

Schlussbericht des Vorhabens

Nanoskaligkeit und Grenzflächeneffekte in neuen oxidischen Batteriematerialien

**BMBF-Nachwuchsgruppe
im Rahmen der Innovationsallianz
"Lithium Ionen Batterie LIB2015"**

FKZ 03SF0340

Autor:
Rüdiger Klingeler
Kirchhoff-Institut für Physik
Universität Heidelberg



Leibniz-Institut
für Festkörper- und
Werkstoffforschung
Dresden



KIRCHHOFF-
INSTITUT
FÜR PHYSIK

UNIVERSITÄT
HEIDELBERG
Zukunft. Seit 1386.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03SF0340 gefördert.



Projektträger:

Projektträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH
Wilhelm-Johnen-Straße, 52428 Jülich

Zuwendungsempfänger:

Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden
Helmholtzstraße 20
D- 01069 Dresden

Schlussbericht des Vorhabens

Nanoskaligkeit und Grenzflächeneffekte in neuen oxidischen Batteriematerialien

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Projektleiter:

Prof. Dr. Rüdiger Klingeler
Kirchhoff Institut für Physik
Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 227
D-69120 Heidelberg
Tel.: +49 (0)6221 54 9199
Fax: +49 (0)6221 54 9869

<http://www.kip.uni-hd.de/cmm>

Kurzfassung

Ziel des Vorhabens war die Optimierung und ein verbessertes Verständnis von Materialien für den Einsatz in Li-Ionen-Batterien. In zwei komplementären grundlagenwissenschaftlichen Ansätzen wurden einerseits intrinsisch nanoskalige Kathodenmaterialien optimiert, um Vorteile reduzierter Größe und angepasster Morphologie für die Prozesskinetik zu nutzen, zum anderen wurden einkristalline Modellsysteme synthetisiert und die grundlegenden elektronischen und strukturellen Prozesse beim Li-Austausch untersucht. Wesentliche Ergebnisse betreffen neue Synthesemethoden und Größeneffekte in LiMPO_4 (M = Fe, Co, Ni, Mn), TiO_2 , MnO_2 , LiCoO_2 , VOx Nanostrukturen, die Herstellung von LiMnPO_4 -Einkristallen und die Untersuchung der Anisotropie elektronischer, elektrochemischer und struktureller Eigenschaften an diesen Materialien.

Schlagwörter

Lithium-Ionen Batterien, Materialforschung, elektronische und strukturelle Materialeigenschaften, Nanotechnologie, LIB 2015

Schlussbericht
nach Nr. 3.2 BNBest-BMBF 98

Zuwendungsempfänger: Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden	Förderkennzeichen: 03 SF 0340
Vorhabenbezeichnung: Nanoskaligkeit und Grenzflächeneffekte in neuen oxidischen Batteriematerialien	
Laufzeit des Vorhabens: 1.12.2008 – 30.05.2011	
Berichtszeitraum: 1.12.2008 – 30.05.2011	

I. Ausgangslage, Aufgabenstellung und Planung/Ablauf

1. Aufgabenstellung

Ziel des Vorhabens war die Optimierung von Materialien für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien. Dazu wurden zwei komplementäre grundlagenwissenschaftliche Ansätze verfolgt: Einerseits wurden in einem materialwissenschaftlich-chemischen Ansatz neue Li-Kathodenmaterialien in Form intrinsisch nanoskaliger Metalloxide hergestellt und getestet, um die Vorteile reduzierter Dimensionalität und erhöhter Oberfläche für die Prozesskinetik zu nutzen. Ergänzend dazu war es Aufgabe, das Verständnis der grundlegenden elektronischen und strukturellen Mechanismen beim Li-Austausch zu erweitern, um auf dieser Basis die Prozesse und Materialien hinsichtlich Stabilität, Kinetik und Speicherpotential der Zellen zu optimieren.

Diesem Ziel wurde in den folgenden beiden Projektteilen nachgegangen:

(A) Synthese und detaillierte physikalische und elektrochemische Untersuchung intrinsisch nanoskaliger Oxide. In diesem Ansatz wurde der Einfluss der Größenreduktion auf potentielle Elektrodenmaterialien im Detail studiert und für die Materialoptimierung ausgenutzt.

Am Beispiel oxidischer Nanoröhren sollten der Einfluss reduzierter Größe des Elektrodenmaterials auf den De-/Interkalationsprozess untersucht und die Morphologie der Materialien optimiert werden. Dies sollte durch Variation von Größe, Morphologie und spezifischer Oberfläche, aber auch durch die Auswahl geeigneter Metallionen mit großer Valenzbreite und zugrundeliegenden Strukturen sowie der Verwendung moderner Methoden wie der in-situ Spektroelektrochemie erreicht werden. Die Größenreduktion und Entwicklung innovativer Materialien zielte auf die Verbesserung vorhandener Kathodenmaterialien. Die Materialien sollten u.a. spektroelektrochemisch untersucht sowie durch Einbau in Swagelok-Zellen elektrochemisch charakterisiert werden.

(B) Material- und Prozessoptimierung durch ein verbessertes Verständnis des Li-Austausches im Elektrodeninneren und der Chemie/Elektrochemie an den Grenzflächen.

Im Projektteil B sollten durch die Synthese und Untersuchung einkristalliner Modellsysteme ein verbessertes Verständnis des Li-Austausches im Elektrodeninneren und der Chemie/Elektrochemie an den Grenzflächen erreicht werden. Hier sind insbesondere detaillierte Informationen über die Mechanismen des elektronischen und ionischen Transportes bzw. der Li-Kinetik in den untersuchten Materialien und experimentelle Untersuchungen der Einkristalloberflächen bzw. Grenzschichten zu Elektrolyten zu nennen. Letztere Studien versprechen Informationen über die Chemie und Elektrochemie der Grenz- und

Oberflächen, insbesondere können auch kontaminierende Deckschichten und die Valenz der Metallionen an der Oberfläche untersucht werden, was essentiell für das Verständnis der sogenannten „Solid-Elektrode-Interface (SEI)“-Schichten ist. Diese Erkenntnisse sollten dann zur Material- und Prozessoptimierung genutzt werden, wobei das verbesserte Verständnis auch für die Frage der Sicherheit der Li-Ionen Batterien relevant ist.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde,

Das Vorhaben wurde am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW Dresden) angesiedelt und administrativ, personell und technisch durch das IFW Dresden unterstützt. Insbesondere wurde der Arbeitsgruppe die für Ihre Forschungsarbeiten notwendige Grundausstattung zur Verfügung gestellt und die Administration der Bewilligung übernommen.

Das Institut für Festkörperforschung wurden ausgestattete Büro- und Laborräume (inklusive Informationstechnik, d.h. Computern, Software, etc.) bereitgestellt. Darüber hinaus konnten die Dienste der Mechanik- und Elektronikwerkstätten sowie der Abteilung Forschungstechnik des IFW Dresden genutzt werden. Zudem wurde eine konventionelle Anlage zur Hydrothermalsynthese zur Verfügung gestellt, mit deren Hilfe die Darstellung der oxidischen Nanostrukturen erfolgen sollte. Darüber hinaus wurden weitere im Haus vorhandene Geräte und Einrichtungen (z.B. Kristallzucht-, Reinraum-, Chemielabor) anteilig mitgenutzt. Bei den spektroelektrochemischen Untersuchungen wurden Apparaturen zur Raman-, ESR- und NMR-Spektroelektrochemie mitgenutzt, für die spektroskopischen Untersuchungen standen anteilig ein EELS Spektrometer sowie für die Photoelektronen-Spektroskopie der Zugang zu der vom IFW betriebenen Synchrotron-Beamline am BESSY zur Verfügung. Für die Bestimmung der physikalischen Parameter wurden verschiedene Magnetometer (SQUID, Vibrating Sample Magnetometer, Alternating Gradient Magnetometer, AC-Suszeptometer), sowie Apparaturen zur Messung der Elektronenspin- und Kernspin-Resonanz (ESR, NMR) und Röntgendiffraktion genutzt und die Messungen durch das vorhandene Personal unterstützt. Ferner wurde der Arbeitsgruppe ein Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) sowie ein SEM anteilig zur Verfügung gestellt. Zur Synthese von einkristallinen Modellsystemen wurde die Nutzung eines weltweit einmaligen Hochdruck-Spiegelofens vereinbart, der am IFW entwickelt wurde.

Die Arbeiten fanden in enger Kooperation mit den Abteilungen „Elektrochemie und Leitfähige Polymere“ sowie „Elektronische und optische Eigenschaften (Spektroskopie)“ des IFW Dresden statt.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

3.1 Planung des Vorhabens

(a) Personaleinsatz

Forschungsgruppenleiter Dr. R. Klingeler (keine Finanzierung aus dem Projekt)

- Leitung aller wissenschaftlichen Aktivitäten und Koordinierung aller Kooperationen
- Wissenschaftliche Betreuung der Doktoranden
- Auswahl relevanter Materialien
- Identifikation neuer Materialien und Verfahren, Suche nach Verwertungsmöglichkeiten

Auf Vorschlag der Gutachter wurde aus formalen Gründen keine Finanzierung des Gruppenleiters aus dem Projekt beantragt.

