



Doctoral Thesis

Pulsed Laser Deposition zur Herstellung von Modellphasengrenzen für elektrochemische Untersuchungen

Author(s):

Simmen, Franziska

Publication Date:

2010

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006198507> →

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](#).

DISS. ETH Nr. 19092

***Pulsed Laser Deposition* zur Herstellung von
Modellphasengrenzen für elektrochemische
Untersuchungen**

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
FRANZISKA SIMMEN

Dipl. Chem., Martin-Luther-Universität Halle (Saale)/Wittenberg

geboren am 17.03.1983 (Borrmann) in
Deutschland

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Wokaun, Referent
PD Dr. T. Lippert, Korreferent
Prof. Dr. P. Novák, Korreferent
Prof. Dr. D. Günther, Korreferent

2010

Zusammenfassung

Lithiumionen-Batterien werden heutzutage aufgrund ihrer hohen Energiedichte in portablen Einrichtungen wie Laptops, Kameras und Handys eingesetzt. Ein oft verwendetes Elektrodenmaterial für die positive Elektrode ist LiCoO_2 . LiMn_2O_4 (Spinell) stellt aufgrund seiner Ungiftigkeit und seines geringeren Preises ein mögliches Alternativelektrodenmaterial zu LiCoO_2 dar. Durch seine geringere Zyklenfestigkeit durch den Verlust an praktischer spezifischer Ladung ist sein Einsatz aber noch eingeschränkt. Diese beobachtbaren Verluste können beispielsweise durch die Ausbildung einer sogenannten *Solid Electrolyte Interphase* (SEI), durch Spinellauflösung, durch die Jahn-Teller-Verzerrung der Spinellstruktur oder durch Alterung der Elektrode verursacht sein.

In dieser Arbeit wurde die Ausbildung der SEI auf LiMn_2O_4 Spinellfilmen untersucht, wobei letztere als Modellelektroden mittels *Pulsed Laser Deposition* (PLD) hergestellt wurden. Für den Erhalt einer Modellelektrode mit optimalen Eigenschaften wurden verschiedene Parameter wie Substratmaterial, Substratvorbehandlung und Targetzusammensetzung variiert, um auftretenden Problematiken wie Defizite einzelner Elemente in der Verbindung, Filmadhäsion, zusätzliche Reaktionen oder geringe Leitfähigkeit des Substratmaterials zu beheben. Dafür wurden verschiedene Substrate wie rostfreier Stahl, Bor dotiertes *p*-Si sowie Glaskohlenstoff mit und ohne Metallbeschichtung getestet. Die beste Film-Substrat-Kombination wurde mit $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{3.96}/p\text{-Si}_{\text{Pt},10}$ bei einer Spinellstärke von etwa 300 nm und der Verwendung von einer Targetzusammensetzung von $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4 + 2.5 \text{ Mol\% Li}_2\text{O}$ erhalten. Die Modellelektroden wurden anschliessend hinsichtlich Morphologie, Kristallinität und elektrochemischer Aktivität untersucht.

$\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{3.96}/p\text{-Si}_{\text{Pt},10}$ Proben sind polykristallin mit einer leicht bevorzugten (111)-Orientierung und ihre Oberfläche wird durch tetraedrische und oktaedrische Partikelformen zusammengesetzt. Während der elektrochemischen Charakterisierung zeigen sie das typische Lade- und Entladeverhalten des Spinells. Für die Untersuchung der sich ausbildenden SEI-Schicht während der Zyklierung wurden die Elektroden in verschiedenen Elektrolyten wie 1M LiPF_6 in EC/DMC, 1M LiClO_4 in EC/DMC und 1M LiClO_4 in PC in einem Potentialbereich von 3.5–4.4 V vs. Li/Li^+ zyklisiert und anschliessend hinsichtlich Stabilität

der Spinellelektroden als auch dem Ausmass der SEI-Bildung untersucht. Um eine mögliche Spinellauflösung im Falle von LiPF_6 -haltigen Elektrolyten in Gegenwart von Spuren von Wasserkontaminationen vorzubeugen, wurden im Wesentlichen fluorfreie LiClO_4 -haltige Elektrolyte eingesetzt. PC wurde als organische Lösungsmittel verwendet, da in diesem Elektrolyten die SEI-Ausbildung am besten beobachtbar war.

Die beobachtete SEI-Schicht, bestehend aus globularen und netzförmigen Ablagerungen, welche vereinzelt oder grossflächig auftraten, wies eine starke Abhängigkeit von verschiedenen Parametern wie Temperatur, Elektrolyt, Zyklenzahl und Potential auf. Es konnte festgestellt werden, dass sowohl innerhalb eines Ladevorganges der Anteil der bedeckten Elektrodenoberfläche mit zunehmendem Potential und mit zunehmender Zyklenzahl zunimmt, wobei dies mit einem Anstieg des C-Anteils in der Oberfläche korreliert ist (XPS). Es zeigte sich, dass die Schicht sowohl aus organischen (z.B. Polyether) als auch anorganischen Bestandteilen (z.B. LiCl , LiClO_4) aufgebaut ist. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass Fluorkontamination einen grossen Einfluss auf die Ausbildung der SEI-Schicht und deren Zusammensetzung haben. Die SEI ähnliche Schicht verhält sich je nach zuvor angewendeter Zyklisierungsbedingung sensitiv gegenüber dem Elektronenstrahl, was durch unterschiedliche SEI-Zusammensetzung erklärt werden kann.

