



Doctoral Thesis

## From amorphous to crystalline via vitreous cathode materials for rechargeable lithium ion-batteries

**Author(s):**

Wächter, Florian L.

**Publication Date:**

2012

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007620352> →

**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. 20863

**From Amorphous to Crystalline via Vitreous Cathode Materials  
for Rechargeable Lithium Ion-Batteries**

A dissertation submitted to the

**ETH ZURICH**

for the degree of

**DOCTOR OF SCIENCES**

presented by

Florian Leonardt Wächter

Dipl. Chem., Rheinische-Friedrich-Wilhelm-Universität Bonn

born August 18, 1983

in Düsseldorf, Germany

Citizen of Germany

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Reinhard Nesper, examiner

Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher, co-examiner

2012

## Abstract

One of the biggest problems of the modern society is the climate change. Electro mobility is considered to be the key technology to reduce the emission of greenhouse gases. Lithium-Ion Batteries seem to be the most promising energy storage system for electric vehicle applications. In this work, I am going to present various new and modified cathode materials, as well as a synthesis method, which allows chemical lithiation and surface coatings of transition metal compounds in high oxidation states at the same time.

In the first part of the doctoral thesis, synthesis and electrochemical characterization of various vitreous and crystallized materials of the  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  system are presented. Pure  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  glasses exhibit large irreversible specific charge, corresponding to three Li per P atom, in the initial insertion. These three Li equivalents point to formation of orthophosphate groups inside the glass. The reaction irreversibly reduces the average oxidation state of the glass, and therefore the cell voltage is decreased. When using  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  as network former and modifier, no irreversible processes occur within the initial cycle. Full specific charge and high redox potential are preserved. The cyclability of all synthesized materials is better compared to pure  $\text{V}_2\text{O}_5$  electrodes.

The second part of the thesis deals with a synthesis method which allows chemical lithiation and coatings of oxidants at the same time. Especially carbon coatings can strongly improve the electrochemical properties of cathode materials. When using  $\text{Li}_2\text{C}_2$  as carbon and lithium source, the carbide anion  $\text{C}_2^{2-}$  is oxidized to carbon on the surface of the oxidant, while lithium inserts the reduced oxidant. This new carbon coating method is shown on the basis of crystalline and amorphous  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  as well as  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  glasses.

This concept is extended to NaOCP as coating and insertion reagent. During the reaction of NaOCP and  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{MoO}_3$  respectively,  $\text{Na}^+$ -ions insert into the oxidant and a polymeric shell is formed around the reduced and metal-intercalated transition metal oxide core.

In the third part permanganate based cathode materials are presented. The decomposition of  $\text{LiMnO}_4$  was studied under the synthesis condition of  $\text{Li}_3\text{MnO}_4$  (220°C under oxygen flow). The product is a mixture of nano crystalline  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  and an amorphous phase. Electrochemical behavior and stoichiometry point to the formation of an amorphous  $\text{MnO}_2$  material.

The main problem of using permanganate based cathode materials is the high solubility of  $\text{LiMnO}_4$  in common electrolytes. Therefore, mixed compounds of  $\text{MnO}_4^{3-}$  and the isolobal  $\text{PO}_4^{3-}$  were targeted in which the phosphate groups would act as a kind of insoluble network former. The synthesized new mixed materials  $\text{Mg}_3\text{Li}_{12}(\text{MnO}_4)_3(\text{MnO}_3)_3(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Li}_9(\text{MnO}_4)_3(\text{PO}_4)$  are amorphous and most probably bivalent, i.e. containing both,  $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Mn}^{6+}$ . The materials were classified as electric isolators due to the measured conductivity of approximately  $10^{-23} \text{ S/cm}^2$ . This low electric conductivity leads to a poor electrochemical activity of  $Q < 100 \text{ Ah/kg}$ . As a side result, the unknown crystal structure of  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MnO}_4)_{4/2}]_{\infty}^1$  (Pccn, No. 56) was determined.

