyklisierung von mehr als einem Mol Lithium pro Mol Formeleinheit des Spinells sagen, dass eine Stabilisierung durch eine geeignete Wahl der Syntheseparameter möglich ist. Eine vollständige Verhinderung der Degradation kann jedoch nicht erreicht werden. Dennoch ist es denkbar, die Zyklisierung von mehr als einem Mol in Einzelfällen als eine Art Reservespeicher einzusetzen, da eine Degradation der Hochvoltkapazität nicht bzw. nur gering bei einer kurzzeitigen Nutzung der Kapazität unterhalb von 3,5 V auftritt.

<sup>7</sup> C. M. Julien and A. Mauger, *Ionics (Kiel)*, **19**, 951–988 (2013).

### Zyklisierung von LNMO/Graphit-Zellen

Zellen, in denen LNMO als Kathode und Graphit als Anode verwendet wird, leiden unter einem deutlichen Kapazitätsverlust, da die Zellspannung außerhalb des Elektrolytstabilitätsfensters liegt. Es kommt zu Nebenreaktionen, bei denen zyklierbares Lithium verbraucht wird. Im Rahmen des Projektes wurde durch unterschiedliche Ansätze versucht, einen stabileren Kapazitätsverlauf zu erzielen.

Die Stabilität von LNMO/Graphit-Zellen kann durch verschiedene Vorgehensweisen verbessert werden. Es ist beispielsweise bekannt, dass Zersetzungsreaktionen des Elektrolyts abhängig von der Elektrodenoberfläche sind und bei einer größeren Oberfläche verstärkt ablaufen können<sup>8</sup>, wodurch es zu einem deutlicheren Kapazitätsverlust kommt. Hierzu wurden in dem Arbeitspaket 1.12 Untersuchungen des Einflusses der Partikelmorphologie auf die Zyklenstabilität von LNMO/Graphit-Zellen durchgeführt. Durch eine wiederholte Temperaturbehandlung der synthetisierten Spinelle (LNMO<sub>AP</sub>:  $A_{\text{BET}} = 5,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ; LNMRT<sub>AP</sub>:  $A_{\text{BET}} = 4,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) wurde eine Änderung der Partikelmorphologie erreicht, bei der die aktive Partikeloberfläche der Produkte (LNMO<sub>HT</sub>:  $A_{\text{BET}} = 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ; LNMRT<sub>HT</sub>:  $A_{\text{BET}} = 2,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ) deutlich reduziert werden konnte. Die Temperaturbehandlung führt zu einem deutlichen Wachstum der Primärpartikel (s. Abb. 6) in dessen Folge die Oberfläche abnimmt. Weiterhin weisen die Primärpartikel nach der Temperaturbehandlung eine deutlicher ausgeprägte Oktaederform im Vergleich zu den AP-Materialien auf.