Die SEI-Schicht ist eine weiche, kratzbare Ablagerung, deren Dicke jedoch in dieser Arbeit nicht bestimmt werden konnte. Die Untersuchung der Schichten erfolgte nach einem Waschvorgang, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein Teil der SEI-Schicht durch das Waschen entfernt wird.

Es wurde zudem festgestellt, dass der Anteil der bedeckten Elektrodenoberfläche auch mit der Geschwindigkeit der Zyklisierung zusammenhängt. Bei symmetrischer Zyklisierung steigt der Anteil der bedeckten Elektrodenoberfläche mit kleineren Zyklengeschwindigkeiten und erhöht sich weiterhin, wenn bei einer asymmetrisch durchgeführten Zyklisierung die Oxidation (Laden) schneller durchgeführt wird als die Reduktion (Entladen).

Abstract

A compact design and low weight due to their large energy density makes lithium ion batteries ideally suited for portable applications like laptops, cameras, and mobile phones. A typical electrode material used for the positive electrode is LiCoO_2 . Alternatively, the spinel LiMn_2O_4 is considered as a substitute to LiCoO_2 due to its reduced toxicity and cost. The applicability of the spinel seems limited at present, due to a significant capacity fading during cycling. This phenomena can be caused by a so-called *Solid Electrolyte Interphase* (SEI)-type additional layer, by spinel dissolution, by Jahn-Teller-distortion of the spinel structure or by aging of the electrode.

In this thesis the formation of the SEI-like layer on the spinel LiMn_2O_4 films is studied by using model electrodes, which were prepared by *Pulsed Laser Deposition* (PLD). The first step was to optimize the preparation of the model electrodes with respect to the substrate material, the pre-treatment of the substrates, and the composition of the target to solve problems like deficiencies of some elements in the final film composition, or additional chemical reactions due to a low substrate conductivity. Therefore, different substrate materials such as stainless steel, *p*-doped silicon and glassy carbon with/without metallic coating were tested. The best film-substrate-combination obtained was $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{3.96}/p\text{-Si}_{\text{Pt},10}$ with a spinel thickness of 300 nm by using a target composition of $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4 + 2.5 \text{ Mol}\% \text{ Li}_2\text{O}$. The model film electrodes were afterwards characterized with respect to morphology, crystallinity and electrochemical activity.

The $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{3.96}$ films on *p*- $\text{Si}_{\text{Pt},10}$ are polycrystalline with a preferred (111)-orientation. The film surface is formed by tetrahedral and octahedral particle forms. During the electrochemical characterization these films showed the typical charge and discharge behaviour of the spinel. For the study of the formed SEI-like layer the electrodes were cycled in different electrolytes like 1M LiPF_6 in EC/DMC, 1M LiClO_4 in EC/DMC und 1M LiClO_4 in PC in a potential range of 3.5–4.4 V vs. Li/Li^+ . Afterwards the spinel electrodes were characterized and analyzed with respect to their cycling stability and the amount of the formed additional layer. To avoid the HF-formation by using F-containing electrolytes in the presence of water impurities, mainly F-free LiClO_4 -containing electrolytes were used. The

organic component in the electrolyte was PC, because previous studies showed that by using PC containing electrolytes the SEI-like layer on the electrode was well detectable.

The observed SEI-like layer consists of spotty and/or network-like layer fragments, which were detectable in a single or in the large scale form. The presence of the layer depends on different parameters like temperature, electrolyte, number of cycles and potential. It was noted, that during the charging process the fraction of the covered electrode surface area increases with increasing potential and increasing number of cycles. In these cases the detectable fraction of C in the surface layer (XPS) increases too. The layer consists of organic (e.g. polyethers) and inorganic compounds (e.g. z.B. LiCl, LiClO₄). It was possible to show, that F-contaminations have a large influence to the formation of the SEI-like layer and its composition. Dependent on the used cycle conditions the SEI-like layer behaves sensitive to the electron beam during SEM measurements, which can be explained e.g. by a different SEI composition.

The SEI-like layer is a soft, scratchable layer. In the framework of this thesis the SEI-like layer thickness could not be determined. The study of the SEI-layer was done after a washing process of the cycled electrodes. Therefore it is possible, that a part of the SEI-like layer is removed by this washing process.

It was noted, that the fraction of the covered electrode surface depends on the sweep rate during the cycling. With symmetrical cycling with decreasing sweep rates the fraction of the covered area was increasing and increases further, if an asymmetrical cycling is used. Here the oxidation (charge) has to be faster than the reduction (discharge) sweep rate.