



Doctoral Thesis

Synthese und Charakterisierung neuartiger Oxide, Kohlenstoffverbindungen, Silicide sowie nanostrukturierter Materialien und deren elektro- und magnetochemische Untersuchung

Author(s):

Spahr, Michael Eugen

Publication Date:

1997

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001915441> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Dissertation ETH Nr. 12281

**Synthese und Charakterisierung neuartiger Oxide,
Kohlenstoffverbindungen, Silicide sowie nanostrukturierter
Materialien und deren elektro- und magnetochemische
Untersuchung**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

Doktor der Naturwissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

Michael E. Spahr

Dipl. Chem. Universität Stuttgart (D)
geboren am 17. Januar 1965 in Heilbronn
deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. R. Nesper, Referent
Prof. Dr. H. Grützmacher, 1. Korreferent
PD Dr. P. Novák, 2. Korreferent

ZÜRICH 1997



Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der Suche nach verbesserten Elektrodenmaterialien für sekundäre Ionen­transferzellen mit hoher spezifischer Energie und Leistung standen die **Synthese und Charakterisierung neuartiger Oxide, Silicide und Kohlenstoffverbindungen sowie deren Untersuchung mit elektrochemischen Gleich- und Wechselstrommethoden**. Daneben wurde im Rahmen dieser Arbeit ein dc-SQUID-Magnetometer installiert und für Routinemessungen der **magnetischen Suszeptibilität** in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Magnetfeld eingerichtet. Diese Methode konnte erfolgreich für magnetische *ex-situ*-Messungen an elektrochemisch deinsertierten Lithiumübergangsmetalloxiden angewendet werden. Diese Messungen trugen zum besseren Verständnis der mikroskopischen Abläufe während des Ladens und Entladens solcher Elektrodenmaterialien bei. Magnetische Messungen boten auch die Grundlage für die Untersuchung magnetischer Kopplungsphänomene in **magnetisch verdünnten Systemen ternärer Erdalkali-Seltenerdmetallsilicide**.

Um verschiedene positive Elektrodenmaterialien vergleichen zu können, wurde eine Standard­elektrode entwickelt. Zu diesem Zweck wurden in einer positiven LiNiO₂-Elektrode die Kohlenstoff- und Binderzusätze so optimiert, daß die maximale spezifische Ladung bezogen auf die elektroaktive Oxidkomponente erreicht wurde. Die Elektrodenporosität beeinflußt die spezifische Ladung und Cyclenstabilität wesentlich. Rußzusätze führten zu hohen Porositäten und zu maximalen spezifischen Ladungen durch die optimale Benetzung der Elektrode mit den flüssigen Elektrolyten. Dagegen führten Graphitzusätze zu relativ massiven Elektroden mit höheren Cyclenstabilitäten, was durch die größere mechanische Stabilität der Elektrode bedingt wird. Eine optimierte LiNiO₂-Synthese ergab ein Elektrodenmaterial, für das **eine spezifische Ladung von 150 Ah kg⁻¹** über 20 Cyclen demonstriert werden konnte.

Homogene Präparate manganhaltiger Lithiumnickeloxide der allgemeinen Zusammensetzung LiNi_{1-y}Mn_yO_{2+δ} konnten unter Erhalt der LiNiO₂-Schichtstruktur für Mangangehalte von $0 \leq x \leq 0.5$ in einem einzigen Calcinerungsschritt herge-

stellt werden. Dies gelang durch hydroxidische Vorstufen mit dem entsprechendem Ni/Mn-Verhältnis, die durch eine oxidative Kofällungsreaktion hergestellt und anschließend mit LiOH calciniert wurden. Die höchsten spezifischen Ladungen und Cyclenstabilitäten wurden mit einer Calciniertemperatur von 700 °C erhalten. Die $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{2+\delta}$ -Materialien beinhalten Nickel und Mangan in der Oxidationsstufe +3 und zeigten starke Defektstrukturen auf den Kationenpositionen. Die spezifische Ladung und Cyclenstabilität stieg mit zunehmendem Mangangehalt an. Eine Erklärung für den positiven Einfluß des Mangans lieferten **magnetische ex-situ Messungen, die zeigten, daß bei der Li^+ -Auslagerung zuerst das redoxaktivere Mangan oxidiert wird. Für $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ wurden spezifische Ladungen von über 170 Ah kg^{-1} für die Li^+ -Auslagerung erhalten.**