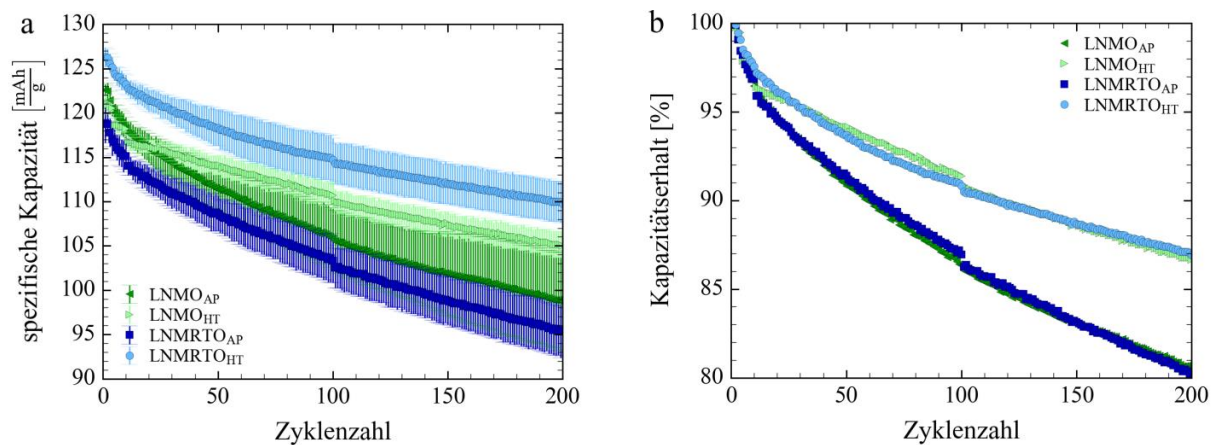


**Abb. 6** REM-Aufnahmen von LNMO<sub>AP</sub> (a,c), LNMO<sub>HT</sub> (b,f), LNMRT<sub>AP</sub> (c,g) und LNMRT<sub>HT</sub> (d,h) bei verschiedenen Vergrößerungen.

Die hergestellten Materialien wurden elektrochemisch untersucht, um sowohl den Einfluss der Dotierung als auch der Temperaturbehandlung auf die Stabilität der Zellen bestimmen zu können. Es ist gut erkennbar, dass LNMRT<sub>HT</sub> die besten elektrochemischen Ergebnisse erzielt (s. Abb. 7a). Anhand von Abb. 7b fällt jedoch auf, dass die Verbesserung von LNMRT<sub>HT</sub> gegenüber LNMO<sub>HT</sub> nicht auf einer besseren Zyklenstabilität sondern auf einer höheren initialen Kapazität beruht. Es

<sup>8</sup> D. Guyomard and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, **69**, 222–237 (1994).

zeigt sich somit, dass bereits durch die einfache Temperaturbehandlung die Stabilität um 7 % auf 87% der initialen Kapazität nach 200 Zyklen verbessert werden konnte. Diese verbesserte Stabilität ist auf die reduzierte Partikeloberfläche der HT-Proben im Vergleich zu den AP-Proben zurückzuführen.



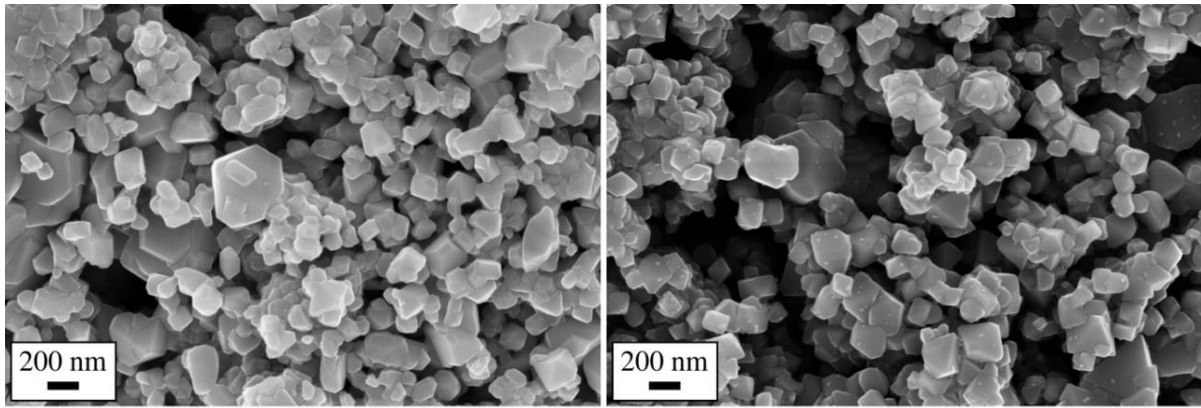
**Abb. 7** Vergleich von Ru-Ti-dotierten Spinellen (LNMRT0) mit undotierten Spinellen (LNMO) mit einer größeren aktiven Partikeloberfläche (AP) sowie einer durch thermische Behandlung reduzierten Oberfläche (HT). Gezeigt sind die Zyklenstabilität (a) sowie der Kapazitätserhalt (b).