Post-Doktorand 1: (Physiker/in)

- Magnetische Untersuchungen (Squid, VSM, AGM)
- NMR Spektroskopie
- ESR Spektroskopie
- Photoelektronenspektroskopie (PES): Teilnahme an den Messreisen
- Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS): Teilnahme an den Messreisen

Post-Doktorand 2: (Elektrochemiker/in)

- In-situ Spektroelektrochemie (Raman, ESR, Vis-NIR)
- Präparation der Elektroden, Konzeption der Zellgeometrie
- Ex-situ Ramanspektroskopie

Laboringenieur/in

- Elektrochemische Charakterisierung von Nanostrukturen (Swagelok Zellen)
- Elektrochemische Behandlung der Einkristalle für Projektteil B
- Durchführung von Standardcharakterisierungen

Doktorand 1 (Chemiker/in)

- Synthese nanoskaliger Oxide mittels Hydrothermalverfahren
- Erste Charakterisierung der nanoskaligen Oxide: Nasschemie, SEM, TEM
- Auswahl relevanter Materialien

Doktorand 2 (Physiker/in)

- Photoelektronenspektroskopie (PES)
- Elektronen-Verlustenergie-Spektroskopie (EELS)
- Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS)

(b) Meilensteinplanung

Projektteil A: Synthese und Studien intrinsisch nanoskaliger Li-Oxide

- M1** Synthese von LiCoO_2 -Nanostrukturen als Modellsystem Monat 6
Elektrochemische Mechanismen in LiCoO_2 -Nanostrukturen sind bis heute nicht vollständig verstanden. Hydrothermalsynthese dieser Materialien mit unterschiedlichen Prozessparametern.
- M2** Erste Messungen in Swagelok-Zellen Monat 7
Die in M1 dargestellten Strukturen werden elektrochemisch charakterisiert. Diese Messungen werden bis Projektende an allen weiteren Strukturen fortgeführt.
- M3** Magnetische Messungen an Li-dotierten Nanostrukturen Monat 7
Die in M1 dargestellten Strukturen werden magnetisch charakterisiert. Diese Messungen werden bis Projektende an allen weiteren Strukturen fortgeführt.
- M4** Entscheidung Elektrolyte für spektroelektrochemische Studien Monat 8
- M5** Komposit-Elektroden für spektroelektrochemische Studien Monat 12
- M6** Funktionsfähige Zelle für spektroelektrochemische Studien Monat 15
- M7** Synthese von LiMPO_4 -Nanostrukturen (M entweder Ni, Mn, Fe) Monat 18
- M8** Charakterisierung der LiMPO_4 -Nanostrukturen Monat 24
- M9** Bereitstellung von Elektrodenmaterialien für Industrie Monat 30
- M10** Abschließende Bewertung Prozessoptimierung/Templateinfluss Monat 36

Projektteil B: Synthese und Untersuchungen einkristalliner Modellsysteme

- M11** Realisierung einer Schleuse für Photoelektronenspektroskopie Monat 6
Für die in Arbeitspaket B.7 geplanten PES Studien muss die bisherigen Photoemissionsanlage durch eine Schleuse erweitert werden, so dass auch luftempfindliche, d.h. Li-dotierte Materialien untersucht werden können.
- M12** Widerstand, Hall-Effekt, ESR, SQUID, NMR an Einkristallen Monat 10
Die Charakterisierungstechniken und die magnetische Spektroskopie werden auf die Einkristalle angewendet.
- M13** LiNiPO_4 Einkristall Monat 12
Das Arbeitspaket wird durch das Kristallzuchtlabor des IFW bearbeitet.
- M14** Entscheidung über Reinigungstechniken bei EELS/PES Monat 12
- M15** Vollständige Charakterisierung der LiNiPO_4 Einkristalle Monat 18
- M16** NEXAFS Ergebnisse zu den vorhandenen Einkristallen Monat 24
Untersuchungen der unbesetzten Zustände mittels NEXAFS am Synchrotron.

M17 Elektrochemisch dotierte Einkristalle	Monat 24
M18 Tiefenprofile aus der Photoelektronenspektroskopie	Monat 30
M19 Abschließende Publikation zur Li-Bewegung	Monat 36

3.2 Ablauf des Vorhabens

Die **vorzeitige Beendigung und anschließende Neubewilligung des Projektes** an der Universität Heidelberg ermöglicht den Umzug der Nachwuchsgruppe an die Universität Heidelberg und trägt der Berufung des Projektleiters auf eine W3-Professur für Experimentalphysik Rechnung. In Absprache mit dem PTJ und den beteiligten Institutionen wurde ein Kooperationsvertrag zwischen dem IFW Dresden und dem Kirchhoff-Institut für Physik abgeschlossen. Die Arbeiten wurden bereits im Jahr 2010 teilweise an die Universität Heidelberg verlagert. Ein Neuantrag für die Weiterführung der Nachwuchsgruppe in Heidelberg ab 1.1.2011 wurde beim PTJ eingereicht. Nach Rücksprache mit dem PTJ wurde das Projektende am IFW auf 30.4.2011 festgelegt.¹

(a) Personaleinsatz

Obwohl sofort nach Zugang des Bewilligungsschreibens im Dezember 2008 mit der Ausschreibung der Stellen begonnen wurde, haben sich aufgrund der für die Personalgewinnung benötigten Zeitspanne gegenüber der ursprünglichen Planung Änderungen ergeben.

Im Sinne der Auswahl qualifizierter Bewerber stellte es sich z.T. als notwendig heraus, mehrere Ausschreibungen durchzuführen. Gerade bei Postdoktoranden und Laboringenieuren steht der Standort Dresden in starker Konkurrenz zu den benachbarten Industrieunternehmen im Bereich der Li-Ionen Technologie.

Der Ablauf des Vorhabens wurde im Jahr 2010 bereits durch die Berufung an die Universität Heidelberg zum 1.6.2010 mitbestimmt. Während die wissenschaftlichen Arbeiten wie geplant durchgeführt wurden, kam es zu Personalwechseln, da einige Mitarbeiter aus privaten Gründen einen Umzug nach Heidelberg nicht mitvollziehen wollten und sich für alternative Projektstellen am IFW Dresden entschieden haben.

(b) Technische Infrastruktur

Zur Erweiterung der technischen Möglichkeiten wurde kurz nach Projektbeginn (d.h. im März 2009) ein *Entwicklungs- und Anwenderlabor für technologierelevantes Wärme- und Energiemanagement* aus den Mitteln des Europäischen Fonds für

¹ Die Neubewilligung an der U Heidelberg erfolgte zum 1.6.2011, entsprechend wurde rückwirkend als formales Projektende 31.5.2011 festgelegt; ein Personaleinsatz oder direkte Projektarbeiten fanden im Mai 2011 aber nicht mehr statt.

Regionale Entwicklung (EFRE) erfolgreich durch den Nachgruppenleiter beantragt und etabliert.

Die eingeworbenen Geräte haben die experimentellen Möglichkeiten der Nachwuchsgruppe vervollständigt und wurden 2009 und 2010 intensiv genutzt. Allerdings können diese Geräte nicht nach Heidelberg transferiert werden, so dass in 2010 ein Umwidmungsantrag an den PTJ gestellt wurde, um die für das Projekt unbedingt notwendigen experimentellen Geräte in Heidelberg etablieren zu können. Der Antrag mit den folgenden Geräten wurde bewilligt:

- Glovebox
- Analysewaage/Waage für die Glovebox mit Antistatikkitt
- Magnetrührer, pH-Meter
- Membranpumpen inkl. Zubehör
- Polarisationsmikroskop
- Magnetkryostat mit Temperatursteuerung
- Rohrofen inkl. Vakuumpumpe (Einzelkomponenten)
- Schleifmaschine mit Zubehör
- Muffelofen
- Vakuumpumpensystem
- Abdrückmaschine SFZ

Die Geräte wurden beschafft und in Betrieb genommen. Insgesamt konnte damit an der Universität Heidelberg ein neues Labor zur Synthese und Untersuchung neuer Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien etabliert werden.

Die Synthese eines ersten Einkristalls wurde wie geplant aus Mitteln des IFW Dresden durchgeführt. Hierbei zeigten sich technische Probleme an dem Prototypen des Hochdruck-Einkristallofens, der für die Synthese genutzt wurde. Die Schwierigkeiten führten zu längerfristigen Ausfällen der gesamten Apparatur (ca. 9 Monate in 2009/2010). Daher wurde im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes 1473 "Materials with New Design for Improved Lithium Ion Batteries - WeNDeLIB" durch den Projektleiter ein Hochdruck-Einkristallofen in Form eines Großgeräteantrages beantragt und bewilligt (Förderkennzeichen KL 1824/4). Die Beschaffung erfolgt durch die DFG, die Lieferung des Spiegelofens an das neue Labor für Batterieforschung an der Universität Heidelberg ist im Januar 2012 vorgesehen.