Die starke Insertionsaktivität von orthorhombischem MoO_3 für kleine Kationen zeigte sich nicht nur in der reversiblen elektrochemischen Einlagerung von Li^+ und Na^+ . In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal **die reversible elektrochemische Insertion von Mg^{2+} in dieses Wirtmaterial** demonstriert. Dafür wurden Elektrolyte verwendet, in denen durch Zugabe von Donoren oder Akzeptoren die stark polarisierende Wirkung des kleinen Mg^{2+} -Ions abgeschwächt und die Dissoziation der Ionenpaare des Magnesiumleitsalzes in separierte Ionen erreicht werden konnte. Ein Vergleich des orthorhombischen MoO_3 mit Schichtstruktur und des $\text{K}_{0,13}\text{V}_{0,13}\text{Mo}_{0,83}\text{O}_3$ mit einer dreidimensionalen Kanalstruktur zeigte, daß für die elektrochemische Li^+ -Einlagerung die Schichtstruktur des Molybdän(VI)oxids geeigneter ist. Durch chemische Lithiierung von amorphem MoO_3 wurde ein lithiumhaltiges positives Elektrodenmaterial hergestellt, mit dem im **3 V Bereich über 40 Lade-/Entladecyclen mit mehr als 150 Ah kg^{-1}** für die Li^+ -Auslagerung erzielt wurden.

Im Falle des durch eine Fällungsreaktion hergestellten Natriumvanadats NaV_3O_8 zeigte es sich, daß die säulenartig zwischen den Vanadiumoxid-Struktureinheiten liegenden Alkalimetallionen die elektrochemischen Insertionseigenschaften des Wirtmaterials deutlich verbessern können. In NaV_3O_8 konnten nicht nur über **300 Ah kg^{-1}** für die elektrochemische Li^+ -Einlagerung gemessen werden, es zeigte auch eine ungewöhnlich hohe Li^+ -Diffusion. Durch **chemische Lithiierung des**

NaV_3O_8 wurde ein lithiumhaltiges 3V-Material hergestellt, mit dem ungefähr 210 Ah kg^{-1} über 100 Cyclen demonstriert werden konnten.

Durch den strukturdirigierenden Effekt von flüssigkristallinen Phasen wurden über eine modifizierte Sol-Gel-Reaktion nanostrukturierte Oxide hergestellt. Die Hydrolyse von Niob- und Vanadiumalkoxiden in Anwesenheit von **primären Alkylaminen als Templatmoleküle** und anschließende hydrothermale Umsetzung des templathaltige Hydrolysats führte im Falle des Nioboxids zu laminaren Strukturierungen. **Das entsprechende Vanadiumoxid bildet dagegen Röhren mit inneren Durchmessern zwischen 150 Å und 500 Å, die aus konzentrischen kristallinen Vanadiumoxidschalen aufgebaut sind.** Die Röhren besitzen eine Länge von einigen μm und je nach Alkylkettenlänge des Templates Außendurchmesser von 500 Å bis 1400 Å. Diese Vanadiumoxid(IV,V)röhren sind elektrochemisch aktiv. Für die vom Templat befreiten Vanadium(IV,V)oxidröhren wurden für die **elektrochemische Li^+ -Einlagerung etwa 250 Ah kg^{-1}** in den ersten fünf Lade-/Entladecyclen gemessen.

Durch Pyrolyse von Polymervorstufen wurden undotierte und mit B und N-dotierte Kohlenstoffe synthetisiert und als negative Elektrodenmaterialien getestet. **Die Pyrolyse von Poly-p-Phenylen führte zu Kohlenstoffen, mit denen spezifische Ladungen von über 500 Ah kg^{-1} erreicht wurden.** Diese Kohlenstoffe waren turbostratisch strukturiert und zeigten in organischen flüssigen Elektrolyten relativ hohe Anteile irreversibler Kapazitäten im ersten elektrochemischen Li^+ -Einlagerungszyclus.