### AP-1.13: Coating

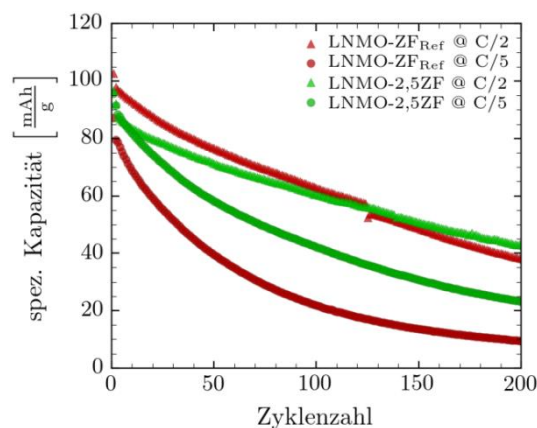
In Bezug auf AP-1.13 Coating wurden Versuche unternommen, das Aktivmaterial mit einem inaktiven Material zu beschichten. Auch hier ist es das Ziel, LNMO/Graphit-Zellen mit einem möglichst geringen Kapazitätsverlust zyklieren zu können. Als Beschichtungsmaterial wurde Zirkoniumfluorid ( $ZrF_4$ ) mit einem Massenanteil von 2,5 Gew.% an der Gesamtmasse gewählt. In Abb. 8 sind REM-Aufnahmen des Referenzmaterials sowie der beschichteten Probe zu erkennen. Die Beschichtung ist in der Form von kleinen Punkten auf den Primärpartikeln erkennbar. Es ist davon auszugehen, dass keine homogene, deckende Beschichtung erzielt wurde.

Die elektrochemischen Eigenschaften wurden in Form eines Zyklentests (s. Abb. 9) untersucht. Alle Materialien weisen über den Betrachtungszeitraum einen deutlichen Kapazitätsabfall auf. Dieser ist abhängig von der gewählten C-Rate und nimmt mit zunehmender C-Rate ab. Tendenziell weisen die beschichteten Proben einen geringeren Kapazitätsabfall auf. Diese Verbesserung ist jedoch nicht signifikant. Von weiteren Untersuchungen bezüglich der Beschichtung des Aktivmaterials, wie in AP-1.13 geplant, wurde aus folgenden Gründen abgesehen: Um den Einfluss eines Coatings fundiert zu untersuchen, müssen Technologien zur homogenen Beschichtung entwickelt werden; dies war im Rahmen dieses Projektes zeitlich nicht möglich. Untersuchungen zur Änderung der Partikelmorphologie sowie der Zellchemie waren deshalb vielversprechender, um eine Verbesserung der Zyklenstabilität von LNMO/Graphit-Zellen zu erreichen.





**Abb. 8** REM-Aufnahmen der Primärpartikel des unbeschichteten LNMO-Spinells (LNMO-ZF<sub>Ref</sub>, links), sowie des mit ZrF<sub>4</sub> beschichteten Spinells (LNMO-2,5ZF, rechts).