(c) Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Dr. H. Grafe	IFW Dresden, NMR/NQR Spektroskopie an Einkristallen
Prof. L. Dunsch	IFW Dresden, Spektroelektrochemie
PD Dr. M. Knupfer	IFW Dresden, Photoelektronenspektroskopie, EELS)
Dr. C. Täschner	IFW Dresden, Synthese von Nanostrukturen

Dr. Sylvio Indris	Institute of Nanotechnology, KIT Karlsruhe, Nachwuchsgruppenleiter der LIB2015: u.a. gemeinsamer Workshop der beiden Nachwuchsgruppen
Dr. K. Weichert, Dr. H.-P. Meyer	MPI Stuttgart: Studien zur Einkristallzüchtung von LiFePO_4 U Heidelberg, Mineralogisches Institut, Röntgendiffraktometrie
Prof. H.-H. Klauß	TU Dresden, Muon-spin-relaxation
Prof. C. Masquelier	U Amiens, France, Electrochemistry on single crystals; gemeinsames DFG Projekt KL1824/2
Dr. G. Zakharova	Russische Akademie der Wissenschaften, Institute of Solid State Chemistry, Yekaterinburg, Synthese von Nanostrukturen für Li-Ionen Batterien

II. Eingehende Darstellung

1. Ergebnisse

Projektteil A: Synthese und Studien intrinsisch nanoskaliger Li-Oxide

Zur Erweiterung der technischen Möglichkeiten wurde kurz nach Projektbeginn (März 2009) ein *Entwicklungs- und Anwenderlabor für technologierelevantes Wärme- und Energiemanagement* aus den Mitteln des Europäischen Fonds für Regionale Entwicklung (EFRE) erfolgreich durch den Nachgruppenleiter beantragt und am IFW Dresden etabliert. Durch die Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten konnten die Arbeiten in Projektteil A schneller durchgeführt werden als geplant. Die folgenden Meilensteine wurden erfolgreich bearbeitet:

M1: Synthese von LiCoO₂-Nanostrukturen als Modellsystem

Die Synthese von Nanostrukturen wurde etabliert, ein neuer Mikrowellenofen wurde im Rahmen des Entwicklungs- und Anwenderlabors eingeworben und erfolgreich in Betrieb genommen. Einige Beispiele sind in Abb. 2 gezeigt.

M2: Messungen in Swagelok Zellen

Die vorhandenen Messmethoden wurden durch die o.g. Einwerbung eines weiteren Potentiostatsystems mit 12 Messplätzen erweitert und die entsprechenden Swagelok-Zellen wurden realisiert (s. Abb. 1). Die in M1 dargestellten Strukturen werden elektrochemisch charakterisiert (s. Abb. 2). Diese Messungen werden bis Projektende an allen weiteren neuen Materialien fortgeführt.

M3: Magnetische Messungen an Li-dotierten oxidischen Nanostrukturen

Die in M1 dargestellten Materialien wurden magnetisch charakterisiert. Diese Messungen werden bis Projektende weitergeführt. Abb. 3 zeigt, wie anhand der durchgeführten Messungen der Magnetisierung die Existenz magnetischer Fremdphasen nachgewiesen werden kann. Die Probe AST3 aus der Serie von LiMnPO₄-Nanostrukturen zeigt einen ferromagnetischen Beitrag bei tiefen Temperaturen, der sich durch eine Beimischung von 18% Mn₃O₄ erklären lässt. Eine spätere (vergleichsweise aufwendige) chemische Analyse bestätigte dieses Ergebnis.

M4/M5: Elektrolyte/Komposit-Elektroden für spektroelektrochemische Studien

Die Elektroden wurden erfolgreich optimiert und spektroelektrochemische Studien wurden durchgeführt. Verschiedene Zusammensetzungen des Elektrolyten wurden getestet. Eine optimale Zusammensetzung ergab sich bei einer Mischung aus EC und DMC unter Zugabe von 1M LiClO₄.

M6 Funktionsfähige Zelle für spektroelektrochemische Studien

Die Messzelle wurde etabliert.

M7 Synthese von LiMPO_4 -Nanostrukturen (M entweder Ni, Mn, Fe)

Eine Kompositelektrode wurde (Komposit $\text{LiMnPO}_4/20\% \text{ C/PVDF}$ auf Pt vs. Pt/ $90\% \text{ C/PVDF}$) hergestellt und die Deinterkalation von Li wurde erfolgreich untersucht (Abb. 5). Der erste Dedotierungsschritt wurde bei einem Elektrodenpotential von 1.2 V vs. Ag/Ag^+ beobachtet. Dieser Schritt ist reversibel im voltammetrischen Rückzyklus. Die Dedotierung zeigt sich anhand einer Intensitätsabnahme der symmetrischen Streckschwingung in LiMnPO_4 . Bei Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes im Elektrodenmaterial wird die Intensitätsabnahme der Streckschwingung immer stärker, allerdings findet bis zu einem C-Gehalt von 60% keine vollständige Unterdrückung der Schwingung statt.

M8: Charakterisierung der LiMPO_4 -Nanostrukturen

Die erhaltenen Nanostrukturen wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften, insbesondere der Eignung als Elektrodenmaterialien, ihrer elektronischen und magnetischen Eigenschaften sowie in Bezug auf Größe und Morphologie charakterisiert. Entsprechende Ergebnisse finden sich u.a. in den Publikationen [1] – [4] und [6] – [8], sowie in der Dissertation von A. Popa (s. II.4).

Im Folgenden Ergebnisse aus M1-M8 aufgeführt:

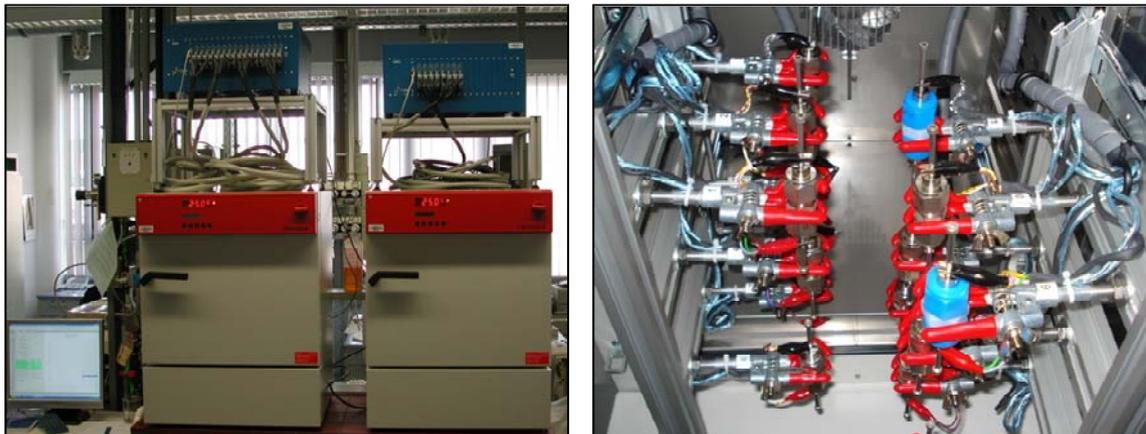


Abb. 1: Potentiostatsysteme mit Wärmeschranken zur Temperaturkontrolle (links) und Swagelok-Zellen (rechts) zur Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung.

