

Exploration of new energy storage materials

nanoscopic nitrides, carbides, silicides and halogen oxides as active electrode materials for rechargeable batteries

Doctoral Thesis**Author(s):**

Herrmann, Matthias Johannes

Publication date:

2013

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010104652>

Rights / license:

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

DISS ETH NO. 21626

**EXPLORATION OF NEW ENERGY
STORAGE MATERIALS
NANOSCOPIC NITRIDES, CARBIDES,
SILICIDES AND HALOGEN OXIDES AS
ACTIVE ELECTRODE MATERIALS FOR
RECHARGEABLE BATTERIES**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH
for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
MATTHIAS JOHANNES HERRMANN
Master of Science ETH in Chemistry,
born on 2nd August 1984
citizen of Russikon

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Reinhard Nesper
Prof. Dr. Maksym Kovalenko

2013

Abstract

The increasing mobility of the world's population and the application of devices with larger and larger energy consumption make investigation of convenient energy storage quite important. The "usable" energy density and the life cycle energy efficiency ("well-to-wheel efficiency" including refilling and appliance) for such storage systems should be as high as possible. This holds especially true because renewable energy sources will have to play a pivotal future role—if not very soon then by the end of this century due to the present fossil resource outlook.

Within this study on exploring new energy storage systems and to find new electrode materials for rechargeable batteries, a theoretical estimation of the performance on the today's most important energy storage systems was carried out. The conventional energy storage within hydrocarbons is still unbeaten the one with the highest energy density, but also the one with the lowest overall efficiency. Storing energy within batteries can be done on the highest possible overall efficiency but still suffers from very low energy densities compared to other systems. Hydrogen storage takes an intermediate position and lies both in energy density and in efficiency between the two systems mentioned before. The complex and mostly missing infrastructure for hydrogen storage makes this kind of energy storage in the eyes of many experts the most adverse one. Batteries were deemed the most efficient and sustainable way to store energy. In order to make them economic reasonable and enforceable batteries need to feature clearly higher energy densities. That is why this work deals with a large number of potential redox-active materials to evaluate their possible usage in batteries.

In a quite general evaluation, selected nitrides (M_xN_y) and carbides (M_xC_y) of the light elements with high abundance and low toxicity ($M = \text{Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn}$ und Fe) were investigated. The most promising composites for the nitrides were found to be chromium nitride (CrN) and vanadium nitride (VN) with capacities up to 1000 Ah/kg during the first cycle. The investigation on the carbides was more difficult insofar as the successful synthesis of the

most nanoscopic carbides could not always be approved with certainty, respectively the products sometimes were contaminated by oxygenated compounds. Nevertheless, the investigated iron composite exhibits a quite high capacity (up to 700 Ah/kg) and based on the potential course shows mainly the conversion reaction of iron oxide. Further detailed investigations of such conversion reactions should be considered in future.

A series of investigation based up on calcium silicide (CaSi_2) a low price reagent to form nano-layered stable silicon materials. The formation of such layered silicon by the use of hydrogen chloride (HCl) from different sources was revealed. Likewise the formation of layered silicon by reactions with different metal chlorides was proven possible by topochemical reactions. In doing so, copper(II) chloride (CuCl_2) led to an incomplete coating of the silicon with copper (Cu) while the use of iron(III) chloride (FeCl_3) resulted in completely separated 100 nm thin silicon plates. Although initial redox capacities of close to 800 Ah/kg were encouraging none of the synthesized candidates did show improvement of electrochemical cycling.

In a last survey feasibility of electrochemical conversion reactions for series of halogen oxides (XO_y^- ; X = Cl, Br, I; y = 1-4) were explored. Theoretically very high capacities of up to 2000 Ah/kg are reachable here and the whole redox series is known in aqueous solution. In an attempt to utilize such systems in dry form it was found that the formation of halogen oxides starting from lithium oxide and an alkaline halogenide is possible to some extent. The direct reverse reaction was observed in small amounts only and with a large overpotential of 1.6 V if no catalytic active additive was utilized, which relates to similar findings in recent lithium-air-battery research. Based on periodate (IO_4^-) a reversible electrochemical reaction to iodate (IO_3^-) was revealed. Investigating the perchlorate (ClO_4^-) a rudimental reduction at 3.4 V vs. Li^+/Li was observed when vanadium(III) chloride (VCl_3) and osmium(VIII) oxide (OsO_4) were added. This illustrates the necessity of appropriate catalytic enhancement to overcome the kinetic barriers of the perchlorate electrochemical reduction. The exploration and optimization of catalysis for an utilization of halogen oxide electrodes is therefore an absolutely necessary requirement.

Zusammenfassung

Die zunehmende Mobilität der Weltbevölkerung und der Gebrauch an Geräten mit höherem Energieverbrauch macht die Erforschung eines geeigneten Energiespeichers unabdingbar. Geeignet dahingehend, dass die "nutzbare" Energiedichte und der Gesamtwirkungsgrad (von der "Energiequelle" bis zur genutzten Energie) für das Speichersystems so hoch wie möglich ist. Dies ist umso wichtiger als erneubare Energiequellen eine entscheidende Rolle bei der zukünftigen Energiegewinnung spielen werden.