Die Messung des Lithiumdiffusionskoeffizienten von **gemischtleitendem $\text{Li}_{1.70}\text{Mg}_{1.15}\text{Si}$** durch eine galvanostatische Transientenmethode und Impedanzspektroskopie ergab Werte in der Größenordnung von $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 400 °C. Allerdings zerstört die Bildung von Silicium bei der elektrochemischen Auslagerung die Reversibilität des Vorgangs; daher eignet sich das Material nicht als wiederaufladbare negative Elektrode.

Die Eu^{2+} -Ionen des EuSi können vollständig durch nicht-magnetische Ba^{2+} -Ionen ersetzt werden, ohne daß die CrB-Struktur zerstört würde. Dies macht **die feste**

Lösung $Ba_{1-x}Eu_xSi_4$ zu einem interessanten magnetischen Verdünnungssystem. Die langreichweitige periodische Ordnung der magnetischen Momente in $EuSi_4$ bricht mit zunehmendem magnetischen Verdünnungsgrad zusammen. **Für $x=0.7$ wurde durch Myonenspinrotationsspektroskopie unterhalb von $T_g=30$ K eine Spinglasphase nachgewiesen.** Die magnetische Übergangstemperatur T_g sinkt mit abnehmendem Eu -Gehalt. Die Perkolationsschwelle liegt bei $x=0.25$. Die Zusammensetzungen mit leicht höheren Eu -Gehalten zeigen keinen scharfen Spinglasübergang mehr. Die Fluktuationen der magnetischen Momente weit oberhalb von T_g haben eine breite Verteilung. In der Nähe von T_g werden sie langsamer und frieren schließlich über einen breiten Temperaturbereich ein.

In Ba_3Si_4 lassen sich die Ba^{2+} teilweise durch Eu^{2+} ersetzen unter Bildung der festen Lösung $Ba_{3-x}Eu_xSi_4$ mit $0 < x < 1.2$. In einer verzerrt kubisch flächenzentrierten Anordnung von Si_4 -Gruppen, die verzerrte Tetraedereinheiten bilden, zeigen die beiden Kationenlagen in den Tetraederlücken eine Ba/Eu -Mischbesetzung. Die Kationenlage in der Oktaederlücke ist nur mit Barium besetzt. **Zusammensetzungen mit niedrigen Eu -Gehalten sind halbleitend und paramagnetisch.** Für Eu -Gehalte $x > 0.7$ zeigen die Zusammensetzungen nicht nur **metallische Eigenschaften**, auch die magnetischen Eigenschaften ändern sich bei tiefen Temperaturen signifikant. Für Ba_2EuSi_4 weist eine **thermomagnetische Hysterese** der temperaturabhängigen Magnetisierungskurve unterhalb von 4 K auf das Vorliegen eines spinglasartigen Zustandes hin. Im Falle von $Ba_{1.8}Eu_{1.2}Si_4$ deutet die unterhalb von 3 K mit abnehmender Temperatur abnehmende Magnetisierung auf die Existenz einer antiferromagnetischen Phase hin.

Eu_3Si_4 ist das Endglied des quasi-binären Schnitts Ba_3Si_4 - Eu_3Si_4 und kristallisiert wie das Sr_3Ge_4 in der Raumgruppe $Immm$ ($a=396.2$ pm, $b=463.7$ pm, $c=1824.4$ pm). Die Verbindung ist aus planaren Sechsringen aufgebaut, die jeweils über gegenüberliegende gemeinsame Seiten zu einem **eindimensional-unendlichen Sechseckband** verknüpft sind. Die Eu -Atome koordinieren die Siliciumatome trigonal prismatisch. Eu_3Si_4 ist ein Metall. Isotrope SQUID-Messungen zeigen unterhalb der magnetischen Übergangstemperatur von 130 K **zwei magne-**

tische Effekte, die die Existenz richtungsabhängiger periodischer Ordnungen der magnetischen Momente andeuten.