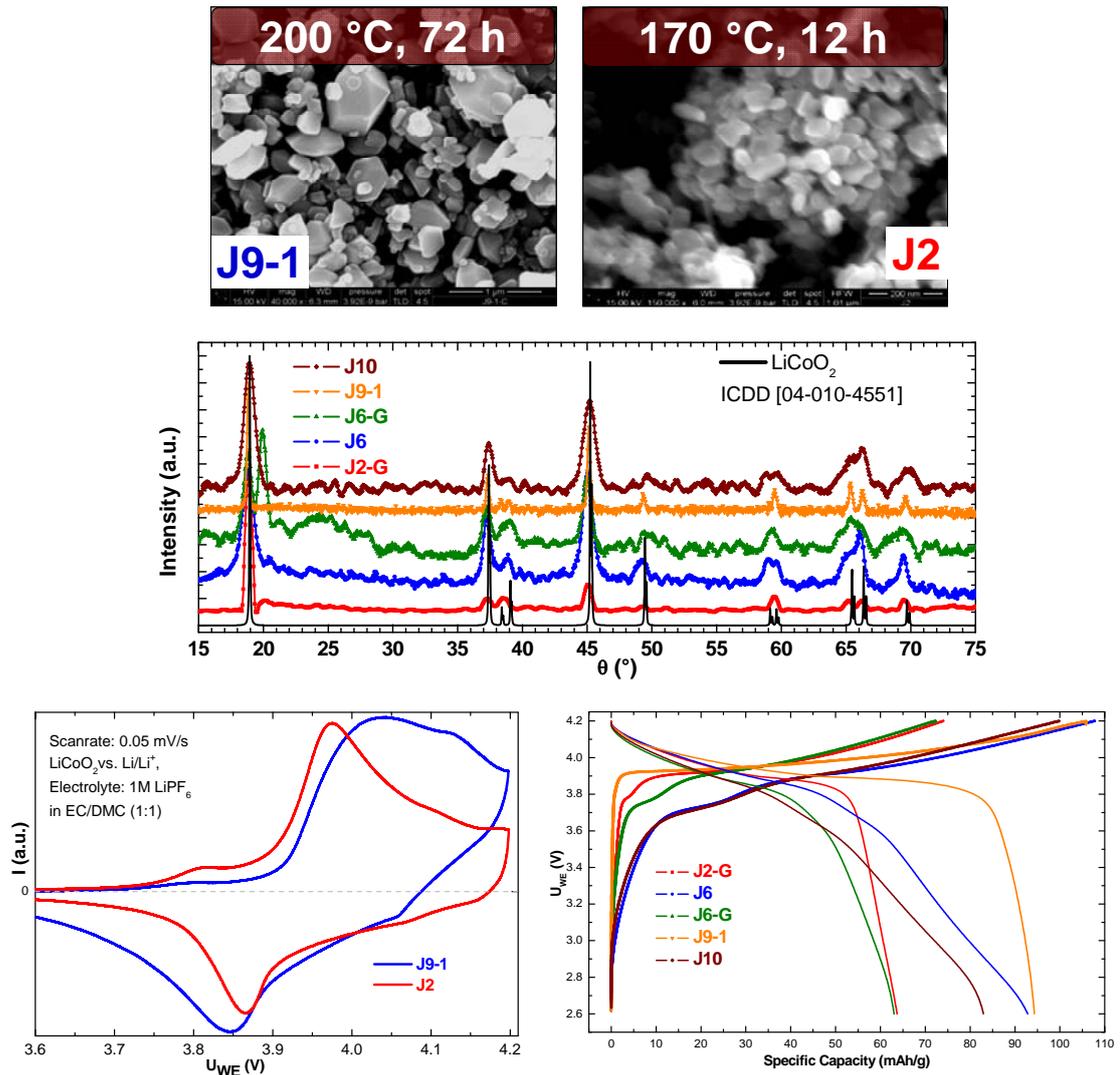


Abb. 2: Oben: SEM-Aufnahmen von LiCoO₂ synthetisiert durch Mikrowellen-unterstützte Hydrothermalsynthese (Li(OH) und Co(NO₃)₂ in Hexanol + Oleylamin + H₂O₂) bei zwei beispielhaften Syntheseparametern, die unterschiedliche Morphologien ergeben. Mitte: Röntgendiffraktogramme verschiedener Materialien. Unten: Elektrochemische Charakterisierung der Materialien (Swagelok-Zellen, Elektrolyt LiPF₆ vs. Li/Li⁺, 10w% Binder (PVDF) in NMP auf Al-Netzen). Die Materialien J2, J6, J6-G, J10 zeigen typische Signaturen für Nanoskaligkeit.

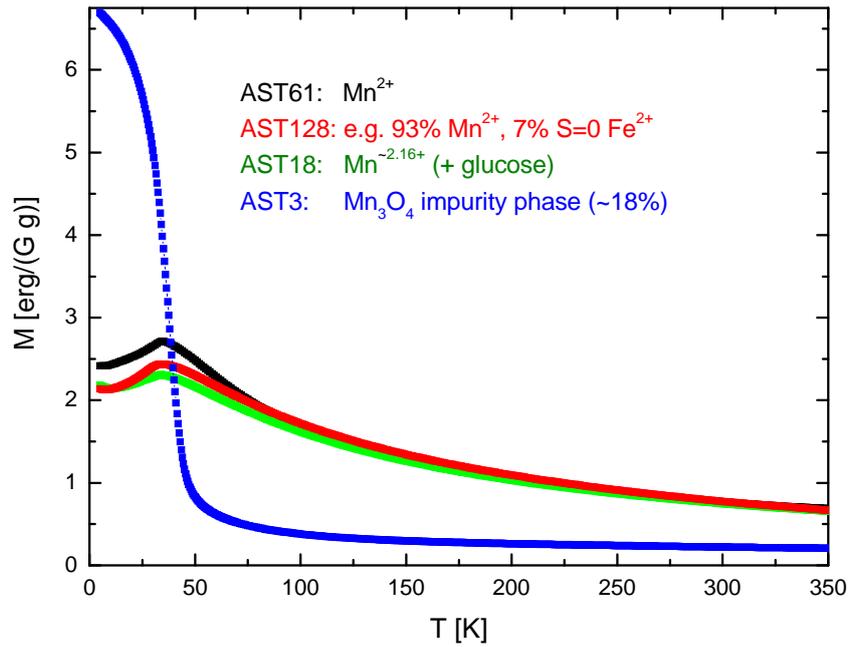


Abb. 3: Magnetisierung von LiMnPO_4 -basierten Nanomaterialien.

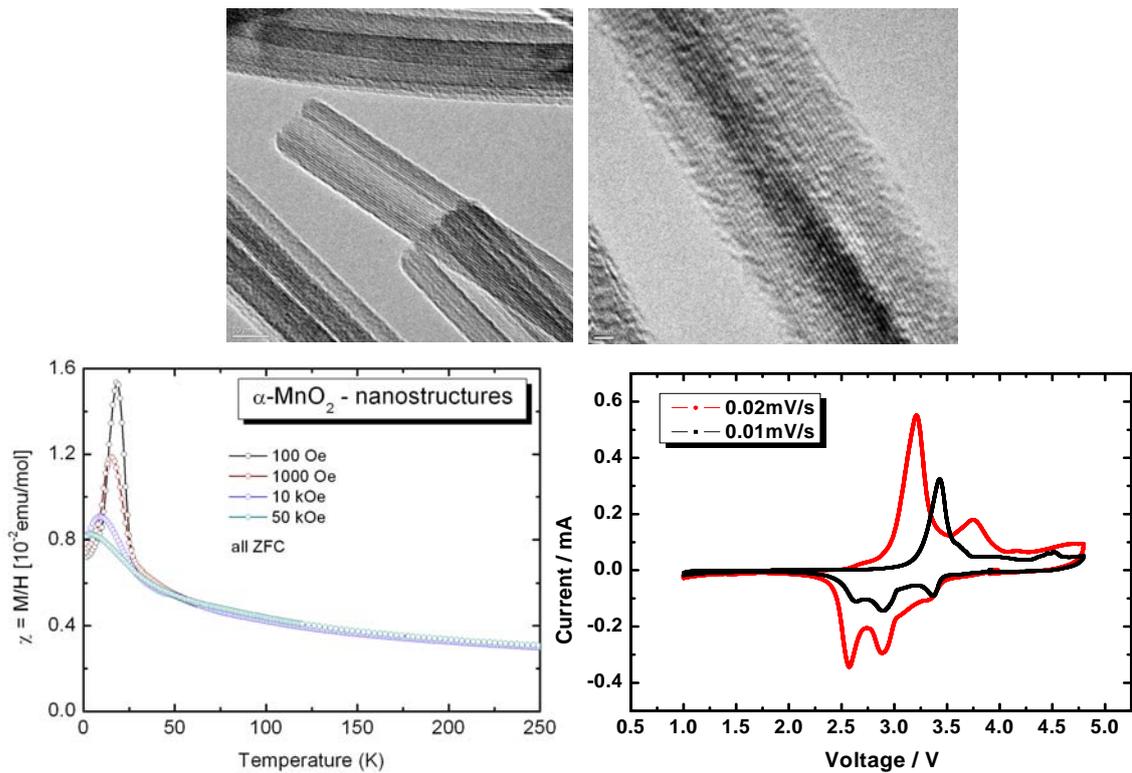


Abb. 4: MnO_2 -Nanostrukturen. Oben: TEM-Aufnahmen, unten: Magnetisierung und zyklische Voltammogramme.

Abb. 5: [...] (Vertraulich)

Projektteil B: Synthese/Untersuchungen einkristalliner Modellsysteme

M11: Realisierung einer Schleuse für Photoelektronenspektroskopie

Die Schleuse wurde an die Photoemissionsanlage angebaut, so dass auch luftempfindliche Materialien untersucht werden können.

M12: Widerstand, Hall-Effekt, ESR, SQUID, NMR an Einkristallen

Der elektrische Widerstand von LiMnPO_4 liegt im Bereich von $< 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ und stellt damit eine Einschränkung des Materials für den Einsatz als Kathodenmaterial dar. Der Widerstand von gepressten Pulverproben ($\sim 6 \text{ mm}$ Durchmesser und $0.5 - 1 \text{ mm}$ Dicke) wurde nach Kontaktierung mit Goldnadeln bzw. Silberleitlack gemessen. Abb. 7 zeigt eine Strom-Spannungs-Kennlinie in Zweipunktgeometrie zur Abschätzung der Größe des elektrischen Widerstandes für zwei verschiedene Proben.