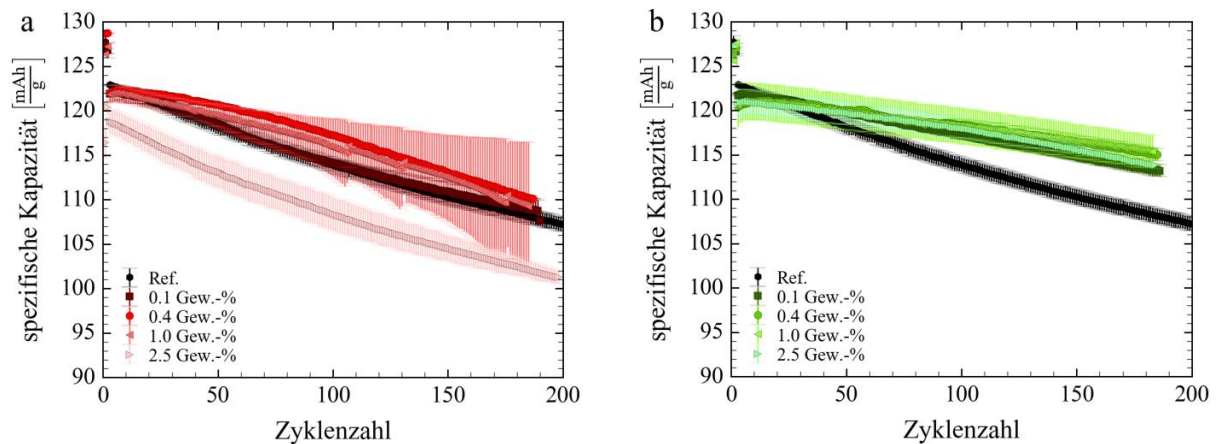


**Abb. 9** Zyklenstabilität bei C-Raten von C/2 (Kreise) und C/5 (Dreiecke) des beschichteten Spinells (LNMO-2,5ZF, grün) im Vergleich mit dem unbeschichteten Referenzmaterial (LNMO-ZF<sub>Ref</sub>, rot).

### AP-1.14: Anpassen der Zellchemie

Im Rahmen von AP-1.14 wurde eine Anpassung der Zellchemie als eine weitere Möglichkeit untersucht, um ablaufende Nebenreaktionen zu verringern und somit die Stabilität der Zellen zu verbessern. Als Kathodenaktivmaterial wurde der LNMO<sub>HT</sub> aus den vorherigen Untersuchungen verwendet, der bereits eine sehr gute Stabilität aufweist. Eine Anpassung der Zellchemie wurde in Form von einer Zugabe von Additiven zu der Elektrolytmischung durchgeführt. Als Basis für den Elektrolyt diente eine Zusammensetzung von 1 M LiPF<sub>6</sub> in 1:1 EC:DMC, welche vergleichbar mit den bereits verwendeten Elektrolyten ist. Zu diesem Elektrolyt wurden unterschiedliche Konzentrationen von zwei verschiedenen Additiven (A1 und A2) gegeben. Die Zugabe der Additive hat einen signifikanten Einfluss auf die Zyklenstabilität der Zellen (s. Abb. 10a und b). Betrachtet man Additiv 1 (Abb. 10a) so zeigt sich bei Konzentrationen von 0,4 und 1,0 Gew.-% eine deutlich bessere Stabilität innerhalb der ersten 50 Zyklen. Daraufhin fällt die Kapazität im Vergleich mit der Referenz allerdings stärker ab und nach 200 Zyklen ist eine vergleichbare Kapazität erreicht. Eine Konzentration von 0,1 Gew.-% zeigt keinen Einfluss auf die Kapazität und 2,5 Gew.-% führen zu einer Abnahme der Kapazität bei gleichbleibender Stabilität. Im

Vergleicht dazu weist A2 einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Stabilität auf. Bereits bei einer Konzentration von 0,1 Gew.-% wird die Stabilität signifikant verbessert. Insgesamt weist hier eine Konzentration von 1,0 Gew.-% die stärkste Verbesserung auf. Der Kapazitätserhalt kann durch die Zugabe des Additivs von 84 % auf ca. 92 % der Ausgangskapazität nach 200 Zyklen erhöht werden.



**Abb. 10** Vergleich der Stabilität von Zellen mit unterschiedlichen Elektrolyt-Additiven A1 (links) und A2 (rechts). Es wurden unterschiedliche Konzentrationen sowie eine Referenz ohne Additiv untersucht. Als Kathodenaktivmaterial dient in allen Fällen  $\text{LNMO}_{\text{HT}}$ . Gezeigt sind die Zyklusstabilität (a) sowie der Kapazitätserhalt (b). Versuche durchgeführt in Kooperation mit A. Hofmann (KIT IAM-WK).

Die Untersuchungen im Rahmen von AP-1.12 und AP-1.14 zeigen, dass die Stabilität von LNMO/Graphit-Zellen bereits mit relativ einfachen Mitteln signifikant verbessert werden kann. Es ist daher empfehlenswert, diese Untersuchungen speziell im Hinblick auf die Morphologie und Struktur des Aktivmaterials und der gesamten Komposit-Kathode und der Zusammensetzung des Elektrolyts fortzusetzen.

