



Doctoral Thesis

## Elucidating the reaction mechanism of electrode materials for Li-ion batteries using in situ structural characterization

**Author(s):**

Godbole, Vikram Anil

**Publication Date:**

2011

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007016437> →

**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. 20007

**ELUCIDATING THE REACTION MECHANISM OF ELECTRODE  
MATERIALS FOR Li-ION BATTERIES USING *IN SITU* STRUCTURAL  
CHARACTERIZATION**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

VIKRAM ANIL GODBOLE

Master of Science, Université de Toulouse III, France

born 11.09.1985

citizen of India

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Alexander Wokaun (ETH Zurich/PSI)

Prof. Dr. Petr Novák (ETH Zurich/PSI)

Prof. Dr. Rheinhard Nesper (ETH Zurich)

2011

## Abstract

Li-ion batteries are widely used in cellphones, laptops, and are gaining attention for use in the electromobility sector. For use of Li-ion batteries in the automotive applications, the specific energy and specific power of the battery system has to be improved while maintaining the safety standards. Possible routes towards achieving these goals involve further development of existing electrode materials or use of novel electrode materials in the battery. In both the cases a thorough knowledge of the reaction mechanism is warranted, which can shed light on the involved safety issues and ways to overcome them.

Thus this thesis deals with the study of reaction mechanism of  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.13$ ), NMC compounds, when charged till very positive potentials (5.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). These positive electrode materials show very interesting electrochemical behavior when charged positive to 4.4 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , where the overlithiated NMC ( $x = 0.1$ ) shows better charge retention as opposed to stoichiometric NMC ( $x = 0$ ) after few cycles. This electrochemical behavior is supposed to be an effect of the structural changes occurring during the positive potential charging of the material. Thus the reaction mechanism of a range of NMC materials has been studied by using *in situ* and *ex situ* synchrotron X-ray diffraction and *ex situ* neutron powder diffraction. Several structural changes occurring in the materials were identified viz. formation of O1 phase, loss of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ordering and  $\text{O}_2$  evolution, and a reaction mechanism has been proposed based on the available information.

In this work  $\text{M}_{0.5}\text{TiOPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mg}$ ), metal titanium oxyphosphates, were also investigated. This family of novel negative electrode material was shown to react with 3  $\text{Li}^+$  as opposed to 1  $\text{Li}^+$  expected from the structure. Thus the electrochemical performance of  $\text{M}_{0.5}\text{TiOPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mg}$ ) was studied in relationship to the metal (M) in the structure and the particle size.  $\text{Cu}_{0.5}\text{TiOPO}_4$  and in general materials with larger particle size were seen to have better electrochemical performances. These studies also gave clues to the possible reaction occurring in the materials. Of the three studied oxyphosphates,  $\text{Ni}_{0.5}\text{TiOPO}_4$  was chosen for the study of reaction mechanism using *in situ* and *ex situ* synchrotron XRD,  $^7\text{Li}$  MAS NMR, XPS measurement, Raman spectroscopy, etc. Vital information could be obtained using different analytical techniques, combining which a plausible reaction mechanism has been proposed.

The study of reaction mechanism in materials for Li-ion batteries mainly involves localization of lighter elements like Li or even O in the structure. Thus in order to facilitate *in situ* localization of lighter elements and *in situ* study of structural evolution in the electrode materials; a circular *in situ* neutron diffraction cell capable of cycling small amounts of electrode materials (0.2-0.3 g) was developed for use at the D20 beamline at ILL, Grenoble, France. The circular cell design was tested using  $\text{LiFePO}_4$  as the model electrode material. The effect of using deuterated electrolyte versus hydrogenated electrolyte on the quality of the *in situ* neutron diffraction data was also investigated. The first *in situ* neutron diffraction measurements at ILL, Grenoble were successfully conducted where each neutron diffraction pattern was recorded only in 24 min, delivering very good time resolution. It was also found that using the circular cell design holding small amount of material soaked in deuterated electrolyte, Rietveld refinement could be performed over the complete  $2\theta$  range, while showing no apparent anisotropic absorption of the diffracted neutron beams.

This thesis presents and discusses the results obtained on the three interrelated parts and provides an outlook for further investigation of these materials and for further development of the circular *in situ* neutron diffraction cell.

## Zusammenfassung

Lithium-Ionen-Batterien finden verbreitete Anwendung für Mobiltelefone und Laptops, und gewinnen an Interesse für Anwendungen im Elektromobilitätssektor. Für den Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien für Anwendungen in der Automobilindustrie müssen die spezifische Energie- und Leistungsdichten gesteigert werden und gleichzeitig die Sicherheitsstandards gewahrt werden. Mögliche Ansätze, diese Ziele zu erreichen, verlangen nach einer Weiterentwicklung der existierenden Elektrodenmaterialien oder der Benutzung von neuartigen Materialien in der Batterie. In beiden Fällen ist ein genaues Verständnis der Reaktionsmechanismen gefordert, was Aufschluss über die betroffenen Sicherheitsfaktoren geben kann und mögliche Lösungsvorschläge liefert.