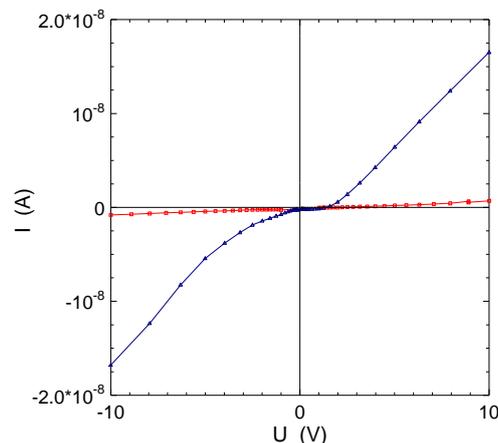


Abb. 6: Strom-Spannungs-Kennlinien.

Für Materialien mit Leitfähigkeiten $\sigma > 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ wurden darüber hinaus Vierpunktmessungen in van der Pauw Geometrie durchgeführt (Abb. 12).

An optimierten LiMnPO_4 -Einkristallen (s.u.) wurden Untersuchungen zur Mn-Valenz durchgeführt. Die mittlere Mn-Valenz +2 ändert sich nicht, wenn der Kristall bei 680°C für 72h in O_2 Atmosphäre ausgeheizt wird. Im Gegensatz dazu lässt sich die Mn-Valenz elektrochemisch durch Deinterkalation verändern. Hierzu wurde ein Drei-Elektroden-Einbau mit einem LiMnPO_4 Einkristall als Arbeitselektrode, einem Pt-Netz als Gegenelektrode und Ag/AgCl als Referenzelektrode ($E_0 = +0.2 \text{ V}$ vs. Standardwasserstoff-Elektrode) eingesetzt. Als Elektrolyt wurde 0.1M TBAPF_6 verwendet, bei einem Potential von 1.7 eV zwischen Arbeits- und Gegenelektrode (siehe Abb. 5 (links)). Obwohl starke strukturelle Verzerrungen bei Dedotierung aufgrund von Voraussagen aus der Literatur erwartet werden, waren hohe Deinterkalationsgehalte (z.B. 20%) möglich, ohne die Kristalle zu

zerstören. Dies erlaubt es, auch an hoch dedotierten Einkristallen die Effekte der Deinterkalation zu studieren.

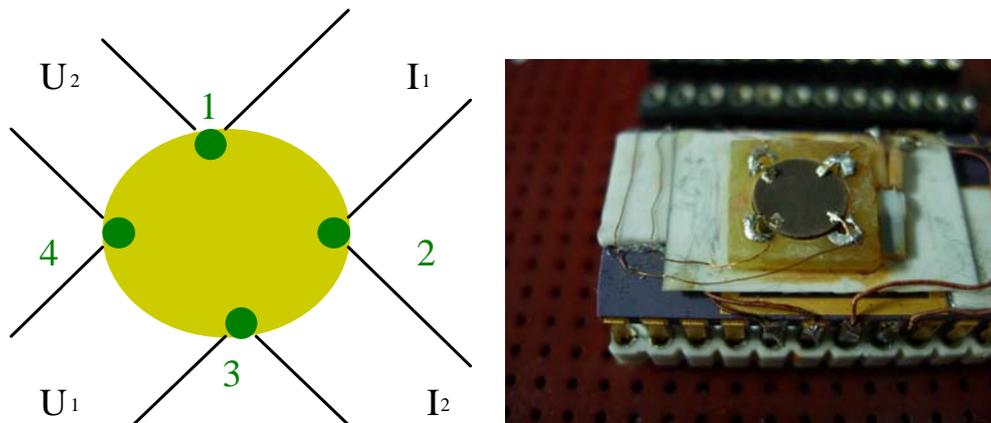


Abb. 7: Messaufbau zur Messung des elektrischen Widerstandes von LiMnPO_4 in van der Pauw Geometrie.

Li-Ionen-Diffusion wurde an Einkristallen LiMnPO_4 und $\text{Li}_{1-x}\text{MnPO}_4$ mittels Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) untersucht. Konkret wurden die Spin-Relaxationsrate und die Linienbreite an ^7Li und ^{31}P Kernen der Einkristalle studiert. Abb. 8 zeigt entsprechende Ergebnisse der Spinrelaxationsrate normiert auf die Temperatur, $1/T_1T$, für ^7Li und ^{31}P in LiMnPO_4 . An beiden Kernen zeigt sich dieselbe Temperaturabhängigkeit, wie sie auch in der statischen Suszeptibilität beobachtet wird. Das Maximum bei 34 K zeigt das Einsetzen der antiferromagnetischen Ordnung der Mn^{2+} Spins. Die Relaxationsprozesse sind demnach durch die magnetischen Fluktuationen dominiert, und Effekte der Li-Mobilität auf die Spinrelaxationsrate sind nicht sichtbar.

Abb. 8: [...] (Vertraulich)

Abb. 9: [...] (Vertraulich)

Dies ändert sich in den Li-deinterkalierten Einkristallen. Wie in Abb. 9 zu sehen ist, existiert auch hier eine sehr schnelle, vermutlich durch die antiferromagnetischen Korrelationen dominierte Komponente. Darüber hinaus tritt nach der Dedotierung zusätzlich eine lange Komponente für $t \geq 3$ ms auf. Da diese in der ^{31}P -NMR nicht beobachtet wird, ist sie möglicherweise quadrupolarer Natur, da ^{31}P ($I = \frac{1}{2}$) kein Quadrupolmoment besitzt.

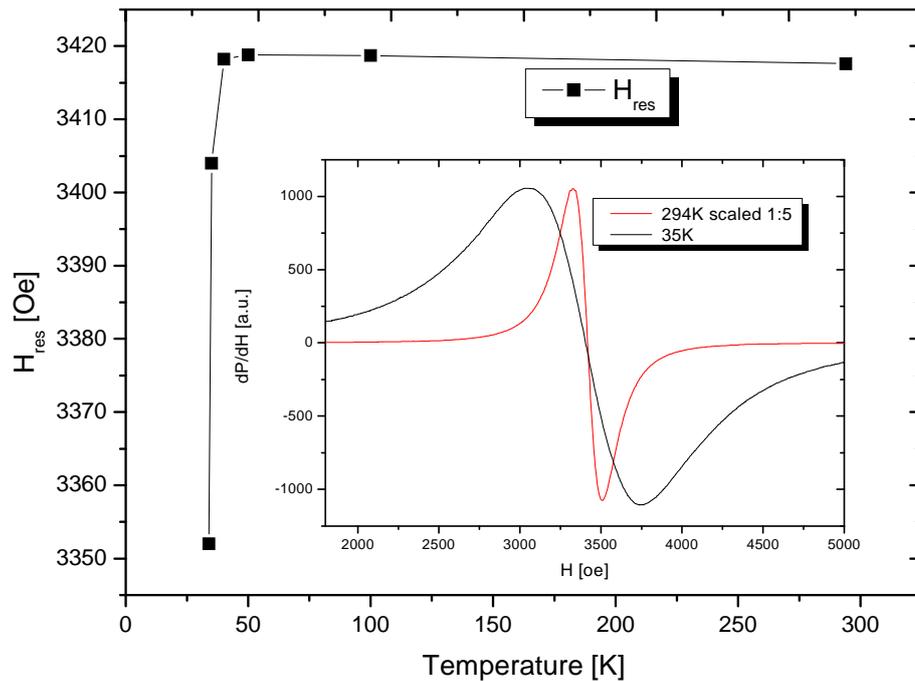


Abb. 10: ESR-Resonanzlinie der Mn^{2+} -spins in einem LiMnPO_4 -Einkristall bei verschiedenen Temperaturen. Das Resonanzfeld wird neben dem g-Faktor durch magnetische Korrelationen bestimmt, während im stöchiometrischen System Li-Diffusionsprozesse keine Auswirkungen haben.

M13: Entscheidung über Reinigungstechniken von Oberflächen

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften an Grenz- und Oberflächen mittels Photoemissions-Spektroskopie (XPS) sind Informationen notwendig, auf welche Weise immer existierende Kontaminationen zu beseitigen sind.

Abb. 11: [...] (Vertraulich)

Unabhängig von Details der Synthese zeigen die von uns untersuchten LiMnPO_4 Nanostrukturen, dass an den Oberflächen sowohl Mn^{2+} als auch Mn^{3+} Ionen vorliegen. D.h. die Oberflächen entsprechen nicht der reinen und stöchiometrischen Verbindung. Ausheizversuche führten nicht zu deutlichen Veränderungen in den elektronischen Eigenschaften. Im Gegensatz dazu lassen sich die Oberflächen schrittweise durch Ar-Ionen-Beschuss abtragen. Die in Abb. 10 gezeigten Daten verdeutlichen, wie sich die XPS-Spektren dabei sukzessive verändern. Somit stellt AR-Sputtern eine gute Methode dar, kontaminierte Oberflächen zu reinigen und das Materialinnere zu untersuchen.