## Fazit

Abschließend kann festgehalten werden, dass vom IAM-KWT im AP-1 innerhalb des Vorhabens DESIREE folgende wissenschaftliche Ergebnisse erzielt werden konnten:

- Dotierungen haben einen deutlichen Einfluss auf die Zyklusstabilität während der Tiefentladung
- Durch geeignete Syntheseparameter kann die Stabilität bei einer Rate C/2 von ca. 42 % auf über 90 % der ursprünglichen Kapazität nach 150 Zyklen erhöht werden
- Eine unterschiedliche Form der Spannungsverläufe während der Tiefentladung kann durch ein Core-Shell Modell erklärt werden
- Eine Änderung der Partikelmorphologie sowie eine Anpassung der Zellchemie stellt sich als sehr aussichtsreiche Möglichkeit für eine verbesserte Zyklusstabilität von LNMO/Graphit-Zellen heraus



## **2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Bereits bei der Vorkalkulation dieses Teilprojektes waren die Personalkosten der weitaus größte Budgetposten, der zur Finanzierung eines Doktoranden sowie für die wissenschaftlichen Hilfskräfte, die an dem Projekt beteiligt waren, benötigt wurde. Durch die wirtschaftliche Haushaltung bei den Dienstreisen und den Materialien konnten im Laufe des Vorhabens Gelder umgewidmet werden, mit denen als FE-Dienstleistung eine neuartige Synthesetechnologie zur Herstellung von Hochvoltspinellen getestet wurde. Die genauen Zahlen sind dem zahlenmäßigen Verwendungsnachweis zu entnehmen.

## **3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die durchgeführten Arbeiten waren für die erreichten Ergebnisse sowohl notwendig als auch angemessen. Durch die Verwendung der bestehenden Ausstattung konnte auf zusätzliche Investitionen verzichtet werden. Das Teilprojekt am IAM-KWT wurde von einem Doktoranden durchgeführt, der in das Gesamtprojekt eingebunden war und mit den Projektpartnern eng kooperierte. Die Aufgabe dieses Teilprojekts lag in der Synthese und dem Processing von Batteriematerialien und in der Bereitstellung von ausgewählten Materialien für die Projektpartner. Durch die anwendungsorientierte Ausrichtung des Instituts wurden hochskalierbare Prozesse eingesetzt, die eine Mindestmenge an Materialeinsatz benötigten. Dadurch konnten neben der Bereitstellung von Materialien umfangreiche eigene Untersuchungen durchgeführt werden. Die sehr gute Publikationstätigkeit (siehe Kapitel 6) belegt die Angemessenheit des Arbeitsaufwands und des Materialeinsatzes.

## **4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Die erzielten Ergebnisse haben einen hohen wissenschaftlichen Wert im Bereich der Grundlagenforschung. Es wurden neue Erkenntnisse zum Einfluss von Dotierungen auf die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der Hochvoltspinellen gewonnen. Des Weiteren ist die Bedeutung der Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen sowohl bei der Tiefentladung bis 2 V von LNMO/Li-Zellen als auch bezüglich der Hochvoltstabilität von LNMO/Graphit-Zellen dargelegt worden. Die Ergebnisse wurden in referierten Fachzeitschriften und auf Fachtagungen der Allgemeinheit zur Verfügung gestellt. Im Rahmen einer Dissertation am IAM-KWT sowie durch Abschlussarbeiten und HiWi-Tätigkeiten wurde der wissenschaftliche Nachwuchs in einer für Deutschland volkswirtschaftlich hochgradig relevanten Schlüsseltechnologie weiterqualifiziert.

