



Doctoral Thesis

Development of new electroactive materials for Li-secondary batteries

Author(s):

Kundu, Dipan

Publication Date:

2011

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006831449> →

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 No. 20117

Development of New Electroactive Materials for Li-Secondary Batteries

A dissertation submitted to

ETH Zürich

For the degree of

Doctor of Sciences

Presented by

Dipan Kundu

M.S, Chemical Sciences, IISc., India

born: 29.05.1984

Citizen of India

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Reinhard Nesper

Prof. Dr. Maksym Kovalenko

2011

Abstract

Lithium-ion batteries designate the most advanced battery technology that is now a popular choice to power portable electronic devices such as notebook computers, cell phones, and camcorders etc. due to their light weight, high energy density, and durability. Lithium-ion batteries are also considered promising for electric vehicles, hybrid electric vehicles, and stationary power storage applications in future. If successful, the later applications will significantly curb the greenhouse gas emissions and address issues like global warming and climate change. In order to substantially contribute to these challenges, it is necessary to improve the performance of all battery components. In this context, materials research plays the most vital role in the development of new devices that may offer high energy density, sustainable cycle life, and better safety features, amongst others. This work presents synthesis and electrochemical studies on new active anode and cathode materials for lithium-ion batteries.

During the search for new electro-active materials a large number of chemical syntheses had to be performed. Depending on the kind of desired particle sizes and morphologies very different routes and techniques were utilized. Due to the varying character of the prepared materials different instrumentation and characterization procedures had to be applied ranging from classical solid state techniques to a variety of specialized methods suitable for nano materials. In addition, extensive electrochemical tests had been run and different electrochemical techniques applied.

Nitrides are still not widely explored in chemistry and may offer crucial alternatives to classical oxide-based materials. Thus the synthesis and the electrochemical activity of

the nanocrystalline vanadium and titanium nitride were performed. Carbon coating and its effect on the electrochemical cycleability of VN particles was studied. Ex-situ XRD and magnetic characterizations were performed to elucidate the effect of the electrochemical lithiation on the crystal and electronic structure of VN materials. Synthesis of VN and TiN nanoparticle composites with carbon was achieved following an earlier report. The electrochemical properties of these composites were investigated and compared against the electrochemical results of nitride samples, prepared by our room temperature synthesis process.

Synthesis and electrochemical properties of Se nanofibers and its composites with graphene and polypyrrole are reported in chapter 4. As synthesized Se fibers delivered only ~15-20% of the theoretical capacity. Composite formation with graphene and polypyrrole were shown to have beneficial effects on the electrochemical activity of Se in a Li-ion cell. While polypyrrole coating of the fibers reduced the polarization between discharge and charge profile, graphene wrapping increased the obtainable specific capacity to ~50% of the theoretical value. Finally, the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) was applied to understand the electrochemical reaction mechanism of Se fibers with lithium ions during the Li-ion cell operation.

Chapter 5 discusses the synthesis of $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ (M = Mn, Fe, Co) compounds and their application as cathode materials in Li-ion batteries. For the first time, the electrochemical activity of $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ in a Li-ion cell was explored. The effect of doping/substitution of Mg^{2+} , Zr^{4+} , and Fe^{2+} in $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, aiming to improve the electrochemical behavior was also performed. The extraction/insertion of lithium ions from/into $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ was possible only for the in-situ carbon coated material.

Furthermore, synthesis and electrochemical test of $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ as lithium battery cathode was established.

In the last, Chapter 6, the synthesis and electrochemical activity of $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ in a Li-ion cell are presented. Single crystal diffraction was used to verify the crystal structure. Solid state and a combination of solution and solid methods were applied for the synthesis of powder samples. Ex-situ XRD investigations were carried out to probe the structural changes upon lithium insertion/extraction during cell operation. The electrochemical cycleability was studied by restricting galvanostatic cycling in different voltage ranges and carbon coating was applied to improve the cycling performance of the electrode.

Kurzfassung

Lithiumbatterien sind die heutzutage am weitesten entwickelten Akkumulatoren. Sie sind die gebräuchlichste Art tragbare elektronische Geräte, wie Notebook Computer, Mobiltelefone, Fotoapparate etc., mit Energie zu versorgen, auf Grund ihres geringen Gewichtes, hohen Energiedichte und Beständigkeit. Lithiumbatterien werden ebenfalls als viel versprechend für Elektroautos, Hybridwagen oder stationäre Strom Speicher gesehen. Sofern Sie sich auch in diesem Bereich als erfolgreich erweisen, werden durch ihre Anwendung die Treibhausgasemissionen deutlich verringert und Aspekte wie globale Erwärmung und Klimawandel angesprochen. Um dies zu erreichen ist es nötig die Eigenschaften von allen Batteriekomponenten zu verbessern. In diesem Zusammenhang spielt Materialforschung eine wichtige Rolle um neue Materialien zu entwickeln, welche höhere Energiedichte, Zyklenbeständigkeit, Sicherheit etc liefern. Diese Arbeit zeigt Synthesen und elektrochemische Studien zu neuen Anoden- und Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien.