$\text{Ba}_2\text{Eu}_3\text{Si}_7$ zeigt Siliciumstränge, die von bicyclischen, 3.3.3-Barrelan-analogen Si_{11} -Einheiten aufgebaut werden, die über drei periphere Si-Atome verbunden sind. Die Eu-Atome bilden trigonale Prismen um die zentralen Si-Atome der Stränge, während die Ba-Atome eher die terminalen Si-Atome koordinieren. **Die trigonale Anordnung der Eu-Atome** könnte zu einer **topologisch bedingten Frustration** führen, die unterhalb einer magnetischen Übergangstemperatur von 35 K die fluktuierenden magnetischen Momente regellos einfrieren läßt.

In BaCe_2Si_3 ($Pnma$, $a=1715.7$ pm, $b=483.1$ pm, $c=1800.8$ pm) liegen Si_6 -Baueinheiten vor, die die Form planarer Fünfringe mit einem terminalen Si-Atom haben und ekliptisch übereinander gestapelt sind. Die Metallatome koordinieren die Si-Atome in Form trigonaler Prismen. Dabei entstehen Ce-Polyeder aus jeweils drei trigonalen Prismensträngen, die über gemeinsame Flächen verknüpft sind. Diese Einheiten sind wiederum untereinander über gemeinsame Ecken verbunden. Die Verbindung zeigt **metallische Eigenschaften**. Der temperaturabhängige Paramagnetismus wird durch **ein ungepaartes Elektron pro Ce-Atom** erzeugt. Berechnungen der Bandstruktur und der Zustandsdichte auf der Basis des LMTO-Verfahrens zeigen die einfache Population eines lokalisierten $\text{Ce}(4f)$ -Zustandes, was für die temperaturabhängigen magnetischen Eigenschaften verantwortlich ist. Das zweite nicht am Aufbau der Anionenteilstruktur beteiligte Valenzelektron des Cers besetzt das **aus Ce(4d) und Ba(4d) gebildete Leitungsband** und bedingt die relativ hohen Werte der spezifischen Leitfähigkeit und des temperaturunabhängigen Anteils des Paramagnetismus. Unterhalb 5 K nimmt das magnetische Moment mit abnehmender Temperatur ab, was auf **eine schwache antiferromagnetische Ordnung der lokalisierten f-Momente** hindeutet.

Abstract

The main part of this study focused on the improvement of electrode materials for secondary ion transfer cells with high specific energy and specific power. For this purpose **novel oxides, silicides, as well as carbonaceous materials were synthesised and tested electrochemically using electrochemical dc- and ac-techniques.** A dc-SQUID magnetometer was installed and set up for routine **measurements of the magnetic susceptibility as a function of temperature and magnetic field.** This method could be successfully used for magnetic *ex-situ* measurements of partially electrochemically deinserted lithium transition metal oxides. These measurements contribute to a better understanding of the microscopic processes that occur during the subsequent charging and discharging of such materials. SQUID-measurements also served as a basic technique for the investigations of magnetic interactions in **magnetically dilute ternary alkaline earth rare earth silicide spin systems.**

A standard electrode was developed for the comparison of different positive electrode materials. For this purpose the type and amount of carbon and binder additives in a LiNiO_2 electrode were optimized to obtain the maximum specific charge with reference to the mass of the electroactive electrode component. It was shown that the electrode porosity has a marked influence on the specific charge and cycling stability. Carbon black additives result in high electrode porosities and specific charges which is attributed to the optimized wetting properties of the electrode. In contrast graphite containing electrodes reveal low electrode porosities. However the latter electrodes show better cycling stabilities due to their high mechanical stability. An optimized LiNiO_2 synthesis leads to materials for which **specific charges of 150 Ah kg^{-1}** in the first 20 cycles are obtainable.