Im Rahmen der Untersuchung neuer Energiespeichermaterialien und der Suche nach neuen Elektrodenmaterialien für wiederaufladbare Batterien wurden in einer überschlagsmässigen theoretischen Abhandlung die drei heutzutage wichtigsten mobilen Energiespeichersysteme verglichen. Wobei die Energiespeicherung in Kohlenwasserstoffen heutzutage ungeschlagen die höchste Energiedichte aufweist, allerdings mit einem sehr geringen Gesamtwirkungsgrad. Energiespeicherung in Batterien weist den besten Wirkungsgrad auf, hinkt aber in der Energiedichte anderen Systemen deutlich hinterher. Wasserstoffspeicher liegen sowohl in der Energiedichte, als auch bezüglich des Wirkungsgrades, zwischen den beiden zuvor genannten Systemen. Die zusätzlich sehr komplexe und grössten teils fehlende Infrastruktur für eine Wasserstoffspeicherung lässt diese Art der Energiespeicherung aus Sicht vieler Experten als die ungeeignetste erscheinen. Batterien wurden als die effizienteste und nachhaltigste Art der Energiespeicherung befunden. Damit diese aber ökonomisch sinnvoll und somit durchsetzbar werden, müssen Batterien deutlich höhere Energiedichten aufweisen. In dieser Arbeit wird deshalb eine grosse Anzahl Materialien getestet um deren grundsätzliche Anwendung in Batterien zu evaluieren.

Für eine generelle Übersicht wurden ausgewählte Vertreter aus der Klasse der Nitride (M_xN_y) und der Carbide (M_xC_y) für die leichteren Elemente ($M = \text{Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn und Fe}$) mit

häufigem Vorkommen und geringer Toxizität untersucht. Dabei erwiesen sich Chromnitrid (CrN) und Vanadiumnitrid (VN) mit Kapazitäten bis zu 1000 Ah/kg im ersten Zyklus als die vielversprechendsten Vertreter der Nitride. Die Untersuchung der Carbide erwies sich als schwieriger insofern, als die erfolgreiche Herstellung der meisten nanoskopischen Carbide nicht zweifellos nachgewiesen werden konnte respektive einige dieser zu einem grossen Teil oxidhaltige Komponenten enthielten. Das eisenhaltige Komposit zeigt eine ziemlich hohe Kapazität (bis zu 700 Ah/kg), bei guter Zyklierbarkeit, die im wesentlichen auf eine Konversionsreaktion des erhaltenen Eisenoxids zurückgeführt werden muss. Weitere gründliche Untersuchungen solcher Komposite sollten für zukünftige Untersuchungen in Erwägung gezogen werden.

Eine Reihe von Experimenten wurde, ausgehend von Calciumdisilicid (CaSi_2) als relativ günstigem Ausgangsstoff, für die Herstellung von geschichtetem nano Silicium durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von solch schichtartigem Silicium mittels Chlorwasserstoff (HCl) auf verschiedene Arten möglich ist. Ebenfalls konnte schichtartiges Silicium durch topochemische Reaktionen von Calciumdisilicid mit Metallchloriden synthetisiert werden. Wobei im Fall von Kupfer(II)-chlorid (CuCl_2) eine teilweise Ummantelung der Schichten mit Kupfer (Cu) stattfand. Die Verwendung von Eisen(III)-chlorid (FeCl_3) führte zu komplett getrennten ca. 100 nm dünnen Siliciumplatten. Obwohl vielversprechend grosse Kapazitäten von nahezu 800 Ah/kg während des ersten Zyklus erreicht wurden, konnte durch keine der beschriebenen Methoden eine nennenswerte Verbesserung in der elektrochemischen Zyklierbarkeit erzielt werden.

Abschliessend wurden elektrochemische Konversationsreaktionen für Halogenoxide (XO_y^- ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $y = 1-4$) untersucht, da sich hier theoretisch sehr hohe Kapazitäten von bis zu 2000 Ah/kg realisieren lassen können. Dabei wurde gezeigt, dass die bisher allerdings unvollständige trockene Bildung von Halogenoxiden aus Lithiumoxid und einem Alkalihalogenid elektrochemisch möglich ist. Die direkte Umkehrreaktion der entstandenen Halogenoxide konnte jedoch nur in sehr geringem Ausmass mit einer sehr grossen Überspannung von 1.6 V beobachtet werden, sofern kein katalytischer Zusatz verwendet wurde. Ausgehend vom Periodat (IO_4^-) liess sich eindeutig, eine elektrochemische Reduktion zum Iodat (IO_3^-)

nachweisen, welches sich ebenfalls elektrochemisch zum Periodat zurück oxidieren liess. Für das Perchlorat konnte ansatzweise eine Reduktion bei 3.4 V vs. Li^+/Li beobachtet werden sofern Vanadium(III)chlorid (VCl_3) und Osmium(VIII)oxid (OsO_4) zugesetzt wurden. Dies zeigt die Notwendigkeit eines geeigneten Katalysators um die kinetischen Barrieren des Perchlorats zu überwinden. Die Erforschung und Optimierung der Katalyse für eine Anwendung von Halogenoxid-Elektroden ist daher unbedingt zu empfehlen.