In dieser Arbeit wurden ganz unterschiedliche chemische Systeme exploriert hinsichtlich ihrer Eignung als elektro-aktive Batteriekomponenten. Ein grosse Zahl chemischer Synthesen und unterschiedlicher Syntheseverfahren war dafür nötig insbesondere, um unterschiedliche partikelgrößen und verschiedene morphologische Präparate zu erhalten. Die Unterschiedlichkeit der erhaltenen Präparate erforderte den Einsatz verschiedenster Charakterisierungsmethoden, solcher welche zur Bestimmung klassischer Festkörper dienen und solcher die für Nanoteilchen geeignet sind. Zusätzlich mussten neben elektrochemischen Reihenversuchen auch solche zur Ermittlung spezieller elektrochemischer Eigenschaften durchgeführt werden.

Zusätzlich mussten neben elektrochemischen Reihenversuchen auch solche zur Ermittlung spezieller elektrochemischer Eigenschaften durchgeführt werden. Deshalb wurde ein-Syntheseverfahren von nanokristallinem Vanadium(III)nitrid (VN) bei Raumtemperatur erarbeitet, um das elektrochemische Verhalten dieses sehr stabilen Feststoffes in Lithium-Ionen-Testzellen zu erforschen. Kohlenstoffbeschichtungen und ihr Einfluss auf die elektrochemische Zyklisierbarkeit von VN Nanoteilchen werden ebenfalls präsentiert. Ex-situ XRD als auch magnetische Methoden wurden durchgeführt, um den Effekt von elektrochemischer Lithiierung auf die elektronische und die Kristallstruktur zu untersuchen. Die Synthese von Verbundmaterialien von VN und Titan(III)nitrid-Nanopartikeln (TiN) mit Kohlenstoff erfolgte basierend auf einer früheren Veröffentlichung. Ihre elektrochemischen Eigenschaften werden mit denen anderer Nitridproben verglichen.

Die Synthese und elektrochemischen Eigenschaften von Se Nanofasern und ihren Kompositen mit Graphen und Polypyrrol werden in Kapitel 4 präsentiert. Es wird gezeigt, dass die Bildung von Verbundmaterialien mit Graphen und Polypyrrol positive Effekte auf die elektrochemische Aktivität von Se in Li-Ionen Batterien haben. Abschliessend wird die Nutzung der galvanostatischen intermittierenden Titrationstechnik (GITT) zum besseren Verständnis der elektrochemischen Reaktionsmechanismen von Se Fasern mit Lithium gezeigt.

Kapitel 5 diskutiert die Synthese von $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) Verbindungen und ihre Anwendung als Kathodenmaterial in Li-Ionen Batterien. Zum ersten Mal wird die elektrochemische Aktivität von $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ in Li-Ionen Batterien vorgestellt. Der Effekt von Dotierung/Substitution mit Mg^{2+} , Zr^{4+} und Fe^{2+} in $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ zu Verbesserung des elektrochemischen Verhaltens wird gezeigt. Die Synthese und elektrochemische Tests

von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ als Kathodenmaterial einer Lithiumbatterie werden ebenfalls in diesem Kapitel beschrieben.

In Kapitel 6 schliesslich, werden die Synthese und elektrochemische Tests von $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, einer Verbindung mit drei redox-aktiven Zentren, in einer Li-Ionen Testzelle dargestellt. Für die Synthese der Pulverproben werden Feststoffmethoden und Kombinationen aus Lösungs- und Feststoffmethoden angewandt. Zur Bestätigung der Kristallstruktur wurde die Einkristallstrukturanalyse angewandt. Die elektrochemische Zyklisierbarkeit wird durch spannungsbegrenzte galvanostatische Zyklisierung über verschiedene Spannungsbereiche untersucht, zur Verbesserung der Zyklisierereigenschaften wurde Kohlenstoffbeschichtungen verwendet. Ex-situ XRD Untersuchungen werden zur Überprüfung der strukturellen Veränderungen durch den Lithium Ein- und Ausbau verwendet.