M14: Einkristallsynthese

In einem ersten Schritt wurde die Synthese von LiMnPO_4 Einkristallen optimiert. Frühere Einkristalle wiesen zu viele Risse auf, so dass keine ausreichend großen Kristalle präpariert werden konnten. Dabei war es notwendig, durch Experimente bei verschiedenen Züchtungsgeschwindigkeiten zwischen 1 und 10 mm/h die

Formation von Rissen beim Abkühlen zu reduzieren. Entsprechende Kristalle wurden hergestellt und für die oben gezeigten Experimente (z.B. Abb. 9 und 10) genutzt.

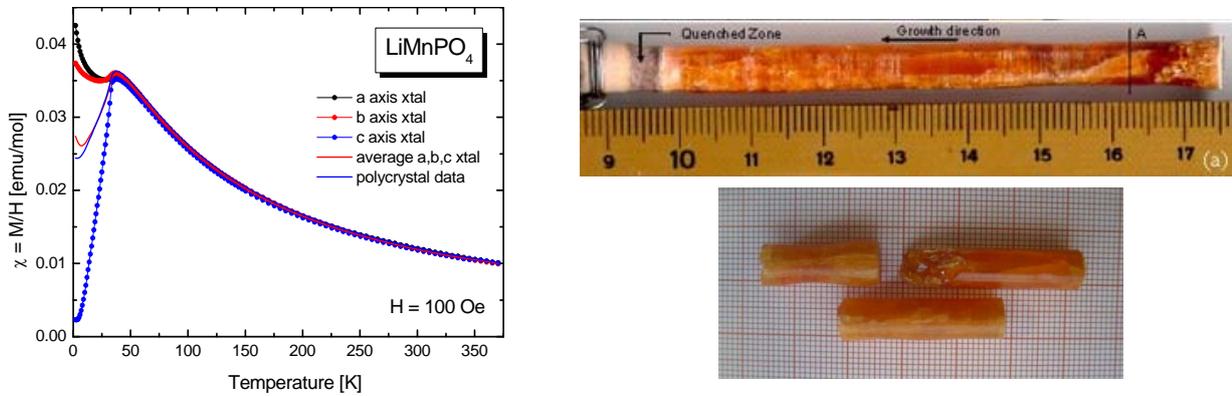


Abb. 12: Links: Magnetisierung eines LiMnPO_4 -Einkristalls entlang der drei kristallographischen Achsen, zusammen mit entsprechenden Messungen an einem Polykristall. Rechts: LiMnPO_4 -Einkristalle aus der Hochdruck-Einkristallzuchtung. Oben: Aus N. Wizen et al., 2008, darunter nach weiterer Optimierung der Züchtungsparameter.

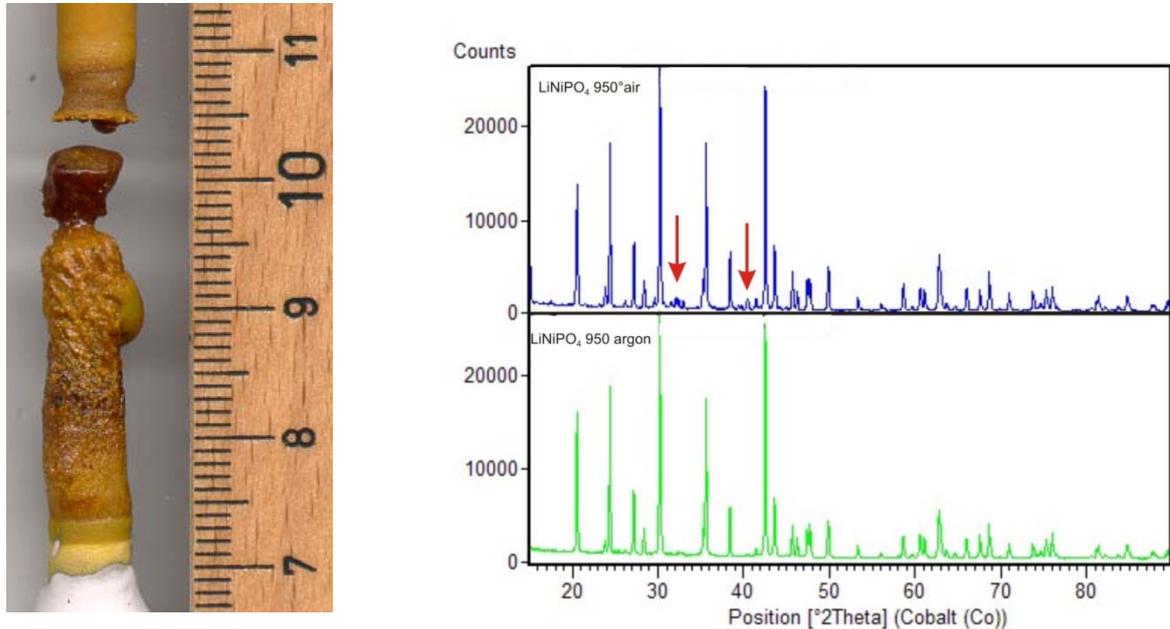


Abb. 13: Links: Aufschmelzstudie zur Synthese von LiNiPO_4 Einkristallen, um das thermodynamische Phasendiagramm zu ermitteln. Rechts: Untersuchungen zur Optimierung der polykristallinen Zuchtbarren bei verschiedenem Ar und Ar/O_2 Druck. Die Pfeile markieren eine Fremdphase, die unter hohem Ar Druck nicht beobachtet wird.

Die Synthese von LiNiPO_4 führte bislang noch nicht zu großen Einkristallen. Im Gegensatz dazu wurden von uns kleine Einkristalle aus dem Fluss hergestellt, wie dies bereits in der Literatur beschrieben ist (V.I. Fomin et al.; Low temperature physics, 28 3 2002).

Aufgrund des unklaren Phasendiagramms wurde hier zunächst die Synthese der polykristallinen Ausgangsmaterialien optimiert, um danach die eigentlichen Prozessparameter zu untersuchen. Als Ausgangsmaterialien wurde nach verschiedenen Tests Li_3PO_4 und $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, gesintert bei 950°C in Ar/synth. Luft, eingesetzt. Wie in der Abb. 13 zu sehen ist, zeigt die XRD Analyse sowohl $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ und Li-Phosphat Fremdphasen.

Diese Züchtungsbarren wurden in TSFZ-Studien verwendet, zunächst bei einer Ziehrate von 5 mm/h. Polarisationsanalyse belegt jedoch, dass bei dieser Geschwindigkeit noch keine einkristalline Phase entsteht, so dass die weiteren Experimente bei 2 mm/h durchgeführt wurden. Dabei wurden folgende Gasgemische verwendet:

- 20 bar Ar (Abb. 18 links),
- 20 bar O_2
- 20 bar Ar mit 10% O_2 .

Unter diesen Bedingungen konnten Einkristalle nicht hergestellt werden. Die chemische Analyse der entstehenden Materialien zeigt aber eine klare Korrelation zwischen externem Sauerstoff-Partialdruck und Erhöhung der Li und P Konzentration in der gequenchten Schmelzzone, bei gleichzeitiger Verringerung des Ni-Gehaltes. Diese Ergebnisse legen nahe, dass bei hohem Sauerstoffdruck und höheren Ni-Gehalten im Ausgangsmaterial stöchiometrische Materialien hergestellt werden können.

Auch weltweit konnte bislang noch kein einziger größerer Einkristall mittels des Zonenschmelzverfahrens hergestellt werden, so dass momentan nicht abgeschätzt werden kann, ob dieses Verfahren prinzipiell überhaupt möglich ist. Die bisherigen Ergebnisse zeigen eine deutlich höhere Schmelztemperatur als im Falle des LiFePO_4 , wo Einkristalle bereits unter Normaldruck synthetisiert werden können, aber auch des LiMnPO_4 .

Aufgrund des unklaren thermodynamischen Phasendiagramms sind weitaus intensivere Studien zur Kristallzüchtung notwendig, als bei der Projektplanung vorzusehen war. Die Arbeiten benötigen einen unbegrenzten Zugang zu einem Hochdruck-Zonenschmelzofen, der am IFW Dresden mit dem vorhandenen weltweit einzigen Prototypen, der der Nachwuchsgruppe anteilig zur Verfügung gestellt wurde, nicht realisierbar ist. Zudem war der vorhandene Ofen in der zweiten Jahreshälfte 2009 defekt. Zur Lösung dieses Problems wurde durch den Nachwuchsgruppenleiter im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1473 „WenDeLIB“ bei der DFG ein entsprechender Spiegelofen erfolgreich beantragt.

Zur Zeit wird das Gerät durch die DFG beschafft und wird 2012 in Heidelberg aufgebaut werden.