Diese Arbeit befasst sich also mit der Untersuchung des Reaktionsmechanismus von  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.13$ ), NMC-Materialien, wenn diese auf sehr positive Potentiale (5.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) geladen werden. Diese positiven Elektrodenmaterialien zeigen ein sehr interessantes elektrochemisches Verhalten wenn sie auf ein Potential positiv zu 4.4 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  geladen werden, bei welchem das überlithiierte NMC ( $x = 0.1$ ) nach wenigen Zyklen eine bessere Zyklenfestigkeit zeigt als stöchiometrisches NMC ( $x = 0$ ). Es wird angenommen, dass dieses elektrochemische Verhalten ein Effekt der Strukturveränderungen des Materials, welche während dem Ladungsprozess bei positiven Potentialen geschehen, ist. Daher wurde der Reaktionsmechanismus einer Reihe von NMC-Materialien mittels *in situ* und *ex situ* Synchrotron-Röntgen-Diffraktion und *ex situ* Neutronenpulverdiffraktion untersucht. Mehrere im Material stattfindende Strukturveränderungen, das heisst Formierung der O1-Phase, Verlust von  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Ordnung und Sauerstofffreisetzung, wurden identifiziert und ein auf den verfügbaren Informationen basierender Reaktionsmechanismus wurde vorgeschlagen.

In dieser Arbeit wurde auch  $\text{M}_{0.5}\text{TiOPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mg}$ ), Metall-Titan-Oxyphosphat, untersucht. Es wurde gezeigt, dass diese Familie von neuartigen, negativen Elektrodenmaterialien mit 3  $\text{Li}^+$  statt nur 1  $\text{Li}^+$ , wie von der Struktur erwartet wird reagiert. Daher wurden die elektrochemischen Eigenschaften von  $\text{M}_{0.5}\text{TiOPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mg}$ ) in Abhängigkeit des Metalls ( $\text{M}$ ) in der Struktur und der Partikelgrösse untersucht.  $\text{Cu}_{0.5}\text{TiOPO}_4$  und Materialien mit grösseren Partikeln generell haben sich als elektrochemisch besser erwiesen. Diese Untersuchungen haben auch Hinweise auf mögliche Reaktionen, die in den Materialien stattfinden, geliefert. Von den drei Oxyphosphaten, die untersucht wurden, wurde  $\text{Ni}_{0.5}\text{TiOPO}_4$  ausgewählt, um den

Reaktionsmechanismus mittels *in situ* und *ex situ* Synchrotron-XRD,  $^7\text{Li}$  MAS NMR, XPS Experimente, Ramanspektroskopie, usw. zu untersuchen. Wichtige Informationen konnten aus den verschiedenen Analyseverfahren gewonnen werden. Die Kombination der Ergebnisse erlaubte die Formulierung eines plausiblen Reaktionsmechanismus.

Die Untersuchung der Reaktionsmechanismen in Materialien für Lithium-Ionen-Batterien beinhaltet vor allem die Lokalisierung von leichten Elementen, wie Li oder sogar O, in der Struktur. Daher wurde, um die *in situ* Lokalisierung der leichten Elemente und die *in situ* Untersuchung der strukturellen Entwicklung der Elektrodenmaterialien zu untersuchen, eine zylindrische *in situ* Neutronendiffraktionzelle, welche in der Lage ist, kleine Mengen an Elektrodenmaterialien (0.2-0.3 g) zu zykeln, für den Einsatz in der D20 Beamline am ILL, Grenoble, Frankreich entwickelt. Das zylindrische Zellendesign wurde mit  $\text{LiFePO}_4$  als Modellelektrodenmaterial getestet. Der Effekt bei Benutzung von deuteriertem Elektrolyt im Vergleich zu wasserstoffhaltigem Elektrolyten auf die Qualität der *in situ* Neutronendiffraktionsdaten wurde ebenfalls untersucht. Die ersten *in situ* Neutronendiffraktionsmessungen am ILL, Grenoble wurden erfolgreich durchgeführt, wobei jedes Neutronendiffraktogramm nur während 24 min aufgenommen wurde, was zu einer sehr guten Zeitauflösung führte. Es zeigte sich, dass bei Verwendung des zylindrischen Zellendesigns, welches eine kleine Menge an in deuteriertem Elektrolyten getränktem Material beinhaltete, Rietveldverfeinerung über den gesamten Bereich von  $2\theta$  durchgeführt werden konnte, wobei keine offensichtliche anisotrope Absorption des gestreuten Neutronenstrahls beobachtet wurde.

In dieser Arbeit wurden die Resultate der drei von einander abhängigen Teile vorgestellt und diskutiert. Ausserdem wird ein Ausblick auf weitere Untersuchungen mit diesen Materialien und der Weiterentwicklung der zylindrischen *in situ* Neutronendiffraktionzelle gegeben.