Homogeneous samples of manganese containing lithium nickel oxides, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{2+\delta}$, with the layered $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure-type could be prepared for Mn contents of $0 \leq x \leq 0.5$ in one calcination step. Hydroxidic precursor materials with the appropriate Ni/Mn ratios were synthesized by an oxidative co-precipitation reaction and subsequently calcined in the presence of LiOH. The best

electrode performances of these materials were obtained using a calcination temperature of 700 °C. The $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{2+\delta}$ materials have a partially disordered structure on the cationic sites and both nickel and manganese are trivalent. The specific charge and cycling stability increases with increasing Mn content. **Magnetic ex-situ measurements** provide an explanation of the positive influence of manganese in these electrode materials. **During the Li^+ deinsertion process Mn^{3+} , which is more electroactive than Ni^{3+} , is initially oxidized.** In the case of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ **specific charges of more than 170 Ah kg⁻¹ are obtained** for the Li^+ deinsertion.

The high insertion activity of orthorhombic MoO_3 for small cations was demonstrated not only by the reversible electrochemical insertion of Li^+ and Na^+ ; **the reversible insertion of Mg^{2+} in this host material** was shown for the first time during these studies. This is possible in electrolytes in which donor or acceptor molecules are present to weaken the high polarization effect of the small Mg^{2+} cation. Such additives lead to a complete separation of the ion pairs in solution and thus increase the conductivity of the electrolyte. It was shown that the layered structure of orthorhombic MoO_3 is more suitable for Li^+ insertion than the three-dimensional $\text{K}_{0.13}\text{V}_{0.13}\text{Mo}_{0.87}\text{O}_3$ channel structure. Chemical lithiation of amorphous MoO_3 leads to a **3 V electrode material that could function as lithium source** in an ion-transfer cell. **A specific charge of more than 150 Ah kg⁻¹ measured for the Li^+ deinsertion was demonstrated over 40 cycles with these lithiated MoO_3 materials.**

NaV_3O_8 is synthesized by a precipitation reaction from aqueous solution. The alkali metal ions arranged like pillars between the V_3O_8 structure units have a positive effect on the electrode performance of this vanadate. **A specific charge of more than 300 Ah kg⁻¹ is obtained** for the electrochemical lithium insertion. Additionally, NaV_3O_8 shows unusually high Li^+ diffusion. **A specific charge of more than 210 Ah kg⁻¹ is obtained for the Li^+ deinsertion in the first 100 charging/decharging cycles with the chemically lithiated form $\text{Li}_3\text{NaV}_3\text{O}_8$,** making this compound an attractive lithium containing 3 V electrode material.

The templating effect of liquid crystalline phases was used to synthesize nano-structured oxides via a modified sol-gel process. Hydrolysis of niobium and vanadium alkoxides in the presence of a **primary amine** and subsequent heat treatment under hydrothermal conditions leads in the case of niobium to a laminar structured oxide. **The resulting vanadium oxide forms tubes of concentric crystalline vanadium oxide shells with inner diameters between 150 Å and 500 Å.** The tubes are a few μm long and have outer diameters in the range between 500 Å and 1400 Å depending on the length of the alkyl group of the primary amine template. These vanadium(IV,V)oxide nanotubes are electrochemically active. **A specific charge of 250 Ah kg^{-1} for the electrochemical lithium insertion was obtained in the first five cycles for the template-free tubes.**

Undoped and B- and N-doped carbons were prepared by pyrolysis of polymer precursors and tested for their use as negative electrode materials. **Pyrolysis of poly-*p*-phenylene leads to disordered carbon materials, for which specific charges of more than 500 Ah kg^{-1} are obtained.** All synthesized carbonaceous materials are turbostratic and show relatively high irreversible specific charges in the first Li^+ insertion cycle in liquid organic electrolytes.

For the **mixed conducting lithium magnesium silicide $\text{Li}_{1.70}\text{Mg}_{1.15}\text{Si}$** , lithium diffusion coefficients of $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ were measured using the Galvanostatic Intermittent Titration Technique and impedance spectroscopy. During the electrochemical deinsertion of lithium elemental silicon is formed. This irreversible process makes $\text{Li}_{1.70}\text{Mg}_{1.15}\text{Si}$ unsuitable for use as a rechargeable negative electrode material.