M15 Vollständige Charakterisierung der LiNiPO₄ Einkristalle

Parallel zu den Züchtungsversuchen an LiNiPO₄ wurde die Synthese von LiMnPO₄ Einkristallen verbessert. Während der Projektlaufzeit wurden neue Ergebnisse zu diesem System publiziert, und es existieren auch erste realistische Zellen, so eine intensivere Ausrichtung auf LiMnPO₄ Einkristalle sinnvoll ist (siehe z.B. Wang et al., Firma High Power Lithium, Journal of Power Sources (2009), 189(1), 624-628, aber auch die Technologie-Roadmap Lithium-Ionen-Batterien 2030). Die in Abb. 9, 10, 12 gezeigten Daten zeigen eine gute Charakterisierung dieser Einkristalle.

Des weiteren wird zur Zeit in Zusammenarbeit mit Dr. Weichert / MPI Stuttgart an der Herstellung von LiFePO₄-Einkristallen mit dem Hochdruck-TSFZ-Verfahren gearbeitet. Um die Vergleichbarkeit mit den Publikationen des MPI Stuttgart zu gewährleisten, werden dazu Ausgangsmaterialien verwendet, die in Stuttgart hergestellt werden.

M16 NEXAFS Ergebnisse zu den vorhandenen Einkristallen

Neben den Messungen an nanoskaligen Materialien (siehe M13) wurden XPS Studien auch an LiMnPO₄-Einkristallen durchgeführt. Aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeit kommt es allerdings hierbei zu starken Aufladungseffekten, so dass die Untersuchungen nicht erfolgreich waren. Zur Problemlösung wurde der elektrochemisch deinterkalierte Einkristall untersucht. Aufgrund der geringen Kristallgröße gelang es ebenfalls nicht, ein ausreichendes Messsignal bei Labormessungen im IFW Dresden zu detektieren. Eine NEXAFS Untersuchung an der Synchrotronquelle BESSY II (Berlin) zeigte allerdings, dass der deinterkalierte Einkristall eine höhere Mn-Valenz als +2 besitzt, d.h. der Kristall Li_{1-x}MnPO₄ weist eine Dotierung $x > 1$ auf. Da nur ein sehr kleiner Kristallit zur Verfügung stand, wurden weitere Messungen an Polykristallen durchgeführt.

M17 Elektrochemisch dotierte Einkristalle

Eine Änderung der mittleren Mn-Valenz tritt bei thermischer Behandlung (680°C für 72 h in O₂-Atmosphäre) nicht auf, während durch eine elektrochemische Behandlung eine Li-Deinterkalation erfolgreich ist. Dabei wurde in einem Drei-Elektroden-Experiment mit einem LiMnPO₄ Einkristall als Arbeitselektrode, einem Pt-Netz als Gegenelektrode und Ag/AgCl als Referenzelektrode ($E_0 = +0.2$ V vs. Standard-Wasserstoffpotential) verwendet, mit dem Elektrolyten 0.1M TBAPF₆. Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wurde das Potential 1.7 eV angelegt. Abb. 13 zeigt eine Skizze des experimentellen Aufbaus und die geometrische Anordnung des orientierten Einkristalls auf dem Pt-Netz. Ein wichtiges Ergebnis ist, dass auch hohe Dotierungen von $x \sim 0.2$ nicht zur makroskopischen Zerstörung des Kristalls führen, obwohl starke Verspannungen zu erwarten sind. Die

erfolgreiche Deinterkalation wurde (neben den NEXAFS Messungen in M16) durch NMR Spektroskopie nachgewiesen (Abb. 13).

2. Nutzen und Verwertbarkeit

(a) Forschungsinfrastruktur

Der Aufbau eines neuen Batterielabors an der Universität Heidelberg, die Bewilligung eines eigenen Kristallzuchtungssofens und die Möglichkeit, im Rahmen der universitären Ausbildung Studierende an das Forschungsgebiet heranzuführen haben zur Etablierung eines neuen Forschungsschwerpunktes „Materialien für Li-Ionen Batterien“ an der Universität Heidelberg geführt. Zusammen mit den Berufungsmitteln konnte somit eine nachhaltige Forschungsinfrastruktur geschaffen werden. Im Bereich der Einkristallzucht muss die Lieferung des Großgerätes abgewartet werden. Bereits jetzt aber arbeiten Studierende im Rahmen von mehreren Master- und Bachelorarbeiten an dem Projekt mit.

Mittelfristig soll das Labor in Heidelberg auch in dem neuen Energie-Cluster „StoREgio - Entwicklung und Anwendung intelligenter stationärer Energiespeichersysteme“ der BMBF-Spitzenclusterinitiative genutzt werden - dieser befindet sich in der Antragsphase, eine Förderentscheidung wird 2012 getroffen werden. Die Arbeitsgruppe ist eingebunden in die Antragstellung und sich wird bei positiver Evaluierung gemäß des Cluster-Konzeptes mit Anträgen zur Grundlagenforschung für Li-Ionen- und Fluorid-Batteriesysteme beteiligen. Bereits bewilligt ist das „Center for Advanced Materials“, ein materialwissenschaftliches Forschungszentrum an der Universität Heidelberg, in dessen Beantragung die AG ebenfalls eingebunden war.

Insgesamt zeigen auch die im Folgenden aufgeführten erfolgreichen Drittmittelwerbungen, mit denen das Projekt flankierend unterstützt wurde, dass langfristig ein neues grundlagenorientiertes Forschungslabor für Materialien für Lithium-Ionen-Batterien etabliert wurde. Dies zeigt sich nicht zuletzt an der Berufung des Projektleiters auf eine W3-Professur an der Universität Heidelberg.

Erfolgreiche flankierende Projekte (Fördersumme insgesamt ~3 Mio Euro):

- Crystal growth and electrochemistry of Lithium-based materials: Investigation of model systems for Li-ion batteries (High-pressure traveling-solvent floating-zone furnace) im SPP 1473
DFG Großgeräteantrag (KL 1824/4; 2010 – 2013)
- Synthesis of doped and undoped vanadium and titanium oxide nanotubes and study of their magnetic and electronic properties
DFG (KL 1824/4; 2010/2011)
- EFRE-Infrastrukturmassnahme „Technologie-relevantes Energiemanagement“ am IFW Dresden, European Fond for Regional Development, 2009

(b) Forschungsergebnisse

In Projektteil A wurden intrinsisch nanoskalige Oxide als potentielle Kathodenmaterialien mit besonders hohem Speicherpotential und verbesserten Ladezeiten erforscht. Diese Arbeiten dienen zur Etablierung neuer Kathodenmaterialien, wobei neben der Anwendung neuer und vereinfachter Synthesewege zur Herstellung nanoskaliger Materialien insbesondere die Optimierung der Morphologie und der Kristallitgrößen hinsichtlich der elektrochemischen Performance im Vordergrund standen und – in der zweiten Projektphase an der U Heidelberg – weiterhin stehen. Eine Vielzahl relevanter Ergebnisse ist bereits publiziert bzw. als Patent eingereicht (s. Abschnitt 4).

Die Studien von einkristallinen Modellsystemen und Oberflächen im Projektteil B zielen auf grundlegende wissenschaftliche Erkenntnisse über elektronische und strukturelle Mechanismen, so dass hier die wissenschaftlichen Erfolgsaussichten im Vordergrund stehen. Neue grundlegende Erkenntnisse wurden publiziert und damit allgemein zugänglich gemacht. Die Nutzung weltweit z.T. einzigartiger Synthesemethoden (Hochdruckeinkristallsynthese) und analytischer Verfahren (EELS, Spektroelektrochemie) stellt ein wissenschaftliches Alleinstellungsmerkmal der Nachwuchsgruppe dar.

Die Forschungsergebnisse des Projektes sind durch die Einbindung des Nachwuchsgruppenleiters in das Expertenteam direkt in die Technologie-Roadmap Lithium-Ionen-Batterien 2030 eingeflossen.

3. Fortschritte bei anderen Stellen

Der aktuelle Stand der relevanten Literatur wurde weiterverfolgt. Projektteil A beinhaltet ein hochaktuelles und weltweit intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet, so dass hier eine Vielzahl an Publikationen (>1000) erschienen ist. Neben den publizierten Ergebnissen sind hier zudem aktuelle Entwicklungen einzubeziehen, die auf Fachkongressen vorgestellt und diskutiert wurden.

In Projektteil B besteht ein Alleinstellungsmerkmal bei der Kristallsynthese. Die magnetischen Eigenschaften von LiMnPO_4 (Wizent et al., 2008) wurden inzwischen durch Li et al. bestätigt (Physical Review B 79, 144410, 2009). Es ist darüber hinaus zu bemerken, dass am MPI Stuttgart ein ähnlicher Ansatz, d.h. die Untersuchung relevanter Parameter an einkristallinen Systemen, für das seit längerem verwendete System LiFePO_4 verfolgt wird. Dieses System ist bereits unter Normaldruck im Zonenschmelz-verfahren herstellbar. Um zu überprüfen, ob bei Hochdrucksynthese verbesserte Kristalle hergestellt werden können, wurde mit Dr. Weichert / MPI Stuttgart vereinbart, dass ein LiFePO_4 Einkristall im Hochdruckofen des IFW aus einem Stuttgarter Polykristall hergestellt wird.