## Kurzfassung

Die zukünftige Energieversorgung und der Klimawandel sind mit die grössten Probleme der heutigen globalen Gesellschaft. Elektromobilität gilt als Schlüsseltechnologie für einen besseren Umgang mit den begrenzten fossilen Rohstoffen und somit für verringerte Treibhausgasemissionen. Lithium-Ionen-Batterien scheinen die beste Lösung für die Energiespeicherung in Fahrzeugen, unter Umständen auch in stationären Anwendungen, zu sein. In dieser Dissertation werden verschiedene neuartige Kathodenmaterialien und eine Methode zur gleichzeitigen chemischen Beschichtung und Lithiierung von Kathodenmaterialien vorgestellt.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden verschiedene Gläser und Glaskeramiken des  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  Systems auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht. Dabei zeigte sich, dass reine  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Gläser 3 Lithiumäquivalente pro Phosphoratom irreversibel in das Glasnetzwerk einbauen können. Dies deutet auf die Bildung von Orthophosphatgruppen im Glas hin. Der irreversible Lithiumeinbau führt auf der einen Seite zu irreversibler spezifischer Ladung und auf der anderen Seite zu einer Absenkung der durchschnittlichen Zellspannung. Die Verwendung von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  als Netzwerkbildner und Netzwerkwandler verhindert diesen irreversiblen Vorgang. Danach verändern sich weder Spannung noch spezifische Ladung nach der ersten Entladung. Die Zyklenstabilitäten der untersuchten Gläser sind deutlich erhöht im Vergleich z.B. zu  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Elektroden.

Im zweiten Teil wird eine Methode präsentiert, die chemische Lithiierung und gleichzeitige Kohlenstoffbeschichtung von Kathodenmaterial mit Lithiumcarbid erlaubt. Die Carbidanionen  $\text{C}_2^{2-}$  werden auf der Oberfläche des Oxidationsmittels zu Kohlenstoff oxidiert, während die Lithiumkationen eingelagert werden. Auf diese Weise können Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen mit Kohlenstoff beschichtet werden, wobei die Oxidationsstufe für die weitere Batterieanwendung nicht verloren geht. Dieses Verfahren wurde anhand folgender kristalliner und nicht kristalliner Verbindungen erfolgreich demonstriert:  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  Gläser.

Das Konzept konnte auf die Beschichtungs- und Einlagerungsquelle NaOCP erweitert werden. Es wird gezeigt, dass  $\text{Na}^+$  sowohl in  $\text{V}_2\text{O}_5$  als auch in  $\text{MoO}_3$  eingelagert werden

kann und sich gleichzeitig eine polymere Beschichtung auf den reduzierten Partikeln ausbildet.

Im letzten Teil dieser Arbeit werden Kathodenmaterialien untersucht, die auf dem Permanganatanion aufbauen. Zuerst wurde das Zersetzungsprodukt von  $\text{LiMnO}_4$  unter den Synthesebedingungen für  $\text{Li}_3\text{MnO}_4$  ( $220^\circ\text{C}$  unter Sauerstofffluss) untersucht. Es zeigte sich, dass sich als einziges kristallines Produkt  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  bildet. Die Stöchiometrie der Zersetzungsreaktion und die Analyse des elektrochemischen Verhaltens deuten darauf hin, dass eine amorphe  $\text{MnO}_2$ -Verbindung als zweite Hauptkomponente entsteht. Das Hauptproblem bei der Verwendung von permanganat-basierenden Elektrodenmaterialien, ist die sehr gute Löslichkeit von  $\text{LiMnO}_4$  in den verwendeten Elektrolyten. Aus diesem Grund sollten Mischverbindungen hergestellt werden, die die isolobalen Baueinheiten  $\text{MnO}_4^{3-}$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  enthalten. Die neu synthetisierten Mischverbindungen  $\text{Mg}_3\text{Li}_{12}(\text{MnO}_4)_3(\text{MnO}_3)_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{Li}_9(\text{MnO}_4)_3(\text{PO}_4)$  sind amorph und sehr wahrscheinlich bivalent, d.h.  $\text{Mn}^{4+}$  liegt neben  $\text{Mn}^{6+}$  vor. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Materialien beträgt aber nur ca.  $10^{-23}$  S/cm. Vermutlich deshalb sind die erzielten spezifischen Ladungen mit  $Q < 100$  Ah/kg leider nicht sehr vielversprechend. Am Rande dieser Arbeit, konnte noch die bisher unbekannte Kristallstruktur von  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MnO}_4)_{4/2}]_{\infty}^1$  (Pccn, No. 56) bestimmt werden.