In EuSi , europium could be completely replaced by barium with retention of the CrB structure leading to a **solid solution $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 1$).** The magnetic effects of this interesting magnetically dilute spin system was studied as a function of the Eu content x . **Muon spin rotation spectroscopy indicates a spin glass phase below $T_g=30 \text{ K}$ for $x=0.7$.** The magnetic transition temperature, T_g , decreases with decreasing Eu content. A percolation threshold of $x=0.25$

was found. Compositions with slightly higher Eu content show a transition to a spin glass behavior in a broad temperature region. **The highly dilute magnetic moments show a broad distribution of the spin fluctuations.** Near T_g they slow down and freeze inside a broad transition region.

In Ba_3Si_4 the Ba^{2+} can be partially replaced by Eu^{2+} resulting in a solid solution $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Si}_4$ with $0 \leq x \leq 1.2$. Distorted tetrahedral Si_4 units form a tetragonal distorted face-centered arrangement. Both cationic positions in the tetrahedral interstitial sites are occupied by Ba and Eu atoms. The cationic position in the octahedral interstitial sites is occupied only by Ba atoms. **Compositions with low Eu content were semiconducting and paramagnetic.** For Eu contents $x > 0.7$ **the compositions become metals whose magnetic properties change significantly at low temperatures.** For Ba_2EuSi_4 a thermomagnetic hysteresis of the magnetization curve indicates a spin glass phase below 4 K. In the case of $\text{Ba}_{1.8}\text{Eu}_{1.2}\text{Si}_4$, a decreasing magnetization with decreasing temperature provides evidence for the existence of an antiferromagnetic phase.

Eu_3Si_4 is one end of a quasi-binary phase system Ba_3Si_4 - Eu_3Si_4 and crystallizes with the Sr_3Ge_4 structure-type in the space group *Immm* ($a=396.2$ pm, $b=463.7$ pm, $c=1824.4$ pm). The compound contains planar six-membered rings that are connected to each other by sharing opposite edges forming **planar one-dimensional infinite ribbons**. These ribbons are eclipsed stacked. The Eu atoms coordinate the Si atoms in a trigonal prismatic arrangement. Eu_3Si_4 shows metallic properties. Isotropic SQUID measurements showed **two magnetic effects** below a transition temperature of 130 K. These effects indicate a periodical ordering of the magnetic moments in different crystallographic directions.

$\text{Ba}_2\text{Eu}_3\text{Si}_7$ contains silicon strands formed by Si_{11} units which are connected by three peripheral Si-atoms. The bicyclic Si_{11} units are analogous to the 3.3.3-barrelane molecule. The Si atoms in the center of the strand are coordinated by Eu atoms that form trigonal prisms. The Ba atoms coordinate the terminal Si atoms. **The trigonal arrangement of the Eu atoms could lead to a topological-**

ly frustrated spin system, which leads to a random freezing of the fluctuating magnetic moments below 35 K.

The Si_6 units in BaCe_2Si_3 form five-membered rings with one terminal Si atom that are eclipsed stacked. The metal atoms coordinate the Si atoms a trigonal prismatic fashion. This leads to cerium polyhedra being formed by three prismatic strands that share common faces. These polyhedra are connected by common vertices. The compound shows **metallic properties**. The temperature dependent paramagnetic behavior is generated by **one unpaired electron per Ce atom**. Quantum mechanical calculations of the band structure and the energetic density of states indicate that the localized $\text{Ce}(4f)$ levels are populated by one electron giving rise to the temperature-dependent paramagnetism. The second valence electron that is not involved in the formation of the anion structure occupies **the conduction band which is formed by $\text{Ce}(4d)$ and $\text{Ba}(4d)$ states**. This explains the relatively high specific conductivity as well as the strong temperature independence of the molar susceptibility. Below 5 K the magnetic moment decreases with decreasing temperature, indicating a **weak antiferromagnetic coupling of the localized f-moments**.