## 5. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen während der Durchführung des Vorhabens

Die Entwicklungen auf dem Gebiet der Lithiumionenbatterien, insbesondere der Hochvoltspinelle wurden anhand von Veröffentlichungen und Vorträgen auf Konferenzen sowie durch Gespräche mit anderen Experten weltweit aufmerksam verfolgt. Der LNMO-Spinell steht international weiterhin im Fokus, wobei verschiedene Ansätze für den Einsatz der Hochvoltspinelle verfolgt werden. Insbesondere der Austausch der derzeitigen Elektrolyte, z.B. durch fluoridierte Lösungsmittel oder die Zugabe von Additiven wird häufig diskutiert. Durch die Oxidationsstabilität von Feststoffelektrolyten ist der Einsatz von Hochvoltspinellen in Feststoffbatterien von großem Interesse, wobei auch hier bis zu kommerziellen Herstellung entsprechender Batteriezellen einige Hürden noch zu überwinden sind. Im Bereich der Grundlagenforschung spielen weiterhin Dotierungen und Coating von Partikeln eine Rolle, wobei hier die meisten Untersuchungen mit Li-Metallanoden und ggf. bei höheren Temperaturen erfolgen. Untersuchungen zu Hochvoltspinellen, die in Zellen mit Graphit-Anoden zyklisiert werden, sind weiterhin eine Ausnahme. Der Verwendung von Lithiummetall als Anode steht die Dendriten- und SEI-Bildung weiterhin entgegen, so dass deren genaues Verständnis und darauf aufbauend Methoden zur Verhinderung der Dendriten- und SEI-Bildung weiterhin Gegenstand diverser Entwicklungen ist. Neben den Hochvoltspinellen sind derzeit für die kommerzielle Nutzung vor allem Schichtoxide mit hoher Kapazität im Trend. Innerhalb der nächsten Jahre ist davon auszugehen, dass die Optimierung bestehender Materialien weiterhin im Fokus der Forschung und Entwicklung stehen wird und somit Forschungsvorhaben wie das DESIREE-Verbundprojekt weiterhin wichtige Beiträge zum Verständnis und zur Verbesserung der Materialien beitragen werden/müssen.

## 6. Veröffentlichungen

### Zeitschriften

1. A. Höweling, D. Stenzel, H. Gesswein, M. Kaus, S. Indris, T. Bergfeldt, and J.R. Binder. *Variations in Structure and Electrochemistry of Iron- and Titanium-doped Lithium Nickel Manganese Oxyfluoride Spinels*, J. Power Sources, **315**, 269–276 (2016).
2. A. Höweling, A. Stoll, D. O. Schmidt, H. Geßwein, U. Simon, and J.R. Binder, *Influence of Synthesis. Dopants and Cycling Conditions on the Cycling Stability of Doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Spinels*, J. Electrochem. Soc., **164**, A6349–A6358 (2017).

### Vorträge

1. A. Höweling, A. Stoll, H. Geßwein, and J.R. Binder. *Increase in Cycling Stability of Doped Lithium Nickel Manganese Oxide Spinels during Charging between 2.0 and 5.0 V*. 231<sup>st</sup> ECS Meeting 2017, New Orleans
2. J.R. Binder, A. Höweling, N. Bohn, and A. Wagner. *Hierarchically Structured Cathode Materials for Lithium Ion Batteries*. 42<sup>nd</sup> International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites 2018, Daytona Beach

### Poster

1. A. Höweling, H. Geßwein, and J.R. Binder. *Influence of synthesis, dopants and cycling conditions on the cycling stability of LNMO-spinels*. 18<sup>th</sup> International Meeting on Lithium Batteries 2016, Chicago.
2. A. Höweling, D. Stenzel, H. Geßwein, J.R. Binder. *Influence of different fluorine amounts on the cycling behavior of doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_x\text{F}_y$ -spinels*. Kraftwerk Batterie 2016, Münster.
3. A. Höweling, J.R. Binder. *Highvoltage-spinels for Lithium-Ion batteries: Effects of Synthesis and Composition on the cycling stability*. DKG Jahrestagung 2017, Berlin.

### Dissertation und Abschlussarbeiten

1. A. Höweling, *Untersuchung der Hochvoltstabilität und Tiefentladung von dotierten  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Hochvoltspinellen*. Dissertation, 2017, KIT-Fakultät für Maschinenbau, Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien, Band 73, KIT Scientific Publishing.
2. C. Bühler, *Entwicklung von  $\text{ZrF}_4$ - und  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ -beschichteter  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Hochvoltspinelle für Lithium-Ionen Batterien*. Bachelor Thesis, 2014, Institut für Angewandte Materialien (KIT).
3. D. Stenzel, *Auswirkung des Fluorgehalts auf die elektrochemischen Eigenschaften titan- und eisendotierter Oxyfluorid-Spinelle*. Master Thesis, 2015, Institut für Angewandte Materialien (KIT).