Im Jahr 2008 konnten durch Saint-Martin und Franger erstmals auch LiCoPO_4 Einkristalle mithilfe der Schmelzzonentechnik hergestellt werden (R. Saint-Martin,

S. Franger, *J. Cryst. Growth* 310, 861 (2008)), wobei eine Hochdrucksynthese vermutlich bessere Ergebnisse liefern würde. Interessanterweise zeigen sich bei Untersuchung von Einkristallen z.T. völlig unterschiedliche Effekte im Vergleich zu Nanomaterialien, so dass auch diese Untersuchungen zum Verständnis des Größeneinflusses beitragen (W. Sigle et al., *Electrochemical and Solid State Letters* 12, A151 (2009)). Generell sind die Hochvolt-Olivine LiMPO_4 weiterhin ein sehr aktuelles Forschungsgebiet, wobei gerade das LiMnPO_4 ein besonders interessantes System für realistische Zellen ist (siehe z.B. Wang et al., Firma High Power Lithium, *Journal of Power Sources* (2009), 189(1), 624-628.).

4. Veröffentlichungen

(a) Publikationen in begutachteten Fachzeitschriften:

- [1] A.I. Popa, E. Vavilova, Y.C. Arango, V. Kataev, C. Täschner, H.-H. Klaus, H. Maeter, H. Luetkens, B. Büchner, R. Klingeler. High temperature ferromagnetism of Li-doped vanadium oxide Nanotubes. *EPL* 88, 57002 (2009)
- [2] G.S. Zakharova, V.L. Volkov, C. Täschner, I. Hellmann, A. Leonhardt, R. Klingeler, B. Büchner, Synthesis and characterization of $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanobelts, *Solid State Communications* 149, 814-817 (2009)
- [3] I. Hellmann, G. Zakharova, V.L. Volkov, C. Täschner, A. Leonhardt, B. Büchner, R. Klingeler, Static susceptibility and heat capacity studies on $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanobelts, *JMMM* 322 (2010) 878–881
- [4] G.S. Zakharova, I. Hellmann, V.L. Volkov, Ch. Täschner, A. Leonhardt, R. Klingeler, B. Büchner, Vanadium dioxide nanobelts: hydrothermal synthesis and magnetic properties. *Materials Research Bulletin* 45, 1118 (2010)
- [5] N. Wizen, G Behr, W. Löser, R. Klingeler, B. Büchner. Challenges in the crystal growth of Li_2CuO_2 and LiMnPO_4 , *J. Cryst. Growth*, 318 (2011) 995-999
- [6] G.S. Zakharova, V.L. Volkov, C. Täschner, I. Hellmann, R. Klingeler, A. Leonhardt, B. Büchner, Synthesis, characterization and magnetic properties of hexagonal $(\text{VO})_{0.09}\text{V}_{0.18}\text{Mo}_{0.82}\text{O}_3 \cdot 0.54\text{H}_2\text{O}$ microrods. *Materials Letters* 65, 579-582 (2011)
- [7] A.I. Popa, E. Vavilova, C. Täschner, V. Kataev, B. Büchner, R. Klingeler. Electrochemical behavior and magnetic properties of Vanadium Oxide Nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5265-5270
- [8] Unter Begutachtung: G.S. Zakharova, A. Popa, Ch. Täschner, C. Jähne, Th. Gemming, A. Leonhardt, B. Büchner, R. Klingeler. Anatase nanotubes as an electrode material for lithium-ion batteries

(b) Abgeschlossene Dissertationen, Master- und Bachelorarbeiten:

- A.I. Popa, Electrochemistry and magnetism of lithium doped transition metal oxides. Dissertation, TU Dresden 2010
- C. Leinweber, Set-up of a high-temperature furnace for solid-state synthesis (Bachelorarbeit Physik, U Heidelberg, B.Sc. 2011)

(c) Eingeladene Vorträge auf Fachkongressen und in wissenschaftlichen Einrichtungen (nicht-eingeladene Beiträge auf Fachkongressen sind nicht aufgeführt)

- [1] R. Klingeler. Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien.
Gesprächskreis Rhein-Neckar. Physikalische Forschung in Industrie und Hochschule im Rhein-Neckar Raum, MVV Energie AG, Mannheim, 27.01.2011
- [2] R. Klingeler, Functional magnetic nanomaterials: From fundamental research towards applications
European Physical Society CMD23, Sept. 2010, Warsaw
- [3] N. Wizen, Challenges in the crystal growth of Li_2CuO_2 and LiMnPO_4
International Crystal Growth Conference, Beijing/ China, 8.-15.8.10 (2010)
- [4] R. Klingeler, Functional magnetic nanomaterials: From fundamental research towards applications
LMU München, 24.4.2010
- [5] R. Klingeler, Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien.
Symposium: Ideas to Market - Dresdner Materialinnovationen für die Praxis. Dresden, 15.01.2010
- [6] R. Klingeler, Komplexe magnetische Materialien zwischen Molekül und Festkörper
Universität Chemnitz, 14.12.09
- [7] N. Wizen, Hochdruckkristallzuechtung ausgewählter Oxidverbindungen,
Aachen, 14.7.09 (2009)
- [8] R. Klingeler, Konkurrierende Grundzustände in niedrigdimensionalen Übergangsmetallverbindungen
Symposium zur Physik korrelierter Elektronensysteme in Festkörpern, Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg, 22.4.2009

(d) Patente

G. Zakharova, C. Täschner, R. Klingeler, A. Leonhardt:
Methode zur Darstellung von nanokristallinen Titandioxidkugeln (Mikro- und Nanosphären) (2011, eingereicht durch IFW Dresden)

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Schlussberichts zum Vorhaben "Nanoskaligkeit und Grenzflächeneffekte in neuen oxidischen Batteriematerialien"	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Klingeler, Rüdiger	5. Abschlussdatum des Vorhabens Mai 2011
	6. Veröffentlichungsdatum Januar 2012
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffwissenschaften Dresden Helmholtzstr. 20 01069 Dresden	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03SF0340
	11. Seitenzahl 29
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben
	14. Tabellen
	15. Abbildungen 9
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH Wilhelm-Johnen-Straße, 52428 Jülich, 12.1.2012	
18. Kurzfassung Ziel des Vorhabens war die Optimierung und ein verbessertes Verständnis von Materialien für den Einsatz in Li-Ionen-Batterien. In zwei komplementären grundlagenwissenschaftlichen Ansätzen wurden einerseits intrinsisch nanoskalige Kathodenmaterialien optimiert, um Vorteile reduzierter Größe und angepasster Morphologie für die Prozesskinetik und -reversibilität zu nutzen, zum anderen wurden einkristalline Modellsysteme synthetisiert und die grundlegenden elektronischen und strukturellen Prozesse beim Li-Austausch untersucht. Wesentliche Ergebnisse betreffen neue Synthesemethoden und Größeneffekte in LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Co, Ni, Mn}$), TiO_2 , MnO_2 , LiCoO_2 , VOx Nanostrukturen, die Herstellung von LiMnPO_4 -Einkristallen und die Untersuchung der Anisotropie elektronischer, elektrochemischer und struktureller Eigenschaften an diesen Materialien.	
19. Schlagwörter Lithium-Ionen Batterien, Materialforschung, elektronische Eigenschaften, Nanotechnologie, LIB 2015	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title Final project report „Nanoscale and interface effects in novel oxide battery materials“	
4. author(s) (family name, first name(s)) Klingeler, Rüdiger	5. end of project May 2011
	6. publication date January 2012
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffwissenschaften Dresden Helmholtzstr. 20 01069 Dresden	9. originator's report no.
	10. reference no. 03SF0340
	11. no. of pages 29
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references
	14. no. of tables
	15. no. of figures 9
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) Projektträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH Wilhelm-Johnen-Straße, 52428 Jülich, 12.1.2012	
18. abstract Within two complementary basic research approaches, the project aims at better understanding as well as optimizing novel materials for Lithium-ion batteries. In a first approach, intrinsically nanoscaled cathode materials are studied in order to exploit tailored size and morphology for charge/discharge kinetics and electrochemical stability. The second approach applies a systematic study of single-crystalline model materials by growing high-quality single crystals and studying basic electronic and structural effects upon electrochemical cycling. Relevant results concern novel synthesis methods and size effects in LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Co, Ni, Mn}$), TiO_2 , MnO_2 , LiCoO_2 , VOx nanostructure, the synthesis of LiMnPO_4 single crystals, and investigation of its anisotropic electronic, electrochemical, and structural properties.	
19. keywords Lithium-Ion batteries, material science, electronic properties, nanotechnology, LIB 2015	
20. publisher	21. price